

**RESÍDUOS DE FENITROTION EM FRUTOS, FOLHAS, SOLO E
ÁGUA DE IRRIGAÇÃO EM CULTURA DE BERINJELA (*Solanum
melongena* L.)**

MAURO BATISTA LUCAS

Engenheiro Agrônomo

Orientador: Prof. Dr. **GILBERTO CASADEI DE BAPTISTA**

Tese apresentada à Escola Superior de Agricultura
"Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de Doutor em Ciências,
Área de Concentração: Entomologia.

PIRACICABA

Estado de São Paulo - Brasil

Janeiro - 1998

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - Campus "Luiz de Queiroz"/USP

Lucas, Mauro Batista

Resíduos de fenitrotion em frutos, folhas, solo e água de irrigação em cultura de berinjela (*Solanum melongena* L.) / Mauro Batista Lucas. - - Piracicaba, 1998.
130 p.

Tese (doutorado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1998.
Bibliografia.

1. Água de irrigação (contaminação) 2. Berinjela 3. Resíduo de inseticida 4.
Solo (contaminação) 4. Uberlândia (Minas Gerais) I. Título

CDD 635.646

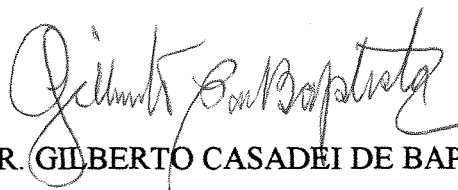
**RESÍDUOS DE FENITROTION EM FRUTOS, FOLHAS, SOLO E
ÁGUA DE IRRIGAÇÃO EM CULTURA DE BERINJELA (*Solanum
melongena* L.)**

MAURO BATISTA LUCAS

Aprovada em: 24.03.1998

Comissão julgadora:

Prof. Dr. Gilberto Casadei de Baptista	ESALQ/USP
Prof. Dr. Keigo Minami	ESALQ/USP
Prof. Dr. Celso Omoto	ESALQ/USP
Prof. Dr. Joaquim Gonçalves Machado Neto	FMVAJ/UNESP
Prof. Dr. Marcos Aparecido Pizano	IBRC/UNESP



PROF. DR. GILBERTO CASADEI DE BAPTISTA

Orientador

Eu fui para Deus,
mas não esqueci
aqueles que amei na terra!

A meu pai Antônio Batista Lucas e à minha mãe Nilza Procópio
Teixeira, que na sua simplicidade me ensinaram a viver na
humildade, na honestidade e sobretudo na fé em Deus.

In memoriam

OFEREÇO

“Abençoa, ó Senhor, as famílias. Amém!
Abençoa, ó Senhor, a minha também!”

À minha esposa Inez e aos nossos queridos filhos Bruno e
Runner pela abnegação, compreensão e amor.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por intercessão de Nossa Senhora das Graças, fonte de fé, de amor e energia, e de renovação constante de agradecimentos por tudo que tenho e que sou.

À Universidade Federal de Uberlândia, em particular ao Departamento de Agronomia e ao sistema CAPS/PICD, que, atendendo minhas aspirações e solicitação, possibilitaram minha liberação e os recursos financeiros, em tempo oportuno.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”-ESALQ, especialmente ao Departamento de Entomologia, pela oportunidade concedida para realização deste curso.

Ao Prof. Dr. Gilberto Casadei de Baptista, que mesmo deparando com as minhas dificuldades neste complexo campo da toxicologia, fez de sua orientação e paciência uma inestimável contribuição à minha realização pessoal e formação profissional.

Ao Prof. Dr. Marcos Aparecido Pizano, do Departamento de Ecologia da Universidade Estadual Paulista - UNESP/Rio Claro, pela amizade e sua colaboração em todas as etapas deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Renê Luiz de Oliveira Rigitano, da Universidade Federal de Lavras-UFLA, ao Prof. Luiz Antônio de Castro Chagas e à Prof^a Ofélia Cleusa Rosante Gomes, da Universidade Federal de Uberlândia-UFU, pela sinceridade e grandes contribuições ao longo de minha vida profissional.

Aos técnicos do Laboratório de Toxicologia do Departamento de Entomologia-ESALQ, pela valiosa colaboração nos trabalhos laboratoriais.

Ao Prof. Heyder Diniz Silva, do Departamento de Matemática da Universidade Federal de Uberlândia-UFU, pelo auxílio nas análises estatísticas.

Ao Ex-Coordenador do Curso de Pós-graduação, o Prof. Dr. José Djair Vendramin, pelo seu espírito de dedicação, serenidade e diálogo.

Ao Ilmo. Sr. Paulo Roberto Rangearo Péres, da diretoria de processamento de dados da Universidade Federal de Uberlândia-UFU, pela sua colaboração nos trabalhos de computação gráfica.

À Dra. Heloisa Helena Barretto de Toledo, da Seção de Pesticidas do Instituto Adolfo Lutz, e à Dra. Marilene da Silva Ferreira, da Seção de Resíduos do Instituto Biológico, pela consideração e incentivos.

MUITO OBRIGADO!

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	ix
RESUMO.....	x
SUMMARY.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	5
2.1. Uso de defensivos agrícolas: tendências e implicações.....	5
2.2. Aspectos gerais de resíduos de pesticidas.....	9
2.3. O inseticida fenitrothion.....	22
2.4. Resíduos de fenitrothion na cultura de berinjela.....	31
2.5. Resíduos de fenitrothion em outras culturas e em grãos armazenados.....	33
2.6. Resíduos de pesticidas na cultura de berinjela (exceto fenitrothion).....	43
2.7. Resíduos de fenitrothion no solo.....	57
2.8. Resíduos de fenitrothion na água.....	62
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	69
3.1. Do limite de quantificação, porcentagens de recuperação e descrição do método de análise dos resíduos em frutos de berinjela.....	69
3.1.1 Reagentes.....	70
3.1.2 Aparelhos, vidrarias e outros materiais.....	70
3.1.3 Marcha analítica.....	71
3.2. Do limite de quantificação, porcentagens de recuperação e descrição do método de análise dos resíduos em folhas da planta de berinjela.....	73
3.2.1 Reagentes.....	73

3.2.2 Aparelhos, vidrarias e outros materiais.....	73
3.2.3 Marcha analítica.....	74
3.3. Do limite de quantificação, porcentagens de recuperação e descrição do método de análise de resíduos em solo.....	76
3.3.1. Reagentes.....	76
3.3.2. Aparelhos, vidrarias e outros materiais.....	76
3.3.3. Marcha analítica.....	77
3.4. Do limite de quantificação, porcentagens de recuperação e descrição do método de análise de resíduos em água de irrigação.....	78
3.4.1. Reagentes.....	78
3.4.2. Aparelhos, vidrarias e outros materiais.....	78
3.4.3. Marcha analítica.....	79
3.5. Da caracterização e condução do experimento.....	80
3.6. Da amostragem dos substratos.....	81
3.7. Análise estatística dos dados de resíduos.....	83
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
4.1. Limites de quantificação e porcentagens de recuperação dos métodos analíticos.....	85
4.2. Resíduos de fenitrothion em frutos de berinjela.....	86
4.3. Resíduos de fenitrothion em folhas das plantas de berinjela.....	92
4.4. Resíduos de fenitrothion no solo.....	97
4.5. Resíduos de fenitrothion na água de irrigação.....	102
5. CONCLUSÕES.....	107
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109
APÊNDICE.....	128

LISTA DE FIGURAS

	Página
1. Demonstração gráfica do comportamento idealizado dos resíduos de dieldrin e clorfenson em frutas cítricas (Gunther & Blinn, 1956).....	11
2. Curvas de degradação B e persistência C , de malation sobre e no interior de cascas de laranjas “Valência”, segundo Gunther & Westlake, citados por Gunther (1969).....	12
3. Curva teórica de dissipação de inseticidas no solo (Edwards, 1966).....	21
4. Rota de degradação de Sumithion (SUMITOMO, s.d.).....	25
5. Produtos de degradação ambiental de Sumithion (Baarsches & Heitland, 1986).....	26
6. Comportamento do inseticida fenitrothion após a sua aplicação em sistemas aquáticos naturais, adaptado de Maguire & Hale (1980).....	30
7. Curvas de degradação dos resíduos de fenitrothion em frutos das plantas de berinjela.....	88
8. Curvas de degradação dos resíduos de fenitrothion em folhas das plantas de berinjela.....	94
9. Curvas de degradação dos resíduos de fenitrothion no solo.....	99

LISTA DE TABELAS

	Página
1. Porcentagens de recuperação de fenitrothion em frutos e folhas da planta de berinjela, solo e água pelos métodos analíticos empregados.....	85
2. Resíduos de fenitrothion em frutos das plantas de berinjela.....	87
3. Resíduos de fenitrothion em folhas das plantas de berinjela.....	93
4. Resíduos de fenitrothion no solo.....	98
5. Resíduos de fenitrothion na água de irrigação na cultura de berinjela.....	103

RESÍDUOS DE FENITROTION EM FRUTOS, FOLHAS, SOLO E ÁGUA DE IRRIGAÇÃO EM CULTURA DE BERINJELA (*Solanum melongena* L.)

Autor: MAURO BATISTA LUCAS

Orientador: Prof. Dr. GILBERTO CASADEI DE BAPTISTA

RESUMO

Neste trabalho, foi estudado o comportamento dos resíduos de fenitrotion (Sumithion 500 CE) em frutos, folhas, solo e água de irrigação por sulcos de infiltração em cultura de berinjela.

O experimento foi instalado em blocos ao acaso com quatro tratamentos (três repetições) e conduzido numa área comercial localizada no município de Uberlândia-MG, com a cultivar “Híbrido F-100 Agrocere” em início de produção, quando o inseticida foi aplicado na dose recomendada de 75 g i.a./100 litros de água em uma (A) e em três aplicações (C), intercaladas de 10 dias entre si, e também aplicado em dobro desta dose em uma única aplicação (B), em volume de aproximadamente 1.100 litros por hectare, tendo também um tratamento testemunha (D) sem aplicação. A amostragem dos substratos em todos os tratamentos foi iniciada no dia anterior (-1) da aplicação conjunta, e subsequentemente, com zero (uma hora), 1, 2,

3, 5, 7, 10 e 14 dias para frutos e folhas; com 0, 1, 3, 5, 7, 10 e 14 dias para solo; com 0, 1, 3, 5 e 7 dias para água de irrigação, e os resíduos determinados por cromatografia em fase gasosa, usando-se aparelho equipado com detector fotométrico de chama (FPD).

O método de análise de resíduos em fruto constou da extração com acetona e purificação através de partição em clorofórmio. Após concentração, os resíduos foram ressuspensos em acetona para determinação quantitativa. Para folha, o método analítico foi o mesmo utilizado para fruto, complementado com uma limpeza do extrato em coluna de florissil, sendo a eluição procedida em benzeno. Em solo, os resíduos foram extraídos com clorofórmio em extrator Soxhlet por oito horas, e após concentração por evaporação, os mesmos foram dissolvidos em acetona para sua quantificação. Para água de irrigação, o método de análise incluiu a extração em partição com diclorometano, concentração do extrato por evaporação e ressuspensão em acetona para análise quantitativa.

As porcentagens de recuperação de fenitrothion em amostras fortificadas foram de 72 e 90% em frutos; 95 e 114% em folhas; 83 e 102% em solo e de 122 e 123% em amostras de água, com limites de quantificação de 0,01 ppm nas amostras de frutos, folhas e água, e de 0,1 ppm em amostras de solo.

A determinação quantitativa do inseticida indicou um depósito inicial médio de 0,9 e 3 ppm nos frutos; 24 e 65 ppm nas folhas; 17 e 27 ppm no solo, e de 0,5 e 2 ppm na água de irrigação, em uma única aplicação do produto nas respectivas doses de 75 e 150 g i.a./100 litros de água. O número de aplicações praticamente não alterou a quantidade dos resíduos, registrando um depósito inicial médio de 0,9 ppm nos frutos; 28 ppm nas folhas; 17 ppm no solo e de 0,5 ppm na água de irrigação, logo após a terceira aplicação.

A taxa de redução dos resíduos foi gradativa nas folhas e nos frutos, enquanto que no solo, mesmo apresentando uma degradação mais rápida no primeiro dia após a aplicação e depois gradativa até ao final do período amostrado, conferindo valores de meia-vida de degradação de 3,3 e 3 dias no solo; de 1,4 e 1,2 dias nos frutos e 0,7 e 0,8 dia nas folhas com o inseticida aplicado na dose recomendada de 75 g i.a./100 litros

de água em uma e em três aplicações, respectivamente. Com o produto aplicado em dobro da dose recomendada em uma única aplicação, o valor de meia-vida no solo, frutos e folhas foi de 2,8; 1,2 e 1 dia, respectivamente. Já na água de irrigação, independente da dose e número de aplicações, o desaparecimento do produto envolvendo os vários processos de degradação, foi quase que imediato, quando menos de 10% do fenitrothion quantificado uma hora após a aplicação foi recuperado no dia seguinte.

Com o inseticida alcançando a tolerância oficial de 0,1 ppm aproximadamente aos 4 e 5 dias após a aplicação da menor e maior dose, respectivamente, verifica-se que o período de carência de 14 dias estabelecido pela legislação brasileira é seguro e adequado para a dose recomendada.

**FENITROTHION RESIDUES IN LEAVES, FRUITS, SOIL AND IRRIGATION
WATER IN EGGPLANT CROP (*Solanum melongena* L.)**

Author: MAURO BATISTA LUCAS

Advisor: Prof. Dr. GILBERTO CASADEI DE BAPTISTA

SUMMARY

In this work, the behaviour of fenitrothion (Sumithion 500 CE) residues in leaves, fruits, soil and furrow irrigation water in an eggplant crop was studied.

The experiment was carried out as a three-replicate randomized complete-block design with four treatments in Uberlândia, M.G., Brazil, in a commercial production area. The hybrid cultivar "F-100" (Agroceres) was utilized at the stage of beginning of frutification, when the pesticide was applied. The treatments, applied in a volume of 1100 L per hectare, consisted of (A) 75 g a.i./100 L in only one application (recommended dose); (B) 150 g a.i./100 L in only one application; (C) 75 g a.i./100 L in three applications at 10-day intervals; and (D) without insecticide as the control. Sampling of substrates in all treatments started one day before (-1) the combined application and subsequently at zero (one hour), 1, 2, 3, 5, 7, 10 and 14 days for fruits and leaves; at 0, 1, 3, 5, 7, 10 and 14 days for soil; at 0, 1, 3, 5 and 7 days for irrigation water. The residues were determined by a gas chromatographer equipped with a flame photometric detector (FPD).

The method of residue analysis in fruits consisted of acetone extraction and clean-up by means of partition in chloroform. After concentration,

residues were resuspended in acetone for quantitative determination. For leaves, the analytical method used was the same as for fruits plus a clean-up in a florisil column followed by an elution with benzene. In soil, residues were extracted using chloroform in a Soxhlet extractor for eight hours, and after concentration, they were dissolved in acetone for quantitative analysis. For irrigation water, the method included extraction by dichloromethane partitioning, concentration through extract evaporation, and then residues were also resuspended in acetone for final analysis.

Fenitrothion recovery percentages in fortified samples at different concentrations ranged from 72% to 90% in fruits; 95% to 114% in leaves; 83% to 102% in soil and 122% to 123% in water samples, with minimum quantification limits of 0.01 ppm in samples of fruits, leaves and water and of 0.1 ppm in soil samples.

Quantitative determination of the pesticide showed an average initial deposit of 0.9 and 3.0 ppm in fruits; 24 and 65 ppm in leaves; 17 and 27 ppm in soil, and 0.5 and 2.0 ppm in irrigation water with only one application of the insecticide at 75 and 150g a.i./100 L of water, respectively. Basically, the number of applications did not change the amount of residues, which presented an average initial deposit of 0.9 ppm in fruits, 28 ppm in leaves, 17 ppm in soil, and 0.5 ppm in irrigation water soon after the third application.

The reduction rate of residues was gradual in leaves and fruits, whereas in soil the degradation was faster in the first day after application and gradually slower throughout the period, providing half-life degradation values of 3.3 and 3.0 days in the soil; 1.4 and 1.2 days in the fruits; 0.7 and 0.8 day in the leaves for the pesticide applied at the recommended dose of 75 g a.i./100 L of water in one and three applications, respectively. When the insecticide was applied only once at 150 g a.i./100 L, half-life values in soil, fruits and leaves were 2.8, 1.3 and 1 day, respectively. However, for irrigation water, regardless doses and number of applications, the disappearance of the insecticide, involving the several degradation processes, was almost immediate, when less than 10% of the quantified fenitrothion residues was recovered one hour after application in the following day.

Since the insecticide reached the official tolerance of 0.1 ppm at approximately 4.0 and 5.0 days after application of the lowest and highest doses, respectively, it was found that the safety interval of 14 days, established by Brazilian law before fruits can be consumed, is safe and suitable at the recommended dose.

1. INTRODUÇÃO

A agricultura mundial, e em particular a brasileira, tem sofrido várias transformações, seja em razão do deslocamento da população rural para o meio urbano, a variação da renda *per capita*, fatores fitotécnicos e fitossanitários, além dos de ordem econômica e política, principalmente. E com essas transformações, evidenciou-se a crescente importância da olericultura no conjunto da produção agrícola, como alternativa no abastecimento e na oferta de certos tipos de alimentos.

Aliada às mudanças de hábito alimentar e devido ao seu custo relativamente baixo, as hortaliças vêm desempenhando importante papel na alimentação humana e na saúde pública, principalmente entre as camadas mais carentes da população, fornecendo vitaminas e sais minerais.

Com a organização da comercialização no progressivo sistema de Centrais de Abastecimento e o desenvolvimento de feiras livres, supermercados e sacolões, o escoamento da produção hortícola tornou-se mais fácil e racional, e que ajudado também pela implantação de indústrias alimentícias, faz desta atividade um importante segmento na economia nacional, despertando o interesse dos lavradores, que passaram então a desenvolver hortas extensivas com diversas hortaliças ou mesmo hortas intensivas com apenas uma ou duas espécies horticolas, mesmo que bastante exigentes nos aspectos fitotécnicos e sanitários, para garantir a produção e produtividade.

Mas, a partir do momento em que a olericultura desenvolveu-se a passos largos nos últimos anos, apareceram também os grandes problemas fitossanitários. E como numa economia de mercado a produtividade, a qualidade e a competitividade são

fatores chave e indispensáveis à sustentação em qualquer setor de produção, o controle químico passou a ser então, e continuará sendo por muitos anos, um dos mais valiosos métodos de controle de pragas, doenças e de plantas daninhas, neste e em qualquer outro setor de produção vegetal.

Neste contexto, entre as solanáceas-frutos, a cultura da berinjela *Solanum melongena* L., embora com uma produção bastante modesta no cenário hortigranjeiro, quando comparada, por exemplo, com a cultura de tomate, tem se mostrado uma alternativa viável e econômica. Mas, devido às suas características de cultura tropical e subtropical, sua safra é sempre prejudicada por alterações climáticas e principalmente, pela incidência de pragas e doenças.

De acordo com Camargo Filho & Mazzei (1994), a última pesquisa realizada em 1990 pelo Instituto de Economia Agrícola (IEA) e a Coordenadoria de Assistência Técnica Integral (CATI) revelou que a área cultivada com esta solanácea no Brasil é de pouco mais de 470 hectares, com uma produção anual de aproximadamente 15 mil toneladas, para uma demanda de 29 mil toneladas; além de confirmar o Estado de São Paulo como o maior produtor absoluto, contribuindo com mais de 73% na participação da produção nacional.

É bem conhecido que a sobreabundância e a concentração física das plantas nos monocultivos e nas plantações intensivas, ou que a desuniformidade genética e cronológica das diversas espécies cultivadas na área de plantações extensivas, geram condições muito favoráveis para o aparecimento e desenvolvimento de diferentes pragas e doenças, fazendo dos defensivos agrícolas uma ferramenta indispensável dentro do pacote tecnológico, objetivando sustentar a produção e garantir a produtividade no setor de produção vegetal.

Assim, a produção de hortaliças tem se caracterizado pela gravidade de seus problemas fitossanitários e pelo uso intensivo de defensivos agrícolas, também chamados de agroquímicos ou agrotóxicos ou pesticidas, ou mesmo praguicidas.

Mas, infelizmente, o uso dos defensivos agrícolas na agricultura e particularmente no setor das hortaliças, ultrapassa, muitas vezes, o objetivo inicial do

controle fitossanitário, com conseqüências agroecológica, econômica e social, devido a utilização unilateral, desmedida e até, às vezes, irresponsável destes produtos químicos, onde dosagem e freqüência de pulverizações são absurdamente superiores às necessárias e o período de carência recomendado entre a última aplicação do pesticida e a colheita do produto agrícola, nem sempre é observado. E este comportamento é que compromete o aspecto ambiental pela contaminação do solo e da água; aspectos biológicos relacionados aos insetos benéficos (predadores, parasitóides e polinizadores), rápida ressurgência das pragas primárias, indução de altas populações de pragas secundárias, dano à vida silvestre; e aspecto social, envolvendo a questão da higiene e segurança do trabalhador rural pela exposição contínua a estes produtos químicos, seja durante a aplicação, mistura, carregamento e reentrada nas áreas tratadas durante as operações relacionadas aos tratos culturais e de colheita, ou pela ingestão por parte de todos os consumidores destes alimentos ainda com resíduos acima dos níveis toleráveis ditados pela Organização Mundial de Saúde (OMS) para estes defensivos agrícolas, ou pior, pela ingestão de alimento com resíduos de produtos que nem mesmo foram registrados, e portanto, não recomendados para esta ou aquela cultura.

Uma série de inseticidas são registrados e recomendados para o controle das diferentes pragas em hortaliças, entre os quais, o fenitrothion, comercializado como Sumithion 500 CE, que embora sendo um fosforado com ação de contato, ingestão e profundidade, e se caracterizar como um inseticida de baixa toxicidade para mamíferos, e pouco persistente, é ainda bastante usado pelos horticultores, visando o controle das principais pragas na cultura de berinjela e de outras hortaliças.

Face à importância da utilização dos defensivos agrícolas como um dos meios para a garantia da produção e produtividade e para a proteção das colheitas, a execução de pesquisas e um monitoramento constante do comportamento dos pesticidas sobre o substrato tratado e/ou ambiental nas condições brasileiras é necessária para orientar a ação governamental e a extensão rural quanto ao uso destes produtos, bem como informar corretamente a população, muitas vezes envolvida por noticiários tendenciosos e alarmistas que nem sempre espelham a realidade.

Assim, o presente trabalho teve por objetivos:

- a. estudar a degradação e a persistência do inseticida fenitrothion em frutos, folhas, solo e água de irrigação em cultura de berinjela;
- b. avaliar o efeito de múltiplas aplicações do produto na magnitude dos resíduos nestes substratos;
- c. estabelecer curvas de degradação do fenitrothion nos frutos, nas folhas, no solo e na água de irrigação;
- d. correlacionar os níveis de resíduo do inseticida encontrados com a tolerância e o período de carência estabelecido pela legislação, em frutos de berinjela.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Uso de defensivos agrícolas: tendências e implicações

O aumento da população mundial, a manutenção e a melhoria da qualidade de vida exigem, cada vez mais, uma produção agrícola maior e melhor, conciliada com os objetivos de proteção ao meio ambiente e ao ser humano. Nesta caminhada, o homem encontra obstáculos que representam batalhas históricas, entre as quais destaca-se a perda de produção pela incidência de pragas, doenças e plantas daninhas. E nesta luta, segundo Constenla (1988), o mundo ainda perde, em média, 40% da sua produção agrícola.

Desta forma, as limitações na expansão das fronteiras agrícolas têm conduzido o homem a racionalizar e verticalizar suas atividades no campo, enquanto paralelamente, desenvolve novas tecnologias que o ajudam a aprimorar seu sistema produtivo. Entre estas, destacam-se as questões dos defensivos agrícolas, produtos de controle fitossanitário, cuja utilização não é mais passível de discussão, porque graças aos mesmos, a humanidade se protege e se liberta de insetos vetores de enfermidades, a agricultura rende mais em quantidade, resultando em saúde, bem estar e prosperidade (ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS-ANDEF, 1987 e Goellner, 1989). O uso destas substâncias ainda segundo Goellner (1989), se baseia numa premissa de que elas podem ser utilizadas em quantidade que produz a morte dos agentes etiológicos, sem provocar efeitos danosos ao homem, apesar da maioria delas, atuar sobre um mecanismo que é também essencial para as formas mais desenvolvidas, como a espécie humana. Assim, o seu uso correto implica que os benefícios serão maiores que o

risco potencial eminente e será definido como toda a tecnologia concernente ao manuseio, transporte, armazenamento, aplicação e destino das embalagens.

Segundo Constenla (1988), o valor da utilização de praguicidas no mundo e particularmente para a economia latino americana, é inapreciável, já que são regiões predominantemente agrícolas e de pecuária. Assim, esta ferramenta é indispensável e não pode ser considerada independente de qualquer pacote tecnológico que inclui a mecanização, fertilização, irrigação, manejo do solo e melhoramento genético, objetivando a produção e produtividade.

Ainda segundo este autor, o uso dos defensivos agrícolas tem sido plenamente aceito como o controle imediato disponível para o controle das pragas, doenças e plantas daninhas, e terá seu consumo estimado num crescente aumento na ordem de 7 a 12% ao ano em volume, caso não haja alguma crise econômica global. Para o autor, o Brasil consome 71% da demanda na América do Sul, sustentando portanto, a posição de maior consumidor de defensivos agrícolas, consumindo igual ou maior quantidade do que o resto da América Latina, pois só na questão dos inseticidas na América do Sul, o Brasil consome 70% do mercado, enquanto que Argentina e Colômbia juntas representam 16% da demanda.

Por cultivo, de acordo com Maltby, citado por Constenla (1988), dos 71% da demanda brasileira, apenas 11% de inseticidas e 30% de fungicidas são destinados ao setor das hortaliças, enquanto que o controle das plantas daninhas neste setor, é ainda mais dependente do controle mecânico. Segundo Conceição (1996), do total de 1.404 milhões de dólares vendidos em defensivos agrícolas no ano de 1994, 67 milhões de dólares foram referentes a fungicidas; 42 milhões a inseticidas; 9 milhões a herbicidas e 3 milhões de dólares a acaricidas e outros, utilizados nas hortaliças de um modo geral, inclusive morango.

Arauz, também citado por Constenla (1988), faz referências de que no setor agrícola da América Latina, 87% dos agricultores utilizam unicamente o controle químico, enquanto que a minoria se preocupa com o controle cultural associado ao químico, contra as pragas e doenças. No Brasil, esta situação é também confirmada por

Villas Bôas (1989), para quem o controle químico é o método de controle mais amplamente utilizado na horticultura, como também nas grandes culturas. É também o método de controle que envolve as maiores e mais apaixonadas polêmicas. Isto porque, segundo a ANDEF (1987) e Evaristo (1994), apesar dos efeitos adversos que podem trazer à saúde do trabalhador rural, contaminação alimentar e ambiental, o que geralmente decorre, na maioria das vezes, devido à desinformação e descuido no seu uso, há de se considerar, que a utilização de produtos químicos na agricultura não pode ser abandonada, por atender as necessidades imediatas de controle de pragas, doenças e plantas daninhas.

Ainda segundo Villas Bôas (1989), desde o advento dos pesticidas até os dias de hoje, não se concebe a produção de hortaliças de forma intensiva e com viabilidade econômica, sem a utilização destes produtos químicos. Além do que, o desenvolvimento da agricultura, a ampliação das fronteiras agrícolas e principalmente, a exigência dos mercados (intermediário e final) para produtos de altíssima qualidade visual, ainda não se pode prescindir desses produtos na lavoura.

Para Freitas Júnior (1992), apesar do avanço nas pesquisas sobre métodos alternativos para o controle de insetos pragas das plantas cultivadas, ainda na maioria dos casos, o uso de inseticidas tem sido imprescindível para assegurar níveis aceitáveis de produtividade e que a rapidez de ação, facilidade de uso, economicidade e eficiência dos inseticidas, é que contribuíram para que houvesse um incremento substancial na produção e utilização destes produtos nas últimas décadas.

Ainda no contexto da necessidade de uso dos defensivos agrícolas de um modo geral, Goellner (1993), faz referências de que a significativa evolução no desenvolvimento de moléculas com maior segurança ambiental e ao homem, e seletivo aos inimigos naturais e polinizadores, vem aumentar ainda mais a certeza de que os defensivos agrícolas de um modo geral, serão ainda a mais eficiente, econômica e rápida ferramenta no controle de pragas, doenças e plantas invasoras, para a maioria das situações da agricultura brasileira.

De acordo com França (1984) e Villas Bôas (1989), é na produção intensiva de hortaliças que se verificam os grandes abusos relativos ao uso incorreto e indiscriminado dessas substâncias químicas. Onde as pulverizações são feitas, via de regra, seguindo-se um calendário preestabelecido, o que implica na utilização de superdosagens em frequentes aplicações preventivas e sem critérios agrônômicos, acarretando com certeza, sérios problemas colaterais, uma vez que a maioria dos agricultores desconhece e/ou não respeita os períodos de carência e outros princípios de utilização de pesticidas, realizando pulverizações até a colheita.

Castor (1983), estudando a variação e decomposição de custos de produção de hortaliças no Distrito Federal, verificou que 11,76% dos custos de produção de um grupo de 12 das mais importantes hortaliças cultivadas na região, são referentes a tratamentos fitossanitários. Mas, segundo França (1984), o produtor de hortaliças é estimulado e recompensado pelas cooperativas, centrais de comercialização, atacadistas e comerciantes pela boa qualidade estética e bom aspecto visual dos seus produtos, e por isso ele geralmente despreza o custo de aplicação dos pesticidas, uma vez que o valor total da produção de uma hortaliça torna, muitas vezes, desprezível o custo de pulverização, o qual se paga com o valor de duas caixas de tomate ou uma saca de batatas. Considerando-se que a produtividade média brasileira para tomate e batata é de aproximadamente 1.300 caixas/ha e 200 sacas/ha, respectivamente, compreende-se porque estas culturas admitem dezenas de pulverizações durante seu ciclo. Com este nível de aplicações é difícil imaginar que a dosagem adequada e a carência para estas substâncias químicas sejam respeitadas, surgindo aí uma das mais importantes implicações, ou seja, a presença de resíduos do pesticida acima da tolerância prescrita pela legislação no produto agrícola colhido, e exposição ocupacional a que estão sujeitos os trabalhadores, além daquelas implicações de ordem econômica e ecológica.

Destas considerações, e também de acordo com a ANDEF (1987), verifica-se que nos tratamentos fitossanitários, onde se fizer o uso de produtos químicos persistentes, uso excessivo e indiscriminado, mas técnicas de aplicação e não observância

do período de carência dos mesmos, ocorrerá, com certeza, contaminação ambiental e/ou alimentar.

2.2. Aspectos gerais de resíduos de pesticidas

Componentes do principal método de controle fitossanitário, os defensivos agrícolas químicos sintéticos são produtos tóxicos, e após a sua aplicação, segundo ANDEF (1987), existe a possibilidade de que os mesmos, em seus diferentes estágios de alteração ambiental, possam entrar em contato com muitas formas de sistemas biológicos, envolvendo aspectos de intoxicação alimentar e distúrbios no ecossistema natural, impondo a necessidade de estudos detalhados sobre a persistência desses compostos. Persistência esta que pode ser benéfica ou perigosa. Torna-se benéfica uma vez que produtos de longa persistência controlam organismos específicos por maiores períodos de tempo e reduzem a necessidade de reaplicações. Porém, ela é perigosa, uma vez que, esta mesma ação pode afetar a flora e a fauna não específicas por períodos de tempo prolongados, além da contaminação dos alimentos.

Ainda segundo a ANDEF (1987), estes produtos, mesmo que aplicados em dosagens muito seguras sob os aspectos de eficácia, fitotoxicidade e toxicidade, podem depois de algum tempo, ser encontrados de alguma forma, mesmo que em pequenas quantidades nos diferentes substratos, onde foram direta ou indiretamente aplicados. Estas pequenas contaminações, expressas geralmente em partes por milhão (ppm), da substância ativa e de seus metabólitos em relação ao substrato, são denominados **resíduos**, os quais são determinados através de métodos analíticos adequados para cada produto e substrato.

Conforme proposições de Gunther & Blinn (1955) e Gunther (1969), a camada de pesticida que recobre qualquer superfície tratada da planta, seja folhas, frutos, sementes ou raízes, imediatamente após a aplicação, é denominada **depósito**, enquanto que a porção remanescente, é denominada **resíduo**. Portanto, segundo Gunther (1969),

depósito e resíduo não são termos sinônimos e sim, duas fases complementares porque passam os pesticidas ao serem aplicados.

De acordo com Gunther & Blinn (1956) e Gunther (1969), os depósitos consistem de camadas de material fracamente ligado ao substrato, sendo que apenas a camada inferior tende a ficar mais aderida à superfície tratada, e que este depósito inicial transforma-se em resíduo tão logo ele seja afetado por fatores climáticos, conversões metabólicas ou outros processos que causam alteração, degradação, formação de complexos ou mesmo migração.

Ainda quanto aos resíduos, Gunther & Blinn (1956), em seus trabalhos com plantas cítricas, fazem referências de que a porção remanescente do depósito efetivo, torna-se uma porção estabilizada denominada **resíduo efetivo** em termos de eficiência biológica para o controle de pragas ou contaminação alimentar e ambiental, conforme se inicia a penetração na casca, ou ainda, em um **resíduo penetrado**, pela extensa migração no interior da casca.

Para ilustrar esta questão de depósito, resíduo e persistência de pesticidas, a literatura cita os trabalhos clássicos de Gunther & Blinn (1955); Gunther & Blinn (1956); Ebeling (1963) e de Gunther (1969), amplamente citados nos trabalhos pertinentes ao assunto.

Assim, conforme demonstração gráfica do comportamento dos resíduos de dois produtos clorados em frutas cítricas, proposta por Gunther & Blinn (1956) na Figura 1, as porções da curva designadas como **x** e **y**, foram chamadas pelos autores de curva de degradação, e a porção **z** como curva de persistência (ou curva de dissipação ou de desaparecimento conforme proposição de Gunther (1969)). A porção **x** da curva mostra uma rápida perda do depósito original, dentro dos primeiros dias ou menos, como resultado da remoção das camadas superiores fracamente ligadas, principalmente pela ação de chuvas e ventos. A porção **y** representa uma perda menos rápida daquela porção remanescente e estabilizada (resíduo efetivo), devido a ações combinadas de desprendimento, codestilação associada com o processo de respiração da planta, volatilização, fotodecomposição, hidrólise, oxidação e penetração. Já a porção **z**, de

acordo com os autores, representa uma curva típica de persistência do composto químico penetrado (resíduo penetrado), cujo desaparecimento está agora na dependência apenas das reações hidrolíticas e metabólicas. Ainda segundo os autores, estas curvas idealizadas representam a soma desses e talvez de outros processos atuando simultaneamente com transições graduais de um estágio para o outro.

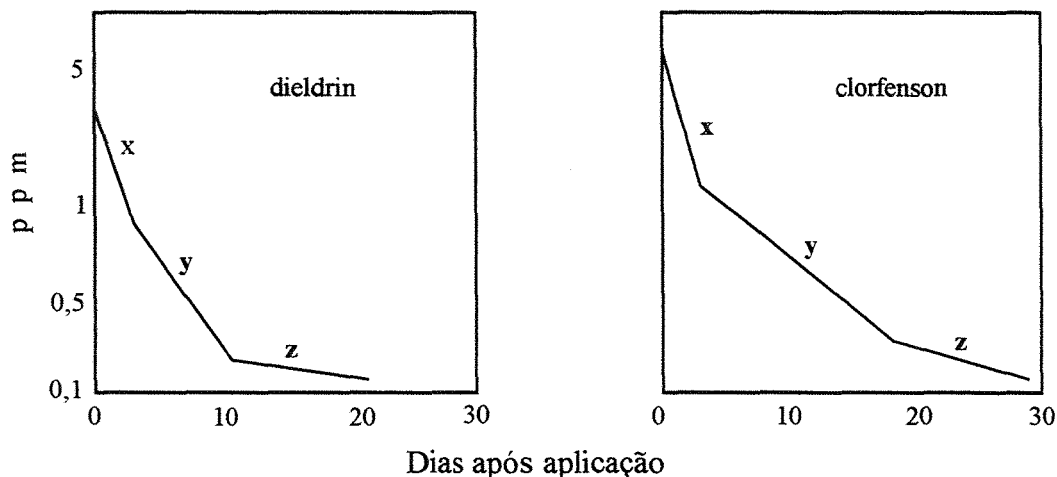


Figura 1. Demonstração gráfica do comportamento idealizado dos resíduos de dieldrin e clorfenson em frutas cítricas (Gunther & Blinn, 1956).

Assim, de acordo com Gunther (1969), o decréscimo na quantidade dos resíduos em folhas e frutos, geralmente segue uma reação concinética de primeira ordem, onde as curvas de degradação e persistência para um composto específico, podem ser plotadas semilogaritmicamente como linhas retas, permitindo assim estabelecer uma relação linear entre o logaritmo do valor do resíduo (em ppm), e o intervalo de tempo decorrido desde o tratamento. Em seus trabalhos, procurando determinar a degradação e persistência do produto malation, o autor revela que os resíduos na casca de frutas cítricas, geralmente exibem um comportamento curvilíneo não simétrico em escala aritmética e duas curvas **B** e **C** em escala semilogarítmica, conforme Figura 2. Nesta, os segmentos de retas designados por **B** e **C**, representam assim, a curva de degradação e de persistência, respectivamente. A curva **B** é a curva de degradação e mostra uma rápida perda do depósito inicial do produto não bem aderido à superfície vegetal, principalmente

pela ação de fatores atmosféricos e processos metabólicos. A curva **C** é a curva de persistência do composto, caracterizada por uma maior dificuldade na remoção dos resíduos do composto, pois este já se encontra incorporado ao substrato vegetal, sujeito agora às reações de hidrólise e processos metabólicos por enzimas, principalmente.

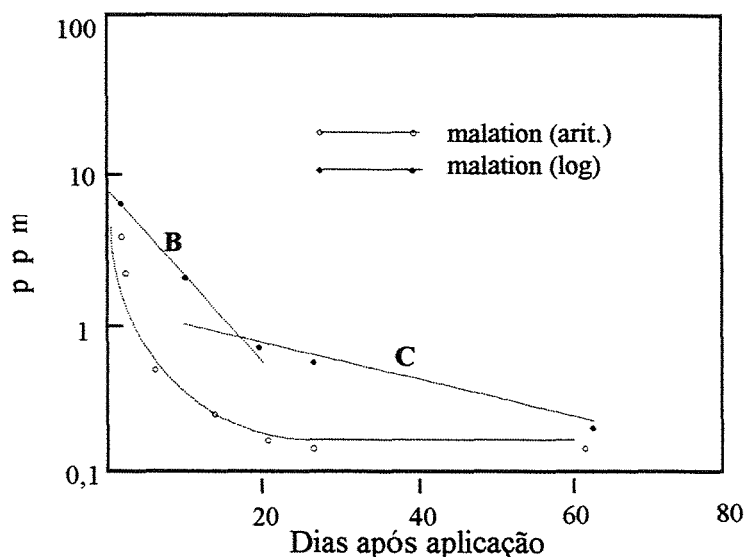


Figura 2. Curvas de degradação **B** e persistência **C**, do malation (1,4 kg PM 25%/380 litros) sobre e no interior de cascas de laranjas “Valência”, segundo Gunther & Westlake, citados por Gunther (1969).

Segundo Gunther & Blinn (1956), nas formulações como concentrados emulsionáveis e pós solúveis, por serem mais aderentes do que as formulações pó e pó molhável, o decréscimo nos níveis dos resíduos seguem uma única curva linear para a fase de degradação dos produtos como **B** na Figura 2 e uma para a fase de persistência como **C** na mesma figura, enquanto que para os produtos pó e pó molhável, a fase de degradação é caracterizada por dois segmentos de retas como **x** e **y** na Figura 1, e outro para a fase de persistência ou desaparecimento, como **z** nesta figura.

Também de acordo com Gunther (1969), em geral, quando o tratamento é realizado com um inseticida em aplicação convencional de pulverização ou polvilhamento, uma parte do depósito inicial perde-se de maneira mais rápida do que o restante, de maneira idêntica aos segmentos de retas x e y na Figura 1.

Assim, de acordo com Gunther & Blinn (1955) e Gunther & Blinn (1956), uma vez que a taxa de degradação e/ou persistência de um composto em um determinado substrato tende a ser constante, e que o período requerido para o desaparecimento de uma certa porcentagem de resíduos é independente da concentração inicial ou das grandezas do depósito inicial, a magnitude dos resíduos pode ser então prevista a uma data futura de acordo com a inclinação da curva de degradação ou da de persistência dos resíduos no tempo desejado. Isto, segundo os autores, é muito importante pois possibilita não só determinar a meia-vida do produto, ou seja, o tempo necessário para que haja desaparecimento de metade dos resíduos do produto sobre ou dentro do substrato, como também possibilita o conhecimento da data aproximada em que os resíduos alcançarão a tolerância oficial; tolerância esta, que segundo a ANDEF (1987) é definida pela Portaria 12/74 da CNNPA, do Ministério da Saúde, como “a quantidade máxima de resíduos de um pesticida no alimento expressa em partes do produto e/ou seus derivados por um milhão de partes do alimento”.

Ainda quanto à porcentagem ou decréscimos fracionais dos resíduos com o tempo, Ebeling (1963) e Gunther (1969) também fazem referências de que o valor de meia-vida de um inseticida é pouco variável em função da dose utilizada.

Para Gunther (1969), conforme ilustrado na Figura 2, tem-se um valor de meia-vida de degradação para a porção **B** e um valor de meia-vida de persistência ou dissipação para a porção **C**. Ainda segundo o autor, a persistência em termos de longevidade entre produtos tem sido convenientemente expressa em termos de meia-vida de persistência, dado ao fato dos valores de meia-vida de persistência serem satisfatoriamente constantes, enquanto que os valores de meia-vida baseados nas curvas de degradação são notadamente afetados pelas variações das condições climáticas, o que poderá deslocar tanto a curva de degradação **B** como a de persistência **C**, podendo assim

alterar a inclinação da curva de degradação, mas não tanto a de persistência ou dissipação.

Segundo Ebeling (1963), a grandeza dos depósitos iniciais dos pesticidas em folhas e frutos, e conseqüentemente os níveis de seus resíduos, está na dependência de vários fatores de natureza química, física e biológica, os quais foram divididos em dois grupos. No primeiro grupo, estão aqueles fatores comuns a todos os produtos como a natureza da planta tratada (características físicas e químicas de sua superfície e sua velocidade de crescimento); a natureza da formulação e os fatores ambientais como chuva, vento, temperatura e umidade. Estes fatores exercem uma grande influência na fase de degradação, caracterizada então por um rápido declínio da curva de degradação. Já no segundo grupo, estão os fatores dependentes da natureza do produto, incluindo a volatilização e a decomposição química. Esses fatores influem de forma relativamente constante durante as fases de degradação e persistência do produto químico.

Também Gunther (1969) e Plimmer (1988), fazem referências de que a grandeza dos depósitos iniciais dos produtos e seus resíduos é influenciada pela natureza do produto, composição da formulação, método e uniformidade de aplicação, diferenças varietais entre plantas, diferenças ambientais, sazonais e outras.

Quanto à natureza do produto, Ebeling (1963) faz referências de que muitos produtos, após a sua aplicação, podem penetrar nos tecidos das plantas e serem metabolizados ou quimicamente alterados, de maneira a afetar a quantidade dos resíduos e conseqüentemente a sua duração ou persistência.

Para Guimarães [199], Mulla et al. (1981) e Plimmer (1988) de um modo geral, hidro ou lipossolubilidade, volatilização, adsorção ou quimio-sorção, coeficiente de partição, ponto de fusão, pressão de vapor, capacidade de formação de complexos ou dissociação e tensão superficial, são as principais propriedades físico-químicas de um composto, capazes de determinar seus depósitos e conseqüentemente, o destino final dos pesticidas nas porções vivas e não vivas dos sistemas.

Finlayson & Mac Carthy (1965) verificaram que inseticidas de contato em frutos de limões, pêssegos e olivas não são normalmente absorvidos em quantidades

significativas e são armazenados nas bolsas de óleo da casca, às vezes por longos períodos e que os pesticidas que penetram nos frutos não são facilmente translocados.

Em seus trabalhos com a cultura de berinjela tratada com vários inseticidas piretróides, Awasthi (1986) verificou que as propriedades não polar e não sistêmica destes produtos químicos, não permitem a absorção e movimento de seus resíduos do local de aplicação, fazendo com que eles permaneçam localizados na superfície dos frutos e expostos então às forças de degradação.

A natureza da formulação é um dos fatores que mais afetam a taxa de degradação dos pesticidas, pois, segundo Ebeling (1963), Gunther (1969) e Spencer (1975) vai influenciar a intensidade e a velocidade de penetração, bem como a tenacidade do depósito inicial. Segundo estes autores, os compostos formulados como concentrados emulsionáveis penetram mais rapidamente nos tecidos das plantas quando comparados com os compostos de formulação pó molhável, os quais apresentam maior dificuldade de penetração e ficam portanto, mais sujeitos à ação de fatores atmosféricos, principalmente da chuva.

Ainda segundo Spencer (1975), os produtos formulados como concentrados emulsionáveis apresentam uma curva de resíduos persistentes, enquanto que os formulados como pó molhável apresentam uma curva de degradação e outra de persistência.

A WORLD HEALTH ORGANIZATION-WHO (1974) considera que para alguns produtos, altas dosagens ou múltiplas aplicações geralmente produzem altos níveis de resíduos, uma vez que a quantidade deles logo após a aplicação é proporcional à quantidade de ingrediente ativo aplicada. Mas, de acordo com Patel et al. (1983), para alguns produtos e formulações, o número de pulverizações, praticamente não altera o depósito inicial no substrato, e conseqüentemente, a persistência dos resíduos.

De qualquer maneira, para Rigitano (1982), os resíduos de pesticidas provenientes das últimas aplicações em cultura de tomate, quando os frutos estão em estágio de maturação, são aqueles mais importantes, não apenas pelo fato da colheita

estar próxima, mas também porque o aumento de peso dos frutos é menor, e portanto, será menor a “diluição” dos resíduos.

Com o produto comercial Carbaril 50 PM, nas concentrações de 0,15 e 0,20% em diferentes números de aplicações intercaladas de 21 dias na cultura de berinjela, e com frutos amostrados uma hora após a aplicação e, subsequentemente, aos 3, 7, 10 e 15 dias e após determinação quantitativa dos resíduos, Patel et al. (1983) verificaram um depósito inicial de 51,45 ppm de carbaril nos frutos advindos de áreas submetidas a 3 aplicações com o inseticida na maior concentração e 50,12 ppm nos frutos cuja área recebeu apenas uma aplicação do inseticida na mesma concentração. Verificaram ainda que a taxa de dissipação também foi praticamente a mesma, quando foi registrado 23; 61; 69 e 84%, aproximadamente, contra 24; 60; 72 e 85% nos respectivos 3, 7, 10 e 15 dias após aplicação nas respectivas áreas amostradas. Verificaram também que independente do número de aplicações, a tolerância de 10 ppm só foi alcançada aos 15 dias após a última ou após a única aplicação, dependendo da área experimental.

As culturas estão sujeitas ao ataque simultâneo de insetos, ácaros e doenças, o que acarreta decadência nas plantas com reflexo direto na perda de rendimento. E com a necessidade da adubação nitrogenada, os agricultores passaram então a fazer uso da prática de fertilização foliar juntamente com a aplicação de inseticidas e/ou fungicidas, proporcionando rápido desenvolvimento das plantas, controle fitossanitário e menor custo de produção ao mesmo tempo. Assim, diante de alguns resultados positivos de eficiência biológica, muitos agricultores passaram então, a recorrer da mistura de tanque, sem se preocupar com os aspectos toxicológicos. E a escassez dessas informações científicas é que torna proibitivo o uso intensivo desta prática.

Raman et al. (1972), estudando a compatibilidade de uréia com os inseticidas Dimecron e Sumithion, declararam que a uréia pode ser incorporada com estes e muitos outros inseticidas comuns em pulverização combinada.

Também Saxena et al. (1972) estudaram a compatibilidade de alguns inseticidas clorados, fosforados e carbamatos em aplicação combinada com uréia e

verificaram que o fertilizante não reduziu a eficácia biológica do produto fenitrothion, bem como dos demais produtos testados.

Shinde & Yadava (1981) verificaram que a uréia é altamente compatível com o produto fosfamidon e que não houve diferença significativa no depósito inicial e a taxa de degradação do inseticida nas folhas da cultura de berinjela, enquanto que Krishnaiah & Bhaskaran (1988) verificaram nenhum efeito adverso na bio-eficácia do produto malation aplicado em diferentes combinações com o acaricida dicofol, o fungicida zineb e o fertilizante uréia contra o complexo de pragas e doenças nesta cultura, e que aos cinco dias após aplicação, os resíduos de malation, individualmente ou em combinação com os outros pesticidas, já se encontravam abaixo do nível de quantificação nos frutos.

Quanto às características morfológicas e fisiológicas das plantas e frutos, Finlayson & Mac Carthy (1965) fazem referências de que a penetração de inseticidas para o interior das plantas está na dependência da natureza dessas superfícies aliada à formulação e composição do produto usado. Para estes autores, esta penetração pode se processar através das paredes dos pêlos das células epidérmicas das partes aéreas; através da cutícula das células do mesófilo esponjoso, após penetração pelos estômatos; através das lenticelas ou rachaduras na cutícula e periderma para o interior das células do felogênio, ou ainda, através da cutícula para a lamela média, entre células adjacentes da epiderme.

A penetração de substâncias orgânicas e inorgânicas é geralmente maior em tecidos relativamente mais novos (Hull, 1970), e que os resíduos decrescem rapidamente naqueles frutos de crescimento rápido (Coffin, 1964 e Bartsch, 1974), além de apresentarem uma menor persistência naqueles de superfície lisa quando comparados aos de superfície rugosa (Batista et al., 1985), ou pilosa (Sridharan & Janarthaman, 1989).

Também, Awasthi (1985) e Awasthi (1986) atribuíram ao rápido desenvolvimento dos frutos de berinjela à “diluição” dos resíduos e à evaporação e processos fotodegradativos pela rápida perda do depósito inicial dos produtos piretróides

aplicados na cultura de berinjela. Mas, segundo Awasthi (1986), a descontaminação natural através da diluição dos resíduos durante o desenvolvimento dos frutos e a degradação fisicoquímica, podem nem sempre ser suficiente para prevenir níveis aceitáveis de pesticidas remanescentes nos frutos pretendidos para consumo humano.

Ainda quanto às diferenças varietais e/ou características das plantas em influenciar a grandeza dos depósitos iniciais dos pesticidas e conseqüentemente a persistência no substrato, Sridharan & Janarthanan (1989), utilizando uma formulação comercial de EPN 45 CE (etil-p-nitrofenil tionobenzeno fosfato), nas doses de 840 e 1.400 g i.a./ha nas culturas de berinjela e quiabo, constataram que o depósito inicial foi muito maior em frutos de quiabo (2,01 e 3,33 ppm) do que em frutos de berinjela (0,07 e 0,18 ppm para as respectivas concentrações do produto aplicado), enquanto que nas folhas, ocorreu o inverso, onde o depósito de EPN foi maior nas folhas das plantas de berinjela do que nas de quiabo. Segundo os autores, a alta deposição em frutos de quiabo foi devido à maior pilosidade do fruto e a menor deposição em frutos de berinjela, foi pela superfície lisa e polida dos frutos. Verificaram ainda que quatro dias após a aplicação, os resíduos de EPN em berinjela estavam abaixo da tolerância prescrita de 0,1 ppm, enquanto que nos frutos de quiabo, isto só ocorreu cinco dias após a aplicação do produto, conferindo-se assim, um período de carência diferenciado para o mesmo produto nas duas espécies vegetais.

A temperatura e a umidade também influenciam os níveis de resíduos dos pesticidas, pois segundo Ebeling (1963), aumentos de temperatura causam aumento nas taxas de volatilização dos produtos em seus vários substratos.

Estudando a taxa de dissipação do inseticida fenitrotion em trigo armazenado, Abdel-Kader (1982) verificou que a degradação do produto foi bastante acentuada aos 72 dias de armazenamento a depender da temperatura, onde 18, 35, 56, 90 e 96% do depósito inicial havia sido dissipado do produto agrícola armazenado a -5, 5, 10, 20 e 27°C, respectivamente, enquanto que menos de 3% do depósito inicial foi degradado a -30 e -20°C.

Quanto às condições climáticas, Kumar & Agarwal (1992), ao estudar o metabolismo e movimento do fungicida mancozeb na cultura de berinjela, constataram que 73,3% do depósito inicial do fungicida no fruto foi recuperado no mesmo dia após a aplicação, enquanto que em um experimento anterior, com a mesma cultura, produto e concentração, apenas 24% do fungicida foi recuperado da planta amostrada no dia da aplicação do produto. Os autores atribuíram que a maior deposição de mancozeb no último experimento foi devida à alta umidade e baixa temperatura no momento da aplicação.

Segundo Gunther (1969), se o composto atingir o tecido subcuticular com alta atividade metabólica, a degradação aumenta; entretanto, se o mesmo permanece na cutícula mais ou menos inerte na folha ou no fruto, este pode persistir por longo período, protegido de influências externas.

Assim, de acordo com Rouchaud & Meyer (1982), os pesticidas geralmente penetram nos tecidos das plantas, mesmo que fracamente, e que os produtos que não penetram nos tecidos, permanecem na superfície tratada, onde são fotodecompostos e perdendo-se posteriormente por volatilização e lavagem pelas chuvas. Assim, é inevitável a ocorrência de resíduos nas superfícies que receberam aplicações desses produtos (Rouchaud & Meyer, 1982 e ANDEF, 1987).

Gunther & Jeppson (1954) apresentam três categorias de resíduos: extracuticulares, cuticulares e subcuticulares. Segundo estes autores, os resíduos extracuticulares são aqueles aderentes à cutícula cerosa. São portanto depósitos superficiais, podendo então ser facilmente removidos por lavagem. Os resíduos cuticulares são os resíduos incrustados ou dissolvidos nela, podendo ser facilmente removidos por lavagem e raspagem. Já os resíduos subcuticulares são aqueles que penetraram na parte da planta abaixo das camadas cuticulares, portanto não podem ser eliminados ou mesmo diminuídos por meios mecânicos, exceto em poucos casos como descascamento de frutas e legumes.

Mas, segundo Awasthi (1986), devido ao perigo potencial em razão do uso intensivo de pesticidas na agricultura, muitas vezes, o tratamento ou os cuidados

culinários por que passam os produtos hortícolas, já se constituem numa maneira de reduzir os possíveis resíduos de muitos pesticidas.

Assim, uma apreciável quantidade de resíduos de certos pesticidas desaparece no processo de descontaminação por simples lavagem ou processos combinados de lavagem e/ou descascamento seguido de cozimento de alguns legumes, como o fenitrothion em quiabo (Sarode & Lal, 1982), fenvalerato em berinjela (Murthy & Devi, 1986), ou em verduras como o fenitrothion em couve-flor e repolho (Handa et al., 1989).

Em detrimento da sua atividade biológica, os agrotóxicos, segundo Walker (1971) são considerados poluentes quando “eles, seus metabólitos ou produtos de degradação permanecem no ambiente após efetuado o propósito desejado, ou mesmo quando eles atingem alguma outra parte do ambiente, não alvo do objetivo proposto”.

No solo, segundo Edwards (1966), os estudos sobre a grandeza dos depósitos de inseticidas e os níveis de seus resíduos são também bastante complexos, envolvendo as características do inseticida e do solo, bem como as condições ambientais. Para o autor, as curvas de desaparecimento do inseticida nesse substrato são semelhantes àquelas postuladas por Gunther & Blinn (1955) para inseticidas sobre e no interior de tecidos vegetais, podendo então assumir duas, três ou quatro fases de dissipação, conforme Figura 3.

Uma vez no solo, segundo Bailey & White (1970), o destino e o comportamento dos pesticidas estão agora na dependência da decomposição química, fotoquímica e microbiológica, da volatilização, movimento, absorção por plantas e organismos, e adsorção, considerando esta, como uma dos principais fatores a interferir na interação entre pesticidas e colóides do solo.

Para Bailey & White (1964), o tipo de solo, características físico-químicas dos produtos e da formulação, bem como a reação do solo e a temperatura afetam diretamente a adsorção-desorção no solo, onde, segundo Sethunathan et al. (1983), o teor de matéria orgânica se constitui no fator isolado mais importante nesse processo.

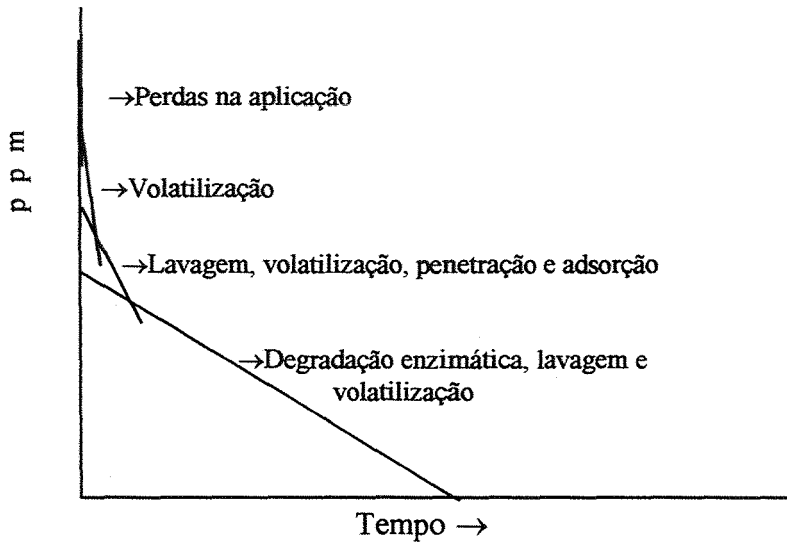


Figura 3. Curva teórica de dissipação de inseticidas no solo (Edwards, 1966).

Ainda em termos de contaminação ambiental, o agravamento do problema em relação aos ecossistemas aquáticos de um modo geral merece uma ênfase particular, considerando-se a diversidade de vias através das quais essa contaminação pode ocorrer, e que os problemas decorrentes dos efeitos nestes ecossistemas não se restringem apenas aos desequilíbrios ecológicos provocados nos corpos d'água receptores, mas podem, em última análise, afetar a saúde humana e de animais terrestres, se considerada a possibilidade dos fenômenos de bioacumulação e persistência ao longo da cadeia alimentar (Eidt et al., 1984) e/ou utilização dessa água para consumo, fins recreacionais ou para irrigação (Sanchez et al., 1991).

Na prática agrícola, segundo Soares (1986), esta contaminação pode ocorrer pela aplicação direta de pesticidas na superfície desses mananciais ou pelo carreamento superficial dos mesmos, quando depositados indiretamente no solo, e/ou principalmente, pela percolação e lixiviação destes pesticidas aplicados diretamente nele, tendo sempre as águas da chuva ou de irrigação como veículo.

Segundo a ANDEF (1987), o principal caminho da contaminação da água ocorre pela aplicação direta sobre sua superfície ou mesmo pela lavagem de equipamentos e descarte de restos de pesticidas, ou mesmo de embalagens nos

mananciais. Já no solo, segundo Piffer (1989), eles podem em primeiro caso, serem transportados pela água das chuvas, o que é feito de duas formas, ou seja, na superfície do solo juntamente com a água da enxurrada e/ou irrigação e, em segundo caso, os pesticidas podem ser arrastados pela água que percola o perfil do solo, até atingir os horizontes mais profundos do solo e podendo então, alcançar o lençol freático e conseqüentemente chegar aos poços, minas, córregos, riachos, represas e rios em ambos os casos. No primeiro caso, de acordo com a ANDEF (1987), as investigações realizadas nas águas dos córregos e lagos têm demonstrado a união íntima dos resíduos dos pesticidas com partículas de solo, do que se infere que a poluição geral das águas é devida ao transporte de partículas de solo às quais os resíduos estão ligados, enquanto que no segundo caso, a contaminação dos mananciais está na dependência da movimentação do pesticida no solo, conforme observações de Hartley & Graham-Bryce citados por Piffer (1989).

No processo de contaminação da água por defensivos agrícolas, muitas variáveis estão envolvidas, onde o tipo de pesticida, a quantidade, propriedades físico-químicas, formulação, modo de aplicação, as condições e características do solo, população microbiana, clima, estação do ano é que vão determinar a quantidade dos resíduos, sua degradação e conseqüentemente, sua persistência (ANDEF, 1987), e os seus possíveis efeitos (Fairchild & Eidt, 1993) no ambiente aquático.

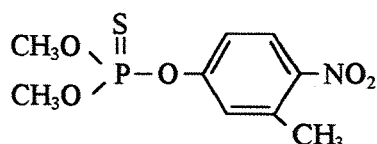
2.3. O inseticida fenitrothion

Para Sethunathan et al. (1983), o fenitrothion é um inseticida de vida curta nos ambientes solo e água, bem como em outros ambientes naturais, e que, segundo Ugaki et al. (1985) e a WORLD HEALTH ORGANIZATION-WHO (1992), desde 1960, tem sido muito usado por toda a parte do mundo para o controle de pragas da agricultura em condições de campo ou produto armazenado e em programas de saúde pública, onde, de acordo com Misra et al. (1993), é considerado como o produto

substituto de seu análogo paration, o qual teve seu uso banido em muitos continentes por causa de sua alta toxicidade para mamíferos.

Suas características, segundo a SUMITOMO (s.d.) e também Gelmini (1991) são as seguintes:

- Nome técnico ou comum: fenitrothion
- Nome comercial: Sumithion (R), Folithion (R)
- Nome químico: 0,0 di-metil-0-(3-metil-4-nitro fenil)-tiofosfato; ou fosfotioato de 0,0-dimetil-0-(3-metil-4-nitrofenila); ou tionofosfato de 0,0-dimetil-0-4-nitro-m-tolila.
- Fórmula estrutural:



- Fórmula bruta: $C_9H_{12}NO_5PS$
- Classificação toxicológica: para a formulação CE (concentrado emulsionável) = II (até 850 g/L).
- Persistência e degradação no ambiente: o princípio ativo possui uma persistência curta no ambiente.
- Deslocamento no ambiente: o produto apresenta um pequeno deslocamento para as regiões vizinhas.
- Modalidade de emprego: aplicação em partes aéreas de alho, cebola, trigo, arroz, milho, frutos (exceto nozes), hortaliças, feijão, batata, algodão, amendoim, soja, cacau, café, pastagem, centeio, no tratamento de grãos armazenados e farelo de trigo, em quase todo o mundo.

No Brasil, segundo Andrei (1996), o produto comercial Sumithion 500 CE (500 g de fenitrothion/litro), é indicado para o controle de tripses (*Frankliniella schulzei*), pulgão verde (*Myzus persicae*), lagarta (*Mechanistis lysimnia*), vaquinha das solanáceas (*Epicauta atomaria*) e vaquinha verde (*Diabrotica speciosa*) na cultura de berinjela na dose de 150 ml/100 litros de água a intervalos de 10-15 dias, dependendo do grau de infestação das pragas.

O Ministério da Saúde, em monografia específica a este inseticida, estabeleceu o limite máximo de resíduo (LMR) de 0,1 ppm em berinjela, e um período de carência de 14 dias (Gelmini, 1991).

A rota do metabolismo de Sumithion segundo a SUMITOMO (s.d.), é apresentada na Figura 4 e seus produtos de degradação ambiental, segundo Baarschers & Heitland (1986), na Figura 5.

De acordo com a WHO (1992), 15.000 a 20.000 toneladas de fenitrothion são produzidas por ano, sob diversas formulações, além do que, pode ainda ser usado em combinação com outros pesticidas. É um inseticida rapidamente absorvido por via oral, e no trato intestinal é absorvido e distribuído para os vários tecidos do corpo. Uma vez metabolizado, tem a via urinária como a maior rota de eliminação de seus metabólitos dentro de 2 a 4 dias em animais testes. Os maiores metabólitos encontrados são desmetil fenitrothion, desmetil fenitrooxon, ácido dimetil fosforotióico, ácido dimetil fosfórico, 3-metil-4-nitrofenol e seus conjugados. Trata-se também de um inseticida altamente tóxico para invertebrados de água doce e salgada, com NOEL (non-observed-effect level) menor que 2 µg/L em *Daphnia* a 48 horas de exposição, embora sendo os peixes, bem menos sensíveis ao produto, com CL₅₀ variando de 1,7 a 10 mg/L. Sua concentração encontrada no ambiente após a aplicação na dose recomendada para cada região e/ou cultura, não tem nenhum efeito nos organismos do solo ou da água. Muito embora, sendo um produto altamente tóxico para abelhas (aplicação tópica com DL₅₀ de 0,03-0,04 µg/abelha), não apresenta nenhum efeito prejudicial a pequenos mamíferos. É um

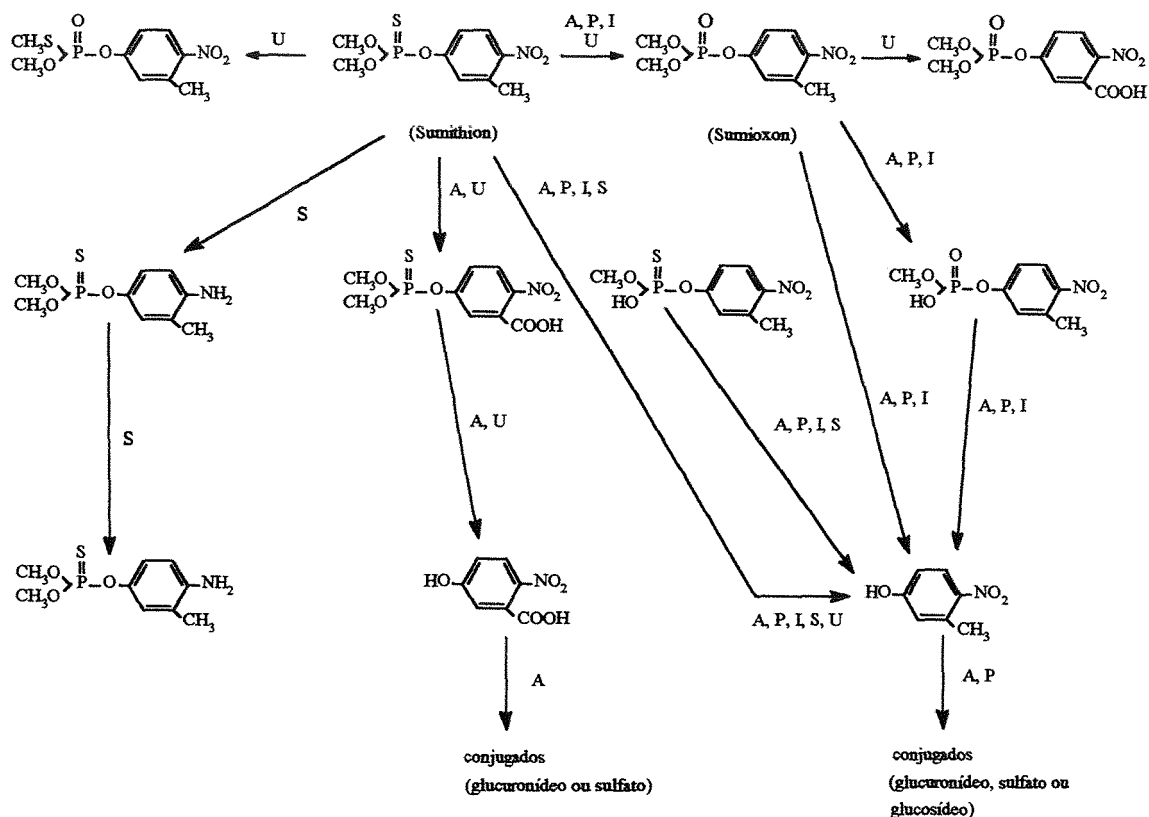


Figura 4 - Rota de degradação de Sumithion. A- mamíferos; P - plantas; I - insetos; S - solo e microrganismos do solo; U - ultravioleta e luz solar (SUMITOMO, s.d.).

organofosforado metabolizado a fenitrooxon, o qual apresenta uma toxicidade aguda muito maior que o produto original fenitrothion, causando depressão na atividade da colinesterase no plasma, das hemácias, do cérebro e de tecidos do fígado.

Ainda, segundo a WHO (1992), o fenitrothion apresenta uma moderada toxicidade oral com DL_{50} de 330-1.416 mg/kg de ratos e camundongos, toxicidade dérmica aguda em roedores, variando de 890-2.500 mg/kg de peso corpóreo, podendo causar mínima irritação nos olhos e nenhuma irritação à pele e nenhum efeito carcinogênico, mutagênico ou teratogênico.

Brewer et al. (1974) e também Addison (1981), ao estudarem a fotólise do inseticida na fase de vapor com auxílio de radiação ultravioleta na faixa de 200-400nm,

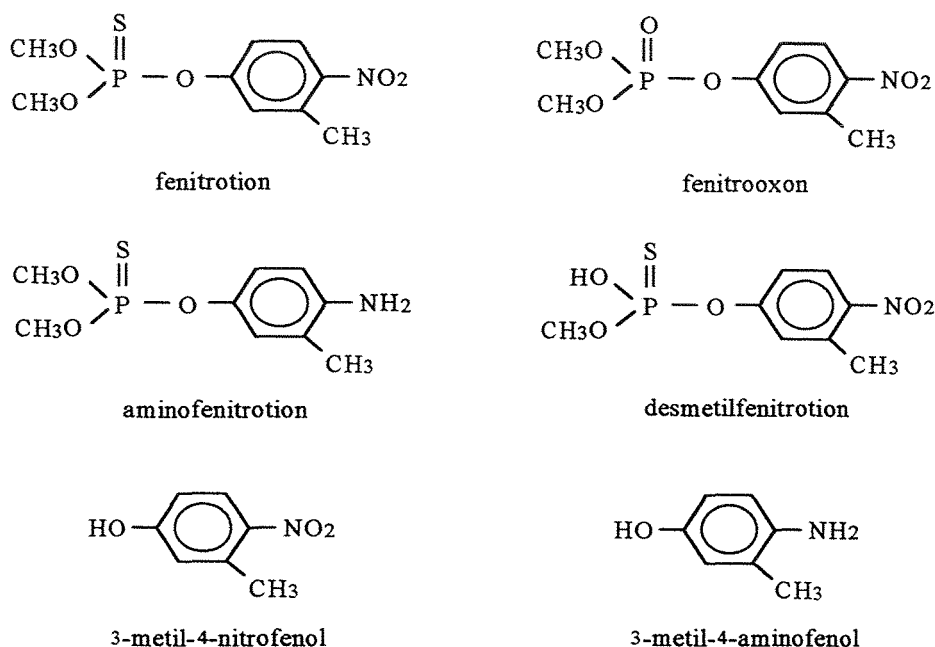


Figura 5 – Produtos de degradação ambiental de Sumithion (Baarschers & Heitland, 1986).

verificaram um rápido desaparecimento do produto no ar, e a detecção de 3-metil-4-nitrofenol como foto-produto.

Segundo Takimoto et al. (1976) e Spillner et al. (1979b), o fenitrothion é essencialmente degradado por hidrólise em solos aeróbicos e predominantemente pela redução do nitro- grupo em solos anaeróbicos, cujas taxas de degradação, segundo Sethunathan et al. (1983), está na dependência do tipo de solo, regime de água no solo, teor de matéria orgânica e temperatura, além do envolvimento dos microrganismos na aceleração do processo de hidrólise, conforme confirmações de Misra et al. (1993) ao estudar a hidrólise deste produto em solos esterilizados e não esterilizados.

Miyamoto (1977), ao estudar a degradação deste inseticida em diferentes tipos de solos, verificou que quando muito, 10% da quantidade aplicada foi perdido por evaporação da superfície do solo após 14 dias da aplicação, enquanto que a maior parte foi degradada principalmente pela oxidação do grupo P=S para P=O e clivagem do anel P-O-árla.

Em trabalhos de laboratório para estudar a degradação de fenitrothion em solos de florestas, Spillner et al. (1979a) verificaram que mínima degradação ocorreu em solos esterilizados, sugerindo que a atividade microbiana é responsável pela degradação de fenitrothion e que a microflora não é quantitativamente afetada pelo pesticida. Assim, segundo estes autores, o fenitrothion pode ser considerado como um inseticida prontamente degradado nos solos de florestas, bem como em qualquer outro tipo de solo agrícola, sob condições aeróbicas, sendo, portanto, um produto de baixa persistência e sem efeito deletério à microflora destes solos.

A rápida fotodegradação do produto na superfície do solo foi também demonstrada por Mikami et al. (1985) caracterizando fenitrooxon e 3-metil-4-nitrofenol como os principais produtos da fotólise, com 3,6-9,4% e 20,4-23,1%, respectivamente, após 12 dias da aplicação de fenitrothion marcado com C¹⁴.

De acordo com Baarschers & Heitland (1986), a química ambiental do inseticida revela que 3-metil-4-nitrofenol (nitrocresol) é o maior produto separado dele. Todavia, a hidrólise química não ocorre entre pH 6,3 e 9,0, e quando em meio ácido, fornece primariamente, desmetilfenitrothion ou uma mistura deste e nitrocresol. Estes estudos ambientais revelam também que a hidrólise enzimática envolvendo bactérias e fungos converte este pesticida em aminofenitrothion, conforme verificado com o fungo *Trichoderma viride* na biodegradação por hidrólise de fenitrothion e fenitrooxon, onde o produto hidrogenado 3-metil-4-nitrofenol é co-metabolizado por este fungo.

Também Adhya et al. (1987), estudando a persistência e a biodegradação da formulação comercial de fenitrothion 50% (Folithion) na razão de 50 µg/g de solo, em cinco solos tropicais com diferentes características físico-químicas, sob condições inundadas (anaeróbica) e não inundadas (aeróbica), verificaram que em quatro dos cinco solos testes, a degradação de fenitrothion foi mais rápida sob condições inundadas do que em condições não inundadas. Verificaram também que em solos sob condições não inundadas (aeróbico), a degradação do produto procedeu-se por hidrólise em todos os cinco tipos deles e não foi detectado o análogo amino, enquanto que em solos em condições inundadas (anaeróbico), a degradação procedeu-se essencialmente por redução

do nitro grupo e em menor extensão por hidrólise em quatro dos cinco tipos de solos. Consequentemente, 3-metil-4-nitrofenol foi o maior produto da decomposição em solos aeróbicos, enquanto que o análogo amino deste inseticida foi o maior metabólito em todos os solos anaeróbicos. Ainda segundo os autores, em função dos valores de meia-vida verificados no estudo, fica evidente que a taxa de degradação de fenitrothion aumenta com o maior número de aplicações do produto. Assim, quanto maior o número de aplicações, menor é a sua meia-vida a cada intervalo de aplicação, devido ao aumento da hidrólise, quando o nitrofenol formado é metabolizado mais rapidamente, com consequente mineralização para CO_2 (principalmente em sistemas aquáticos e sedimentos), o qual funciona como fonte de carbono e energia para os microrganismos responsáveis pela degradação do fenitrothion.

Na água, Ohkawa et al. (1974) e também Greenhalgh & Marshall (1976), estudando a fotodecomposição do produto em vários solventes e com filme de ultravioleta, quando, por ressonância nuclear magnética e espectroscopia infravermelha, isolaram alguns produtos resultantes da isomerização fotoinduzida, oxidação e hidrólise, onde a reação predominante foi oxidação do grupo aril-metil. Ainda em condições laboratoriais, Barceló et al. (1993), ao estudarem a fotodegradação do inseticida na água, também verificaram que no caminho desta fotodegradação, estão envolvidas as reações de desalquilação, além de confirmarem que a oxidação do grupo P=S se constitui na maior rota de decomposição fotolítica de fenitrothion.

Ao estudarem a hidrólise do pesticida em solução de água destilada e em águas de lagos naturais na presença e ausência de luz, Greenhalgh et al. (1980), verificaram que a um pH acima de 8, a catálise foi a reação degradativa predominante, resultando na formação de 3-metil-4-nitrofenol, enquanto que em pH abaixo de 7, uma segunda reação envolvendo desalquilação também ocupa lugar para formar desmetilfenitrothion, e que aminofenitrothion foi também detectado como um produto da reação, mas apenas no sistema aquático natural. Verificaram também que a extensão destas reações estava na dependência da temperatura, e que a meia-vida do produto na água de lagos no escuro e em condições de campo, quando a uma temperatura de 23°C e

pH 7,5, foi de 49,5 e 1,5-2 dias, respectivamente. Para os autores, esta diferença no período de meia-vida, sugere que os processos de fotólise e microbiano são as principais rotas de degradação de fenitrothion em sistemas aquáticos naturais, cujo desaparecimento é ajudado pela superfície de evaporação, absorção por plantas aquáticas, algas e sedimentos.

Maguire & Hale (1980), ao estudarem a distribuição e transformação de fenitrothion na água e sedimentos após pulverização em lagoas situadas entre maciços florestais homogêneos, verificaram que o logaritmo das concentrações contra o tempo, após a aplicação, sugere também duas fases neste processo, sendo uma rápida **A** e outra lenta **B**, conforme representado na Figura 6.

Ainda segundo os autores, grande parte do produto se perde por volatilização, a qual é um processo rápido e se constitui na principal rota de perda do produto, enquanto que a fração remanescente na água desaparece ou degrada em poucos dias, principalmente pelos mecanismos de fotólise e redução microbiana, como também verificado por Greenhalgh et al. (1980).

Assim, de acordo com Greenhalgh et al. (1980), e também Mikami et al. (1985), nos ecossistemas naturais, a fotólise e processos microbianos são as principais rotas de degradação deste inseticida, enquanto que para Maguire & Hale (1980) e Maguire (1992), a volatilização e a hidrólise se constituem nos principais processos de dissipação de fenitrothion na superfície da água, com uma meia-vida menor que 2 dias, tendo p-nitro-m-cresol como o principal metabólito.

Maguire (1991) ao estudar a volatilização do fenitrothion na superfície da água em condições laboratoriais já havia estimado através de filtros de ar que no mínimo 70% do pesticida foi perdido da água, indicando ser a volatilização um dos maiores processos envolvidos na dissipação deste pesticida sobre a superfície da água, logo após a aplicação, nestas condições e nas de campo. Ainda em condições laboratoriais e com os resíduos extraídos com diclorometano, o autor constatou também que o produto aplicado na superfície da água desapareceu muito mais rápido do que quando injetado abaixo dessa superfície, pois o valor de meia-vida de desaparecimento do inseticida na água de

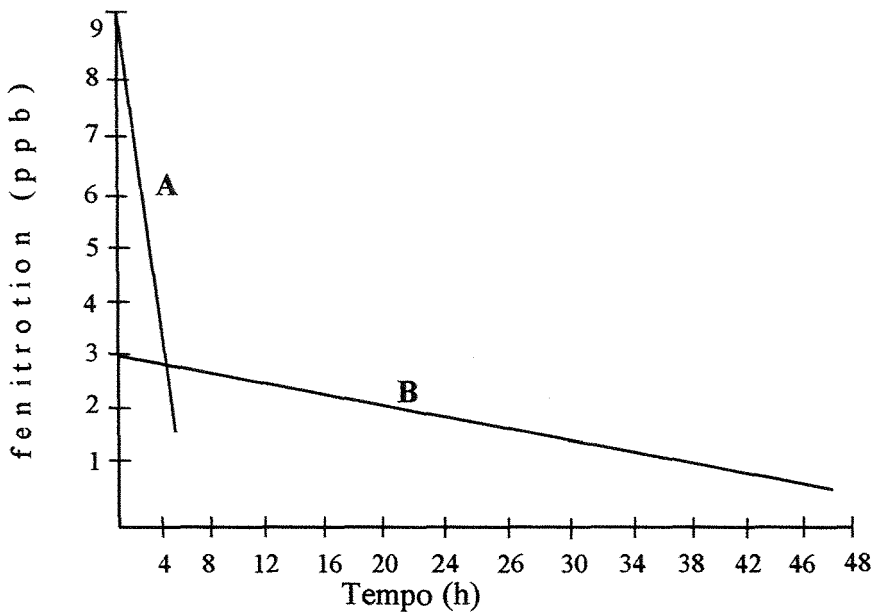


Figura 6. Comportamento do inseticida fenitrotion após a sua aplicação em sistemas aquáticos naturais, adaptado de Maguire & Hale (1980).

superfície foi abaixo de 2,5 horas, enquanto que na água subsuperficial, esses valores variaram de 5 a 60 dias.

Segundo Barceló et al. (1991), o destino de pesticidas organofosforados no ambiente aquático tem conduzido a numerosas investigações nos últimos anos, confirmando que a degradação destes produtos é influenciada pela hidrólise, fotólise e por degradação microbiana, sendo que esta, segundo Kodama & Kuwatsuka (1980) e confirmada por Reddy & Sethunathan (1985), pode ser inibida com o incremento da salinidade, propiciando assim aumento da persistência do inseticida em ecossistemas salinos, assim como nas águas dos oceanos. Ainda, segundo Kodama & Kuwatsuka (1980), além da qualidade da água, outros fatores como a luz solar e a temperatura também interferem na persistência do inseticida em sistemas aquáticos naturais.

WHO (1992) resume que nos processos de transporte, distribuição e transformação de fenitrotion no ambiente, estão envolvidos os fenômenos de sorção pelos sedimentos, fotólise, degradação microbiana, hidrólise e volatilização. Informa ainda que o fenitrotion entra no ar por volatilização de superfícies tratadas, e pode, pelo

vento, atingir também outras áreas durante a pulverização, enquanto que no solo, ele é percolado muito rapidamente, mas algum carreamento pode ser esperado. É um produto degradado por fotólise e hidrólise em ambientes aquáticos, e quando na presença de luz solar, apresenta meia-vida menor que 24 horas, tendo sua degradação acelerada pela presença da microflora. No solo, ainda segundo esta fonte, a biodegradação é a principal rota de sua degradação, embora a fotólise possa atuar nesta função. Assim, na ausência de luz solar ou contaminação microbiana, fenitrothion torna-se um produto bastante estável no solo e na água.

Nas plantas, ainda segundo informações da WHO (1992), quando este inseticida é aplicado em pulverização, uma boa parte se perde por volatilização logo após a aplicação, e uma outra parte penetra nos tecidos, onde é fotodecomposta e metabolizada em fenitrooxon, desmetilfenitrothion, 3-metil-4-nitrofenol e glucosídeos conjugados, com uma meia-vida de 1-3 dias.

2.4. Resíduos de fenitrothion na cultura de berinjela

A berinjela (*Solanum melongena* L.), segundo Groppo & Tessarioli Neto (1985), é uma hortaliça de ciclo relativamente longo que, dependendo da cultivar, tem início de produção por volta de 90 a 110 dias após a semeadura e prolonga-se por 3 a 4 meses e de acordo com Rao et al. (1986b), por ser uma cultura de clima tropical e subtropical, tem sua produção sempre ameaçada pela incidência de pragas e doenças, cujo controle requer o uso de produtos químicos.

Segundo Rajukkannu et al. (1980), após as restrições impostas ao uso de inseticidas clorados como o endrin, e também de alguns fosforados como o paration por exemplo, o uso de outros inseticidas fosforados como o fenitrothion e fosalone, tiveram um incremento substancial no controle de muitos insetos pragas em diversas culturas. E como a ciência do controle de pragas, segundo Iqbal & Reddy (1982), está cada vez mais sofisticada, o uso de compostos seguros e pouco persistentes como o fenitrothion são de

vital importância no aspecto de eficácia biológica e na eliminação dos perigos durante a aplicação. Sua eficiência biológica contra o complexo de insetos pragas na cultura de berinjela, é perfeitamente confirmada por muitos trabalhos (Subbaratnam & Butani, 1984), enquanto que os estudos da persistência e dos resíduos resultantes de suas aplicações nesta cultura, ainda são bastante escassos (Rajukkannu et al., 1980).

Com o produto na dose de 1 kg i.a./ha, aplicado em quatro vezes em pulverizações intercaladas a cada 15 dias na cultura e com os frutos amostrados uma hora após a última aplicação e subsequentemente com 1, 3, 5, 7 e 10 dias para estudos de resíduos e persistência do produto, Rajukkannu et al. (1980) registraram um depósito inicial de 2,64 ppm de fenitrotion no fruto, com os resíduos sendo dissipados gradualmente numa razão de 50% a cada intervalo de amostragem. Verificaram também que aos 5 dias após a aplicação, os resíduos já se encontravam abaixo da tolerância de 0,75 ppm e não mais sendo detectado aos 7 dias após a aplicação. Usando o método de Hoskins, os autores encontraram um valor de meia-vida de 1,94 dias, com os resíduos alcançando a tolerância aos 3,3 dias após a aplicação, confirmando que o período de carência de 7 dias é bastante seguro para o consumo dos frutos. Ainda, segundo estes autores, os valores seqüenciais dos resíduos (em ppm), quando plotados contra o tempo (em dias) após aplicação, resultou em uma curva do tipo exponencial, e os mesmos valores de resíduos, quando plotados como função logarítmica (log), contra o tempo (dias), resultou numa linha reta característica de reação de primeira ordem, conforme verificado por Gunther & Blinn.

Iqbal & Reddy (1982), para avaliar a persistência e a eficácia do fenitrotion no controle de adultos e ninfas de cigarrinhas *Amrasca biguttula biguttula* Ishida (Hemiptera-Homoptera, Cicadellidae), do ácaro *Tetranychus* sp (Acari-Tetranychidae) e da broca-do-fruto-da-berinjela *Leucinodes orbonalis* Guen (Lepidoptera,Pyralidae), nesta cultura, aplicaram o produto fenitrotion nas concentrações de 0,05; 0,07 e 0,1% a intervalos de 15 dias após verificada a presença de praga nos frutos. Os resíduos foram determinados por cromatografia de camada delgada em frutos colhidos uma hora após a aplicação e posteriormente a intervalos de 24 horas até não

mais serem detectados pelo método proposto. Os estudos de persistência revelaram um depósito inicial médio de 4,1; 5,2 e 6,5 ppm para as respectivas concentrações de 0,05; 0,07 e 0,1%, e que os resíduos se encontravam abaixo da tolerância de 0,3 ppm (estabelecida pela legislação da Índia) aos 3,4; 4,1 e 4,9 dias após aplicação do produto nas concentrações estudadas, e não mais sendo detectado com 5 e 6 dias após aplicação. De posse destes resultados, confirmaram o período de carência de 4 dias para o consumo dos frutos de berinjela.

A dissipação dos resíduos de fenitrothion em frutos também foi estudada por Rao et al. (1986a). Procurando verificar a taxa de dissipação dos resíduos e avaliar o período de carência, o inseticida foi aplicado na dose de 1 kg i.a./ha na cultura e os frutos amostrados com uma hora e com 1, 3, 5, 7, 10 e 14 dias após a aplicação. Após a preparação das amostras, extração e quantificação dos resíduos, os autores verificaram que mais de 62% do produto foi dissipado com 1 dia após a aplicação, pois, de um depósito inicial de 2,77 ppm, apenas 1,04 ppm foi recuperado no dia seguinte, e não mais sendo detectado aos 7 dias após a aplicação. Baseados no valor de 1,1 e 3,5 dias respectivamente para a meia-vida e número de dias decorridos para o inseticida alcançar a tolerância, os autores consideram um período de 3,3 dias como bastante seguro para evitar resíduos altos, quando o fenitrothion for aplicado na dose de 1 kg i.a./ha na cultura de berinjela.

2.5. Resíduos de fenitrothion em outras culturas e em grãos armazenados

O fenitrothion, segundo Attri (1977), tem mostrado ser um inseticida promissor no controle de insetos pragas nas culturas de hortaliças na Índia, principalmente nas culturas de couve-flor, berinjela e quiabo, enquanto que Handa et al. (1989) fazem referências de que a couve-flor e repolho são as duas principais espécies de brássicas utilizadas em cultivos intensivos e que recebem um grande número de aplicações desse inseticida.

Ainda, segundo Attri (1977), naquele país, na cultura de couve-flor, sempre têm sido detectados resíduos acima da tolerância de 0,3 ppm nas folhas e nos capítulos (cabeça), exigindo constante monitoramento nesta e nas outras culturas. Em seus trabalhos com a cultura, onde o produto foi aplicado em emulsão contendo 0,05% de fenitrothion em 1.100 L/ha, os autores verificaram que os resíduos iniciais de 4,43 ppm nos capítulos e 8,80 ppm nas folhas decresceram para 0,35 ppm aos 14 dias após aplicação, e não foram mais quantificados uma semana mais tarde, sugerindo, portanto, a necessidade de um maior período de carência para o produto nesta cultura.

Talekar et al. (1977) estudaram o comportamento residual de alguns inseticidas na cultura de repolho chinês *Brassica pekinensis* Rupr.. A cultura foi pulverizada com diferentes inseticidas organoclorados, carbamatos e organofosforados, entre os quais o produto fenitrothion (50% CE). As amostras foram tomadas com 0, 1, 3 e 7 dias após a última aplicação. As pulverizações começaram 3 a 4 semanas após transplante e prolongaram-se a intervalos semanais até que a cultura estivesse pronta para a colheita. A cada tempo de amostragem, duas plantas ao acaso foram colhidas e preparadas como cabeças comerciais pelo descarte das folhas velhas. Após comprovada a eficiência do processo analítico, que permitiu uma recuperação de 89 a 105% entre os inseticidas ao nível de 0,5 ppm em amostras fortificadas, as amostras de campo foram então submetidas ao processo de extração e determinação dos resíduos. Como esperado, segundo os autores, a razão de desaparecimento dos resíduos de fenitrothion em particular, foi muito alta nas primeiras 24 horas após pulverização do que durante os outros intervalos amostrados, pois dos 7,06 ppm inicialmente depositados, apenas 1,99 ppm foi recuperado no dia seguinte; 0,8 ppm aos 3 dias e somente 0,22 ppm foi recuperado aos 7 dias após a última aplicação, estando portanto, abaixo da tolerância de 0,5 ppm nesta última avaliação.

Os resíduos de fenitrothion foram estudados na cultura da colza por Handa et al. (1980). Em campo experimental com a cultivar Glauca, já em estágio de florescimento, o produto fenitrothion 50% CE nas concentrações de 0,05 e 0,1% (0,50 e 1 kg i.a./ha) foi aplicado duas vezes, respeitando um intervalo de 20 dias entre as

aplicações. As amostras de folhas foram tomadas com 0, 3, 7, 10 e 15 dias após a primeira aplicação, enquanto que as amostras de vagens o foram com os mesmos intervalos de tempo, porém, após a segunda aplicação, e as de sementes por ocasião da colheita, que foi realizada aos 15 dias após a segunda e última aplicação do produto. Após confirmação da eficiência do processo analítico através de amostras fortificadas até o limite mínimo de 0,2 ppm para fenitrothion, o que permitiu uma recuperação de 93 a 95% do inseticida, foi feita então a extração e determinação dos resíduos nas amostras de campo. Dos resultados analíticos, os autores verificaram que logo aos 3 dias após aplicação, foi recuperado 5,00 ppm de um depósito inicial de 9,25 ppm de fenitrothion nas folhas e que apenas 0,90 ppm foi recuperado aos 10 dias após a primeira aplicação, resultando numa dissipação de cerca de 46 e 90%, respectivamente, quando o pesticida foi aplicado na dose de 0,50 kg i.a./ha. Porém, quando o produto foi aplicado em dose dobrada, ou seja, a 1 kg i.a./ha, a dissipação foi um pouco mais rápida, pois de um depósito inicial de 19,40 ppm de fenitrothion nas folhas, foi recuperado 9,40 ppm aos 3 dias após a aplicação e apenas 1,10 ppm aos 10 dias, o que resultou numa dissipação de cerca de 51 e 94%, respectivamente, não mais sendo detectados resíduos nas folhas aos 15 dias após a primeira aplicação. Nas vagens, o depósito inicial, bem como a taxa de dissipação foi bem menor em relação às folhas. De um depósito de 7,85 e 13,40 ppm após a segunda aplicação nas respectivas concentrações de 0,05 e 0,1%, foram recuperados 4,83 e 8,40 ppm aos 3 dias, e apenas 0,43 e 0,91 ppm de fenitrothion nas vagens aos 10 dias após a aplicação, configurando uma taxa de aproximadamente 40 e 95% na dissipação para a menor dose, ou 37 e 93% na dissipação do depósito inicial de fenitrothion aos 3 e aos 10 dias, após a segunda aplicação do produto na maior dose. Ainda, segundo os autores, independente da dose, não foram detectados resíduos nas sementes por ocasião da colheita realizada aos 15 dias após a segunda aplicação do inseticida.

Com o objetivo de monitorar o período de carência do produto fenitrothion nas culturas de repolho e couve-flor, e para orientar os agricultores quanto à importância de se observar o período de carência e a dosagem correta de aplicação, Handa et al.

(1989), utilizaram o inseticida fenitrothion 50 CE na dose recomendada de 0,5 kg i.a./ha, bem como o dobro desta dose (1 kg i.a./ha). As amostras foram tomadas a intervalos de 0, 7, 15 e 20 dias após uma única aplicação para análises de resíduos. A extração foi feita com clorofórmio e a determinação por colorimetria. Os estudos de recuperação foram feitos ao nível mínimo de 0,1 ppm, com recuperação de 85 e 90% para couve-flor e repolho, respectivamente. Após análise quantitativa dos resíduos, os autores verificaram que na cultura de couve-flor, os depósitos iniciais de 4,00 e 11,20 ppm das respectivas doses, caíram para 1,60 e 4,05 ppm, representando uma perda em média de 60 e 54% aos 7 dias após aplicação e que ao final de 15 dias, estes resíduos foram de apenas 0,05 e 0,10 ppm, correspondendo a 99% de dissipação, em ambas as doses, alcançando assim, o limite máximo de resíduos (tolerância) de 0,1 ppm determinado pela FAO/WHO. Os valores de meia-vida dos resíduos indicados pela taxa de dissipação foram de 2,2 e 2,8 dias para as respectivas dosagens de 0,5 e 1 kg i.a./ha. Para a cultura de repolho, os resíduos iniciais foram de 3,6 e 8,0 ppm, dependendo da dose e com uma taxa de dissipação, em média, de 69 e 68% aos 7 dias e de 99 e 98% aos 15 dias após a aplicação, verificando assim que a tolerância de 0,5 ppm foi alcançado aos 7 dias para a menor dose e aos 15 dias após aplicação da maior dose. Em trabalhos complementares, os autores verificaram também, que na couve-flor, houve uma redução de 80% do depósito inicial, pelo processo de lavagem, e 90% deste pelo processo combinado de lavagem e cozimento no dia da aplicação, encontrando-se, portanto, abaixo da tolerância de 0,1 ppm. Para o repolho, a redução do depósito inicial foi de 80 e 86% nos respectivos processos de descontaminação para ambas as concentrações, com os resíduos encontrando-se também abaixo da tolerância de 0,05 ppm.

Devido ao seu baixo custo, o sistema *Azolla anabaena*, segundo Doraisamy & Rajukkannu (1990), se constitui numa fonte potencial de fixação biológica de nitrogênio na cultura de arroz inundado, onde é utilizada como adubação verde ou mesmo consorciada. Assim, com o produto aplicado na razão de 10 µg/g de azola em vasos com 20 g de azola, 100 g de solo, uma lâmina d'água de 4-5 cm e com as amostras de solo e azola analisadas com uma hora após a aplicação do produto e

subsequentemente com 5, 10 e 15 dias para se estimar os resíduos, os autores encontraram resíduos de 8,84; 4,55; 1,35 e 0,60 ppm, respectivamente, nas folhas de azola e apenas 0,70-0,92 ppm no solo durante o período amostrado, mostrando que o sistema azola forma uma cobertura sobre o solo, de maneira a receber grande quantidade do inseticida pulverizado, e restringindo assim seu depósito no solo, e consequentemente, de seu resíduo neste substrato.

Em hortaliças-frutos, os inseticidas fenitrothion, metil paration, quinalfós e fosalone foram estudados por Rajukkannu et al. (1978), para avaliar suas eficiências na proteção química de plantas de quiabo contra o complexo de insetos pragas, bem como para verificar o período seguro para o consumo dos frutos. Utilizando a cultura em fase de florescimento, os inseticidas fenitrothion na dose de 1 kg i.a./ha; metil paration e quinalfós a 0,50 kg i.a./ha, e fosalone na de 0,70 kg i.a./ha, foram aplicados 4 vezes na vazão de 1.000 litros de calda/ha, obedecendo intervalos de 15 dias. Após análise de resíduos das amostras, realizada uma hora após a quarta e última pulverização e subsequentemente com 1, 3, 5, 7 e 10 dias, os autores constataram que os depósitos iniciais de todos os inseticidas foram altos, mas se dissiparam rapidamente logo nos primeiros dias.

Sarode & Lal (1982), estudando a persistência do fenitrothion em folhas e frutos de quiabeiro, aplicado nas concentrações de 0,05 e 0,1% (0,75 e 1,50 kg i.a./ha) em pulverização de 1.500 litros de calda/ha na cultura em estágio de formação dos frutos, verificaram um depósito inicial nos frutos de 3,84 e 4,72 ppm para as respectivas concentrações e que a porcentagem de dissipação do inseticida foi extremamente alta. Dependendo da concentração, cerca de 58 a 64% foi perdida durante as primeiras 24 horas e requerendo pouco mais de 3 dias para os resíduos alcançarem a tolerância de 0,3 ppm, quando aplicado na concentração de 0,05% ou pouco mais de 5 dias quando na concentração de 0,1%, conferindo valores de meia-vida de 0,8 e 1,6 dias, respectivamente. Já nas folhas, foi registrado um depósito inicial de 6,86 e 10,23 ppm para a menor e maior concentração aplicada. Pela extrapolação dos valores através da equação de regressão, o resíduo de 0,3 ppm só foi alcançado aos 9 dias após a aplicação

da menor concentração e cerca de 11,5 dias para a maior, com uma meia-vida de 2,2 e 2,4 dias, respectivamente. Assim, independente desta, o período de tempo requerido para degradação do fenitrotion nas folhas foi muito maior em relação aos frutos. De acordo com os autores, esta diferença é explicada por dois aspectos: os frutos novos de quiabo crescem rapidamente atingindo o tamanho comercial durante 3 a 4 dias e conseqüentemente o resíduo do inseticida é “diluído” muito rapidamente da superfície tratada; e também, devido à maior área superficial por unidade de peso das amostras de folhas e frutos expostos ao inseticida durante a aplicação. Os autores verificaram também uma remoção de 24 a 49% do depósito inicial pelo processo de lavagem dos frutos, de acordo com as respectivas doses. Observaram ainda que o efeito combinado da lavagem seguida de cozimento reduziu de 62 e 59% dos resíduos existentes no dia da aplicação, e de 36 e 47% nos frutos amostrados 3 dias após aplicação das respectivas dosagens de 0,75 e 1,50 kg/ha.

Estudando a extensão dos resíduos deste inseticida em frutos de cabaça “melão de São João”, onde o produto fenitrotion (Folithion 50 CE) a 0,05% foi aplicado duas vezes a intervalos de 10 dias com as plantas em estágio de formação dos frutos, para o controle de mosca-das-frutas, Yadav & Kathpal (1983) verificaram que nas amostras colhidas logo após a última pulverização, os resíduos estavam acima do limite máximo de resíduo permitido de 0,3 ppm. Resíduos estes que foram rapidamente dissipados, uma vez que aos 3 dias após aplicação já se encontravam abaixo de 0,3 ppm, e não mais sendo detectados aos 7 dias após a segunda e última aplicação.

Em cucurbitáceas, Ferst (1991), avaliou os resíduos de fenitrotion em casca e polpa de pepino da cultivar Caipira. O produto comercial Sumithion 500 CE foi aplicado por ocasião da frutificação nas doses de 150 e 300g i.a./100 litros de água, num volume de 500 litros de calda/ha, em duas aplicações intercaladas de 10 dias. Os frutos foram amostrados com 0, 3 e 8 dias após a primeira pulverização e com 0, 8 e 14 dias após a segunda aplicação. Verificada a eficiência do processo analítico a um limite de detecção ao nível mínimo de 0,02 ppm, com uma porcentagem de recuperação de 88 a 125%, usando cromatógrafo de gás, equipado com detector de ionização de chama

alcalina (DICA), foi feita então a extração e determinação quantitativa dos resíduos nas amostras experimentais. Após a primeira pulverização, foi verificado um depósito inicial de 2,05 e 4,70 ppm de fenitrothion para as doses de 150 e 300g i.a./100 litros de água, respectivamente, enquanto que após a segunda pulverização, este depósito inicial foi de 1,78 e 4,61 ppm do inseticida, naquelas doses, conferindo uma proporção de 2,3 e 2,6 em relação às doses aplicadas. Estes resíduos apresentaram uma rápida degradação de 90 e 96% nas cascas, dependendo da menor e maior dose logo aos 3 dias após a primeira pulverização e não mais detectável aos 8 dias, enquanto que na polpa, apenas algumas amostras apresentaram níveis de resíduos até 0,04 ppm aos 8 dias após a primeira aplicação. A rápida diminuição dos níveis de resíduos mostrou que não é possível a distinção dos dois tipos de curvas (de degradação e persistência) e sim a presença única de uma curva de degradação deste inseticida no fruto. Os valores de meia-vida encontrados nas cascas foram de 1 dia nas duas doses e nas duas aplicações. Os resíduos não foram superiores à tolerância de 0,5 ppm no fruto como um todo, ainda que logo após a aplicação da menor dose e aos 3 dias após a aplicação da maior dose. Ainda segundo o autor, os valores semelhantes de meia-vida para as duas doses nas duas aplicações, confirmam que a velocidade de desaparecimento dos resíduos é independente dos depósitos iniciais, conforme também, já descrito anteriormente em Gunther & Blinn (1955).

Ainda em hortaliças-frutos, Pizano (1997) avaliou os níveis de resíduos de fenitrothion em frutos e folhas em cultura estaqueada de tomate. O inseticida Sumithion 500 CE foi aplicado na dosagem de 100 g i.a./100 litros de água em uma e em quatro aplicações a intervalos de sete dias entre elas, e também na dosagem de 200 g i.a./100 litros de água em uma única aplicação, consumindo-se cerca de 900 litros de calda/ha. Com os resíduos determinados por cromatografia gasosa, usando um cromatógrafo equipado com um detector fotométrico de chama, foi encontrado nos frutos um depósito inicial de 0,22; 0,32 e 0,58 ppm, respectivamente, e de 49,20; 51,42 e 86,23 ppm nas folhas, no dia da aplicação. Para o autor, os resíduos de fenitrothion nos dois substratos decresceram rapidamente nos dois primeiros dias após a aplicação, e de maneira menos

rápida até ao final do período amostrado de 14 dias, configurando os dois segmentos de reta conforme proposição de Gunther (1969). Assim, os valores de meia-vida de degradação em frutos e folhas, foram de 1,6 a 1,9 e 0,7 a 0,8 dia, respectivamente, para os dois substratos e dosagens do inseticida, enquanto que para a fase de persistência, estes valores de meia-vida foram de 4,2 a 7,3 e de 5,6 a 6,2 dias, respectivamente. Foi verificado ainda, que mesmo logo após a pulverização da dose recomendada de 100 g i.a./100 litros de água em uma ou em quatro aplicações, os resíduos já se encontravam abaixo da tolerância oficial de 0,5 ppm.

A persistência dos resíduos de fenitrotion em cascas e polpas de frutas cítricas foi estudada por Rigitano (1979). Utilizando um pomar de laranjas da variedade Hamlin, o produto comercial Folithion 50 CE foi aplicado em pulverização na dosagem de 150ml/100 litros de água (1,275ml de i.a./planta ou 75g i.a./100 litros de água). O limite de quantificação do processo analítico proposto foi de 0,05 ppm de fenitrotion para casca e 0,02 ppm para polpa em amostras fortificadas, o que permitiu uma recuperação de 95 e 86%, respectivamente para casca e polpa. Os frutos foram então amostrados aos 3, 10, 17, 24, 34, 45, 60 e 104 dias após aplicação e analisados através de cromatógrafo a gás equipado com detector DICA. Com base nos resultados, o autor verificou uma diminuição dos resíduos de maneira mais acentuada na fase inicial do experimento e de uma maneira mais gradativa dos 10 dias após aplicação até o final da fase experimental, com uma meia-vida de persistência de 89 dias para o produto nas cascas dos frutos, uma vez que não foram detectados resíduos do produto nas polpas. Mostrando assim, muito pouca ou talvez nenhuma penetração dos resíduos na parte comestível dos frutos. O autor verificou ainda que os resíduos de fenitrotion, com base na fruta toda, já se encontravam abaixo do limite máximo de resíduo permitido de 0,4 ppm, logo aos 8 dias após aplicação.

No Iraque, segundo Al-Samarraie et al. (1989), as larvas da traça pequena da tâmara (*Batracheda amydraula* Meyr.) é considerada a principal praga nesta frutífera. Para avaliar a eficiência biológica de alguns produtos fosforados, entre os quais fenitrotion, os autores usaram uma formulação baseada na mistura de partes iguais de flor

de trigo e grãos de pólen (1+1) com 5 mg/kg do produto, e polvilharam 5g dessa formulação/cacho de tâmara por ocasião da polinização, cujos resíduos e eficiência biológica foram monitorados semanalmente por um período de 3 meses. Confirmada a adequação do método analítico proposto, o qual permitiu uma recuperação de 84% ao nível mínimo de 0,01 ppm, foi feita então a extração e análise das amostras de campo, de igual maneira, utilizando um cromatógrafo de gás equipado com um detector fotométrico de chama (FPD). Nestas condições, foi detectado um resíduo inicial de 3,9 ppm de fenitrothion, o qual caiu para 0,2 ppm aos 10 dias após aplicação, e estando portanto, abaixo do limite máximo de resíduo permitido de 0,5 ppm de fenitrothion nesta fruta. Os autores confirmaram a eficiência biológica do produto no controle da praga e propuseram uma redução de, no mínimo, três pulverizações convencionais.

Segundo Abdel-Kader et al. (1982) e também Kirkpatrick et al. (1983), o controle de pragas de grãos armazenados tem se tornado um tanto difícil devido ao desenvolvimento de resistência por parte de muitas espécies de insetos pragas, bem como a rápida degradação dos produtos até então utilizados. Assim, segundo estes autores, o desenvolvimento e a aplicação dos compostos de baixa toxicidade aos mamíferos, e que possuem efetivo residual ativo contra um grande número de insetos atacando os grãos armazenados, é também uma necessidade. Ainda segundo Abdel-Kader et al. (1982), o fenitrothion, um inseticida de largo espectro, tem se constituído numa das melhores alternativas, cujo poder residual já é efetivamente comprovado. Mas, de acordo com Sattigi et al. (1985), é muito importante conhecer a degradação e os resíduos finais do produto químico na massa armazenada, para que os grãos possam ser consumidos com segurança.

Em estudos comparativos da eficácia biológica e persistência de fenitrothion a 1, 2, 4 e 6 ppm com outros produtos, tendo malation a 30 ppm como padrão de comparação, Krishnaiah et al. (1977), verificaram que o fenitrothion a 6 ppm foi o mais persistente e efetivo tratamento no controle de *Sitophilus oryzae* (Linn.) e *Tribolium castaneum* (Herbst) em sementes de trigo armazenado, mostrando ser tão efetivo quanto malation a 30 ppm aos 56 dias após aplicação, e continuando sendo o melhor até mesmo

aos 154 dias, registrando mais de 50% de mortalidade. Quanto à taxa de degradação, foi verificado que o fenitrothion a 1 e 2 ppm encontrava-se abaixo do limite de quantificação aos 56 e 98 dias respectivamente, e que a 4 e 6 ppm, os resíduos caíram rapidamente para 0,28 ppm aos 84 dias após tratamento e 0,25 ppm aos 126 dias após tratamento dos grãos, e seguindo com baixa redução até aos 224 e 233 dias após. De acordo com a tolerância de 0,5 ppm, os autores confirmam que o produto agrícola armazenado pode ser seguramente consumido após 84 dias ou 112 dias se o inseticida for usado nas concentrações de 4 e 6 ppm, respectivamente.

Em milho armazenado, também usando o malation a 11 ppm como padrão, Kirkpatrick et al. (1983) avaliaram a persistência do fenitrothion na formulação concentrado emulsionável, diluído em água de modo a permitir um depósito de 6, 10 ou 15 ppm deste, quando aplicado na razão de 74,5 ml da solução/100 kg de milho. Amostras foram tiradas logo após o tratamento e depois de maneira rotineira com 1, 3, 6, 9 e 12 meses. Ao final do período experimental, constataram uma significativa degradação de fenitrothion, durante o primeiro mês de armazenamento. Mas, após o terceiro mês, a degradação dos inseticidas foi praticamente a mesma. Contudo, de um depósito inicial de 6, 12,6 e 15,0 ppm, os resíduos de 1,9, 3,9 e 5,7 ppm de fenitrothion ao final de 12 meses, ainda foram muito mais eficientes no controle das pragas em relação ao malation, também na formulação concentrado emulsionável.

Sattigi et al. (1985), usando o fenitrothion 50 CE, na dosagem de 5 e 8 ppm em uma única aplicação para o controle de *Sitophilus orizae* (Linn.) e *Rhizopertha dominica* em sorgo armazenado, verificaram que, do depósito inicial de 5 e 8 ppm, apenas 0,10 e 0,08 ppm foram recuperados aos 180 dias e 210 dias após tratamento dos grãos, enquanto que o máximo de 0,2 e 0,3 ppm foi recuperado aos 30 dias após tratamento para as respectivas concentrações. Assim, segundo os autores, em todos os tratamentos, os resíduos não excederam a tolerância quando aos 30 e 60 dias após tratamento do cereal com a concentração de 8 ppm.

Também Cirelli (1993), estudando a degradação dos resíduos do inseticida em grãos de arroz armazenados, verificou que sua degradação é mais acentuada nos

primeiros 15 dias após tratamento da massa armazenada e menor ao longo do período de armazenamento amostrado, quando aos 150 dias, ainda foram recuperados, 1,3 e 2,4 ppm do inseticida inicialmente aplicado nas respectivas concentrações de 7,5 e 15,0 ppm, configurando uma única curva de degradação. Para o autor, os valores de meia-vida do inseticida, estimados em 81 e 73 dias, para as respectivas concentrações, confirma que o valor de meia-vida de um inseticida é pouco variável em função da dose utilizada, conforme postulado por Ebeling (1963) e Gunther (1969).

2.6. Resíduos de pesticidas na cultura da berinjela (exceto fenitrotion)

De acordo com Raha et al. (1993), um grande número de inseticidas incluindo organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretróides, tem sido usado no controle fitossanitário na cultura de berinjela. Sendo estes insumos tóxicos, toda consideração na escolha de qualquer deles para a proteção da cultura é de extrema importância.

Segundo Gopal et al. (1988), o endossulfan difere dos outros compostos clorados devido às suas propriedades fisiológicas, curta persistência e baixa toxicidade aos insetos benéficos. Por isso, segundo Tewari (1986), é um inseticida muito usado no mundo, e muito eficiente no controle de afídeos e percevejos nesta cultura. Mas, mesmo não sendo um inseticida sistêmico, são encontrados resíduos translocados em outras partes da planta que não receberam o produto durante a aplicação, confirmando assim, o seu poder de penetração e translocação.

Rao et al. (1986b) estudaram os resíduos deste produto nas folhas e frutos de berinjela, onde endossulfan na concentração de 0,05% foi aplicado na dose de 0,7 kg i.a./ha em uma única pulverização na cultura aos 75 dias após o transplante, quando os frutos e folhas foram amostrados uma hora após a aplicação e subsequentemente com 1, 3, 5, 7, 10 e 14 dias. Foi verificada uma curta persistência e uma rápida dissipação dos resíduos tanto nas folhas quanto nos frutos, quando, dos 13,16 e 4,34 ppm encontrados

nas respectivas amostras de folhas e frutos, apenas 4,18 e 1,28 ppm foram recuperados um dia após a aplicação. Isto resultou numa redução média de 62 e 71% do depósito inicial, o suficiente para que os resíduos caíssem abaixo da tolerância de 2 ppm no fruto, e não mais sendo detectado aos 5 dias neles e aos 10 nas folhas, sugerindo assim, que nas lavouras tratadas com endosulfan na dose de 0,7 kg i.a./ha, os frutos poderiam ser, a priori, seguramente consumidos com um dia após a aplicação deste inseticida.

Dethe et al. (1988) avaliaram os resíduos do produto comercial Endocel 35 CE, nas concentrações de 0,05 e 0,10% de endosulfan, aplicado em duas pulverizações intercaladas de 10 dias na cultura de berinjela aos 75 dias após transplante, e com os frutos amostrados logo após a aplicação (3 horas) e também com 1, 3, 5 e 7 dias após a última pulverização. Dos resultados das análises, verificaram que os depósitos iniciais de 4,10 e 6,20 ppm, de acordo com as respectivas concentrações, foram rapidamente dissipados e atingiram o limite máximo de resíduo de 2 ppm com 3 e 5 dias naquelas concentrações, respectivamente.

Gopal et al. (1988), estudando a persistência de endosulfan e seus metabólitos em berinjela, verificaram através de cromatografia em fase gasosa, que os resíduos dos estereoisômeros de endosulfan (α e β) e do metabólito tóxico, endosulfan sulfato, o qual é formado na planta após aplicação, não persistiram por muito tempo nas diferentes partes das plantas tratadas, quando o produto Endosulfan 35 CE foi aplicado nas concentrações de 0,07 e 0,14% num volume de 750 L/ha (0,525 e 1,05 kg i.a./ha) na cultura em estágio de frutificação. A análise quantitativa dos resíduos revelou um depósito inicial de 1,74 ppm de endosulfan (α e β) nos frutos para a menor concentração e 2,95 ppm para a maior; e que mesmo com posterior formação de endosulfan sulfato aos 3 e 5 dias após a aplicação, os resíduos já se encontravam abaixo da tolerância de 2 ppm no mesmo dia após a aplicação na concentração de 0,07%, e aos 3 dias com o produto aplicado na concentração de 0,14%.

Em seus trabalhos mais recentes, Gopal & Mukherjee (1993) também determinaram os resíduos dos estereoisômeros endosulfan (α e β) e do endosulfan sulfato. Com a cultura em estágio de florescimento e início de frutificação, o produto

comercial Endosulfan 35 CE nas doses de 525 e 1.050 g i.a./ha, foi aplicado duas vezes a um intervalo de 15 dias. Os frutos foram amostrados com 0, 1, 3, 5, 7, 10 e 15 dias após a segunda pulverização e os resíduos de α e β endosulfan, bem como os de endosulfan sulfato, determinados por cromatografia de gás. Após certificação do método de extração e quantificação dos resíduos que permitiu uma recuperação de 91 a 95% de endosulfan, aos níveis de 2,0, 0,5 e 1,0 mg/kg (ppm) em amostras fortificadas, os resultados das amostras de campo revelaram um depósito inicial de 1,74 mg/kg de endosulfan total uma hora após aplicação de 525g i.a./ha, já se encontrando portanto, abaixo do limite máximo de resíduo permitido de 2 mg/kg. No dia seguinte ao da aplicação, foi registrada uma dissipação de apenas 20% do depósito inicial com 1,39 mg/kg, e 97% de perda aos 15 dias após a aplicação, com apenas 0,05 mg/kg. Porém, quando o produto foi aplicado na dose dobrada (1.050g i.a./ha), registrou-se um depósito inicial de 2,95 mg/kg, e só se encontrando abaixo do limite máximo de resíduo aos 3 dias após a aplicação. O estudo revelou ainda que o isômero α degradou mais rapidamente do que o isômero β e que o isômero β - endosulfan acumulou durante os primeiros 3 dias após tratamento, enquanto que os resíduos de endosulfan sulfato apareceram somente aos 5 dias após aplicação e decresceram com o tempo.

Raha et al. (1993) avaliaram também a persistência e dissipação do inseticida endosulfan nas folhas, frutos e no solo sob condições de campo na cultura de berinjela. O produto comercial Endocel 35 CE nas concentrações de 0,05 e 0,10% de endosulfan na vazão de 500 L/ha, foi aplicado duas vezes a intervalos de 20 dias quando a cultura se encontrava 50% em frutificação. As amostras de solo e folhas foram tomadas a intervalos de 0, 5, 10, 15 e 20 dias após a primeira pulverização, enquanto que as amostras de frutos foram a intervalos de 0, 1, 3, 5, 7, 10 e 15 dias após a segunda. Confirmada a eficiência do método analítico com amostras fortificadas nas concentrações de 1; 0,5; 0,05 e 0,005 ppm para α e β -endosulfan e endosulfan sulfato, e os resíduos analisados em cromatógrafo de gás equipado com detector de captura de elétrons (Ni^{63}) foram obtidas recuperações médias de 92; 88 e 88% para α , β -endosulfan e endosulfan sulfato, respectivamente, sendo feitas então as análises das amostras de campo. Os

resultados revelaram que o depósito inicial do pesticida foi mais alto nas folhas do que nos frutos e mais baixo ainda no solo, e que os resíduos de endosulfan no fruto já se encontravam abaixo do limite máximo de resíduo de 2 ppm imediatamente após a aplicação da menor concentração, enquanto que para a maior concentração, este limite só foi alcançado depois de 2,6 dias, com os isômeros individuais de endosulfan (α e β -endosulfan) afetados pelos fatores físicos e químicos. Verificaram também um alto depósito inicial do isômero α no solo, folhas e frutos, seguido pelo isômero β e de sulfato de endosulfan, independente da concentração, com este último sendo detectado até mesmo aos 5 dias após aplicação de endosulfan.

Os produtos organofosforados considerados de largo espectro, ação imediata, residual curto, também têm sido ainda muito usados em hortaliças.

Com o inseticida monocrotofós nas concentrações de 0,05 e 0,075% em uma única pulverização na cultura em estágio de frutificação e com os frutos amostrados para se estimar resíduos logo após a aplicação, e também com 3, 7 e 10 dias após, Sarode et al. (1985) verificaram depósitos iniciais de 0,42 e 0,50 ppm do produto, seguido de uma rápida dissipação, permitindo alcançar valores abaixo da tolerância de 0,2 ppm logo aos 3 dias, independente da concentração, justificando portanto, o uso deste inseticida nesta cultura mesmo já em estágio de produção, desde que obedecido o período de carência de 3 dias para consumo dos frutos.

Bhattacharya et al. (1989), também ao estudarem o monocrotofós nesta cultura, verificaram um depósito inicial de 3,31 e 7,84 ppm com o inseticida aplicado nas doses de 350 e 700g i.a./ha, respectivamente, resíduos estes que se dissiparam gradativamente ao longo do período amostrado a intervalos de 0, 1, 3, 5, 7, 10 e 15 dias após a aplicação, apresentando valores de meia-vida de 2,5 e 3,0 dias, com o produto alcançando a tolerância de 0,2 ppm, aos 10,46 e aos 15,95 dias, quando aplicado nas respectivas doses de 350 e 700g i.a./ha.

A cultura da berinjela, além de ser vulnerável ao ataque de insetos é também, segundo Prasad et al. (1991), comumente infectada por vários nematóides parasitos, induzindo prejuízos às plantas, resultando em perdas de produção. Assim, para

estudar a eficiência de monocrotofós no controle de algumas espécies de nematóides e determinar a extensão dos resíduos, as plantas em estágio de frutificação foram pulverizadas duas vezes a intervalos de 15 dias com monocrotofós 30 WSC em solução aquosa a 0,05 e 0,1% (0,35 e 0,70 kg i.a./ha). Os frutos foram amostrados uma hora após a segunda pulverização e posteriormente com 1, 3, 5, 8 e 14 dias. Baseado nos resíduos do inseticida nos frutos, com depósitos iniciais de 3,32 e 6,96 ppm e uma meia-vida de 4 dias, foi sugerido um período de carência de 5 dias com o produto aplicado na menor dose, quando então os resíduos já se encontravam na tolerância de 1 ppm para frutos de tomate de acordo com a FAO/WHO, uma vez que para frutos de berinjela, este limite ainda não havia sido prescrito.

Segundo Mukherjee & Gopal (1992), os problemas de persistência de muitos inseticidas convencionais, inclusive dos granulados de solo, podem ser superados pelo uso de formulações CE e WSC de piretróides sintéticos ou de outros pesticidas organofosforados.

Utilizando o produto monocrotofós a 350 e 700g i.a./ha (0,7 e 1,4g/L) sendo os frutos amostrados com 0, 1, 3, 7, 11 e 15 dias após a segunda aplicação na cultura, Mukherjee & Gopal (1992) verificaram uma dissipação de aproximadamente 35 e 31% do depósito inicial com 1 dia após a aplicação, e que, ao final dos 15 dias, a dissipação do produto pelo processo de decomposição atmosférica e/ou pela degradação metabólica, foi cerca de 97 e 95% de acordo com as doses aplicadas, com os resíduos variando de 3,32 e 0,09 ppm para a menor dose e de 6,96 a 0,74 ppm para a maior dose, durante o período de 0 a 15 dias após a segunda aplicação. Ainda segundo os autores, a geração destes dados é de fundamental importância para determinação da tolerância do inseticida na cultura de berinjela, até então não fixados pela FAO/WHO.

Com a aplicação do mesmo produto, dose e variedade com os frutos já em estágio comercial e amostrados logo após a segunda aplicação e subsequentemente com 1, 3, 5, 7, 10 e 15 dias, Singh & Mukherjee (1992), verificaram uma dissipação de aproximadamente, 39 e 28% do depósito inicial com 1 dia após a aplicação, 98% aos 7 dias após a da menor dose e 99% aos 10 dias para a maior dose, com os resíduos

variando de 3,4 a 0,08 ppm e de 4,9 a 0,03 ppm, respectivamente, para as doses de 350 e 700 g i.a./ha, e não mais sendo detectados após estes períodos, o que determinou um valor de meia-vida de 1,5 dias, independente da dose.

A degradação e a persistência dos resíduos de malation, foram estudadas por Boscariol et al. (1987). Após a última de uma série de três aplicações a intervalos semanais, com o produto nas doses de 1,1; 1,65; 2,2 e 3,3 kg i.a./ha para o controle de pulgões e vaquinhas na cultura, os frutos foram amostrados com 1, 3 e 7 dias, e com resíduos determinados por cromatografia gasosa; usando um cromatógrafo equipado com um detector de ionização de chama alcalina, foram detectados resíduos em todas as amostras de frutos, cujas plantas receberam o tratamento com o produto, o qual apresentou uma dissipação de 30% dos depósitos iniciais, em média, com uma meia-vida de 4 dias aproximadamente.

Rao et al. (1987) avaliaram os resíduos de quinalfós e diclorvós em folhas e frutos da planta de berinjela. Com os produtos aplicados na concentração de 0,05% numa vazão de 1.400 L/ha em uma única aplicação, e com as amostras de folhas e frutos colhidas uma hora após a aplicação e depois com 1, 3, 5, 7, 10 e 14 dias, foi verificada uma rápida dissipação dos resíduos de diclorvós, enquanto que a degradação de quinalfós foi mais gradativa e persistente. O depósito inicial deste nas folhas foi de 8,74 ppm e caiu para 1,90 ppm aos 5 dias após aplicação e persistiu até mesmo aos 14 dias após esta, quando ainda foi registrado um resíduo de 0,11 ppm. Nos frutos, de um depósito inicial de 3,07 ppm, aproximadamente 42% foi dissipado no dia seguinte e os resíduos se encontrando abaixo da tolerância de 2 ppm, e não mais detectável aos 10 dias após a aplicação. Já para o produto diclorvós, na mesma concentração e volume, foi verificado um depósito inicial bem maior nas folhas e menor nos frutos quando comparado com quinalfós, além de apresentar uma dissipação mais rápida dos seus resíduos, pois de um depósito inicial de 12,29 ppm nas folhas, apenas 0,46 ppm foi recuperado aos 5 dias após a aplicação, enquanto que nos frutos, do depósito inicial de 2,68 ppm, apenas 0,67 ppm foi recuperado no dia seguinte, e depois não mais detectado, justificando a utilização deles na cultura de berinjela.

Sangama et al. (1989), avaliando a eficiência biológica do inseticida quinalfós nas doses de 0,5 e 1 kg i.a./ha, pulverizado na cultura em estágio de formação dos frutos para o controle do percevejo, *Amrasca biguttula* (Ishida) (Hemiptera-Homoptera, Cicadelidae) e da broca-dos-frutos, *Leucinodes orbonalis* Guen., (Lepidoptera, Pyralidae), consideradas as mais perniciosas pragas de berinjela em Bihar-Índia, e analisando também os resíduos do inseticida nos frutos por ocasião da colheita, constataram um efetivo controle das pragas, mas também uma alta persistência nos frutos. Após determinação quantitativa dos resíduos, verificaram que dos 10,33 e 11,75 ppm encontrados no dia da pulverização, ainda 6,71 e 8,85 ppm foram registrados no dia seguinte, caracterizando uma perda de aproximadamente 35 e 25% nas respectivas doses de 0,5 e 1 kg i.a./ha. Ao final do período amostrado, ou seja, aos 15 dias após a aplicação, cerca de 95 e 96% daquele depósito inicial do inseticida para as respectivas doses, havia dissipado, mas com resíduos ainda acima do limite máximo permitido de 0,25 ppm, o qual, de acordo com a equação de regressão, só seria alcançado aos 18 e 19 dias e um período de meia-vida de 3,4 dias, após a aplicação naquelas respectivas doses.

Por dois anos consecutivos, Patel et al. (1994) também analisaram os resíduos de quinalfós na cultura de berinjela usando a mesma cultivar, data de aplicação e a mesma concentração de 0,05% e os frutos amostrados com 0, 1, 3, 5 e 7 dias após uma única pulverização. A estimativa quantitativa dos resíduos foi feita em cromatógrafo de gás equipado com detector de nitrogênio-fósforo, obtendo-se recuperação de 94% do produto em amostras fortificadas ao nível de 1,0 ppm. Pela média dos dois anos (1988 e 1989), foi obtido um depósito inicial de 1,224 ppm, caindo para 0,549 µg/g e 0,006 µg/g com 1 e 6 dias após a aplicação, correspondendo a uma dissipação média de 55 e 99% respectivamente, com um período de meia-vida de 0,9 dia, justificando-se um período de carência de 2 dias.

Segundo Pal et al. (1988), o inseticida carbamato orgânico sintético carbaril, com ação de contato, pouco sistêmico, atividade inseticida de largo espectro e baixa toxicidade para mamíferos, tem sido extensivamente usado no controle de pragas na cultura de berinjela. Também Dethe et al. (1988) fazem referências de que inseticidas

com baixo residual como esse, têm se revelado efetivos contra insetos pragas em muitas culturas, inclusive em hortaliças, e particularmente, naquelas que já se encontram em estágio de produção, quando o perigo potencial da presença de resíduos no produto agrícola colhido é maior.

Analisando os resíduos de carbaril na concentração de 0,2% aplicado num volume de 500 L/ha (1 kg i.a./ha) com o produto comercial Sevin 50 WP (2,0 kg/ha), na cultura em estágio de frutificação e com os frutos amostrados com 0, 5, 7, 10, 15 e 20 dias após uma única aplicação, Dikshit (1987) verificou que o resíduo inicial de 8,06 ppm nos frutos foi dissipado, em aproximadamente, 48% aos 5 dias após a aplicação e 92% aos 15 dias após, alcançando um nível de 4,20 e 0,64 ppm respectivamente, e persistindo ali, até mesmo aos 20 dias após a aplicação, quando ainda foi detectado 0,37 ppm, confirmando o período de carência de 7 dias.

Dethe et al. (1988) determinaram os resíduos de carbaril nas concentrações de 0,20 e 0,40% com o produto comercial Hexavin 50 WP aplicado em duas pulverizações intercaladas de 10 dias na cultura aos 75 dias após transplante e com os frutos amostrados três horas após a segunda aplicação e depois, subseqüentemente com 1, 3, 5 e 7 dias. Após extração e determinação dos resíduos, verificaram uma dissipação gradativa dos resíduos, pois de um depósito inicial de 8,19 e 12,08 ppm de carbaril, 6,45 e 10,09 ppm foram recuperados no dia seguinte à aplicação, e com os resíduos se encontrando abaixo do limite de tolerância de 5 ppm, aos 3 e 7 dias após a aplicação das respectivas concentrações.

A dissipação dos resíduos de carbaril nas folhas e nos frutos de berinjela, também foi estudada por Pal et al. (1988). A aplicação na dose de 0,75 e 1,50 kg i.a./ha, em uma única pulverização, resultou em depósitos iniciais de 25,2 e 45,2 ppm de carbaril nas folhas de acordo com as respectivas doses. Após 5 dias, os resíduos de carbaril caíram para 4,5 e 9,4 ppm, verificando-se uma dissipação média de 82 e 79%, respectivamente, e não mais sendo detectados aos 16 dias após a aplicação, com um período de meia-vida de 2,5 e 2,9 dias para o produto nas folhas. Nos frutos, os depósitos iniciais foram de 11,4 e 18,5 ppm de carbaril, e inesperadamente caíram para

3,1 e 4,2 ppm aos 5 dias após a aplicação do produto nas doses de 0,75 e 1,50 kg i.a./ha, o que resultou numa dissipação em torno de 73 e 77%, respectivamente. Estando portanto, abaixo do limite máximo de resíduos permitido de 10 ppm e não mais sendo detectado aos 16 dias após aplicação, estabelecendo um período de meia-vida de 2,4 e 2,2 dias para o produto na menor e maior dose aplicada na cultura.

De acordo com Kumar & Agarwal (1993), em regiões tropicais e subtropicais, devido às irregularidades climáticas de temperatura (aquecimento) e umidade, as espécies de vegetais cultivadas são muito vulneráveis aos fungos patogênicos. E entre os vários fungicidas comumente usados, os etilenobisditiocarbamatos (EBDCs) tem seu consumo garantido em algumas regiões do mundo, devido a sua baixa toxicidade aos mamíferos, pouca persistência no ambiente e rápida degradação, além de apresentar uma ótima eficiência biológica. Mas, ainda que com todas estas características benéficas, o uso destes fungicidas ditiocarbamatos tem sido recentemente um assunto de controvérsia e preocupação devido à presença de etilenotiouréia (ETU), que segundo Khera (1987) é um conhecido subproduto neurogênico e carcinogênico em roedores. Este subproduto, segundo Hoagland & Frear (1976) e Kumar & Agarwal (1992), pode ser formado na superfície da planta logo após a aplicação foliar de EBDCs, tornando um composto essencialmente solúvel em água, podendo então penetrar nos tecidos da planta e movimentar para outras partes, e permanecendo lá por algum tempo. Também, segundo Rosenberg & Siltanen (1979), o ETU, pode ser formado mesmo em formulações comerciais de EBDCs, durante o armazenamento ou por processos metabólicos em plantas. Assim, segundo Kumar & Agarwal (1991), a presença do intacto EBDCs não é toxicologicamente muito importante, e sim o seu produto de degradação, o ETU nos vegetais.

Kumar & Agarwal (1992), estudando a persistência, metabolismo e movimento de mancozeb marcado com C¹⁴ em plantas de berinjela sob condições subtropicais, verificaram que o fungicida quando aplicado na folhagem das plantas durante os meses de verão, dissipou muito rapidamente, com uma meia-vida de apenas 10,6 dias, e que a quantidade de ETU nos frutos aos 14 dias após a terceira aplicação foi

de apenas 206 µg/kg (ppb), o qual, segundo os autores, é inferior ao nível máximo permitido. Verificaram também que ETU, etilenouréia (EU), etilenotiuram disulfido (ETD), etilenotiuram monossulfido (ETM) foram os metabólitos de mancozeb [C¹⁴] detectados em todas as partes da planta a diferentes tempos após a aplicação, e que EU foi o metabólito mais predominante e mais estável sob condições subtropicais.

Trabalhando com 20 vasos de plantas de berinjela, onde o composto ETU sintetizado e marcado com C¹⁴ foi aplicado em solução aquosa num volume de 1,25 ml/12 folhas com o auxílio de uma microseringa, e após amostragem de folhas e frutos no tempo zero (imediatamente após aplicação) e subsequente aos 3, 7, 14, 28 e 56 dias, Kumar & Agarwal (1993), verificaram que a proporção de ETU variou em todo o período amostrado com um valor máximo de 3,31 µg/kg (ppb) aos 14 dias após aplicação e um valor mínimo de 0,47 µg/kg três dias após, enquanto que EU só foi registrado 7 dias após a aplicação com um valor de 10,19 µg/kg, estando portanto, segundo os autores, abaixo do limite máximo de resíduo permitido na Índia, que ainda segundo estes autores, é fixado em 3 ppm de EBDCs em frutas e tomates. Foi verificada também a presença de ETU nas outras partes, inclusive nos frutos, revelando que ETU é translocado para diferentes partes da planta de berinjela, e que ele é rapidamente degradado sob influência de altas temperaturas. Concluíram também, que EU resultante da degradação de ETU, é um pouco mais estável do que este. Conseqüentemente, o problema dos resíduos de ETU em vegetais pode não ser assim motivo de inquietação e preocupação, uma vez que ele é rapidamente convertido em EU, um composto relativamente menos importante.

Para avaliar a persistência de mancozeb em alguns vegetais, Sharma et al. (1994) utilizaram várias espécies de hortaliças, entre elas a de berinjela, onde o produto comercial Dithane M-45 (mancozeb), nas doses de 1,9 e 3,8 kg i.a./ha foi aplicado em duas pulverizações intercaladas de 20 dias. Verificaram que aos 10 dias após a segunda aplicação, apenas traços (0,31 e 0,47 mg/kg) de um depósito inicial de 7,70 e 10,30 mg/kg foi registrado no fruto, com uma meia-vida de 3,0 e 4,0 dias, de acordo com as respectivas doses, enquanto que em outras hortaliças, como no repolho, por exemplo, os

resíduos persistiram 30 dias após a aplicação e apresentaram uma meia-vida de 3,0 e 6,8 dias. Verificaram, também, que em berinjela, a dissipação dos resíduos nos primeiros 5 dias foi acelerada, apresentando uma taxa de 72%, enquanto que nos dias subsequentes, esta dissipação foi lenta. Esta diferença, foi atribuída ao rápido crescimento dos frutos, conduzindo a uma “diluição” dos resíduos de mancozeb, com os resíduos encontrando-se abaixo da tolerância de 3 mg/kg, logo aos 4 dias após a última aplicação.

Os inseticidas piretróides sintéticos segundo Mukherjee & Gopal (1990), são conhecidos por possuírem atividade de largo espectro, baixa toxicidade aos mamíferos e baixa persistência no ambiente. Assim, segundo Kumar & Sharma (1994), são intensivamente utilizado nas hortaliças, onde apresentam um controle efetivo do complexo de pragas.

Com a cultura aos 70 dias após o transplante e em início de produção, onde o inseticida fenvalerato nas concentrações de 0,02 e 0,04% num volume de 1.100 L/ha, com os frutos amostrados periodicamente e os resíduos determinados por cromatografia gasosa, Subbaratnam et al. (1984) encontraram um depósito inicial de 1,87 e 3,05 ppm na superfície dos frutos e de 1,90 e 3,19 ppm no fruto como um todo, de acordo com as respectivas concentrações. Tais resíduos encontravam-se acima da tolerância de 0,2 ppm, mesmo aos 25 dias, na superfície do fruto e aos 30 dias no fruto como um todo, quando ainda foi verificado resíduo de 0,21 ppm de fenvalerato na superfície do fruto tratado com a maior concentração e ainda, 0,34 e 0,67 ppm de fenvalerato no fruto como um todo, aos 30 dias após a aplicação do inseticida nas concentrações de 0,02 e 0,04%. Estes resultados indicaram a natureza de prolongada persistência do fenvalerato nesta hortaliça ao apresentar uma meia-vida de 15,3 e 12,8 dias quando aplicado naquelas concentrações.

Awasthi (1985), estudando a persistência e o período de carência de fenvalerato (Fenval 20 EC) nas concentrações de 0,015 e 0,03%, permetrina (Ambush 50 EC) a 0,015 e 0,03%; cipermetrina (Cymbush 20 EC) a 0,0075 e 0,01% e deltametrina (Decis 28 EC) na concentração de 0,0015 e 0,002%, em uma única aplicação no volume de 500 L/ha na cultura de berinjela em estágio de frutificação, verificou que os resíduos

de fenvalerato persistiram por 15 dias, os de permetrina e cipermetrina por 10 dias, e os de deltametrina por 7 dias. Verificaram ainda, que um período de carência, dependendo da concentração empregada, de 6 a 7 dias para fenvalerato; 3 a 5 dias para permetrina; 2 a 3 dias para cipermetrina, e zero dia para deltametrina, o qual apresentou uma dissipação média de 72% do depósito inicial logo aos 3 dias após a aplicação, já permitiria o consumo dos frutos.

Com o fenvalerato nas concentrações de 0,005; 0,01; 0,015 e 0,02% em quatro pulverizações intercaladas de 20 dias entre si para determinar a melhor concentração do inseticida no controle de percevejos na cultura de berinjela, Murthy & Devi (1986) estudaram também sua degradação e persistência em amostras de frutos tomadas com 0, 1, 3, 5, 10, 15 e 20 dias após a última aplicação. A análise quantitativa revelou que o nível dos resíduos é proporcional ao aumento da concentração, quando foi verificado um resíduo inicial de 15,12 ppm de fenvalerato com a concentração de 0,005% e 19,62 ppm na de 0,01%. Com o nível dos resíduos iniciais variando de 15,12 a 29,23 ppm de acordo com as concentrações de 0,005 a 0,02%, foi verificada uma dissipação média de 58% deles com 1 dia após a aplicação na menor concentração e não mais sendo detectado aos 5 dias após esta. Verificaram ainda, que daquele depósito inicial, apenas 2,34 ppm permaneceram após a lavagem seguida de cozimento do fruto no mesmo dia após a aplicação do inseticida Sumicidin 20 CE, na menor concentração. Para os frutos amostrados aos 3 dias após a aplicação do produto na maior concentração (0,02 %), foi registrado um resíduo de 10,66 ppm no fruto cru, e não mais detectado no fruto processado. Como os frutos de berinjela raramente são consumidos cru, e sim, sempre submetidos a qualquer critério culinário, os autores sustentaram a utilização do produto Sumicidin 20 CE na concentração de 0,02% de fenvalerato, desde que seja respeitado o período mínimo de 3 dias do tratamento até a colheita dos frutos.

Com o produto comercial Mavrik 25 CE, os resíduos de fluvalinato nas concentrações de 0,005 e 0,012% na razão de 500 L/ha, foram avaliados por Mukherjee & Gopal (1990). Os frutos foram amostrados uma hora após a aplicação e depois com 1, 4, 6, 10 e 16 dias. Otimizado o processo analítico em amostras fortificadas, os resíduos

foram então determinados em cromatógrafo de gás equipado com detector de captura de elétrons. Dos resultados, os autores verificaram que dos 0,089 e 0,25 ppm de fluvalinato inicialmente encontrados, apenas 0,044 e 0,126 ppm foram constatados um dia após a aplicação, caracterizando uma dissipação de 51 e 50%, aproximadamente, de acordo com as respectivas concentrações, enquanto que nos frutos amostrados aos 16 dias após a aplicação, esta dissipação foi cerca de 82 e 80%, quando então foram recuperados apenas 0,016 e 0,051 ppm de fluvalinato, com uma meia-vida de somente 1 dia, independente da concentração. Para os autores, o baixo depósito inicial foi atribuído à baixa concentração usada, a superfície lisa dos frutos e também devido à compacta folhagem, a qual, recobrando os frutos, restringe em grande parte a pulverização direta, enquanto que a rápida perda do depósito inicial foi atribuída aos processos mecânicos pela ação do vento, chuva, orvalho; processos físicos da luz solar; ou a processos químicos, pois sendo o fluvalinato bastante solúvel em gorduras, ele penetra na camada de cera que reveste o fruto ou penetra pela parte superior do fruto (coroa) e atinge o interior dos frutos onde é metabolizado. Ainda segundo estes autores, enquanto ocorre este segundo estágio, representado pela penetração de parte do inseticida para o interior do fruto, e ao mesmo tempo metabolizado, é natural que resíduos externos continuem sendo dissipados via ação mecânica e química.

Em experimentos de campo, ainda Mukherjee & Gopal (1992) procuraram estabelecer o limite máximo de resíduos de alguns piretróides sintéticos na cultura de berinjela. Com a lavoura em estágio de frutificação, fenvalerato (Sumicidin 20 CE) a 75 e 150g i.a./ha (0,15 e 0,30g/L); taufluvalinato (Mavrik 25 CE) a 25 e 50g i.a./ha (0,05 e 0,10g/L); lâmbda-cialotrina (Karate 5 CE) a 2 e 4g i.a./ha (0,05 e 0,10g/L), foram aplicados em duas pulverizações intercaladas de 15 dias na vazão de 500 L/ha. Para análise quantitativa dos resíduos, as amostras de frutos foram tomadas uma hora após a segunda aplicação e depois nos intervalos de 1, 3, 7, 11 e 15 dias, e os resíduos determinados por cromatografia gasosa. Os autores verificaram uma dissipação de aproximadamente 29; 47 e 93% para fenvalerato, lâmbda-cialotrina e taufluvalinato, respectivamente, com 1 dia após a segunda aplicação, e que ao final dos 15 dias, a

dissipação dos produtos pelo processo de decomposição atmosférica e/ou pela degradação metabólica foi de 89; 96 e 97%, aproximadamente, para fenvalerato, tauflualinato e lâmbda-cialotrina, respectivamente, com os resíduos variando nesta mesma ordem de 0,45 a 0,05; 0,40 a 0,014 e 0,097 a 0,003 ppb, nos frutos amostrados com 1 e 15 dias após a segunda aplicação da dose comercialmente recomendada.

Estudos para avaliar a persistência de deltametrina (Decis 2,8% CE) e também de fenvalerato (Agrofen 20% CE) nas folhas e frutos da planta de berinjela e também no solo, sob condições de campo, foram conduzidos por Raha et al. (1993), após duas pulverizações na vazão de 500 L/ha e intercaladas de 20 dias, com a concentração recomendada de 0,0015 e 0,015% e o dobro dessas concentrações para deltametrina e fenvalerato, respectivamente, quando a cultura se encontrava com 50% em frutificação. As amostras de solo e folhas foram tomadas a intervalos de 0, 1, 3, 5, 7, 10 e 15 dias após a primeira aplicação, enquanto que as de frutos o foram nos mesmos intervalos de tempo, porém após a segunda aplicação. Os resultados revelaram que a média de depósitos iniciais dos pesticidas foi muito mais alta nas folhas do que nos frutos, e mais baixa ainda no solo, além de apresentar uma rápida dissipação dos produtos no fruto, com os resíduos já se encontrando abaixo da tolerância de 2 ppm logo após a aplicação de fenvalerato, enquanto que para deltametrina, isto só ocorreu depois de 4 dias da aplicação da menor concentração. Para os autores, o limite máximo de resíduo (tolerância) de 2 ppm especificado pela FAO/WHO, só foi alcançado aos 6,5 dias para deltametrina, quando o inseticida foi aplicado em dobro da concentração recomendada, enquanto que para fenvalerato, isto ocorreu também no mesmo dia da aplicação. O alto depósito inicial nas folhas em relação aos frutos e solo é atribuído à disposição horizontal da lâmina foliar, natureza pubescente da sua superfície e grande superfície de área por unidade de peso delas em relação aos frutos.

Segundo García et al. (1993), o produto buprofezin é uma tiadiazina reguladora inibidora da ecdise, que tem uma ação larvicida persistente contra alguns coleópteros e hemípteros, e efetivamente eficiente no controle de muitos insetos pragas. Em seus trabalhos em casa de vegetação para determinar o período de carência do

produto na cultura de berinjela, as plantas foram pulverizadas com o produto formulado Applaud 25 WP na dose de 0,6 g/L num volume de 900 L/ha e os frutos de tamanho comercial amostrados com 0, 2, 4, 7 e 14 dias após a aplicação. Confirmado a eficiência do método de extração em amostras fortificadas e os resíduos determinados por GC-NPD e confirmados por GC-FPD, com limite de quantificação estimado em 0,02 mg/kg, foi feita então a extração e determinação dos resíduos nas amostras experimentais. Nestas condições, foi verificado um depósito inicial de 0,08 mg/kg (ppm) com uma meia-vida de 4,6 dias. De acordo com a legislação espanhola, estabelecendo um limite máximo de resíduos de 0,01 ppm, os autores determinaram que os frutos de berinjela só poderiam ser consumidos aos 14 dias após a aplicação do produto.

2.7. Resíduos de fenitrothion no solo

Os defensivos agrícolas, segundo Piffer (1989) são predominantemente aplicados em pulverização foliar, visando o controle de plantas daninhas, insetos e microrganismos que atacam a parte aérea das plantas, enquanto que uma menor quantidade é aplicada diretamente no solo. Mas, independente da tecnologia de aplicação, o solo termina mesmo por ser o grande depósito dos pesticidas, seja em decorrência da aplicação direta, pelo tratamento de sementes e controle de pragas e doenças com produtos sistêmicos, controle de plantas daninhas com herbicidas (Musumessi, 1991), ou de forma indireta, pela pulverização das partes aéreas dos vegetais, quando grande parte do volume aplicado pode atingir o solo por deriva, escoamento e queda de folhas, frutos que receberam aplicação do produto químico (Edwards, 1966 e Musumessi, 1991), aguardando aí sua degradação. Esta degradação, que segundo Musumessi (1991) pode ser química através das reações de fotólise, hidrólise e térmica; ou degradação microbiana, a qual de acordo com Racke & Coats (1988), aumenta quando a população de microrganismos já se adaptou a prévias exposições ao pesticida, o que vai aumentar a degradação de subsequentes aplicações,

diminuindo conseqüentemente, a persistência do pesticida no solo. Portanto, de acordo com Racke & Coats (1988) e Musumessi (1991), o aumento da degradação e conseqüentemente a persistência no solo, envolvem a interação pesticida/microrganismos, condições e características do solo e as condições ambientais.

Para a ANDEF (1987), a translocação de pesticidas para o solo, logo depois ou durante a aplicação é o principal meio de contaminação desse recurso natural. Os resíduos destes pesticidas podem então, representar uma possibilidade a mais para chegar ao homem por várias vias: sejam veiculados pelas colheitas de lavouras ali estabelecidas; por volatilização no ar, pelo contato direto com o solo ou pelo transporte pelas águas, sendo a magnitude do problema diretamente relacionada com a quantidade colocada e a média da degradação no solo.

Segundo Hartley & Graham-Bryce, citado por Piffer (1989), o movimento de pesticidas no solo pode ocorrer por difusão nos espaços ocupados por ar ou água, ou então por fluxo de massa juntamente com a água. A difusão de substâncias químicas no ar é bastante rápida, e é uma particularidade de compostos altamente voláteis como o brometo de metila, enquanto que o movimento por fluxo de massa juntamente com a água, é um processo extremamente lento, uma característica dos compostos não voláteis como a maioria dos pesticidas, onde a sorção deles nas partículas do solo e o movimento de água nestes solos, é que irão determinar a taxa de movimento do pesticida nele. Sorção esta, extremamente dependente das propriedades físico-químicas do composto e da natureza do solo em questão, onde a umidade, teor de matéria orgânica e a flora microbiana irão influenciar decisivamente na degradação do pesticida.

Quanto aos inseticidas organofosforados, em particular, Racke & Coats (1988) fazem referências de que eles são compostos mais persistentes em solos com teor de matéria orgânica abaixo de 2%, areia acima de 40% e pH neutro, enquanto que para Sharmila et al. (1989), a incorporação dos restos culturais ao solo, aumenta o teor de matéria orgânica, deixando-o sempre acima de 3%, o que favorece a atividade microbiana, e conseqüentemente, aumenta a degradação destes inseticidas.

Salonius (1972), estudando o comportamento de fenitrotion comparado ao do produto DDT em três tipos de solo de florestas após aplicação de 48 mg/pote (o correspondente a 112 kg/ha, baseado na superfície do solo) e por um período de 12 meses de incubação, verificou que ambos os inseticidas não alteraram a população da microflora. Verificou ainda que o produto fenitrotion desapareceu rapidamente nos três tipos, caracterizando-o como muito pouco persistente, e atribuiu a esse processo microbiano como responsável, em parte, pela diferença entre a quantidade aplicada e a recuperada.

Segundo Martin (1974), na Nova Zelândia, uma grande quantidade de inseticidas é usada ao final do verão e outono quando as pastagens, por causa da seca, e posteriormente, quando o tempo frio reduz o crescimento das plantas, torna estas pastagens vulneráveis ao ataque das lagartas de *Wiseana* spp (Lepidoptera, Hepialidae) e ao das larvas de *Costelytra zealandica* (Coleoptera, Scarabaeidae). Com o inseticida fenitrotion, aplicado na dose de 2,24 kg i.a./ha, e com amostras de solo tomadas com 7, 20 e 30 semanas após a aplicação para determinação dos resíduos, verificou que 7 semanas após a aplicação, apenas traços de fenitrotion estavam presentes no solo e somente nos primeiros 30 mm da superfície.

Os estudos de degradação em solos de florestas realizados por Spillner et al. (1979a), usando o extrator Soxhlet, onde amostras de 6 g de solo foram submetidas à extração com 250 ml de benzeno/álcool isopropílico (2:1) por 20 horas, e os resíduos determinados pela técnica de cromatografia gasosa, revelaram que dos 7,4 ppm de fenitrotion marcados com C¹⁴ e aplicado em solos de florestas, 50% foram degradados em 3 dias, e que do total aplicado e recuperado após 50 dias de incubação destes solos, 3-6% foi de fenitrotion; 5-7% de 3-metil-4-nitrofenol; 4% de 3-metil-4-nitroanisole; 35% de CO₂ e 48-50% de radiocarbono preso ao solo e associado com ácido húmico e frações de ácido fúlvico.

Já a degradação de fenitrotion, metil paration e paration, em solos anaeróbicos (inundados), foi estudada por Adhya et al. (1981). Com tubos contendo 20g de solo aluvial pré-inundado a 10 dias, onde 1 ml de uma solução aquosa da formulação

comercial Folithion 50 CE na concentração de 500 ppm foi adicionada, e após partição em clorofórmio/éter etil (1:1) em mesa agitadora, e os resíduos também determinados por cromatografia gasosa, verificaram uma recuperação de 487,2 $\mu\text{g}/20\text{g}$ de solo de fenitrothion no mesmo dia da aplicação. Doze horas depois, houve uma redução de 11% de fenitrothion com formação de 23,2 $\mu\text{g}/20\text{g}$ de solo de 3-metil-4-nitrofenol, o qual aumentou para 49,2 $\mu\text{g}/20\text{g}$ de solo com 2 dias após a aplicação e não mais sendo detectado aos 6 dias após, enquanto que fenitrothion ainda foi detectado até mesmo aos 12 dias, com 68,4 $\mu\text{g}/20\text{g}$ de solo, sem formação de aminofenitrothion, em todo tempo de amostragem. Para os autores, nos dois caminhos implicados na degradação do inseticida fenitrothion neste tipo de solo, a hidrólise pode ser química e microbiológica, enquanto que redução do nitro-grupo é essencialmente microbiológica.

Para Hastings et al. (1989), os artrópodos saprófagos de solo ou que vivem na cobertura morta deles, são de real importância no processo de decomposição, e práticas silviculturais devem ser alteradas para aumentar ou proteger estes artrópodos nos ecossistemas florestais. Assim, ao estudar os efeitos das aplicações de fenitrothion a 2,0% (81% i.a.) em comparação ao produto lindane a 0,5% (20% i.a.), aplicados uniformemente sobre a cobertura morta para o controle do besouro *Dendroctonus frontalis* (Coleoptera, Scolytidae), em áreas de florestas na Carolina do Norte, e com os substratos amostrados a diferentes intervalos de tempo, quando subamostras de 5 g foram submetidas a um processo de lixiviação por 24 horas em 40 ml de hexano, o que resultou em 95% de recuperação quando analisados por cromatografia gasosa, constataram 138 ppm de fenitrothion e 19 ppm de lindane na cobertura morta do solo, enquanto que neste, foram registrados apenas 2,8 ppm de fenitrothion e 0,4 ppm de lindane, com um dia após a aplicação. Dos resultados, os autores concluíram que os resíduos iniciais de fenitrothion foram 7,5 e 5,7 vezes maiores do que os de lindane na cobertura morta e no solo, respectivamente, mas, que a natureza transitória destes resíduos de fenitrothion indicou uma pequena duração do produto no solo e na cobertura deles, com reduzido efeito em colêmbolas e outros artrópodos da fauna do solo e da cobertura morta do mesmo. Quanto ao inseticida lindane, foi verificado uma grande

redução da mesofauna do solo e no material de cobertura destes solos de floresta por muito tempo, uma vez que fungos, colêmbolas e outros artrópodos da fauna não retornaram ao número registrado antes do tratamento por mais de dois anos, e só voltando ao equilíbrio depois de 960 dias. Contudo, mesmo o produto permanecendo na cobertura do solo e neste por quase três anos, ele não se moveu para as camadas mais profundas do solo em quantidades que pudessem ameaçar a qualidade da água.

Barceló et al. (1991), estudaram o comportamento de alguns inseticidas organofosforados para o controle de pragas nos campos de arroz irrigado nas planícies de Ebro-Espanha, onde o produto fenitrothion é o mais extensivamente usado, na razão de 1 kg i.a./ha. Dosagem esta um tanto alta quando comparada com os 0,2-0,3 kg i.a./ha usados em pulverização aérea nas florestas do Canadá e Escócia, conforme observações de Morin et al. (1986). Após submeterem amostras de 10 g de solo ao processo de extração numa mistura de metanol/água (90:10) em extrator de Soxhlet por 12 horas, os autores verificaram que entre os inseticidas testados, fenitrothion foi o mais abundante com níveis de 1200 ng/g no dia da aplicação e apenas 250 ng/g (ppb) aos 7 dias após, com uma meia-vida de apenas 1-1,5 dias sob condições naturais. Este pequeno valor de meia-vida, os autores atribuíram a todas as características do solo com teor de matéria orgânica acima de 3% devido a usual prática de incorporar os restos de cultura ao solo, degradação microbiana e volatilização induzida pelas altas temperaturas, principalmente. O que está muito de acordo com as observações de Racke & Coats (1988) e Sharmila et al. (1989).

Mais recentemente, Pizano (1997), estudou o comportamento do inseticida fenitrothion (Sumithion 500 CE) em cultura estaqueada de tomate, onde a análise físico-química do solo revelou um teor de matéria orgânica de 1,4%, 63% de areia, 18% de silte, 19% de argila e pH de 5,3, onde também foi registrado temperatura ambiental variando de 5 a 24° C e umidade relativa de 30 a 100%. No mesmo dia após a aplicação do inseticida na dosagem de 100 g i.a./100 litros de água em uma e em quatro pulverizações a intervalos de sete dias, e também em dobro desta dosagem em uma única aplicação, foi encontrada uma média de 1,5; 0,8 e 1,4 ppm de fenitrothion em amostras de

solo retiradas do leito dos sulcos de irrigação, procurando, sem sucesso, correlacionar a concentração do inseticida no início e final nestes sulcos de irrigação. Até mesmo ao final do período de amostragem (14 dias), foi encontrado cerca de 0,13 e 0,30 ppm de fenitrothion, a depender da dosagem, número de pulverizações e pontos de amostragens.

2.8. Resíduos de fenitrothion na água

O risco de contaminação no ambiente aquático, como águas superficiais, lagoas, represas, rios e estuários com defensivos agrícolas, é de grande preocupação devido ao extensivo uso destes, principalmente nos maciços florestais homogêneos, nas extensivas áreas de arroz inundado, com o uso da aplicação aérea e ainda, nas áreas de hortaliças, onde a sua aplicação é maciça e a irrigação muitas vezes é feita por queda natural, através de sulcos de infiltração, o que facilita sobremaneira a contaminação deste ambiente.

Para Ernst et al. (1991) e Fairchild & Eidt (1993), o efeito de um contaminante em água corrente é transitório devido ao constante fluxo do sistema, e por isso não causa grande impacto biológico, enquanto que em algumas represas e mananciais rasos e de águas calmas, a diluição dos resíduos é menor e conseqüentemente, maior a persistência, quando então, segundo Ernst et al. (1991), o risco de contaminação é inevitável.

Ainda quanto ao risco de contaminação em ecossistemas aquáticos naturais, deve-se levar em consideração que a concentração do inseticida dissolvido em água superficial, pode diminuir por adsorção em materiais vegetais e/ou na superfície do solo (Greenhalgh et al., 1980; WHO, 1992 e Odanaka et al., 1994), ajudado pelos fenômenos de fotólise, degradação microbiana, hidrólise e volatilização (Greenhalgh et al., 1980; WHO, 1992).

Para estudar a importância da volatilização, hidrólise e adsorção em sedimentos no desaparecimento do produto fenitrothion, Maguire & Hale (1980) tomaram

amostras de água, sólidos suspensos e sedimentos de uma pequena lagoa, antes e depois da pulverização para o controle de insetos desfolhadores em maciços florestais do Canadá. Através de resinas extratoras e cromatografia gasosa (FPD), as amostras foram tomadas e analisadas para fenitrothion e seus produtos de degradação e transformação, após o que, os autores verificaram que nenhum traço de fenitrothion ou algum produto de degradação ou transformação foi encontrado em qualquer das amostras de água, sedimentos ou de sólidos suspensos, tomados antes da aplicação. Com o produto aplicado na dose de 1,5 kg/ha, os autores encontraram concentrações de 1,5 mg/L, 20 µg/L (ppb) e 2 µg/L nas águas superficiais amostradas com 40 minutos, 3 e 49 horas, respectivamente, após a aplicação. Na água subsuperficial registraram concentrações de 15 µg/L, com 0,67 horas após a aplicação, e declinando exponencialmente para cerca de 0,1 µg/L com 49 horas após a aplicação. Verificaram também que as concentrações de fenitrothion na água, sólidos suspensos e sedimentos caíram abaixo do nível de quantificação 2 dias após a aplicação, e que os únicos dois compostos de degradação ou transformação de fenitrothion foram p-nitro-m-cresol na superfície da água, o qual persistiu menos que 2 dias, e aminofenitrothion nos sedimentos, o qual persistiu menos que 4 dias. Ainda, segundo os autores, a transformação do fenitrothion em p-nitro-m-cresol é mais propriamente um resultado de fotólise do que hidrólise química, a qual tem sido apresentada ser extremamente rápida, com pouco significado ambiental como uma rota de degradação, produzindo p-nitro-m-cresol e ácido dimetilfosfórico. Assim, uma grande fração de fenitrothion que direta ou indiretamente atinge a superfície dos lagos e represas, volatiliza-se rapidamente, enquanto que a outra desaparece ou se degrada durante uns poucos dias, principalmente através do mecanismo de fotólise e redução microbiana.

Ao estudar o restabelecimento da população de artrópodos aquáticos em rios e córregos entre áreas de florestas tratadas com fenitrothion, Eidt (1981) verificou que após a contaminação das águas com a aplicação do produto numa concentração de 73 µg/L (ppb), esta diminuiu para 23 µg/L a 343 m rio abaixo do ponto de aplicação, devido aos processos de diluição e decomposição. Verificou também que esta contaminação

resultou no declínio da população dos artrópodos bênticos entre 343 e 375 m rio abaixo, cujo restabelecimento só foi alcançado aos 50 dias após o tratamento.

Em seus trabalhos de monitoramento das águas dos lagos em áreas de reflorestamento com coníferas em New Brunswick - Canadá, onde o fenitrotion é extensivamente usado no controle de insetos desfolhadores, Mallet & Volpé (1982), constataram resíduos máximos de 20 $\mu\text{g/L}$ (ppb) com o inseticida aplicado na dose de 210 g i.a./ha em duas aplicações sucessivas.

Eidt et al. (1984), ao estudarem a persistência de fenitrotion em sedimentos e água de córregos em New Brunswick (Canadá), avaliaram também a sua bioacumulação em algumas espécies de plantas e insetos. Após a aplicação aérea do produto na dose de 210 g i.a./ha, amostras de água, sedimentos e algumas espécies vegetais e de insetos foram tomadas a diferentes pontos rio abaixo e intervalos de tempo. Em laboratório, fenitrotion foi extraído com acetato de etila e os resíduos determinados em um cromatógrafo de gás com detector fotométrico de chama (FPD), quando foram registrados resíduos que variaram de 4,1 a 15,2 $\mu\text{g/L}$ a depender dos córregos amostrados e principalmente, dos pontos e tempos amostrados ao longo do curso dos córregos. Dos sedimentos, usando a mesma metodologia de extração e determinação dos resíduos, registraram concentrações extremamente baixas (0,008 $\mu\text{g/g}$ peso seco) em apenas uma das 14 amostras com baixo teor orgânico, e também pequenas concentrações (0,05 a 0,160 $\mu\text{g/g}$ peso seco) em 6 das 15 amostras com alto teor orgânico, também a depender dos pontos e períodos amostrados, tendo sempre a fração orgânica como atividade primária a interagir com o químico no processo de sorção. Já nas amostras de plantas e invertebrados, tomadas a 68 e 478 m ao longo do curso dos córregos e a diferentes intervalos de tempo, registraram resíduos em todas as amostras dos dois córregos, cujas concentrações variaram de 0,03 a 4,96 $\mu\text{g/g}$ (peso seco) entre as diferentes espécies de plantas e insetos amostrados. Para os autores, as concentrações deste inseticida nos córregos e rios, após a aplicação, variaram muito de acordo com o substrato, local e tempo de amostragem, bem como do fluxo de água nestes mananciais,

além do que, os picos das concentrações em plantas e animais bioacumuladores, só ocorreram de 6 a 24 horas após a aplicação do produto, em todos os casos analisados.

Também, Morin et al. (1986), em trabalhos de monitoramento dos lagos e das folhagens em áreas de maciços florestais em Quebec - Canadá, registraram níveis mais altos do inseticida, que variaram de 0,2 a 1,1mg/L (ppm) na água, onde as menores concentrações se referem aos grandes mananciais ou àqueles protegidos pela vegetação e que não receberam aplicação direta do produto na dose de 280g i.a./ha.

De acordo com Barceló et al. (1991), os pesticidas organofosforados têm exibido concentrações variando de 0,01 a 11,0 $\mu\text{g/L}$ em águas de lagos e rios da Itália, França e Grécia, enquanto que em alguns cursos d'água e rios da Espanha, variam de resíduos não quantificados a 0,03 $\mu\text{g/L}$. Para os autores, estes pesticidas, após aplicação aérea nos campos de cultura de arroz nas áreas de planície da Espanha, são distribuídos entre os sedimentos e os cursos d'água, e daí para as enseadas muitas vezes usadas para maricultura, ou também muitas vezes, poluindo lagoas e represas entre as áreas de reflorestamento no Canadá, Japão, Índia e Escócia, quando em pulverização aérea nos programas de controle de pragas desfolhadoras, principalmente.

Para estimar a meia-vida de degradação do fenitrothion e outros organofosforados na água sob condições naturais, Barceló et al. (1991) amostraram a água dos canais dos campos de arroz irrigado e lagoas do vale de Ebro-Espanha, onde as atividades de agricultura e maricultura têm interesses conflitantes. No mesmo dia, após a aplicação aérea do produto fenitrothion na dose de 1 kg i.a./ha, e com as amostras de água submetidas à partição em diclorometano para extração dos resíduos, e através de cromatografia gasosa (NPD), os autores verificaram que as concentrações de fenitrothion encontradas na água variaram de 3 a 10 $\mu\text{g/L}$, apresentando um rápido decréscimo algumas horas mais tarde, quando no dia seguinte, a concentração caiu para 0,6 $\mu\text{g/L}$, e uma semana após, as lagoas localizadas entre os campos de cultura de arroz apresentaram concentração média de 0,1 $\mu\text{g/L}$, enquanto que nas amostras de sedimentos, os resíduos variaram de 1 a 3 $\mu\text{g/g}$ no dia da aplicação para 0,5 $\mu\text{g/g}$ 2 dias após, devido à volatilização e degradação microbiana. Os valores de meia-vida do inseticida nas

amostras de água e sedimentos neste sistema sob condições naturais, foram estimados ser menos de 1 e 1,5 dias, respectivamente. Os autores avaliaram também a bioacumulação do produto em algumas espécies de moluscos, monitoradas em duas enseadas, e constataram um alto nível de fenitrothion nas amostras coletadas no verão durante duas e três semanas após aplicação aérea, as quais exibiram níveis de resíduos entre 20 e 90 ng/g (peso fresco). Para os autores, estes valores são perfeitamente seguros para moluscos, mas não para outros organismos como crustáceos, os quais são sensíveis em concentrações de 1 µg/L na água.

Com o objetivo de avaliar a contaminação de lagos e represas por fenitrothion durante a pulverização em programas de controle de pragas em áreas de reflorestamento com pinheiro, em New Brunswick-Canadá, Ernst et al. (1991) selecionaram seis lagos de pequeno tamanho, de fácil acesso e localizados dentro da área de pulverização, onde os inseticidas testes, entre eles fenitrothion, foram pulverizados em uma solução aquosa na concentração de 11% para este inseticida, na dosagem de 210g i.a./ha, em aplicação aérea, a uma altura de 25m acima das copas das árvores e a uma velocidade de 280 km/h, seguindo todas as outras técnicas de aplicação recomendadas. O depósito de fenitrothion foi coletado em papéis de filtro de celulose com 20 cm de diâmetro e presos em placas de aço inoxidável fixadas a 30 cm da superfície dos lagos acopladas em bóias de isopor. Amostras de 1 litro de água da superfície (0-1cm) foram também obtidas 15 minutos antes e após a pulverização nos mesmos locais. Uma hora após a aplicação, foi feita então a extração dos resíduos em hexano e determinação quantitativa por cromatografia gasosa. Nestas condições, os autores verificaram que o depósito médio de fenitrothion em papel filtro foi de $17,6 \pm 4,6$ mg/m² nos seis lagos amostrados e que a concentração do produto na água da superfície foi de $1,5 \pm 0,5$ mg/L, enquanto que em águas de saída do fluxo, as concentrações foram muito menores, variando de 26 a 0,02 µg/L. Ainda, quanto aos resíduos do inseticida nestes lagos, os autores verificaram que as concentrações do pesticida na água de superfície dos mananciais de maior fluxo, são menores quando comparadas com os resíduos em águas mais lentas, logo após a pulverização operacional.

Ainda em ambientes aquáticos situados em área de maciços florestais onde este inseticida foi aplicado duas vezes na dose de 210 g i.a./ha a intervalos de 7 dias, e o material amostrado a diferentes intervalos de tempo de 0,5 e 5,0 horas após a segunda aplicação, Fairchild & Eidt (1993), ao estudarem a perturbação da comunidade de invertebrados aquáticos em lagoas pantanosas, registraram resíduos que variaram de 42 a 81 µg/L de fenitrothion na água superficial e de 17 a 50 µg/L na água coletada a 30 cm de profundidade. Estas concentrações induziram uma supressão na ordem de 70 a 90% na comunidade dos insetos aquáticos e emergência de insetos adultos nas pequenas lagoas pantanosas, o que só foi restabelecido entre 6 a 12 semanas após a aplicação. Os autores verificaram ainda que, independente dos pontos amostrados, as concentrações ficaram abaixo de 10 µg/L aos 3-7 dias, e abaixo de 0,1 µg/L com seis semanas após a aplicação do fenitrothion na área.

Ernst et al. (1994), também estudaram a toxicidade de fenitrothion em organismos aquáticos de lagoas contaminadas durante a aplicação aérea do produto na dose de 210 g i.a./ha e volume de aplicação de 1,46 L/ha e a 25 metros acima da copa das árvores. Após extração dos resíduos em acetona e hexano, e determinação quantitativa em cromatógrafo de gás, equipado com detector fotométrico de chama, os autores registraram resíduos de 10,3 µg/L (ppb) no lago 1 e 821 µg/L no lago 2. Dos resultados de bioensaios verificaram que a concentração detectada no lago 1, não causou mortalidade de *Daphnia magna* durante 48 horas, enquanto que as concentrações detectadas no lago 2, causou aproximadamente 30% de mortalidade da espécie teste, no mesmo período. Com a CL_{50} de 10 µg/L em 48 horas para *Daphnia magna*, os autores consideraram que aquelas concentrações, mesmo que misturadas rapidamente na coluna d'água dos mananciais, provavelmente podem causar significantes mortalidades dos invertebrados nativos.

Em seus trabalhos complementares com a cultura estaqueada de tomate, Pizano (1997) avaliou também o comportamento deste inseticida na água dos sulcos no momento das sessões de irrigação. No mesmo dia após a aplicação, foram encontrados resíduos de 0,013 a 0,094 ppm, dependendo da dosagem, número de pulverizações e

pontos de amostragens. Para o autor, um dia após a aplicação, houve uma tendência de aumento na concentração dos resíduos no final do sulco de irrigação, pois eles foram maiores nestes pontos para todos os três tratamentos com o inseticida, onde foram encontrados de 0,025 a 0,094 ppm (25 a 94 ppb) contra 0,013 a 0,032 (13 a 32 ppb) encontrados na água de início dos sulcos de irrigação. Resíduos estes que persistiram até mesmo ao final do período de amostragem, quando aos 7 dias após a aplicação ainda foram recuperados de 2 a 6 ppb, dependendo da dosagem, número de pulverização e ponto de amostragem.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Antes da instalação do experimento de campo, foram realizados estudos para avaliar a eficiência dos métodos analíticos propostos na recuperação de fenitrothion em frutos e folhas da planta de berinjela, como também, em solo e água.

3.1. Do limite de quantificação, porcentagens de recuperação e descrição do método de análise de resíduos em frutos de berinjela

Para estabelecer o limite de quantificação e as porcentagens de recuperação de fenitrothion em frutos de berinjela, amostras de 100 gramas de berinjela foram preparadas de maneira idêntica às aquelas provenientes de plantas tratadas no campo e fortificadas de modo a se obter concentrações de 1; 0,1; 0,05; 0,02; 0,01 e 0,005 ppm do inseticida neste substrato. Para cada nível de fortificação, foram feitas duas determinações.

O método de análise de resíduos foi adaptado daquele desenvolvido por Möllhoff (1967), já trabalhado por Rigitano (1979) e também por Pizano (1997). As amostras são submetidas à extração com acetona e partição em clorofórmio. Após concentração por evaporação, os resíduos são ressuspensos em acetona para análise. A determinação quantitativa é feita por técnica de cromatografia em fase gasosa, usando-se detector fotométrico de chama (FPD).

3.1.1. Reagentes

- Acetona - PA-ACS, destilada em destilador de vidro;
- clorofórmio - PA-ACS, destilado em destilador de vidro;
- etileno-glicol;
- Na₂SO₄ - anidro granulado;
- padrão analítico de fenitroion.

3.1.2. Aparelhos, vidrarias e outros materiais

- Cromatógrafo de gás - marca CG, modelo 3.700, equipado com detector fotométrico de chama (FPD), com filtro específico para fósforo de 526 mμ;
- registrador e integrador de área - marca VARIAN, modelo 4.400;
- coluna cromatográfica - vidro, diâmetro de 1/8" com comprimento de 1,2 m e empacotada com 5% DC 200 chromosorb WHP;
- balança analítica - marca Metler, modelo H10;
- bomba de vácuo - marca Primor, modelo 141;
- evaporador rotativo a vácuo - marca Büchi;
- homogeneizador de alta rotação - tipo "omni mixer";
- lavador de gases contendo sílica gel;
- microseringa (10 μl) - marca Hamilton;
- frascos redondos de fundo chato- 500 ml;
- frascos de vidro - 2,5 e 15 ml;
- funis de Büchner - 100 mm de diâmetro;
- funis de separação - 500 ml, com torneira e tampa de teflon;
- funis de vidro - 75 mm de diâmetro;
- papel alumínio;
- papel de filtro - Watman nº 5;
- pipetas - 1, 2, 5 e 10 ml;

- provetas graduadas - 50, 100, 200 e 250 ml;
- quitassato - 500 ml;
- tubos de centrífuga graduados - 15 ml.

3.1.3. Marcha analítica

A. Extração

A.1. - Transferir a amostra de 100g de frutos de berinjela para o homogeneizador, juntar 150 ml de acetona e homogeneizar por 3 minutos.

A.2. - Filtrar em funil de Büchner através de papel de filtro para o quitassato, com auxílio de vácuo.

A.3. - Lavar o copo do homogeneizador com mais 20 ml de acetona e verter o conteúdo no funil de Büchner.

A.4. - Tomar metade do filtrado do quitassato como alíquota, correspondente a 50g de material e transferi-la para um funil de separação de 500 ml.

A.5. - Juntar ao funil 100 ml de clorofórmio; agitar vigorosamente por 30 segundos e esperar a separação das fases.

A.6. - Drenar a camada orgânica inferior para um frasco redondo de 500 ml, filtrando-a através de um funil de vidro contendo cerca de 50g de Na_2SO_4 anidro.

A.7. - Repetir A.5 e A.6 duas vezes, utilizando 40 ml de clorofórmio em cada operação.

A.8. - Lavar o funil de vidro com mais 10 ml de clorofórmio, recolhendo o filtrado no mesmo frasco redondo de 500 ml.

A.9. - Juntar duas gotas de etileno-glicol ao extrato e concentrar em evaporador rotativo a vácuo em banho-maria a 60°C , até mais ou menos 2 ml; evaporar o solvente remanescente com auxílio de vácuo.

A.10. - Ressuspender o extrato em 10 ml de acetona, recolhendo-o em tubo de centrífuga graduado.

A.11. - Concentrar em banho-maria com auxílio de ar movente seco em um lavador de gases contendo sílica-gel, até 2 ml.

A.12. - Transferir o extrato para frasco de vidro de 5 ml e armazenar em “freezer” a -20°C , para posterior análise quantitativa.

B. Determinação quantitativa

B.1. Injetar alíquotas no cromatógrafo. Nesta operação foram injetadas duas alíquotas de cada amostra e duas do padrão analítico, obedecendo a seqüência padrão - amostra - amostra - padrão.

B.2. Condições de operação do cromatógrafo:

- temperatura da coluna = 192°C
- temperatura do detector = 240°C
- temperatura do vaporizador = 240°C
- fluxo de N_2 = 52 ml/min
- fluxo de ar = 92 ml/min
- fluxo de H_2 = 91 ml/min

B.3. - Cálculo dos resíduos

Para quantificação dos resíduos foram utilizados os valores médios de massa, obtidos do registrador e integrador de área referente aos picos das amostras e dos padrões analíticos, através da fórmula:

$$R_{\text{ppm}} = \frac{M_p \times m_a}{M_a \times m_p}$$

onde:

R_{ppm} = resíduo (ppm)

M_p = massa do padrão (ng)

M_a = massa da amostra (mg)

m_p = média das massas da substância no padrão (ng)

m_a = média das massas da substância na amostra (ng)

3.2. Do limite de quantificação, porcentagens de recuperação e descrição do método de análise de resíduos em folhas da planta de berinjela

Para se avaliar a eficiência do método analítico proposto, amostras de 50g de folhas, preparadas de maneira idêntica às aquelas provenientes de plantas tratadas no campo, foram fortificadas de modo a se obter concentrações de 1; 0,1; 0,05; 0,02; 0,01 e 0,005 ppm. Para cada nível de fortificação, foram feitas duas determinações.

O método de análise de resíduos foi adaptado daquele desenvolvido por Möllhoff (1967) e também já trabalhado por Rigitano (1979) e por Pizano (1997), conforme descrito anteriormente. Porém, para folhas, é realizada a limpeza do extrato em coluna cromatográfica de florisil, sendo a eluição procedida em benzeno e a determinação quantitativa realizada como descrita para frutos.

3.2.1. Reagentes

Os mesmos relacionados no item 3.1.1., com inclusão dos seguintes:

- benzeno - PA-ACS;

- florisil - 60-100 mesh, mantido em estufa a 140°C, e desativado com 15% de água destilada no dia da análise.

3.2.2. Aparelhos, vidrarias e outros materiais

Os mesmos relacionados no item 3.1.2., com inclusão dos seguintes:

- colunas cromatográficas 20 x 300 mm, com torneira de teflon;

- beakers - 50 ml;

- régua de madeira.

3.2.3. Marcha analítica

A. Extração

A.1. - Transferir para o copo do homogeneizador 50 g de folhas previamente picadas, adicionar 150 ml de uma mistura contendo acetona + água (120 + 30) e homogeneizar por 3 minutos em alta rotação.

A.2. - Filtrar em funil de Büchner, através de papel de filtro para um quitassato, com auxílio de vácuo.

A.3. - Lavar o copo do homogeneizador com 20 ml de acetona e verter o conteúdo no funil de Büchner.

A.4. - Tomar metade do filtrado como alíquota, correspondente a 25g de material e transferi-la para um funil de separação de 500 ml.

A.5. - Juntar, ao funil, 100 ml de clorofórmio; agitar vigorosamente por 30 segundos e deixar em repouso até a separação das fases.

A.6. - Drenar a camada orgânica inferior para um frasco redondo de 500 ml, filtrando-a através de um funil de vidro contendo cerca de 50 g de Na_2SO_4 anidro.

A.7. - Repetir os passos A.5 e A.6 mais duas vezes, utilizando 40 ml de clorofórmio em cada operação.

A.8. - Lavar o funil de vidro com cerca de 10 ml de clorofórmio, recolhendo o filtrado no mesmo frasco redondo de 500 ml.

A.9. - Juntar duas gotas de etileno-glicol ao extrato e concentrar em evaporador rotativo a vácuo em banho-maria a 50-55°C, até mais ou menos 2 ml; evaporar o solvente remanescente com auxílio de vácuo.

B. Limpeza do extrato

B.1. - Preparar conjunto de colunas cromatográficas de 20x300 mm. Adicionar benzeno até alcançar 10cm de altura na coluna; juntar 8 g de florisil desativado

com 10% de água destilada no dia anterior; fazer acomodação da camada de florissil com leves batidas com auxílio de uma régua de madeira; drenar o benzeno até o nível do florissil.

B.2. - Dissolver os resíduos provenientes de A.9 em 10 ml de benzeno e introduzir na coluna.

B.3. - Eluir a coluna com 100 ml de benzeno, usando duas porções iniciais de 10 ml para lavar o frasco redondo, introduzindo cada uma após a completa penetração da anterior na camada de florissil; colocar os 80 ml restantes diretamente na coluna, recolhendo todo o eluado em frasco redondo limpo. Regular a torneira de teflon de maneira a permitir uma velocidade de eluição de 80-120 gotas por minuto.

B.4. - Juntar duas gotas de etileno-glicol ao extrato e concentrar em evaporador rotativo a vácuo em banho-maria a 75-80°C, até mais ou menos 2 ml; evaporar o solvente remanescente com auxílio de vácuo.

B.5. - Recuperar os resíduos provenientes de B.4 em 10 ml de acetona, recolhendo-os em tubo de centrífuga graduado.

B.6. - Concentrar em banho-maria com auxílio de ar movente seco em um lavador de gases contendo sílica-gel, até 1 ml.

B.7. - Transferir o extrato obtido em B.6 para frascos de vidro de 5 ml e armazenar em "freezer" a -20°C, para posterior análise quantitativa.

C. Determinação quantitativa

Como descrita na letra **B** do item 3.1.3.

3.3. Do limite de quantificação, porcentagens de recuperação e descrição do método de análise de resíduos em solo

Para avaliação da eficiência do método analítico empregado na recuperação de fenitrotion no solo e estabelecer o seu limite de quantificação, amostras de 25g de solo da mesma área nas condições de campo, foram acondicionadas em saquinhos de papel-filtro e fortificadas de modo a se obter concentrações de 1; 0,5; 0,2; 0,1 e 0,05 ppm. O método de análise de resíduos foi adaptado daquele já trabalhado por Pizano (1997) com as amostras colocadas em um conjunto de extratores Soxhlet onde, após um período de 8 horas de extração com clorofórmio, o solvente foi removido por evaporação e os resíduos dissolvidos em acetona para análise quantitativa e a determinação quantitativa realizada de maneira semelhante à descrita para frutos.

3.3.1. Reagentes

Os mesmos relacionados no item 3.1.1., com exclusão de Na_2SO_4 - anidro granulado.

3.3.2. Aparelhos, vidrarias e outros materiais

Os mesmos relacionados no item 3.1.2., com inclusão dos seguintes:

- conjunto de chapas aquecedoras;
- conjunto de extratores Soxhlet;
- papel de filtro.

E com exclusão dos seguintes:

- funil de Büchner
- funil de separação - 500 ml, com torneira e tampa de teflon;
- homogeneizador tipo “omni mixer”;
- quitassato.

3.3.3. Marcha analítica

A. Extração

A.1. - Transferir 25g de solo para o recipiente de papel de filtro (saquinhos).

A.2. - Colocar o saquinho no berço do extrator Soxhlet e adicionar clorofórmio, o suficiente para que ocorra o refluxo e ainda, que o saquinho contendo amostra de solo, fique coberto pelo solvente.

A.3. - Ligar o conjunto de chapas aquecedoras de modo a se obter refluxos a cada 10 minutos e proceder extração por 8 horas.

A.4. - Após este período, verter todo o solvente para o frasco redondo do extrator, lavando o berço com 20 ml de clorofórmio.

A.5. - Juntar duas gotas de etileno-glicol ao extrato e concentrar em evaporador rotativo a vácuo em banho-maria a 60°C, até aproximadamente 2 ml; evaporar o solvente remanescente com auxílio de vácuo.

A.6. - Ressuspender os resíduos em 10 ml de acetona, recolhendo-os em tubo de centrífuga graduado.

A.7. - Concentrar em banho-maria com auxílio de ar movente seco em um lavador de gases contendo sílica-gel, até 2 ml.

A.8. - Transferir o extrato para frascos de vidro de 5 ml e armazenar em “freezer” a -20°C, para posterior análise quantitativa.

B. Determinação quantitativa

Como descrita na letra **B** do item 3.1.3.

3.4. Do limite de quantificação, porcentagens de recuperação e descrição do método de análise de resíduos em água de irrigação

Para avaliar a eficiência do método analítico proposto na recuperação do fenitrothion em água de irrigação e estabelecer o seu limite de quantificação, amostras de 100 ml de água, preparadas de maneira idêntica àquelas provenientes da área experimental, foram fortificadas de modo a se obter concentrações de 1; 0,1; 0,05; 0,02; 0,01 e 0,005 ppm. Neste caso, também todas as determinações foram feitas em duplicata para cada nível de fortificação. A extração dos resíduos foi feita com diclorometano, o solvente removido por evaporação e os resíduos ressuspensos em acetona, para posterior análise quantitativa, conforme descrito por Pizano (1997), e a determinação quantitativa foi realizada também de maneira semelhante à descrita para frutos.

3.4.1. Reagentes

- acetona - PA-ACS, destilada em destilador de vidro;
- diclorometano - PA-ACS;
- etileno-glicol;
- Na₂SO₄ - anidro granulado;
- padrão analítico de fenitrothion.

3.4.2. Aparelhos, vidrarias e outros materiais

Os mesmos relacionados no item 3.1.2., com exclusão dos seguintes:

- funil de Büchner;
- homogeneizador tipo “omni mixer”;
- papel de filtro;
- quitassato.

3.4.3. Marcha analítica

A. Extração

A.1. - Transferir amostra de 100 ml de água para funil de separação, adicionar 100 ml de diclorometano e agitar por 30 segundos e deixar em repouso até a separação das fases.

A.2. - Drenar a camada orgânica inferior para um frasco redondo de 500 ml, filtrando-a através de um funil de vidro contendo cerca de 50 g de Na_2SO_4 anidro.

A.3. - Adicionar mais 100 ml de diclorometano à fase aquosa remanescente no funil de separação, agitar por 30 segundos, deixar em repouso até a separação das fases e repetir A.2.

A.4. - Lavar o funil de vidro com mais 10 ml de diclorometano.

A.5. - Juntar duas gotas de etileno-glicol ao extrato e concentrar em evaporador rotativo a vácuo em banho-maria a 35°C , até mais ou menos 2 ml; evaporar o solvente remanescente com auxílio de vácuo.

A.6. - Ressuspender os resíduos em 10 ml de acetona, recolhendo-os em tubo de centrífuga graduado.

A.7. - Concentrar em banho-maria com auxílio de ar movente seco em um lavador de gases contendo sílica-gel, até 2 ml.

A.8. - Transferir o extrato para frasco de vidro de 5 ml e armazenar em “freezer” a -20°C , para posterior análise quantitativa.

B. Determinação quantitativa

Como já foi descrita na letra **B** do item 3.1.3.

Confirmada a eficiência dos métodos de extração do fenitroton em amostras fortificadas a diferentes níveis de concentrações, com os resíduos determinados

por cromatografia gasosa em cromatógrafo equipado com detector fotométrico de chama (FPD), e definido o limite mínimo de quantificação do fenitrothion para os diferentes substratos, deu-se então, início a instalação e condução dos trabalhos de campo.

3.5. Da caracterização e condução do experimento

O experimento foi instalado e conduzido no período de março a agosto de 1996, no Sítio Olhos D'água, de propriedade do Sr. Derly Ferreira e localizado no Município de Uberlândia, Estado de Minas Gerais.

Foi utilizada uma área de produção comercial de berinjela com a cultivar Híbrido F-100 Agrocere, cultivada num espaçamento de 0,80 m entre plantas e 1,20 m entre linhas de cultivo, com as plantas apresentando um bom estado vegetativo e em início de produção, onde foram mantidos todos os aspectos fitotécnicos objetivando uma boa produtividade, e cujo sistema de irrigação foi por sulcos normais de infiltração, aproveitando a própria declividade da área, com a água de irrigação apresentando um pH 6,6. A análise do solo revelou um solo argiloso com pH 6,1 e alto teor de matéria orgânica (3,8%). Próximo à área experimental, foi instalado um termohigrógrafo e um pluviômetro para monitoramento da temperatura, umidade do ar e pluviosidade, registrando temperaturas máxima e mínima de 33 e 17°C, umidade relativa de 49 a 88% e chuvas esparsas de 4 a 35 mm, durante o período de condução do experimento.

O delineamento experimental foi o de blocos ao acaso, com 4 tratamentos e 3 repetições. Cada parcela útil foi constituída de 3 linhas de cultivo de 15,00 m de comprimento, separadas entre si por uma única linha considerada como bordadura.

A formulação comercial do inseticida, objeto da pesquisa, foi o Sumithion 500 CE com 500 g de fenitrothion por litro, que foi usado de modo a compor os tratamentos A, B e C, como descrito a seguir.

Tratamento A - uma única aplicação na dose recomendada de 150 ml do produto comercial/100 L de água (75 g i.a./100 L de água).

Tratamento B - uma única aplicação com o dobro da dose recomendada, ou seja, 300 ml do produto comercial/100 L de água (150 g i.a./100 L de água).

Tratamento C - três aplicações na dose recomendada de 150 ml do produto comercial/100 L de água (75 g i.a./100 L de água) com intervalo de 10 dias entre elas.

Tratamento D - testemunha (sem aplicação).

Além do inseticida, as pulverizações foram feitas, ainda, com o uso do espalhante adesivo Fersol, usado na proporção de 10 ml/100 L de água.

Para as aplicações do inseticida, foi utilizado um pulverizador tratorizado com tanque de 2.000 litros, com sistema de mangueiras, munido de uma haste universal, possuindo em sua extremidade dois bicos HV - 3R YAMAHO, permitindo uma vazão de 1.100 litros/ha. Durante as operações de pulverização, foi utilizada uma cortina de polietileno de 1,8 m de altura entre as margens das parcelas, buscando evitar problemas de deriva e conseqüente contaminação de unidades experimentais adjacentes.

A primeira aplicação no tratamento C, foi realizada em 19/03/96, com a cultura em início de produção comercial; a segunda e terceira aplicações, foram então realizadas com 10 e 20 dias, respectivamente, após a primeira. Já nos tratamentos A e B, os quais receberam uma única aplicação, esta foi realizada por ocasião da terceira e última aplicação no tratamento C, ou seja, no dia 08/04/96.

3.6. Da amostragem dos substratos

Adaptado ao esquema proposto por Evaristo (1994) e já empregado por Pizano (1997), as amostras para análise e determinação de resíduos em todos os

tratamentos (A, B, C e D), foram iniciadas no dia imediatamente anterior (-1) à terceira aplicação no tratamento C. Esta primeira amostragem em todos os tratamentos (A, B, C e D) foi feita com o objetivo de verificar a ocorrência de resíduos nas parcelas do tratamento C, que até esse dia já haviam recebido duas aplicações, bem como possíveis contaminações nas parcelas dos tratamentos A, B e D. As demais amostragens de folhas, frutos, solo e água foram realizadas uma hora após a aplicação do produto e com 1, 2, 3, 5, 7, 10 e 14 dias para frutos e folhas; com 1, 3, 5, 7, 10 e 14 dias para solo e com 1, 3, 5 e 7 dias para água de irrigação.

Para cada amostragem de frutos, foram colhidos 12 deles de tamanho comercial, nos dois lados e ao longo das 3 linhas de cultivo que constituíam cada parcela útil. Após a colheita, os mesmos foram acondicionados em sacos plásticos e enviados ao Laboratório de Entomologia da Universidade Federal de Uberlândia-UFU, onde foram retiradas fatias transversais de cada fruto, as quais foram recortadas e homogeneizadas para constituição de três subamostras de 100 gramas cada uma. Estas subamostras foram então, acondicionadas em papel alumínio e mantidas em “freezer” a -20°C , com posterior (máximo de 5 dias) encaminhamento ao Laboratório de Toxicologia do Departamento de Entomologia da ESALQ/USP para a determinação dos resíduos.

Nas amostragens de folhas, foram colhidas ao acaso 40 delas bem desenvolvidas, também dos dois lados e ao longo das 3 linhas que constituíam a parcela útil. Após a colheita, as folhas foram acondicionadas em sacos plásticos e enviadas ao Laboratório de Entomologia da UFU, onde, depois de picadas em pedaços de aproximadamente 1 cm^2 , foram preparadas três subamostras de 50 gramas cada uma, seguindo a mesma metodologia de embalagem e armazenamento, com posterior encaminhamento para a determinação quantitativa dos resíduos.

Com o auxílio de um amostrador de $20 \times 20\text{ cm}$ de lado e 1 cm de profundidade (cerca de 400 cm^3 de solo), foram retiradas amostras da superfície do solo no topo dos sulcos de irrigação ao longo das linhas de plantio (na projeção da copa das plantas dentro da parcela útil). Nestes locais foram fixadas pequenas estacas para evitar subsequentes amostragens no mesmo ponto. Foram retiradas cinco amostras

simples/parcela para compor uma amostra composta/parcela. Estas, devidamente embaladas em papel alumínio e acondicionadas em sacos plásticos foram armazenadas em “freezer” com posterior encaminhamento ao citado Laboratório de Piracicaba, onde, no dia da extração, foram preparadas subamostras de 25 gramas cada uma para análise de resíduos do inseticida.

Para o substrato água de irrigação, foram tomadas nove amostras simples de 300 ml cada uma, ao longo dos dois sulcos de irrigação entre as três linhas de cultivo para composição de uma amostra composta/parcela do experimento. Estas foram acondicionadas em garrafas plásticas de 600 ml e também armazenadas em “freezer” a -20°C , e posteriormente, encaminhadas ao referido Laboratório, onde foram preparadas subamostras de 100 ml para as análises subsequentes.

Do total de material amostrado dos diferentes substratos, uma parte foi submetida aos processos de extração e determinação quantitativa, enquanto que a outra ficou armazenada em “freezer” a -20°C , para eventuais repetições.

Assim, foram analisadas 108 subamostras de frutos, 108 de folhas, 96 de solo e 72 de água de irrigação, num total de 384 subamostras de campo, além das 46 anteriormente analisadas para avaliar a eficiência dos métodos analíticos propostos na recuperação de fenitrothion nos diferentes substratos e determinação dos limites mínimos de quantificação em cada um deles.

3.7. Análise estatística dos dados de resíduos

Devido à falta de linearidade entre a quantidade de resíduos (ppm) em função dos dias decorridos após a aplicação do inseticida nos diferentes tratamentos, os dados (ppm) foram transformados em logaritmo, e os valores dos resíduos ajustados estatisticamente por regressão linear e plotados, portanto, na escala logarítmica. Os valores de meia-vida em cada um dos substratos, bem como o tempo (dias) em que o produto alcançaria a tolerância oficial de 0,1 ppm no fruto, foram estimados pelo método

Hoskins, citado e também trabalhado por Rajukkannu et al. (1980), conforme apresentado a seguir:

$$t_{1/2} = \log 2/k_1, \text{ onde}$$

$t_{1/2}$ = valor de meia-vida do inseticida;

k_1 = coeficiente de regressão ou de inclinação.

$$t_{\text{tol}} = \frac{(\log k_2 - \log r_{\text{tol}})}{k_1}, \text{ onde}$$

t_{tol} = número de dias decorridos imediatamente antes do inseticida alcançar a tolerância oficial (r_{tol} em ppm);

k_2 = aparente depósito inicial (ppm), obtido pela extrapolação da linha no tempo zero.

r_{tol} = tolerância oficial (ppm);

k_1 = coeficiente de regressão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Limites de quantificação e porcentagens de recuperação dos métodos analíticos

Os resultados obtidos nos testes de recuperação de fenitroion em subamostras fortificadas dos diferentes substratos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Porcentagens de recuperação de fenitroion em frutos e folhas da planta de berinjela, solo e água pelos métodos analíticos empregados.

Substratos	Repetições	Níveis de fortificação (ppm)							
		1	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005
Fruto	I	103	-	-	111	91	76	72	<LQ*
	II	101	-	-	112	92	75	90	<LQ
Folha	I	82	-	-	88	79	117	114	<LQ
	II	90	-	-	85	87	86	95	<LQ
Solo	I	91	79	75	102	<LQ	-	-	-
	II	81	92	70	83	<LQ	-	-	-
Água	I	78	-	-	91	103	120	122	<LQ
	II	87	-	-	89	100	104	123	<LQ

*LQ - Limite de quantificação

Pelos resultados apresentados, observa-se que no intervalo de 1 a 0,01 ppm, as porcentagens de recuperação variaram de 72 a 112% em frutos, 79 a 117% em folhas e de 78 a 123% em água, enquanto que em subamostras de solo, as porcentagens de recuperação variaram de 70 a 102% num intervalo de 1 a 0,1 ppm.

Assim, ficou estabelecido o limite de quantificação de 0,01 ppm em frutos, folhas e em água de irrigação, e de 0,1 ppm em solo, uma vez que abaixo desses níveis, as impurezas contidas nos extratos interferem nas condições de análise, dificultando a quantificação dos picos nos cromatogramas, exigindo, às vezes, métodos mais rigorosos de limpeza dos extratos. Mas, com os resultados dos métodos analíticos empregados, revelando uma porcentagem média de recuperação de 81, 105, 93 e 123% do inseticida em frutos, folhas, solo e água, respectivamente, naqueles limites mínimos de quantificação estabelecidos, evidencia-se a confiabilidade na utilização dos métodos.

4.2. Resíduos de fenitrothion em frutos de berinjela

Os resultados obtidos nas análises de resíduos de fenitrothion nas subamostras de frutos de berinjela, provenientes da cultura tratada com o inseticida estão apresentados na Tabela 2 e Figura 7.

Os estudos de persistência revelam que os valores dos depósitos iniciais médios foram de 0,86 e 0,87 ppm com o pesticida aplicado na dose recomendada de 75 g i.a./100 litros de água em uma e em três aplicações, e de 3,33 ppm com o inseticida aplicado em dobro da dose recomendada em uma única aplicação, o que dá uma proporção de 3,8 deste em relação aos outros dois tratamentos citados. Observa-se assim, que logo após a aplicação, a quantidade de resíduos foi bem maior que a proporção esperada em relação à quantidade de ingrediente ativo aplicado, o que contraria as informações da WHO (1974) e também parte dos resultados obtidos por

Tabela 2. Resíduos de fenitroton em frutos das plantas de berinjela.

Tratamentos	Dias após a aplicação	Repetições (ppm)			Média (ppm) \pm d.p.**	Porcentagem de redução
		I	II	III		
A	-1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	0	0,55	1,28	0,77	0,86 \pm 0,37	-
	1	0,42	0,58	0,45	0,48 \pm 0,09	44
	2	0,19	0,32	0,27	0,26 \pm 0,07	70
	3	0,06	0,11	0,09	0,09 \pm 0,02	90
	5	0,04	0,04	0,01	0,03 \pm 0,02	97
	7	0,03	0,04	0,04	0,04 \pm 0,01	95
	10	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	14	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
B	-1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	0	3,12	3,10	3,79	3,33 \pm 0,39	-
	1	1,66	0,53	1,38	1,19 \pm 0,59	64
	2	0,45	0,66	0,18	0,43 \pm 0,24	87
	3	0,58	0,36	0,21	0,38 \pm 0,19	89
	5	0,11	0,14	0,09	0,11 \pm 0,03	97
	7	0,14	0,04	0,02	0,07 \pm 0,07	98
	10	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	14	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
C	-1	0,04	0,06	0,03	0,04 \pm 0,02	-
	0	1,21	0,52	0,87	0,87 \pm 0,35	-
	1	0,35	0,46	0,67	0,49 \pm 0,17	44
	2	0,22	0,11	0,24	0,19 \pm 0,07	78
	3	0,09	0,17	0,11	0,12 \pm 0,04	86
	5	0,03	0,03	0,03	0,03 \pm 0,00	97
	7	0,01	0,01	0,02	0,02 \pm 0,01	98
	10	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	14	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
D	-1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	0	0,02	0,01	<LQ	0,01 \pm 0,01	-
	1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	10	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	14	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-

*LQ- Limite de quantificação (0,01 ppm).

**d.p. - desvio padrão

A - 75 g i.a./100 litros de água (uma aplicação)

B - 150 g i.a./100 litros de água (uma aplicação)

C - 75 g i.a./100 litros de água (três aplicações intercaladas de 10 dias)

D - Testemunha (sem aplicação)

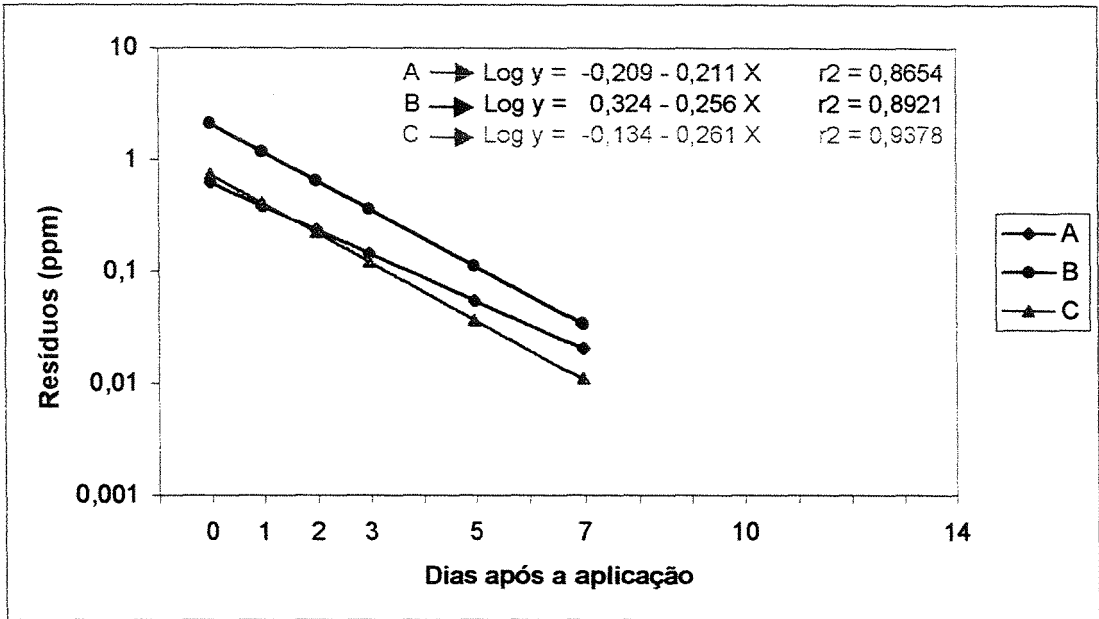


Figura 7. Curvas de degradação dos resíduos de fenitrotion em frutos das plantas de berinjela. (A → 750 g i.a./100 L de água em uma aplicação; B → 150 g i.a./100 L de água em uma aplicação e C → 75 g i.a./100 L de água em três aplicações intercaladas de 10 dias).

Ferst (1991), ao registrar uma proporção de 2,3 e 2,6 em relação às doses de 150 e 300 g i.a./100 litros de água, em uma e duas pulverizações, respectivamente, na cultura de pepino “caipira”. Verifica-se, ainda, que o número de aplicações não alterou a quantidade dos resíduos, conforme observações de Patel et al. (1983) e contrariando observações da WHO (1974) e também, parte dos resultados de Ferst (1991) com o produto aplicado em uma e duas pulverizações na cultura de pepino.

Ainda com relação aos depósitos iniciais em cada um dos tratamentos com o inseticida, observa-se que 1 dia após a aplicação do mesmo, houve uma redução média de 44% com o produto aplicado na dose de 75 g i.a./100 litros de água e 64% com o produto aplicado na dose de 150 g i.a./100 litros de água e de 97% aos 5 dias após a aplicação, independente da dose e número de aplicação, com o inseticida praticamente já se encontrando abaixo do limite máximo de resíduos - LMR (tolerância) em berinjela, que

é de 0,1 ppm (Gelmini, 1991) e não mais sendo detectado aos 10 dias após a aplicação do inseticida em ambas as doses e número de aplicações. Estes resultados são bastante semelhantes aos obtidos por Rajukkannu et al. (1980) e também aos de Rao et al. (1986a) com o pesticida aplicado na dose de 1 kg i.a./ha, que também apresentaram um rápido desaparecimento do inseticida, quando aos 7 dias após a aplicação, o mesmo não mais foi detectado pelo método.

Observa-se ainda pelos dados da Tabela 2, que somente no tratamento C, foi registrado um resíduo de apenas 0,04 ppm antes mesmo da aplicação do inseticida (- 1 dia). Este registro mostra uma pequena contaminação do pesticida antes da aplicação combinada, sugerindo rápida dissipação de seus resíduos. Esta consideração pode ser confirmada pela observação de que a degradação foi rápida em todos os tratamentos que receberam aplicação no campo, inclusive o tratamento B (150 g i.a./100 litros de água), porquanto todos eles mostraram resíduos inferiores ao limite de quantificação do método, quando amostrados aos 10 dias após a aplicação. Já no tratamento D (testemunha), o registro de 0,01 ppm apenas nas amostras coletadas uma hora após a aplicação, pode estar relacionado ao problema de deriva, sugerindo que as precauções adotadas não foram suficientes para impedi-las.

O baixo depósito inicial nos frutos em relação às folhas, como será visto posteriormente, pode ser atribuído à superfície lisa e polida dos frutos (Sridharan & Janarthanan, 1989 e Mukherjee & Gopal, 1990), e devido à compacta folhagem, a qual, recobrando os frutos, restringe, em grande parte, a pulverização direta, conforme observações de Mukherjee & Gopal (1990) e também a posição dos frutos na planta, o que favorece o rápido escoamento da solução. Quanto à rápida degradação inicial do fenitrothion, esta é atribuída aos processos mecânicos pela ação do vento, orvalho; processos fotoquímicos pela luz solar ou por processos químicos de metabolismo conforme informações de Mukherjee & Gopal (1990) e Mukherjee & Gopal (1992), ou por volatilização de acordo com WHO (1992), além dos processos fisiológicos pela “diluição” dos resíduos devido ao rápido crescimento dos frutos de acordo com Awasthi (1985); Awasthi (1986) e Sharma et al. (1994).

A ocorrência de temperaturas relativamente altas (31-32°C) nos cinco primeiros dias após a aplicação e início de colheita das amostras conforme apresentado no Apêndice 1, pode ter favorecido a volatilização, contribuindo, conseqüentemente, para um rápido decréscimo dos níveis de resíduos neste período. Já a ocorrência de chuvas (4-35 mm) a partir do quarto dia após a aplicação do inseticida, não interferiu no decréscimo dos níveis de resíduos nos frutos, uma vez que aos 3 dias após a aplicação, mais de 86% dos depósitos iniciais já haviam se perdido por outros fatores e processos, com os resíduos praticamente já se encontrando abaixo da tolerância oficial de 0,1 ppm, com o inseticida aplicado na dose recomendada e independente do número de aplicações, conforme apresentado no Apêndice 1 e na Tabela 2.

Neste trabalho, a curta duração dos resíduos de fenitrothion e a forma gradativa no processo de diminuição dos seus níveis (Tabela 2), mostram que não é possível a distinção das duas fases de desaparecimento (curva de degradação e de persistência) dos resíduos de fenitrothion em frutos de berinjela, conforme postulado por Gunther (1969) ao estudar o produto malation em laranja, mostrado na Figura 2, e também encontradas por Pizano (1997) ao estudar o inseticida fenitrothion na cultura estaqueada de tomate, mas sim, a presença única de uma curva de degradação (Figura 7), conforme trabalhos de Rajukkannu et al. (1980) ao estudar a degradação e persistência deste inseticida na cultura de berinjela, de Ferst (1991) em casca e polpa de pepino e de Cirelli (1993) em grãos de arroz armazenado.

Pelo método de Hoskins, citado e também trabalhado por Rajukkannu et al. (1980), através das respectivas equações de regressão, conforme Figura 7, e levando em consideração o depósito inicial em cada tratamento com o pesticida, foram determinados os períodos, em dias, após a aplicação, em que os resíduos alcançariam a tolerância de 0,1 ppm, os quais foram calculados serem de 3,8 e 3,3 dias com o inseticida aplicado na dose recomendada de 75 g i.a./100 litros de água em uma e em três aplicações (Tratamentos A e C), respectivamente, e de 5,2 dias quando aplicado em dobro da dose recomendada em uma única aplicação (Tratamento B).

Os valores de meia-vida de degradação dos resíduos de fenitrothion em frutos de berinjela, também calculados pelo método de Hoskins foram de 1,4 e 1,2 dias, quando aplicado na dose recomendada de 75 g i.a./100 litros de água em uma e em três aplicações (Tratamentos A e C), respectivamente, e também de 1,2 dias com o inseticida sendo aplicado em dobro desta em uma única aplicação (Tratamento B).

Estes valores observados para se alcançar a tolerância e os de meia-vida são bastante coerentes com os dados da Tabela 2 e também com os resultados obtidos por Rajukkannu et al. (1980) ao trabalharem com o mesmo inseticida na dose de 1 kg i.a./ha na mesma cultura e mesmo método para determinação do período em que os resíduos alcançariam a tolerância, bem como a meia-vida de degradação do inseticida.

Assim, observa-se que os valores de meia-vida foram semelhantes em todos os tratamentos que receberam o inseticida, podendo ser estabelecidos em 1,2 a 1,4 dias, confirmando que a velocidade de desaparecimento dos resíduos de um pesticida, aplicado em pulverização foliar é independente dos depósitos iniciais conforme postulado por Gunther & Blinn (1955); Gunther & Blinn (1956) e também verificado por Ferst (1991) ao estudar os resíduos de fenitrothion em casca e polpa de pepino.

Dos resultados obtidos, verifica-se que, para uma tolerância oficial de 0,1 ppm de fenitrothion em berinjela, o período de carência de 14 dias estabelecido pela legislação brasileira, conforme Gelmini (1991) e Andrei (1996) apresenta-se bastante adequado, permitindo o consumo seguro dos frutos provenientes de plantas de berinjela tratadas com o produto comercial Sumithion 500 CE, com observação da boa prática agrícola. Além do que, os resíduos de pesticidas, podem ainda serem diminuídos pelo processo de lavagem e/ou cozimento, conforme observações de Awasthi (1986) e verificado por Sarode & Lal (1982) na cultura de quiabo, quando registraram uma redução de 62 e 59% pelo método de lavagem seguida de cozimento dos frutos no dia da aplicação, e de 36 e 47% nos frutos amostrados aos 3 dias após a aplicação de fenitrothion nas doses de 0,75 e 1,50 kg i.a./ha, respectivamente, enquanto que Handa et al. (1989) verificaram uma redução de 80% na couve-flor e repolho pelo processo de lavagem e de

86 e 90% de redução em couve-flor e repolho, respectivamente, pelo processo combinado de lavagem seguida de cozimento no dia da aplicação deste inseticida.

Murthy & Devi (1986) também confirmaram a utilização de critérios culinários como medidas adicionais ao período de carência, ao verificar que de um depósito inicial de 15,12 ppm de fenvalerato, apenas 2,34 ppm foram recuperados após a lavagem e cozimento dos frutos de berinjela no dia da aplicação, enquanto que nos frutos amostrados aos 3 dias após a aplicação do pesticida na maior concentração (0,02%) foi registrado um depósito de 10,66 ppm no fruto cru, e não mais detectado no fruto processado.

4.3. Resíduos de fenitrothion em folhas das plantas de berinjela

Os resultados obtidos nas análises de resíduos de fenitrothion nas subamostras de folhas, provenientes da cultura tratada com o inseticida estão apresentados na Tabela 3 e Figura 8.

Os valores dos depósitos de fenitrothion em folhas das plantas de berinjela, logo após a aplicação na dose de 75 g i.a./100 litros de água em uma e em três aplicações (Tratamentos A e C) foram em média de 23,55 e 28,12 ppm, respectivamente, e, quando aplicado em dobro da dose recomendada (Tratamento B), este depósito inicial foi de 65,19 ppm, o que dá uma proporção de 2,3-2,8 deste tratamento em relação aos tratamentos de dosagem simples.

Observa-se assim, que logo após a aplicação, a quantidade de resíduos neste substrato foi proporcional à quantidade de ingrediente ativo aplicado, o que está de acordo com as informações da WHO (1974), e também verificado por Ferst (1991) em pepino. Verifica-se ainda, que também neste substrato, o número de aplicações praticamente não alterou a quantidade dos resíduos, conforme observações de Patel et al. (1983) e contrariando em parte os resultados de Ferst (1991), como já descrito em fruto.

Tabela 3. Resíduos de fenitrothion em folhas das plantas de berinjela.

Tratamentos	Dias após a aplicação	Repetições (ppm)			Média (ppm) ± d.p.**	Porcentagem de redução
		I	II	III		
A	-1	0,00	0,26	0,37	0,21 ± 0,19	-
	0	18,46	25,39	26,79	23,55 ± 4,46	-
	1	11,49	11,14	15,26	12,63 ± 2,28	46
	2	5,61	6,10	5,78	5,83 ± 0,25	75
	3	1,65	3,14	2,43	2,41 ± 0,75	90
	5	0,18	0,46	0,23	0,29 ± 0,15	99
	7	0,02	0,03	0,00	0,01 ± 0,01	100
	10	<LD	<LD	<LD	-	-
	14	<LD	<LD	<LD	-	-
B	-1	<LD	<LD	0,08	0,03 ± 0,05	-
	0	65,58	68,96	61,04	65,19 ± 3,97	-
	1	38,92	49,26	43,41	43,86 ± 5,19	33
	2	25,29	24,81	17,84	22,64 ± 4,17	65
	3	10,94	13,45	7,18	10,53 ± 3,16	84
	5	2,95	2,01	1,72	2,23 ± 0,64	97
	7	0,49	0,83	0,39	0,57 ± 0,23	99
	10	0,29	0,25	0,02	0,19 ± 0,14	100
	14	<LQ	<LQ	<LQ	-	-
C	-1	0,13	0,70	0,42	0,42 ± 0,28	-
	0	28,07	21,13	35,16	28,12 ± 7,01	-
	1	12,66	11,89	13,44	12,67 ± 0,77	55
	2	3,41	5,19	6,20	4,93 ± 1,41	82
	3	2,42	2,33	3,57	2,77 ± 0,69	90
	5	<LQ	0,25	0,44	0,93 ± 0,22	99
	7	0,02	<LQ	<LQ	0,01 ± 0,01	100
	10	0,01	0,01	0,01	0,01 ± 0,00	100
	14	<LQ	<LQ	<LQ	-	-
D	-1	<LQ	0,10	0,05	0,05 ± 0,05	-
	0	<LQ	0,09	<LQ	0,03 ± 0,05	-
	1	0,08	<LQ	0,08	0,05 ± 0,05	-
	2	0,16	<LQ	<LQ	0,05 ± 0,09	-
	3	0,03	<LQ	<LQ	0,01 ± 0,02	-
	5	<LQ	<LQ	0,01	0,01 ± 0,00	-
	7	<LQ	0,03	<LQ	0,01 ± 0,02	-
	10	<LQ	<LQ	<LQ	-	-
	14	<LQ	<LQ	<LQ	-	-

*LQ- Limite de quantificação (0,01 ppm).

**d.p. - desvio padrão

A - 75 g i.a./100 litros de água (uma aplicação)

B - 150 g i.a./100 litros de água (uma aplicação)

C - 75 g i.a./100 litros de água (três aplicações intercaladas de 10 dias)

D - Testemunha (sem aplicação)

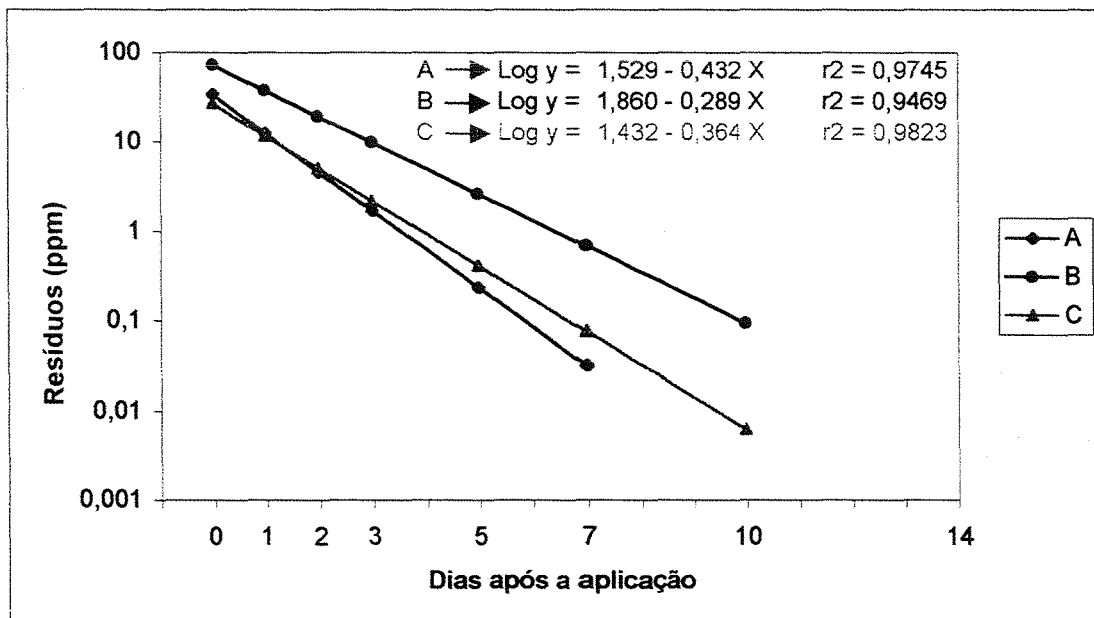


Figura 8. Curvas de degradação dos resíduos de fenitrotion em folhas das plantas de berinjela. (A → 750 g i.a./100 L de água em uma aplicação; B → 150 g i.a./100 L de água em uma aplicação e C → 75 g i.a./100 L de água em três aplicações intercaladas de 10 dias).

Com os resultados obtidos nas amostragens, observa-se que 1 dia após a aplicação houve uma redução de aproximadamente 46 a 55% nos níveis de resíduos de fenitrotion em folhas, com aplicação na dose de 75 g i.a./100 litros de água em uma e em três aplicações, respectivamente, e de 33% com o inseticida aplicado na dose de 150 g i.a./100 litros de água, quando ainda 12,63; 12,67 e 43,86 ppm, em média, foram recuperados, e se encontrando abaixo do limite de quantificação somente aos 10 e aos 14 dias após uma única aplicação das respectivas doses de 75 e 150 g i.a./100 litros de água, com o número de aplicações, contribuindo para uma maior concentração e persistência dos resíduos neste substrato, conforme observações da WHO (1974).

Ainda pelos dados da Tabela 3, observa-se que antes mesmo da aplicação combinada do Sumithion 500 CE (-1 dia) nos respectivos tratamentos, foram encontrados

resíduos do inseticida nas folhas, até mesmo no tratamento testemunha (Tratamento D), o que pode ser atribuído a ocorrência de deriva, uma vez que estes resíduos mantiveram-se em valores pequenos ($< 0,05$ ppm) e contraditórios, já que era de se esperar alguma contaminação pelo inseticida, apenas no tratamento C, o qual anteriormente, já havia recebido duas aplicações. Este fato não comprometeu o experimento, mas sugere maiores cuidados nos trabalhos de campo e/ou laboratoriais.

O alto depósito inicial nas folhas quando comparado àquele nos frutos, é atribuído à disposição horizontal da lâmina foliar, à natureza pubescente da sua superfície e sua grande superfície de área por unidade de peso das folhas expostas ao inseticida durante a pulverização, conforme observações de Sarode & Lal (1982) ao estudar a persistência desse inseticida na cultura de quiabo e também de Raha et al. (1993) ao avaliarem a persistência de endosulfan, fenvalerato e deltametrina nas folhas e frutos de berinjela e no solo, sob condições de campo, enquanto que a diminuição dos níveis de resíduos, deve-se principalmente à volatilização, fotodecomposição e processos metabólicos, conforme considerações de Ebeling (1963) e Gunther (1969).

Valores altos de resíduos de fenitrothion em folhas também foram encontrados por Handa et al. (1980) na cultura de colza (9,25-19,40 ppm), Sarode & Lal (1982) em folhas da planta de quiabo (6,86-10,23 ppm), Handa et al. (1989) nas folhas que compõem a cabeça de repolho (8,0 ppm), Doraisamy & Rajukkannu (1990) em *Azolla anabaena* (8,84 ppm) e Pizano (1997) na cultura de tomate (49,22-84,23 ppm), no dia da aplicação.

É uma porção deste resíduo na vegetação tratada que é prontamente removida e pode constituir-se em risco para os trabalhadores rurais durante as constantes reentradas destes na cultura para realização da colheita e/ou tratos culturais como é o caso da cultura de hortaliças, pois segundo Iwata et al. (1977), a folhagem de uma cultura tratada é considerada como a fonte primária de resíduos tóxicos para trabalhadores. Também, de acordo com Edwards (1966) e Musumessi (1991), a queda de folhas que receberam aplicações de pesticidas, constitui-se em uma causa a mais de contaminação indireta do solo.

Uma outra provável maneira de contaminação indireta do solo pela transferência dos resíduos foliares seria por ocasião da incorporação dos restos culturais ao final da exploração de uma cultura. Mas, pelos dados da Tabela 3, observa-se que aos 10 dias após a aplicação, praticamente não há mais resíduos deste inseticida nas folhas, e levando em consideração que uma cultura em final de ciclo, não recebe mais aplicações de defensivos, verifica-se que a prática de incorporação dos restos culturais, não deve contribuir significativamente neste processo de contaminação.

Também neste substrato, a presença de altas temperaturas por ocasião da aplicação e início de coletas das amostras, apresentados no Apêndice 1, pode ter favorecido a volatilização, o que conseqüentemente, pode ter contribuído para um rápido decréscimo dos níveis de resíduos na folha neste período, enquanto que a ocorrência de chuvas parece também não ter contribuído neste mecanismo. Isto porque, conforme apresentado no Apêndice 1 e na Tabela 3, quando do início das chuvas a partir do quarto dia após a aplicação do produto, mais de 83% dos depósitos iniciais já haviam sido perdidos por outros fatores e processos, independente da dose e número de aplicações.

Da mesma maneira como ocorreu em frutos, a curta duração dos resíduos e a forma gradativa no processo de diminuição de seus níveis (Tabela 3), mostram que não é possível a distinção das duas fases de desaparecimento (curva de degradação e de persistência) dos resíduos de fenitrothion em folhas da planta de berinjela, conforme postulado por Gunther (1969) e observado por Pizano (1997) ao estudar este inseticida na cultura estaqueada de tomate, mas sim, a configuração de uma única curva de degradação (Figura 8).

Os valores de meia-vida de degradação dos resíduos em folhas, calculados pelo método de Hoskins, citado por Rajukkannu et al. (1980), através das equações de regressão linear para cada um dos tratamentos, conforme apresentadas na Figura 8, foram de 0,7 e 0,8 dia com o produto aplicado na dose recomendada de 75 g i.a./100 litros de água em uma e em três aplicações, respectivamente, e de 1,0 dia com o produto aplicado na dose de 150 g i.a./100 litros de água em uma única aplicação. Estes resultados são bem mais baixos que aqueles encontrados por Sarode & Lal (1982) na cultura de quiabo,

mas estão em conformidade com as informações da WHO (1992), pois, segundo esta organização, os níveis de resíduos de fenitrothion logo após a aplicação, variam muito nas diferentes espécies vegetais e nas diferentes partes da planta, mas que de um modo geral, declinam rapidamente com uma meia-vida de 1-2 dias. Ainda contrariando os resultados de Sarode & Lal (1982), os valores de meia-vida dos resíduos do inseticida nas folhas foram menores em relação aos encontrados nos frutos, levando em consideração as diferentes doses e espécie vegetal.

As pequenas diferenças nos valores de meia-vida também verificada neste substrato, confirmam que o seu valor é pouco variável em função da dose utilizada, conforme postulado por Ebeling (1963), Gunther (1969) e também verificado por Sarode & Lal (1982) ao estudar a degradação e a persistência deste pesticida nos frutos e folhas do quiabeiro, e por Cirelli (1993) em grãos de arroz armazenados.

4.4. Resíduos de fenitrothion no solo

Os dados obtidos nas análises de resíduos de fenitrothion nas subamostras de solo, provenientes da área de cultivo com a cultura de berinjela, tratada com o inseticida Sumithion 500 CE, estão apresentados na Tabela 4 e Figura 9.

Os estudos de persistência revelam que os valores dos depósitos iniciais foram, em média, de 17,42 e 16,64 ppm com aplicação, utilizando-se a dose de 75 g i.a./100 litros de água em uma e em três aplicações, respectivamente, e de 27,15 ppm com o inseticida aplicado na dose de 150 g i.a./100 litros de água em uma única aplicação, o que dá uma proporção de cerca de 1,6 deste tratamento em relação aos dois anteriores, concordando com a observação da WHO (1974), já discutida anteriormente para os substratos fruto e folha.

Os resultados apresentados na Tabela 4 mostram uma degradação inicial um pouco mais acentuada do inseticida no solo, registrando uma redução de aproximadamente, 63 e 62% com o produto aplicado na cultura e utilizando as doses de

75 e 150 g i.a./100 litros de água (tratamentos A e B), respectivamente, em uma única aplicação. Porém, com o produto aplicado na dose recomendada em três aplicações

Tabela 4. Resíduos de fenitrothion no solo.

Tratamentos	Dias após a aplicação	Repetições (ppm)			Média (ppm) ± d.p.**	Porcentagem de redução
		I	II	III		
A	-1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	0	12,80	19,56	19,89	17,42 ± 4,00	-
	1	5,61	9,12	4,38	6,37 ± 2,46	63
	3	5,60	7,08	5,37	6,02 ± 0,92	65
	5	1,90	2,08	1,91	1,96 ± 0,10	89
	7	1,98	1,83	1,07	1,63 ± 0,49	91
	10	0,75	1,45	1,39	1,19 ± 0,39	93
	14	0,80	0,67	0,67	0,71 ± 0,08	96
	B	-1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
0		18,29	29,37	33,80	27,15 ± 7,99	-
1		10,62	10,81	9,29	10,24 ± 0,83	62
3		11,96	9,26	8,66	9,76 ± 2,00	64
5		8,46	9,16	6,00	7,87 ± 1,66	71
7		2,99	6,33	3,85	4,39 ± 1,74	84
10		1,37	2,06	1,13	1,52 ± 0,48	94
14		0,65	0,66	0,74	0,68 ± 0,05	98
C		-1	0,51	0,47	0,56	0,51 ± 0,04
	0	17,24	8,13	24,55	16,64 ± 8,23	-
	1	10,99	9,77	8,55	9,77 ± 1,22	41
	3	6,41	10,11	9,55	8,69 ± 2,00	48
	5	2,57	1,43	1,58	1,86 ± 0,62	89
	7	0,91	0,70	1,00	0,87 ± 0,16	95
	10	1,16	0,73	1,12	1,00 ± 0,24	94
	14	0,68	0,95	0,64	0,76 ± 0,17	95
	D	-1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
0		<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
1		<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
3		<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
5		<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
7		<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
10		<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
14		<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-

*LQ- Limite de quantificação (0,1 ppm).

**d.p. - desvio padrão

A - 75 g i.a./100 litros de água (uma aplicação)

B - 150 g i.a./100 litros de água (uma aplicação)

C - 75 g i.a./100 litros de água (três aplicações intercaladas de 10 dias)

D - Testemunha (sem aplicação)

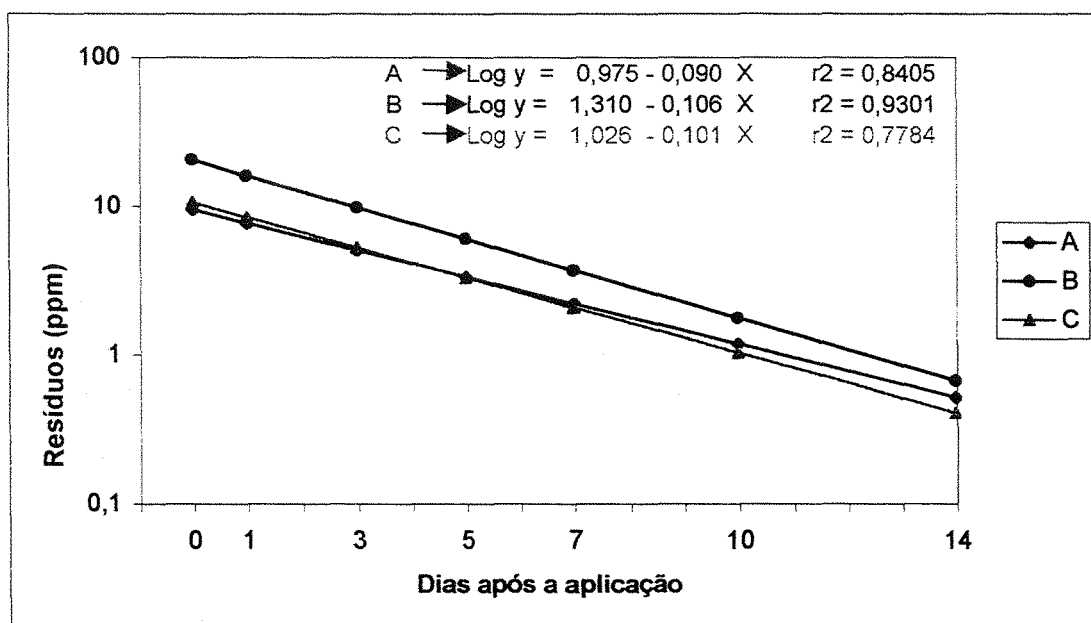


Figura 9. Curvas de degradação dos resíduos de fenitrotion no solo (A \rightarrow 75 g i.a./100 L de água em uma aplicação; B \rightarrow 150 g i.a./100 L de água em uma aplicação e C \rightarrow 75 g i.a./100 L de água em três aplicações intercaladas de 10 dias).

intercaladas de 10 dias (Tratamento C), observa-se que a taxa de redução foi de 41% com 1 dia após a aplicação na cultura. Assim, de um depósito inicial de 17,42 e 27,15 ppm, correspondente às doses de 75 e 150 g i.a./100 litros de água em uma única aplicação, apenas 6,37 e 10,24 ppm foram recuperados no dia seguinte, enquanto que dos 16,64 ppm de fenitrotion inicialmente depositados na superfície do solo quando o inseticida foi aplicado na dose recomendada em três aplicações a intervalos de 10 dias, 9,77 ppm ainda foram recuperados no dia seguinte. Observa-se ainda que no solo, a degradação de fenitrotion foi também gradativa, comportando de maneira semelhante nos substratos fruto e folha, conforme observações de Edwards (1966), porém com o produto persistindo até mesmo aos 14 dias após a aplicação na cultura, quando ainda foram encontrados 0,71 e 0,76 ppm, com a aplicação na dose recomendada de 75 g i.a./100 litros de água em uma e em três aplicações, e 0,68 ppm quando aplicado na dose de 150 g i.a./100 litros de água em uma única aplicação.

Associando-se as observações de Edwards (1966); ANDEF (1987) e Musumessi (1991) de que a queda dos defensivos agrícolas no solo, durante ou logo depois da aplicação, seja por deriva ou escorrimento, faz deste solo o grande depósito dos pesticidas, e as informações de Sarode & Lal (1982) e Raha et al. (1993) com relação à posição horizontal das folhas da planta e a área de exposição em propiciar o recebimento de grande quantidade da calda, podem ser então, também responsáveis pelo alto nível de resíduos de fenitrothion no solo, provenientes de áreas de cultura tratada.

Pizano (1997), também encontrou uma maior concentração dos resíduos de fenitrothion nas folhas das plantas de tomate, do que no solo, e maior ainda em relação aos frutos, conforme também verificado neste trabalho com a cultura de berinjela. Mas, a grande quantidade de resíduos deste inseticida encontrado no solo, em relação aos encontrados nos frutos, não conferem com os resultados de Raha et al. (1993), que ao avaliarem a persistência e dissipação de endossulfan nas folhas, frutos e no solo sob condições de campo com a cultura de berinjela, verificaram que o depósito inicial do pesticida foi mais alto nas folhas do que nos frutos e mais baixo ainda no solo. Fato este que pode ser atribuído às diferentes características físico-químicas dos inseticidas, das formulações e do solo, bem como das condições climáticas e condução da cultura.

Ainda em comparação ao trabalho de Pizano (1997), a grande diferença na quantidade de resíduos encontrada neste substrato, é atribuída às diferenças fenotípicas entre as duas espécies cultivadas, e principalmente, aos locais de coleta das amostras de solo.

Pelos dados da Tabela 4, observa-se ainda que apenas no tratamento C, o qual já havia recebido anteriormente duas outras aplicações a intervalos de 10 dias, foi registrado um valor de 0,51 ppm antes mesmo da terceira e última aplicação (- 1 dia). Ao contrário dos outros substratos estudados, este valor pode ser atribuído a uma pequena contaminação do solo, uma vez que neste substrato, o inseticida comportou-se como bem mais persistente, já que até mesmo aos 14 dias após a aplicação, ainda foram registrados resíduos de 0,71; 0,68 e 0,76 ppm nos tratamentos A, B e C, respectivamente, de acordo com a dose e número de aplicações, além de nenhuma

contaminação no tratamento D (testemunha), o que reforça a proposição de uma contaminação e não deriva, como observado nos outros dois substratos analisados.

Considerando os dados climatológicos levantados no local durante o período experimental e principalmente durante o período de amostragens, e apresentados no Apêndice 1, observa-se que a presença de altas temperaturas (31-32°C) nos quatro primeiros dias após a aplicação, bem como a ocorrência de chuvas após este período, contribuíram de maneira decisiva no decréscimo dos níveis de resíduos de fenitrothion no solo, seja por volatilização devido ao calor, conforme observações de Barceló et al. (1991), seja por processos mecânicos de carreamento no perfil do solo juntamente com a água das chuvas, a que estão sujeitos os pesticidas, de um modo geral, conforme informações de Hartley & Graham-Bryce, citado por Piffer (1989).

De acordo com os dados da análise físico-química das amostras de solo, fornecidas pelo Laboratório de Solos da Universidade Federal de Uberlândia, e apresentados no Apêndice 2, considerando um solo argiloso com um teor de matéria orgânica de 3,8%, pode-se ainda, atribuir as características do solo como fatores de degradação dos resíduos envolvendo os processos químicos e microbiológicos. Estas observações estão de acordo com Adhya et al. (1981); Sharmila et al. (1989) e Barceló et al. (1991), trabalhando com o mesmo inseticida, porém em outras circunstâncias.

Embora mostrando uma degradação mais desuniforme no solo, em relação aos substratos já analisados, os dados de resíduos de fenitrothion (ppm) foram perfeitamente linearizados após a transformação logarítmica dos valores, e da mesma maneira que ocorreu em frutos e folhas, o processo de diminuição dos níveis de seus resíduos (Tabela 4), mostra a configuração de uma única curva de degradação (Figura 9), confirmando, em parte, as observações de Edwards (1966), com os resíduos do inseticida no solo apresentando comportamento semelhante nos frutos e folhas neste experimento, mesmo não apresentando os diferentes segmentos de reta ilustrados pelo autor na Figura 3.

Os valores de meia-vida de degradação dos resíduos de fenitrothion nas amostras de solo, também calculados pelo método de Hoskins, citado por Rajukkannu et

al. (1980), levando em consideração os respectivos coeficientes de regressão, foram de 3,3 e 3,0 dias com o produto aplicado na dose de 75 g i.a./100 litros de água em uma e em três aplicações, respectivamente, e de 2,8 dias com o inseticida sendo aplicado na maior dose em uma única aplicação, ficando assim, também neste substrato, sustentada a proposição de Ebeling (1963) e Gunther (1969), quanto à não influência da dose nos valores de meia-vida.

Também Spillner et al. (1979a) em experimentos de laboratório, verificaram que em solos de florestas 50% deste inseticida foi degradado em 3 dias, sob condições de escuro, enquanto que em condições de campo, com a cultura de arroz, Barceló et al. (1991) encontraram que a meia-vida do fenitrotion, foi de 1 a 1,5 dias.

Mesmo apresentando uma menor porcentagem de degradação com 1 dia após a aplicação na dose recomendada e em três aplicações a intervalos de 10 dias, observa-se que em função dos valores de meia-vida (3,3-3,0 dias), a taxa de degradação de fenitrotion no solo ao longo do período amostrado, aumenta com o maior número de aplicações na cultura, pois de acordo com Adhya et al. (1987), quanto maior o número de aplicações de um pesticida, menor é a sua meia-vida a cada intervalo de aplicação, devido à adaptação da população de microrganismos a prévias exposições ao pesticida, conforme observações de Racke & Coats (1988).

Concordando com as observações de Edwards (1966) e de Walker (1971), verifica-se pelos dados de resíduos quantificados neste substrato (Tabela 4) que, nas aplicações foliares, grande parte do volume aplicado pode atingir o solo e se constituir num potencial de contaminação desse recurso natural.

4.5. Resíduos de fenitrotion na água de irrigação

Os resultados obtidos nas análises de resíduos de fenitrotion nas amostras de água, coletadas ao longo dos sulcos de irrigação na área de cultivo com a cultura de berinjela, tratada com o inseticida Sumithion 500 CE, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Resíduos de fenitroton na água de irrigação na cultura de berinjela.

Tratamentos	Dias após a aplicação	Repetições (ppm)			Média (ppm) ± d.p.**	Porcentagem de redução
		I	II	III		
A	-1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	0	0,50	0,49	0,39	0,46 ± 0,06	-
	1	0,03	0,04	0,01	0,03 ± 0,01	93
	3	0,05	0,03	0,02	0,03 ± 0,02	93
	5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	B	-1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
0		0,98	1,54	4,16	2,23 ± 1,70	-
1		0,08	0,03	0,04	0,05 ± 0,03	98
3		0,06	0,04	0,03	0,04 ± 0,01	99
5		<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
7		<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
C		-1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	0	0,47	0,32	0,85	0,55 ± 0,27	-
	1	0,07	0,05	0,05	0,06 ± 0,01	91
	3	0,03	0,03	0,02	0,03 ± 0,00	94
	5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
	D	-1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
0		<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
1		<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
3		<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
5		<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-
7		<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-

*LQ- Limite de quantificação (0,01 ppm).

**d.p. - desvio padrão

A - 75 g i.a./100 litros de água (uma aplicação)

B - 150 g i.a./100 litros de água (uma aplicação)

C - 75 g i.a./100 litros de água (três aplicações intercaladas de 10 dias)

D - Testemunha (sem aplicação)

Os valores dos resíduos iniciais médios foram de 0,46 e 0,54 ppm com a aplicação na cultura, utilizando a dose recomendada de 75 g i.a./100 litros de água em uma e em três aplicações a intervalos de 10 dias, respectivamente, e de 2,23 ppm quando aplicado na dose de 150 g i.a./100 litros de água em uma única vez, dando uma proporção de 4,8-4,1 deste tratamento em relação àqueles em que o inseticida foi aplicado na menor dose. Da mesma maneira que ocorreu nos frutos, observa-se também que, logo após a aplicação, a quantidade de resíduos nas amostras de água foi bem maior que a proporção esperada em relação à quantidade de ingrediente ativo aplicado,

contrariando as informações da WHO (1974) já registrado anteriormente, e que o número de aplicações praticamente também não alterou a quantidade dos resíduos.

Com os resultados obtidos nas análises, observa-se que, dentro de 24 horas e independente da dose e do número de aplicações, mais de 90% do fenitrothion depositado no leito e nas laterais dos sulcos, porém suspensos na água de irrigação amostrada com uma hora após a aplicação, foi degradado, adsorvido ou percolado no perfil do solo, ou mesmo arrastado pela água de irrigação, uma vez que apenas 0,03 e 0,05 ppm foram recuperados no dia seguinte, com o inseticida aplicado nas respectivas doses de 75 e 150 g i.a./100 litros de água em pulverização na cultura, e encontrando-se abaixo do limite de quantificação de 0,01 ppm aos 5 dias após a aplicação em todos os tratamentos (A, B e C), que receberam aplicação do inseticida, além de não registrar nenhuma contaminação no tratamento testemunha (D).

A baixa quantidade de resíduos encontrada neste substrato em relação aos frutos, solo e principalmente em relação às folhas, pode ser atribuído à distância do leito dos sulcos de irrigação em relação à planta, alvo da pulverização, o que permitiu receber apenas deriva nos sulcos de irrigação, ao contrário das amostras de solo, as quais foram tomadas no topo dos sulcos (na projeção da copa das plantas), recebendo portanto, deriva e escoamento da calda aplicada nas folhas e frutos.

Quanto ao rápido desaparecimento inicial do inseticida nos sulcos de irrigação, pode ser atribuído à sua rápida degradação, devido às condições anaeróbicas do solo no leito dos sulcos (Adhya et al., 1987) e ajudado pela superfície de evaporação e absorção pelos sedimentos (Greenhalgh et al., 1980) ou adsorção na superfície do solo (Greenhalgh et al., 1980; Odanaka, 1994), diluição ou mistura na coluna d'água (Ernst et al., 1994), além da volatilização (Spencer et al., 1973), fotodegradação (Mikami et al., 1985) e biodegradação (Spillner et al., 1979a). Dois outros processos fortemente envolvidos neste rápido desaparecimento do inseticida nas subamostras de água, são os mecanismos de carreamento ou transporte juntamente com as partículas de solo do leito e das laterais dos sulcos de irrigação, conforme observações da ANDEF (1987), e o mecanismo de movimentação do inseticida juntamente com a

água, no perfil do solo, conforme observações de Hartley & Graham-Bryce, citados por Piffer (1989), ao referirem sobre contaminação dos mananciais com agrotóxicos.

A presença de altas temperaturas nos primeiros quatro dias após a aplicação, conforme apresentado no Apêndice 1, pode ter contribuído na evaporação do inseticida depositado no solo ao longo dos sulcos, e conseqüentemente, no desaparecimento dos resíduos suspensos na água amostrada, durante as sessões de irrigação. Mas, a ocorrência de chuvas após este período, não contribuiu na redução dos níveis de resíduos neste substrato, uma vez que aos 3 dias após a aplicação, mais de 93% do inseticida já havia desaparecido das seções dos sulcos, seja por degradação ou por arrastamento e/ou movimentação com a água de irrigação nos dias anteriores, principalmente.

Em amostras de água coletadas de canais de irrigação em áreas de cultivo de arroz irrigado, ou de lagoas, represas e outros mananciais situados dentro das áreas de reflorestamento, foram verificadas, logo após a aplicação, concentrações de 1,5 ppm a 2 ppb num período de 49 horas em água superficial (Maguire & Hale, 1980), 0,2 a 1,1 ppm (Morin et al., 1986), 3 a 10 ppb (Barceló et al., 1991), 1,5 ppm (Ernst et al., 1991) e 10,3 a 821 ppb (Ernst et al., 1994), com rápida volatilização e desaparecimento em questão de poucas horas ou poucos dias, principalmente através do mecanismo de fotólise e redução microbiana (Maguire & Hale, 1980).

Já em condições idênticas a este trabalho, onde as amostras de água foram tomadas apenas durante as sessões de irrigação que passaram por sulcos contaminados, Pizano (1997) encontrou concentrações de 2 a 94 ppb, de acordo com a dosagem, número de aplicações e ponto de amostragem, conferindo maiores concentrações nas amostras de água coletadas no final dos sulcos de irrigação.

Em outras condições experimentais, onde o inseticida foi aplicado sobre a área de cultivo de arroz, Barceló et al. (1991) verificaram uma meia-vida menor do que 1 dia em canais de irrigação e em lagoas no meio das áreas de cultura de arroz irrigado, o que está de acordo com informações da WHO (1992), pois segundo esta, a meia-vida do fenitrothion em ambientes aquáticos naturais é menor que 24 horas.

Devido ao pequeno número de dados nos tratamentos A, B e C, não foi possível a obtenção de equações de regressão para explicar o comportamento do fenitrothion na água de irrigação por sulcos de infiltração. Mas, pelos dados da Tabela 5, verifica-se que a taxa de desaparecimento dos resíduos encontrados na água provenientes daqueles, presentes no sulco de irrigação, é independente dos depósitos iniciais, conforme proposições de Gunther & Blinn (1955) e observado nos substratos vegetais analisados. Verifica-se ainda, que, grande parte do fenitrothion depositado inicialmente no leito e nas laterais dos sulcos de irrigação e passivo de ser deslocado e suspenso na água de irrigação e retornar aos recursos hídricos de captação, desaparecendo em menos de 24 horas, independente da dose e número de aplicações. Mas, este rápido desaparecimento desses locais de deposição, não significa isenção de contaminação de mananciais de abastecimento, o que vai depender agora da diluição dos resíduos na coluna d'água (Ernst et al., 1994), e dos inúmeros outros processos de degradação de pesticidas em ambientes aquáticos, já citados anteriormente, bem como das práticas culturais, envolvendo principalmente o cronograma alternado de aplicação do inseticida e de irrigação por este sistema, nesta cultura, o que vai permitir a degradação do pesticida ainda no solo das laterais e leito dos sulcos de irrigação, além de evitar o imediato deslocamento e carreamento ao longo dos sulcos de irrigação, ou mesmo movimentação no perfil do solo, conforme observações da ANDEF (1987) e Hartley & Graham-Bryce, citados por Piffer (1989).

5. CONCLUSÕES

Nas condições em que o experimento foi conduzido e com base nos resultados obtidos, conclui-se que:

- a. Os métodos de análise de resíduos empregados, são bastante adequados para análise de resíduos de fenitrothion, permitindo quantificação de 0,01 ppm do produto em fruto, folha e água, e de 0,1 ppm em solo.
- b. De um modo geral, a taxa de redução dos resíduos após a aplicação do inseticida é gradativa ao longo do período amostrado a diferentes intervalos de tempo nos frutos e nas folhas, enquanto que no solo, esta taxa é mais rápida no primeiro dia e depois gradativa até ao final do período, configurando uma única curva de desaparecimento nestes três substratos.
- c. Em todos os substratos analisados, o número de aplicações praticamente não alterou a quantidade dos resíduos.
- d. Com o inseticida aplicado na dose de 75 e 150g i.a./100 litros de água em uma única aplicação, os valores de meia-vida nos diferentes substratos foram de 3,3 e 2,8 dias no solo, de 1,4 e 1,2 dias nos frutos, e de 0,7 e 1,0 dia nas folhas, respectivamente, enquanto que mais de 90% daqueles resíduos na água de irrigação, provenientes do solo contaminado dissiparam num período de 24 horas.
- e. Baseando-se no período calculado de 3,8 e 5,2 dias para este inseticida alcançar a tolerância oficial de 0,1 ppm, quando aplicado na dose de

75 e 150 g i.a./100 litros de água, respectivamente, o período de carência de 14 dias, também estabelecido pela legislação brasileira, apresenta-se adequado, permitindo o consumo seguro dos frutos provenientes de plantas tratadas com fenitrothion (Sumithion 500 CE) na dose recomendada.

- f. Na aplicação foliar com o fenitrothion nas doses pulverizadas na cultura de berinjela, é inevitável a contaminação do solo, e conseqüentemente, parte dos resíduos depositados no leito e nas laterais dos sulcos de irrigação é deslocada e suspensa na água de irrigação, onde são rapidamente perdidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-KADER, M.H.K.; WEBSTER, G.R.B.; LOSCHIANO, S.R. Effects of storage temperatures on rate of degradation of fenitrothion in stored wheat. **Journal of Economic Entomology**, v. 75, n. 3, p. 422-424, 1982.
- ADDISON, J.B. Vapour phase photochemistry of fenitrothion and aminocarb. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 27, p. 250-255, 1981.
- ADHYA, T.K.; BARIK, S.; SETHUNATHAN, N. Stability of commercial formulation of fenitrothion, methyl parathion, and parathion in anaerobic soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 29, n. 1, p. 90-93, 1981.
- ADHYA, T.K.; WAHID, P.A.; SETHUNATHAN, N. Persistence and biodegradation of selected organophosphorus insecticides in flooded versus non-flooded soils. **Biology and Fertility of Soils**, v. 4, p. 36-40, 1987.
- AL-SAMARRAIE, A.I.; AL-HAFDH, E.; ABDUL-MAJED, K.; BASUMY, M.A. The chemical control of the lesser date moth, *Batrachedra amydraula* Meyr., and residue levels of organophosphate insecticides in dates. **Pesticide Science**, v. 25, p. 227-230, 1989.

ANDREI, E. **Compêndio de defensivos agrícolas: guia prático de produtos fitossanitários para uso agrícola.** São Paulo: Organização Andrei, 1996. 506p.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS-ANDEF. Resíduos de defensivos em alimentos/Avaliação toxicológica/Estabelecimento de limites máximos permitidos de resíduos (tolerância): Aditivos alimentares. In: **CURSO SOBRE TOXICOLOGIA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS**, 4, São Paulo, 1987. São Paulo: 1987. p. 75-98.

ATTRI, B.S. Residues and residual toxicity of fenitrothion on cauliflower. **Indian Journal of Entomology**, v. 39, n. 4, p. 349-353, 1977.

AWASTHI, M.D. Persistence pattern and safety evaluation of synthetic pyrethroids on eggplant. **Indian Journal of Agricultural Sciences**, v. 55, n. 9, p. 600-603, 1985.

AWASTHI, M.D. Chemical treatments for the decontamination of brinjal fruits from residues of synthetic pyrethroids. **Pesticide Science**, v. 17, p. 89-92, 1986.

BAARSCHERS, W.H.; HEITLAND, H.S. Biodegradation of fenitrothion and fenitrooxon by the fungus *Trichocerma vivide*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 34, n. 4, p. 707-709, 1986.

BARCELÓ, D.; DURANO, G.; BERTHAND, N. de; ALBAIGÉS, J. Determination of aquatic photodegradation products of selected pesticides by gas chromatography mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry. **The Science of the Total Environment**, v. 132, p. 283-296, 1993.

- BARCELÓ, D.; SOLÉ, M.; DURAND, G.; ALBAIGÉS, J. Analysis and behaviour of organophosphorus pesticides in a rice crop field. **Fresenius's Journal of Analytical Chemistry**, v. 339, n. 9, p. 676-683, 1991.
- BARTSCH, E. Diazinon II. Residues in plants, soil and water. **Residue Reviews**, v. 51, p. 37-68, 1974.
- BATISTA, G.C. de; DORIZZOTTO, P.H.; LOUREIRO, P.E.A.V.; BOSCARIOL, L.R. Resíduos de fentoato em tomate determinados por cromatografia de gás. **Síntese**, v. 9, p. 7-11, 1985.
- BAYLEY, G.W.; WHITE, J.L. Review of a adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implications concerning pesticide bioactivity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.12, n. 4, p.324-332, 1964.
- BAYLEY, G.W.; WHITE, J.L. Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soil. **Residue Reviews**, v.32, p.29-92, 1970.
- BHATTACHARYA, A.; CHAKRABORTY, A.; DAS, A.K.; BHATTACHARYA, A.; SUKUL, P.; PAL, S. Residue studies on endosulfan in okra pods and monocrotophos in brinjal fruits. **Pestology**, v. 13, n. 12, p. 25-29, Dec. 1989.
- BOSCARIOL, L.R.; BATISTA, G.C. de; VENCOSKY, N.P.; SCHINCARIOL JUNIOR, U. Resíduos de malation em berinjela determinados por cromatografia gasosa. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 11.; ENCONTRO DE MIRMECOLOGISTAS, 8.; ENCONTRO SOBRE MOSCAS-DAS-FRUTAS, 1., Campinas, 1987. **Resumos**. Campinas, IAC, 1987. v. 2, p. 343.

- BREWER, D.G.; WOOD, G.; UNGER, I. The photodecomposition of fenitrothion (0,0-dimethyl-0-(3-methyl-4-nitrophenyl)-phosphorothioate). **Chemosphere**, v. 3, p. 91-95, 1974.
- CAMARGO FILHO, W.P.; MAZZEI, A.R. Hortaliças prioritárias no planejamento da produção orientada: estacionalidade da produção e dos preços. **Informações Econômicas**, v.24, n.12, p.9-54, dez. 1994.
- CASTOR, O.S. Variação e decomposição do custo de produção de um grupo de hortaliças no Distrito Federal. **Horticultura brasileira**, v. 1, p. 37-39, 1983.
- CIRELLI, E.A. Degradação dos resíduos do inseticida fenitrothion em grãos de arroz (*Oryza sativa* L.) armazenados. Lavras, 1993. 52p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura de Lavras.
- COFFIN, D.F. Residues of parathion methyl, parathion, EPN and their oxons in Canadian fruits and vegetables. **Residues Reviews**, v.7, p.61-73, 1964.
- CONCEIÇÃO, M.Z. **A defesa vegetal no Brasil: informações gerais**. 1.1. Brasília: ABEAS, 1996. 59p. (Curso de Especialização por Tutoria à Distância).
- CONSTENLA, M.A. El uso de plaguicidas en América Latina: tendencias e implicaciones ambientales. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CHANGING PERSPECTIVES IN AGROCHEMICALS: ISOTOPIC TECHNIQUES FOR THE STUDY OF FOOD AND ENVIRONMENTAL IMPLICATIONS, Neuherberg, 1987. **Pesticides: food and environmental implications; Proceedings**. Vienna: IAEA, 1988. p. 123-147. (Proceedings Series. IAEA-SM-297/36).

- DETHE, M.D.; DHARNE, P.K.; PATIL, B.P.; KALE, V.D. Residues of endosulfan and carbaryl on brinjal fruits. **Pesticides**, v. 22, n. 11, p. 31-32, Nov. 1988.
- DIKSHIT, A.K. Residues of endosulfan on indian colza crop and carbaryl on brinjal fruits. **Indian Journal of Agricultural Chemistry**, v. 20, n. 3, p. 181-190, 1987.
- DORAISAMY, P.; RAJUKKANNU, K. Insecticide residues in azolla and their influence on nitrogenase activity. **Madras Agricultural Journal**, v. 77, n. 5/6, p. 235-237, May/June. 1990.
- EBELING, W. Analysis of the basic process involved in the deposition, degradation, persistence, and effectiveness of pesticides. **Residue Reviews**, v. 3, p. 35-163, 1963.
- EDWARDS, C.A. Insecticide residues in soils. **Residue Reviews**, v. 13, p. 83-133, 1966.
- EIDT, D.C. Recovery of aquatic arthropod populations in a woodland stream after depletion by fenitrothion treatment. **Canadian Entomologist**, v.113, p.303-313, 1981.
- EIDT, D.C.; SOSIAK, A.J.; MALLET, V.N. Partitioning and short-term persistence of fenitrothion in New Brunswick (Canada) head water streams. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v.13, n.10, p.43-52, 1984.
- ERNST, W.; JULIEN, G.; HENNIGAR, P. Contamination of ponds by fenitrothion during forest spraying. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 46, p. 815-821, 1991.

- ERNST, W.; WADE, S.; HENNINGAR, P.; JULIEN, G. Toxicity to aquatic organisms of pond water contaminated by fenitrothion during forest spraying. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.52, p.612-618, 1994.
- EVARISTO, A. Resíduos deslocáveis de metamidofós em cultura estaqueada de tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill). Piracicaba, 1994. 55p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- FAIRCHILD, W.L.; EIDT, D.C. Perturbation of the aquatic invertebrate community of acidic bog ponds by the insecticide fenitrothion. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v.25, n.2, p.170-183, 1993.
- FERST, J.C. Resíduos de clorpirifós e fenitrothion em casca e polpa de pepino "Caipira" determinados por cromatografia em fase gasosa. Piracicaba, 1991. 71p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- FINLAYSON, D.G.; MAC CARTHY, H.R. The movement and persistence of insecticides in plant tissue. **Residue Reviews**, v. 9, p. 114-152, 1965.
- FRANÇA, F.H. Considerações sobre um programa de manejo integrado de pragas de hortaliças no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE OLERICULTURA, 24.; REUNIÃO LATINO AMERICANA DE OLERICULTURA, 1., Jaboticabal, 1984. **Palestras**. Jaboticabal: UNESP, 1984. p. 104-128.
- FREITAS JÚNIOR, J.B. de. Dissipação dos resíduos do inseticida metamidofós em frutos de tomateiro (*Lycopersicon esculentum* Mill). Lavras, 1992. 54p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura de Lavras.

GARCÍA, A.V.; PRADAS, E.G.; REAL, A.A. del. Analysis of buprofesin residues in vegetables: Application to the degradation study on eggplant grown in a greenhouse. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 41, n. 12, p. 2319-2323, 1993.

GELMINI, G.A. **Agrotóxicos: legislação básica**. Campinas: Fundação Cargill, 1991. v.1.

GOELLNER, C.I. **Ecotoxicologia e toxicologia do herbicida paraquat**. Passo Fundo: Ed. UPF, 1989. 93p.

GOELLNER, C.I. **Utilização dos defensivos agrícolas no Brasil: análise do seu impacto sobre o ambiente e a saúde humana**. São Paulo: Art Graph, 1993. 102p.

GOPAL, M.; MUKHERJEE, I. Determination of residues of endosulfan and endosulfan sulfate on eggplant, mustard and chickpea. **Pesticide Science**, v. 37, p. 67-72, 1993.

GOPAL, M.; MUKHERJEE, I.; DIKSHITA, A.K.; ROY, N.K.; NAGIA, D.K.; SAINI, M.L.; SHARMA, S.P.; KUMAR, S. Persistense of endosulfan and its metabolite on brinjal and gram crop. **Indian Journal of Plant Protection**, v. 16, p. 177-183, 1988.

GREENHALGH, R.; MARSHALL, W.D. Ultraviolet irradiation of fenitrothion and the synthesis of the photolytic oxidation products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 24, n. 4, p. 708-713, 1976.

GREENHALGH, R.; DHAWAN, K.L.; WEINBERGER, P. Hydrolysis of fenitrothion in model and natural aquatic systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 28, n. 1, p. 102-105, 1980.

GROPPO, G.A.; TESSARIOLI NETO, J. Horticultura especial: a cultura da berinjela e as doenças. **Correio Agrícola**, p. 772-775, 1985. Volume especial.

GUIMARÃES, G.L. **Toxicologia e legislação específica: 6.3. critérios ambientais e toxicológicos para registro de defensivos agrícolas**. Brasília: ABEAS, [199] 41p. (Curso de Especialização por Tutoria à Distância).

GUNTHER, F.A. Insecticides residues in California citrus fruits and products. **Residue Reviews**, v. 28, p. 1-127, 1969.

GUNTHER, F.A.; BLINN, R.C. **Analysis of insecticides and acaricides**. Interscience, 1955. 696p.

GUNTHER, F.A.; BLINN, R.C. Persisting insecticide residues in plant materials. **Annual Review of Entomology**, v. 1, p. 167-180, 1956.

GUNTHER, F.A.; JEPPSON, L.R. Residues of p-chlorophenyl-p-chlorobenzenosulfanate (compound K-6451) on and in lemon and oranges. **Journal of Economic Entomology**. v. 47, n. 6, p. 1027-1032, 1954.

HANDA, S.K.; DIKSHIT, A.K.; VERMA, S. Residues of fenitrothion on cauliflower (*Brassica oleracea* convar botrytis var botrytis) and cabbage (*B. oleracea* convar capitata var capitata). **Indian Journal of Agricultural Sciences**, v. 59, n. 1, p. 25-27, Jan. 1989.

HANDA, S.K.; AWASTHI, M.D.; DIKSHIT, A.K.; VERMA, S. Residues of carbaryl and fenitrothion in or on Indian colza crop. **Indian Journal of Agricultural Sciences**, v. 50, n. 11, p. 873-875, Nov. 1980.

- HASTINGS, F.L.; BRADY, U.E.; JONES, A.S. Lindane and fenitrothion reduce soil and litter mesofauna on Piedmont and Appalachian sites. **Environmental Entomology**, v. 18, n. 2, p. 245-250, Apr. 1989.
- HOAGLAND, R.E.; FREAR, D.S. Behavior and fate of ethylenethiourea in plants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 24, n. 1, p. 129-133, 1976.
- HULL, H.M. Leaf structure as related to absorption of pesticides and others compounds. **Residue Reviews**, v. 31, p. 1-151, 1970.
- IQBAL, M.N.; REDDY, G.P.V. Efficacy of fenitrothion in the control of brinjal and okra pests and its persistence. **Indian Journal of Plant Protection**, v. 8, n. 1, p. 23-28, 1982.
- IWATA, Y.; KNAAK, J.B.; SPEAR, R.C.; FOSTER, R.J. Worker reentry into pesticide-treated crops. I. Procedure for the determination of dislodgeable pesticide residues on foliage. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 18, n. 6, p. 649-655, 1977.
- KHERA, K.S. Ethylenethiourea: a review of teratogenicity and distribution studies and an assessment of reproduction risk. **CRC Critical Reviews in Toxicology**, v.18, n.2, p.129-139, 1987.
- KIRKPATRICK, R.L.; REDLINGER, L.M.; SIMONAITIS, R.A.; ZETTLER, J.L. Stability and effectiveness of fenitrothion on corn to control stored-product insects. **Journal of the Georgia Entomological Society**, v. 18, n. 3, p. 342-344, 1983.

- KODAMA, T.; KUWATSUKA, S. Factors for the persistence of parathion, methyl parathion, and fenitrothion in sea water. **Journal of Pesticide Science**, v. 5, p. 351-355, 1980.
- KRISHNAIAH, N.V.; KHARE, B.P.; SHARMA, V.K. Studies of the persistent toxicity and residues of some insecticides against *Sitophilus oryzae* (Linn.) and *Tribolium castaneum* (Hesbst). **Pesticides**, v. 11, n. 9, p. 19-22, 1977.
- KRISHNAIAH, P.V.; BHASKARAN, P. Efficacy of malathion and its combinations with Dicofol, Zineb and urea in controlling major insect pests of cabbage and brinjal. **Pesticides**, v. 22, n.12, p. 49-52, 1988.
- KUMAR, N.R.; SHARMA, P.L. Bioefficacy of fenvalerate against *Epilachna vigintioctopunctata* Fab. (Coccinellidae: Coleoptera). **Pesticide Research Journal**, v. 61, n. 1, p. 67-70, June. 1994.
- KUMAR, U.; AGARWAL, H.C. Degradation of Dithane M-45 residues in brinjals during cooking. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 47, p. 725-731, 1991.
- KUMAR, U.; AGARWAL, H.C. Fate of [¹⁴C] Mancozeb in eggs plants (*Solanum melongena* L.) during summer under sub-tropical conditions. **Pesticide Sciences**, v. 36, p. 121-125, 1992.
- KUMAR, U.; AGARWAL, H.C. Persistence, metabolism, and movement of ethylenethiourea in eggplant (*Solanum melongena* L.) under subtropical conditions. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 51, p. 46-53, 1993.

- MAGUIRE, R.J. Kinetics of pesticide volatilization from the surface water. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.39, n.9, p.1674-1678, 1991.
- MAGUIRE, R.J. The importance of pesticide volatilization from the surface microlayer of natural waters after aerial spraying. **Water Science and Tecnology**, v. 25, n.11, p. 111-116, 1992.
- MAGUIRE, R.J.; HALE, E.J. Fenitrothion sprayed on a pond: kinetics of its distribution and transformation in water and sediment. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 28, n. 2, p. 372-378, 1980.
- MALLET, V.N.; VOLPÉ, G. A chemical residue survey in relation to the 1980 spruce budworm spray program in New Brunswick (Canada). **Journal of Environmental Science Health**, v. 17, n. 6, p. 715-736, 1982.
- MARTIN, N.A. Effect of four insecticides on the pasture ecosystem. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, v. 17, p. 485-494, 1974.
- MIKAMI, N.; IMANISHI, K.; YAMADA, H.; MIYAMOTO, J. Photodegradation of fenitrothion in water and soil surface, and its hidrolisis in water. **Journal of Pesticide Science**, v. 10, p. 263-272, 1985.
- MISRA, D.; SREEDHARAN, B.; BHUYAN, S.; SETHUNATHAN, N. Accelerated degradation of fenitrothion in fenitrothion⁻ or 3-methyl-4-nitrophenol-acclimatized soil suspensions. **Chemosphere**, v. 27, n. 8, p. 1529-1538, 1993.

MIYAMOTO, J. Degradation of fenitrothion in terrestrial and aquatic environments including photolytic and microbial reactions. In: SYMPOSIUM ON FENITROTHION, Ottawa, 1977. **Proceedings**. Ottawa: NRCC, 1977. p. 105-134 (Publication NRCC N° 16073).

MÖLLHOFF, E. Determinación gascromatográfica de residuos en plantas y muestras de terrenos después de la aplicación de preparados de la serie E 605 y Agritox. **Pflanzenschutz-Nachrichten "Bayer"**, v. 20, n. 2, p. 589-606, 1967.

MORIN, R.; GABOURY, G.; MAMARBACHI, G. Fenitrothion and aminocarb residues in water and balsam fir foliage following spruce budworm spraying programs in Quebec, 1979 to 1982. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 36, p. 622-628, 1986.

MUKHERJEE, I.; GOPAL, M. Residues of fluvalinate in/on brinjal. **New Agriculturist**, v. 1, n. 1, p. 47-50, 1990.

MUKHERJEE, I.; GOPAL, M. Residue behaviour of fenvalerate, tau-fluvalinate, lambda-cyhalothrin and monocrotophos in eggplant (*Solanum melongena* L.) fruits. **Pesticide Science**, v. 36, p. 175-179, 1992.

MULLA, M.S.; MIAN, L.S.; KAWECKI, J.A. Distribution, transport, and fate of the insecticides malathion and parathion in the environment. **Residue Reviews**, v. 81, p. 1-159, 1981.

MURTHY, Y.N.L.; DEVI, L.S. Fenvalerate, a promising insecticide for brinjal. **Current Research**, v. 15, n. 9, p. 86-88, 1986.

- MUSUMESSI, R. Biodegradação de agrotóxicos no solo. In: DOROTHY, C.P.; CASARINI, C.P. **Biodegradação de efluentes líquidos, resíduos sólidos industriais e pesticidas em solos**. São Paulo: CETESB. 1991. p. 32-74.
- ODANAKA, Y.; TANIGUCHI, T.; SHIMAMURA, Y.; IJIMA, K.; KOMA, Y.; TAKECHI, T.; MATANO, O. Runoff and leaching of pesticides in golf course. **Journal of Pesticide Science**, v.19, p.1-10, 1994.
- OHKAWA, H.; MIKAMI, N.; MIYAMOTO, J. Photodecomposition of Sumithion, 0,0-dimethyl-0-(3-methyl-4-nitrophenyl) phosphorothioate. **Agricultural Biological Chemistry**, v. 38, n. 11, p. 2247-2255, 1974.
- PAL, A.K.; SENAPATI, H.K.; PATTANAIK, M.R. Dissipation of carbaryl residues in brinjal. **Madras Agricultural Journal**, v. 75, n. 1/2, p. 67-68, Jan./Feb. 1988.
- PATEL, B.K.; SHAH, P.G.; PATEL, J.A.; RAJ, M.F.; PATEL, J.S. Quinalphos residues in/on brinjal and cabbage. **Pesticide Research Journal**, v. 6, n. 2, p. 167-170, Dec. 1994.
- PATEL, S.H.; PATEL, C.B.; SHAH, A.H. Determination of carbaryl residue on/in brinjal fruits. **Indian Journal of Agricultural Chemistry**, v. 16, n. 1, p. 159-164, 1983.
- PIFFER, R. Movimento e degradação de aldicarb e sulfona de aldicarb em dois diferentes solos. Lavras, 1989. 99p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura de Lavras.

- PIZANO, M.A. Resíduos de fenitrothion em frutos, folhas, solo e água de irrigação em cultura estaqueada de tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill). Piracicaba, 1997. 115p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- PLIMMER, J.R. Movement of pesticides from the site of application. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CHANGING PERSPECTIVES IN AGROCHEMICALS: ISOTOPIC TECHNIQUES FOR THE STUDY OF FOOD AND ENVIRONMENTAL IMPLICATIONS, Neuherberg, 1987. **Pesticides: food and environmental implications. Proceedings.** Vienna: IAEA, 1988. p.61-77. (Proceedings Series, IAEA - SM - 297/35).
- PRASAD, D.; GOPAL, M.; MUKHERJEE, I.; KALDA, T.S.; KHAN, E. Efficacy of monocrotophos 36 WSC as spray treatment against plant parasitic nematodes infecting brinjal. **Current Nematology**, v. 2, n. 2, p. 127-132, 1991.
- RACKE, K.D.; COATS, J.R. Comparative degradation of organophosphorus insecticides in soil: specificity of enhanced microbial degradation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 36, n. 1, p. 193-199, 1988.
- RAHA, P.; BANERJEE, H.; DAS, A.K.; ADITYACHAUDHURY, N. Persistence kinetics of endosulfan, fenvalerate, and decamethrin in and on eggplant (*Solanum melongena* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 41, n. 6, p. 923-928, 1993.
- RAJUKKANNU, K.; SAIVARAJ, K.; VASUDEVAN, P.; BALASUBRAMANIAN, M. Residues of methyl parathion, quinalphos, phosalone and fenitrothion in/on okra. **Current Science**, v. 47, n. 20, p. 782-783, Oct. 1978.

RAJUKKANNU, K.; SAIVARAJ, K.; VASUDEVAN, P.; BALASUBRAMANIAN, M.
Residues of certain newer insecticides in brinjal. **Pesticides**, v.14, n.11, p. 15-17,
Nov. 1980.

RAMAN, S.; VENKATARAMAN, N.S.; RAVIKUMAR, V.; THYAGARAJAN, N.M.
A note on the compatibility studies of urea with insecticides Dimecron and Sumithion.
The Madras Agricultural Journal, v. 59, p. 408-409, 1972.

RAO, V.R.S.; SARKAR, D.K.; PUNNAIAH, K.C.; REDDY, G.P.V.;
RAMASUBBIAH, K. Studies on persistence of fenitrothion and phosalone
residues on brinjal. **Journal of Food Science and Technology**, v. 23, p. 177-178,
May/June, 1986a.

RAO, V.R.S.; SARKAR, D.K.; MURTHY, M.M.K.; MAYURAVALLI, V.V.L.;
REDDY, G.P.V.; SUBBIAH, K.R. Residues of endosulfan in or on leaves and
fruits of eggplant. **Indian Journal of Agricultural Sciences**, v. 56, n. 8, p. 616-
618, Aug. 1986b.

RAO, V.R.S.; SARKAR, D.K.; MURTHY, M.M.K.; MAYURAVALLI, V.V.L.;
REDDY, G.P.V.; SUBBIAH, K.R. Studies on residues of quinalphos and
dichlorvos in brinjal. **Pesticides**, v. 21, n. 7, p. 31-32, July 1987.

REDDY, B.R.; SETHUNATHAN, N. Salinity and the persistence of parathion in
flooded soils. **Soil Biological Biochemistry**, v. 17, n. 2, p. 235-239, 1985.

RIGITANO, R.L.O. Resíduos de ethion e fenitrothion em cascas e polpas de laranjas
Hamlin determinados por cromatografia em fase gasosa. Piracicaba, 1979. 64p.
Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz",
Universidade de São Paulo.

- RIGITANO, R.L.O. Persistência de resíduos de methyl parathion e quinalphos em frutos de tomate (*Lycopersicon esculentum*). **Ciência e Prática**, v. 6, n. 1, p. 63-70, jan/jun 1982.
- ROSENBERG, C.; SILTANEN, H. Residues of mancozeb and ethylenethiourea in grain samples. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 22, p. 475-478, 1979.
- ROUCHAUD, J.; MEYER, J.A. New trends in the studies about the metabolism of pesticides in plants. **Residue Reviews**, v. 82, p. 1-35, 1982.
- SALONIUS, P.O. Effect of DDT and fenitrothion on forest-soil microflora. **Journal of Economic Entomology**, v. 65, n. 4, p. 1089-1090, 1972.
- SANCHEZ, P.S.; SATO, M.I.Z.; PASCHOAL, C.R.B.; VALENT, G.U. Aplicação de bioensaios microbianos na avaliação da toxicidade de efluentes líquidos e resíduos sólidos industriais. In: DOROTHY, C.P.; CASARINI, C.P. **Biodegradação de efluentes líquidos, resíduos sólidos industriais e pesticidas em solos**. São Paulo: CETESB. 1991. p. 54-73.
- SANGAMA, S.K.; HAMEED, S.F.; SINGH, S.P. Effect of quinalphos residue on eggplant (*Solanum melongena*). **Indian Journal of Agricultural Sciences**, v. 59, n.11, p. 756-758, Nov. 1989.
- SARODE, S.V.; LAL, R. Persistence of residues of fenitrothion in or on okra. **Indian Journal of Agricultural Sciences**, v. 52, n. 2, p. 135-138, Feb. 1982.
- SARODE, S.V.; LALITHA, P.; KRISHNAMURTHY, P.N. Carbofuran and monocrotophos residues in brinjal fruits. **Pesticides**, v. 19, n. 7, p. 43-44, July 1985.

- SATTIGI, H.N.; KULKAR, K.A.; THONTADARYA, T.S. Residues of insecticides used for the control of stored grain beetle pests on sorghum. **Pesticides**, v. 19, n. 10, p. 61-62, Oct. 1985.
- SAXENA, R.C.; SHARMA, M.M.; SHARMA, S.K. Toxicity of certain contact and systemic insecticides in combination with urea. **The Madras Agricultural Journal**, v. 59, n. 11/12, p. 586-590, 1972.
- SETHUNATHAN, N.; RAO, V.R.; ADHYA, T.K.; RAGHU, K. Microbiology of the rice soils. **CRC Critical Reviews in Microbiology**, v. 10, n. 2, p. 125-172, 1983.
- SHARMA, I.D.; NATH, A.; DUBEY, J.K. Persistence of mancozeb (Dithane M-45) in some vegetables and efficacy of decontamination processes. **Journal of Food Science Technology**, v. 31, n. 3, p. 215-218, 1994.
- SHARMILA, M.; RAMANAND, K.; SETHUNATHAN, N. Hydrolysis of methyl parathion in a flooded soil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.43, p. 45-51, 1989.
- SHINDE, V.K.R.; YADAVA, C.P.S. Residue toxins in some vegetables following application of phosphamidon with and without urea. **Pesticides**, v. 15, n. 5, p. 5-6, May 1981.
- SINGH, I.P.; MUKHERJEE, U. Dissipation of monocrotophos residues in brinjal (*Solanum melongena* L.). **Journal of Research (BAU)**, v. 4, n. 1, p. 21-24, 1992.
- SOARES, I.A.A. Resíduos de inseticidas organoclorados em hortaliças e frutas. Belo Horizonte, 1986. 86p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais.

- SPENCER, W.F. Movement of DDT and its derivatives in atmosphere. **Residue Reviews**, v. 59, p. 91-117, 1975.
- SPILLNER, C.J.; DE BAUN, J.R.; MENN, J.J. Degradation of fenitrothion in forest soil and effects on forest soil microbes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 27, n. 5, p. 1055-1060, 1979a.
- SPILLNER, C.J.; THOMAS, V.H.; DEBAUN, J.R. Effect of fenitrothion on microorganisms which degrade leaf-litter and cellulose in forest soils. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 23, p. 601-606, 1979b.
- SRIDHARAN, S.; JANARTHANAN, R. Surface residues of EPN on bhendi and brinjal. **Pesticides**, v. 23, n. 4, p. 38-39, Apr. 1989.
- SUBBARATNAM, G.V.; BUTANI, D.K. Persistent toxicity of certain insecticides to jassid *Amrasca biguttula biguttula* (Ishida) on brinjal. **Entomon**, v. 9, n. 1, p. 15-17, 1984.
- SUBBARATNAM, G.V.; AGNIHOTRI, N.P.; JAIN, H.K. Dissipation of fenvalerate on/in brinjal fruit. **Indian Journal of Entomology**, v. 46, n. 3, p. 287-290, 1984.
- SUMITOMO CHEMICAL COMPANY. **Sumithion**: technical manual. Osaka, s.d. 29p.
- TAKIMOTO, Y.; HIROTA, M.; INUI, H.; MIYAMOTO, J. Decomposition and leaching of radioactive Sumithion of 4 different soils under laboratory conditions. **Journal of Pesticide Science**, v. 1, n. 2, p. 131-143, May 1976.

- TALEKAR, N.S.; SUN, L.T.; LEE, E.M.; CHEN, J.S.; LEE, T.M.; LU, S. Residual behavior of several insecticides on chinese cabbage. **Journal of Economic Entomology**, v. 70, n. 6, p. 689-692, Dec. 1977.
- TEWARI, G.C. Field efficacy of newer insecticides against lace-wing bug, *Urentius hystri-cellur* (Richt). **Indian Journal of Agricultural Science**, v. 56, n. 3, p. 215-216, 1986.
- UGAKI, M.; SHONO, T.; FUKAMI, J. Metabolism of fenitrothion by organophosphorus-resistant and susceptible house flies, *Musca domestica* L. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 23, p. 33-40, 1985.
- VILLAS BÔAS, G.L. Métodos de controle de pragas em hortaliças. **Horticultura Brasileira**, v. 7, n. 5, p. 3-6, 1989.
- WALKER, K.C. The role of pesticides in pollution management. **Residue Reviews**, v.34, p.163-173, 1971.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION-WHO. Bromopropylate. In: WHO. **Evaluation of some pesticide residues in food**. Geneva, 1974. p. 62-91: Bromopropylate. (WHO Pesticide Residue Series, 3).
- WORLD HEALTH ORGANIZATION-WHO. **International programme on chemical safety: the environmental health criteria 133**. Geneva, 1992. 184p.
- YADAV, G.S.; KATHPAL, T.S. Extent of fenitrothion residues in bitter-gourd fruits. **Indian Journal of Agricultural Sciences**, v. 53, n. 6, p. 463-466, June 1983.

APÊNDICE 1

Dados climatológicos relativos ao período experimental.

Pulverização	Data (1996)	Dias após aplicação	Temperatura (°C)		Umidade Relativa (%)	Pluviometria (mm)	
			max.	min.			
1ª	19/03		30	19	78	-	
	20/03		27	21	72	-	
	21/03		30	24	60	-	
	22/03		30	20	76	20,5	
	23/03		29	20	72	10,0	
	24/03		30	20	69	-	
	25/03		31	21	73	-	
	26/03		30	20	66	-	
	27/03		32	19	68	-	
	28/03		30	21	62	-	
	2ª	29/03		31	21	53	-
		30/03		32	22	60	-
		31/03		31	21	58	-
		01/04		33	18	59	7,0
02/04			30	23	56	-	
03/04			31	22	56	-	
04/04			31	22	49	-	
05/04			33	21	59	6,0	
06/04			33	21	57	4,5	
07/04		-1	33	20	50	-	
3ª	08/04	0	32	20	54	-	
	09/04	1	32	19	53	-	
	10/04	2	31	21	58	-	
	11/04	3	31	20	70	-	
	12/04	-	31	19	86	35,0	
	13/04	5	26	19	74	4,0	
	14/04	-	27	19	80	10,0	
	15/04	7	26	20	88	5,0	
	16/04	-	26	20	80	6,0	
	17/04	-	27	20	84	-	
	18/04	10	27	20	72	-	
	19/04	-	29	17	67	-	
	20/04	-	30	20	58	-	
	21/04	-	31	21	62	-	
22/04	14	32	19	51	-		

APÊNDICE 2

Análise química do solo e da água e física do solo - Laboratório de análise de solos, calcário e fertilizantes - Universidade Federal de Uberlândia.

	Análise química		Análise física
	Solo	Água	Solo*
pH	6,1	6,6	%
	mg/dm ³		Areia grossa
P	95,1	3,4	9
K	384	60	
	cmolc/dm ³		Areia fina
Al	0,0	0,0	
Ca	7,1	0,1	
Mg	2,1	0,1	
H + Al	1,5	0,5	30
SB	10,1	0,4	
t	10	0	
T	12	1	
	Porcentagem		Silte
V	87	39	14
m	0	0	
	dag/kg (%)		Argila
M.O.	3,8		47

OBS.: P,K = (HCL 0,05 N + H₂SO₄ 0,025 N); OBS.: Solo argiloso*
 Al, Ca, Mg = (KCl 1 N); M.O. = (Walkley-Black)
 SB = Soma de bases/ t = CTC efetiva/ T = CTC
 a pH 7,0/ V = Sat. de bases/ m = Sat. de Al
 Para recomendação de calagem e adubação,
 consulte um Engenheiro Agrônomo.