

PERSISTÊNCIA DE DELTAMETRINA EM ESPIGAS DE MILHO  
ARMAZENADAS\*

TÂNIA M. A. G. PEIXOTO\*\*  
HELOIZA M. O. H. FRANKLIN\*\*  
JAMILTON P. SANTOS\*\*\*  
DAVID LEE NELSON\*\*\*\*  
SALAZAR F. AZEVEDO\*\*\*\*\*

Foram analisadas 78 amostras de espigas de milho, após tratamento com deltametrina e armazenamento em paióis, localizados em algumas regiões de atuação da EMATER e no Centro Nacional de Pesquisa de Milho e Sorgo da EMBRAPA, Sete Lagoas. A primeira amostragem foi retirada em maio de 1992 e as seguintes bimestralmente até fevereiro de 1993. Cada amostra foi subdividida em amostras de grãos, palha e rolão de milho sendo as duas últimas obtidas por moagem. Não foi detectada a presença de deltametrina nos grãos e os níveis encontrados nas amostras de palha foram em geral acima de 1 mg/kg, o que indica que não houve penetração do inseticida no interior da espiga. O rolão de milho, que é usado como ração animal, apresentou resíduos dentro do limite permitido pela legislação (1 mg/kg). Os resultados encontrados mostraram que não houve degradação da deltametrina durante os meses de armazenagem.

- \* Este trabalho constitui parte da dissertação de T.M.A.G. Peixoto, Curso de Pós-graduação em Ciência de Alimentos.
- \*\* Bioquímica da Fundação Ezequiel Dias, Divisão de Bromatologia e Toxicologia, Serviço de Química Especializada, Belo Horizonte, MG.
- \*\*\* Engenheiro Agrônomo, Pesquisador do Centro Nacional de Pesquisa de Milho e Sorgo, EMBRAPA, Sete Lagoas, MG.
- \*\*\*\* Professor do Departamento de Alimentos da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.
- \*\*\*\*\* Engenheiro Agrônomo da EMATER, Belo Horizonte, MG.

## 1 INTRODUÇÃO

O milho é uma grande fonte de energia, devido ao seu alto conteúdo em amido, numa forma facilmente digerível e de baixo custo, coloca-se à frente de todos os cereais (TOSELLO, 1980).

A cultura de milho ocupa lugar de destaque não só pelo grande progresso do conhecimento científico relacionado com esta espécie vegetal, mas também pelo seu grande valor econômico. Sua produção representa de 30 a 35% da safra brasileira de grãos, com área plantada de 14 milhões de hectares e produção de 30 toneladas, o que coloca o Brasil como o maior produtor da América do Sul. Apesar da alta produção, os índices de produtividade são baixos, pois estão em torno de 2282 kg/ha (IBGE, 1993), enquanto que em vários países a média situa-se acima de 4000 kg/ha. Cerca de 20% dessa redução na produtividade deve-se a perdas no armazenamento (CARVALHO, 1980).

Parte da produção de milho é estocada por longo período sendo indiscutível a necessidade de utilização de inseticidas, para proteção contra a invasão de pragas. Em propriedades rurais é comum a armazenagem de espigas inteiras em paiol, as quais são pulverizadas diretamente com deltametrina (GUEDES, 1991). Estas espigas são moidas integralmente, obtendo-se o rolão, que é usado como ração, ou são debulhadas para aproveitamento dos grãos, podendo-se utilizar a palha como complemento de rações.

Como o uso da deltametrina, piretróide sintético, está sendo bastante difundido para controle de pragas de grãos armazenados, faz-se necessário o estudo do comportamento deste inseticida no produto estocado.

Neste trabalho verificou-se a distribuição dos resíduos de deltametrina em espigas de milho tratadas em paióis, avaliou-se as implicações da utilização da palha do milho como ração animal e estudou-se sua persistência em espigas de milho tratadas com formulação em pó.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAL

Após contato entre técnicos da EMATER-MG e da EMBRAPA-MG e estudo do uso de deltametrina, foram escolhidas como locais de coleta das amostras de espigas de milho, quatro propriedades rurais localizadas em áreas de atuação do escritório regional da EMATER, de Sete Lagoas - MG, ou seja, Fazenda do Engenho, Fazenda Uberaba, Fazenda do Ipê e Fazenda Bento Velho, as duas primeiras localizadas em Paraopeba e as demais em Cordisburgo. Foram também reservadas duas unidades de pesquisa (paióis 15 e 16) do Centro Nacional de Pesquisa de Milho e Sorgo da EMBRAPA de Sete Lagoas, MG (CNPMS/EMBRAPA).

### 2.1.1 Tratamento

Os paióis passaram por completa limpeza e queima dos restos de milho. Em seguida, procedeu-se higienização geral polvilhando-se o inseticida deltametrina 0,2% pó sobre todo o piso, com especial atenção às reentrâncias, gretas e cantos, que são locais onde os insetos podem se esconder. Estas operações visaram eliminar os insetos remanescentes da armazenagem de grãos da safra anterior e que serviriam de infestação para o milho, objeto de observação nesta pesquisa.

Durante o procedimento de armazenagem das espigas de milho, o inseticida deltametrina 0,2% pó foi polvilhado a cada camada de 25 cm de espigas. Usou-se dose de 500 g do produto comercial "K-obiol 2 P" 0,2% pó por tonelada de milho em espiga. Para aplicar 500 g/t foi considerado que uma tonelada de milho em espiga ocupa volume de 3 m<sup>3</sup>. Por sua vez, 3 m<sup>3</sup> de espigas espalhadas numa camada de 25 cm ocupam 12 m<sup>2</sup>. Portanto, aplicou-se 500 g do inseticida sobre uma superfície de 12 m<sup>2</sup> numa camada de 25 cm de altura. Este procedimento foi adotado para armazenar todo o milho reservado para esta pesquisa.

Deve-se salientar que 500 g do inseticida formulado na concentração de 0,2% de ingrediente ativo usado no tratamento por tonelada, contém apenas 1 g de molécula ativa, sendo 499 g de diluente inerte, correspondendo, portanto, a 1 mg/kg.

### 2.1.2 Amostragem

As amostras de espigas de milho foram coletadas por técnicos da EMBRAPA, diretamente nos paióis das quatro propriedades rurais escolhidas e do CNPMS. A primeira amostragem foi coletada em maio de 1992 e as seguintes bimestralmente até janeiro de 1993. Retirou-se as amostras ao acaso, de modo que representassem a estrutura armazenadora. Para retirá-las, determinou-se cinco pontos diferentes no paiol, sendo um em cada um dos quatro cantos e outro no centro. Em cada ponto, a camada de 20 cm na superfície foi eliminada e da parte inferior retirou-se 1/5 da quantidade para preencher um saco. De cada paiol retirou-se três amostras ou três sacos. Cada uma das três amostras destinou-se a análise de resíduos nos grãos, nas palhas e no rolão de milho, respectivamente, num total de 78 amostras (26 de milho, 26 de palha e 26 de rolão) analisadas.

### 2.1.3 Preparação das amostras

Preparou-se e dividiu-se as espigas de milho coletadas em amostras de grãos de milho, palha e rolão no CNPMS/EMBRAPA, as quais foram encaminhadas ao Laboratório de Análise de Resíduos da Fundação Ezequiel Dias (FUNED). A palha foi moída e o rolão obtido por trituração da espiga integral (milho, palha e sabugo).

Conservou-se as amostras a baixa temperatura até o momento da análise, quando as mesmas foram homogeneizadas e sofreram quarteamento para retirada da quantidade necessária para a análise.

Preparou-se também amostras de grãos de milho, palha e rolão não tratadas para servirem como testemunhas.

## 2.2 MÉTODOS

A metodologia para a análise de deltametrina em rolão e palha de milho foi padronizada no Laboratório de Resíduos da Fundação Ezequiel Dias (PEIXOTO et al, 1995). Consiste na extração baseada no uso de três solventes de polaridades diferentes, recomendada por Gorbach (Hoescht Laboratories, Frankfurt), clean-up segundo o processo de Hascöet, ambos descritos por L'HOTELLIER (1983) e quantificação através de cromatografia em fase gasosa.

Para a análise de rolão utilizou-se 2,5 g e para a de palha 2,0 g. A extração foi feita por meio de agitador magnético, utilizando 100 mL de acetona, 30 mL de acetona - tolueno (1:1) e 30 mL de acetona - hexano (1:1). Os extratos obtidos, após agitação por 15 minutos e filtração em colunas de vidro de placa porosa, foram reunidos e o volume completado para 150 mL com acetona.

Foram concentrados 75 mL do extrato de rolão ou 50 mL de extrato de palha para 2 mL, evaporados até secura sob corrente de nitrogênio e retomados com 10 mL de éter de petróleo. Para o clean-up concentrou-se 5 mL desta solução

em banho-maria a 60°C até 0,5 mL, secando-a sob corrente de nitrogênio. O resíduo foi retomado com 2 mL de tolueno-hexano (1:1), transferido para coluna de vidro de placa porosa (1,2 cm de diâmetro) que contém 5 g de florissil ativado a 130°C e 1 cm de sulfato de sódio anidro granulado, lavada com 2 mL de hexano. A eluição foi feita com 75 mL da mistura éter etílico - hexano (1:9). O eluato obtido foi concentrado em rotavapor (80-90°C) até 2 mL, secado sob corrente de nitrogênio e retomado com 3 mL de hexano.

Realizou-se a quantificação por cromatografia em fase gasosa usando-se detetor de captura de elétrons com fonte de trítio, a qual requer etapa de transesterificação, já que neste caso a temperatura do detetor não pode ultrapassar 225°C.

Para a transesterificação adicionou-se ao extrato, 1 mL de tolueno, 0,1 mL de KOH 0,1 N em metanol e aqueceu-se por 15 minutos em banho-maria a 50°C. Deixou-se resfriar, neutralizou-se com 0,1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 N em metanol e completou-se o volume para 5 mL com hexano.

Utilizou-se as seguintes condições cromatográficas:

- Coluna 5% SE 30 em Gás Chromosorb Q - vidro, diâmetro 1/8" x 1,8 m e Coluna 1,5% OV17 1,95% QF1 em Chromosorb WHP, vidro 1/8" x 1,8 m.
- Gás de arraste ( N<sub>2</sub> ): 35 mL/min.
- Temperatura da coluna: 170°C

- Temperatura do detetor: 220°C
- Temperatura do injetor: 225°C

Empregou-se reagentes específicos para análise de resíduos. As análises do milho em grão seguiram extração descrita por LUKE et al e clean-up segundo HASCÖET (PEIXOTO et al, 1994).

As recuperações dos métodos foram 81% para palha, 89% para rolão e 84% para milho. O limite de detecção do método de 0,02 mg/kg.

#### 2.1 Análise Estatística

Submeteu-se os dados obtidos à análise de variância a partir do delineamento de blocos ao acaso com posterior comparação das médias pelo teste "t" Student ao nível de 5% e probabilidade, segundo os métodos descritos por GOMES (1987).

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Corrigiu-se os resultados obtidos pelo valor médio das recuperações do método, 81% para palha e 89% para rolão (Tabela 1, Figuras 1 e 2).

TABELA 1 - RESÍDUOS DE DELTAMETRINA (mg/kg) EM MILHO, ROLÃO E PALHA PROVENIENTES DE ESPIGAS TRATADAS E ARMAZENADAS

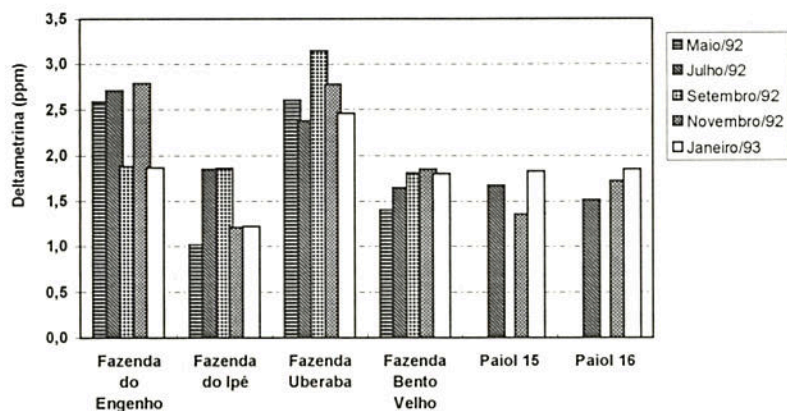
PROCEDÊNCIA	AMOSTRA	ÉPOCA DE AMOSTRAGEM				
		1992			1993	
		maio	julho	setembro	novembro	janeiro
Paraopeba (Fazenda do Engenho)	milho	ND	ND	ND	ND	ND
	palha	2,59	2,71	1,88	2,79	1,87
	rolão	0,62	0,61	0,62	0,47	0,43
Paraopeba (Fazenda Uberaba)	milho	ND	ND	ND	ND	ND
	palha	2,60	2,38	3,15	2,78	2,46
	rolão	0,52	0,40	0,55	0,37	0,61
Cordisburgo (Fazenda do Ipê)	milho	ND	ND	ND	ND	ND
	palha	1,02	1,85	1,86	1,21	1,22
	rolão	0,55	0,37	0,58	0,38	0,29
Cordisburgo (Fazenda Bento Velho)	milho	ND	ND	ND	ND	ND
	palha	1,40	1,65	1,81	1,85	1,80
	rolão	0,38	0,43	0,53	0,39	0,43
CNPMS (Paiol 15)	milho	-	ND	-	ND	ND
	palha	-	1,67	-	1,35	1,83
	rolão	-	0,50	-	0,36	0,45
CNPMS (Paiol 16)	milho	-	ND	-	ND	ND
	palha	-	1,51	-	1,72	1,85
	rolão	-	0,40	-	0,37	0,38

ND - Não detectado. Valores médios de duas determinações, corrigidos pela recuperação.

Não foram detectados resíduos de deltametrina nas amostras de milho em grão, indicando que não houve penetração do inseticida no interior da espiga, o que explica os altos níveis de resíduos (acima de 1 mg/kg), encontrados na palha. Isto provavelmente deve-se ao tipo

de formulação usada, que se concentra na parte externa da espiga, e ao fato da deltametrina ser um piretróide não sistêmico. Devido aos altos níveis de resíduos na palha, não é aconselhável sua utilização como complemento de rações.

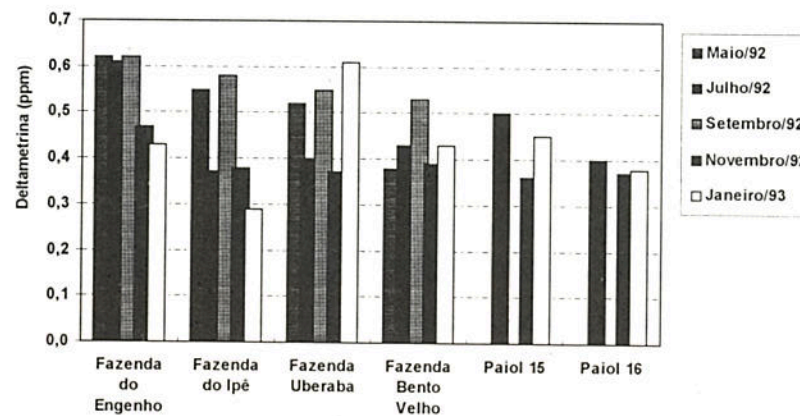
FIGURA 1 - RESÍDUOS DE DELTAMETRINA EM PALHA DE ESPIGAS DE MILHO DURANTE O PERÍODO DE ESTOCAGEM



Os níveis de resíduos encontrados nas amostras de rolão, usado como ração animal, variaram de 0,29 a 0,62 mg/kg, estando portanto dentro do limite estabelecido pela legislação brasileira que é de 1 mg/kg, (BRASIL, 1994). Os valores encontrados para rolão foram baixos, já na primeira amostragem, em relação a quantidade aplicada, evidenciando alta perda da deltametrina durante a fase do tratamento. Nos meses subsequentes, houve alguma variação nos níveis de resíduos entre amostras da mesma procedência, tanto para a

palha como para o rolão (análise de variância, t Student,  $P < 0,05$ ), o que não pode ser interpretado como degradação da deltametrina durante o período de armazenagem, uma vez que esta variação não ocorreu de maneira uniforme. Isto pode ser observado, por exemplo, em amostras de uma mesma procedência, onde o nível de deltametrina diminuiu no mês de setembro, aumentou no mês de novembro e diminuiu novamente no mês de janeiro. Pode-se até afirmar, que não houve degradação da deltametrina durante o período de armazenagem, uma vez que, os níveis encontrados em janeiro foram iguais ou superiores aos de maio. Estas variações podem ser explicadas pela natureza do tratamento, onde a deltametrina é polvilhada manualmente sobre as espigas, não se acumulando de forma totalmente homogênea, nas camadas de espigas.

FIGURA 2 - RESÍDUOS DE DELTAMETRINA EM ROLÃO DE ESPIGAS DE MILHO DURANTE O PERÍODO DE ESTOCAGEM



Poder-se-ia esperar que as amostras de mesma procedência e coletadas na mesma época, com níveis de resíduos maiores em palha, também apresentassem maiores níveis em rolão ou vice versa, o que nem sempre aconteceu devido ao fato de não se obter, com a moagem, amostra totalmente homogênea, pois uma parte fica filamentada e outra em forma de pó, não se conseguindo sempre a mesma porcentagem das duas partes na tomada de amostra.

#### 4 CONCLUSÃO

Concluiu-se que os tratamentos em grande escala podem não garantir uma aplicação uniforme, o que complica a tomada de amostra, uma vez que não é possível distribuir o pó, de maneira totalmente uniforme, sobre a camada de espigas.

A deltametrina parece não sofrer degradação nas condições de armazenamento em recintos fechados como os paióis, o que confirma sua estabilidade e persistência. Isto pode representar extraordinária proteção inseticida para grãos armazenados, desde que a aplicação seja adequada, compatível com a legislação e eficiente, isto é, capaz de controlar as pragas.

De modo geral este estudo mostra que a deltametrina, um defensivo que já era considerado promissor nesta área, como boa alternativa no tratamento de grãos armazenados, pode contribuir para a preservação de alimentos estocados na

entressafra, ajudando dessa forma a solucionar o problema da escassez de alimentos.

#### Abstract

Seventy-eight samples of corn ears sprayed with deltamethrin and stored in cribs, were analysed. The samples are from some regions controlled by EMATER and from CNPMS/EMBRAPA. The first sample was taken in May, 1992 and the others every two months until February, 1993. Each corn ear sample was splitted in samples of grains, ground corn husk and ground corn ears. It was not detected the presence of deltamethrin in grains, and the levels found in the husks samples were in general above 1 mg/kg, what shows that there is no penetration of the insecticide in the middle of the ear. The ground corn ear, used as feed, showed residues in agreement with the Brazilian legislation (1 mg/kg). It was found no degradation during the period of storage.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n. 22 de 11 de outubro de 1994. Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, p.15467-15468, 13 out. 1994. Seção I.
- 2 CARVALHO, R. P. L. Pragas do milho. In: PATERNIAN, E. Melhoramento e produção do milho no Brasil. Piracicaba : ESALQ, 1980. p. 505-570
- 3 GOMES, F.P. Curso de estatística experimental. 12. ed. Piracicaba : Nobel, 1987. 467 p.
- 4 GUEDES, R.N.C. Manejo integrado para a proteção de grãos armazenados contra insetos. Rev. Bras. Armaz., v. 16, p. 6-8, 1991.
- 5 IBGE. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento sistemático da produção agrícola. [Rio de Janeiro], 1993. v. 5
- 6 L'HOTELLIER, M. Los residuos de deltametrin en los vegetales y otros productos alimenticios. In: NOMINÉ, G. Deltametrin monografia. Paris : Roussel Uclaf, 1983. p. 219-231

7 PEIXOTO, T.M.A.G., FRANKLIN, H.M.O.H., SANTOS, J.P., NELSON, D.L. Standardization of the methodology for analysis of deltamethrin in corn husks and ground corn ears. Arquivos de Biologia e Tecnologia. Instituto de Tecnologia do Paraná (no prelo).

8 TOSELLO, G.A. Milhos especiais e seu valor nutritivo. In: PATERNIAN, E. Melhoramento e produção do milho no Brasil. Piracicaba : ESALQ, 1980. p. 310-331

#### **Agradecimento**

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq, FAPEMIG e a colaboração da bolsista da FAPEMIG, Lenir Eugênia da Silva.