RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM MORANGOS*

JORGE JOSÉ DO VALE OLIVEIRA**
MARIA CECÍLIA DE FIGUEIREDO TOLEDO***

Foram determinados os resíduos dos pesticidas endossulfan, dicofol, captan, clorotalonil e mancozeb em morangos coletados na CEASA de Campinas, em três épocas diferentes. Utilizou-se o método espectrofotométrico de Keppel para determinação de mancozeb, sendo os demais agrotóxicos analisados por cromatografia em fase gasosa com detector de captura de elétrons. Dos morangos coletados, 26,6% estavam contaminados por endossulfan e clorotalonil, proibidos pela legislação, e 23,3% apresentaram contaminação por captan dentro do limite estabelecido pela legislação (20 mg/kg). Não foram detectados resíduos de dicofol e mancozeb dentro dos limites de quantificação de 0,01 e 0,5 mg/kg, respectivamente.

1 INTRODUÇÃO

Evitando perdas agrícolas da ordem de 30%, os agrotóxicos revelam-se eficazes em grandes e pequenas plantações, assegurando não só culturas isentas de doenças e livres do ataque dos insetos, como tranquilidade ao produtor na relação positiva de benefício/custo. Assim, enquanto a ciência não apresentar outra forma eficiente de

* Trabalho apresentado no XVII Encontro Nacional de Analistas de Resíduos de Agrotóxicos, São Paulo, SP, Agosto de 1993.
** Químico, Pesquisador Científico, Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, SP.
*** Professora Livre Docente, Faculdade de Engenharia de Alimentos-UNICAMP, Campinas, SP.

combater as pragas nocivas às culturas agrícolas, o emprego de agrotóxicos na agricultura dificilmente poderá ser evitado.

Apesar dos benefícios, existe risco potencial associado à presença de resíduos de agrotóxicos nos alimentos, agravado em função do agricultor nem sempre seguir as recomendações dos receituários agrônômicos, que contêm informações a respeito do emprego de agrotóxicos autorizados por lei e de sua aplicação adequada (5).

O nível de resíduos de agrotóxicos encontrado numa determinada cultura serve, portanto, de parâmetro de aferição do cultivo segundo a boa prática agrícola. Naturalmente, níveis acima do estabelecido pela legislação significam aplicação de agrotóxico em desacordo com a boa prática agrícola.

Conhecido por sua fragilidade, o morangueiro caracteriza-se como cultura susceptível ao ataque de fungos e à deterioração por podridão. Uma maneira de superar estas adversidades e viabilizar economicamente a cultura consiste na aplicação de agrotóxicos. Com esta providência, atenua-se o problema, mas acrescenta-se o risco de contaminação do morangueiro, agravado pela prática comum de se comercializar o morango imediatamente após o uso do agrotóxico. Com base nesta realidade, existe entre os consumidores a crença de que os morangos disponíveis no comércio estão contaminados com resíduos de agrotóxicos, havendo inclusive pessoas que deixam de consumi-los com receio de intoxicação.

Considerando o risco potencial que os agrotóxicos representam à saúde humana, verificou-se neste trabalho os níveis de resíduos de alguns pesticidas em morangos comercializados na região de Campinas.

Entre os agrotóxicos permitidos pela legislação brasileira para serem aplicados no morangueiro, o captan e o mancozeb são os mais recomendados. Porém, clorotalonil, dicofol e endosulfan, proibidos pela legislação para esta finalidade, também são ocasionalmente aplicados no morangueiro. Desta forma, estes foram os pesticidas selecionados para a pesquisa de resíduos em morangos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 AMOSTRAS

Morangos de variedade Sequóia, Campinas e Lassen foram coletados de dez produtores, em três épocas diferentes, na CEASA de Campinas, no ano de 1991. De cada produtor foram coletadas 6 caixas de papelão cheias de morangos, totalizando aproximadamente 1,5 kg. Estas amostras foram separadas em três partes, caracterizando amostragem em triplicata.

2.2 MÉTODOS DE ANÁLISE

Captan, clorotalonil, endosulfan I, endosulfan II, sulfato de endosulfan e dicofol foram extraídos conforme o

método modificado de LUKE et al (12). A limpeza das amostras foi realizada conforme o procedimento 29.048 do método descrito pela AOAC (1).

Para quantificação dos agrotóxicos clorados foi utilizado cromatógrafo com gás, equipado com detector de captura de elétrons e diferentes colunas. Para captan e dicofol utilizou-se a coluna Megabore DB-5 100% Polissiloxano e para endosulfan I, endosulfan II, sulfato de endosulfan e clorotalonil, empregou-se a coluna 1,5% OV-17/ 1,95% QF-1 em 100/120 Supelcoport. O cálculo da concentração de cada agrotóxico foi feito pelo método do padrão externo, na faixa de linearidade de cada agrotóxico, empregando-se a seguinte equação:

$$C(\text{mg/kg}) = \frac{\text{Aa. Va. Vip. Cp}}{\text{Via. Ma. Ap}}$$

onde:

- Aa - área do pico da amostra
- Va - volume da amostra no tubo concentrador
- Via - volume da amostra injetado no cromatógrafo
- Ma - massa da amostra submetida à extração
- C - concentração na amostra
- Vip - volume injetado do padrão no cromatógrafo
- Cp - concentração do padrão injetado
- Ap - área do pico do padrão

Para avaliação da metodologia modificada de LUKE et al (12) determinou-se, antes do início da quantificação das amostras, a percentagem de recuperação dos agrotóxicos.

Assim, em 10 g da amostra testemunha, livre de agrotóxicos, adicionou-se 1 mL das soluções padrões dos agrotóxicos captan, clorotalonil e dicofol nas concentrações de 10 mg/kg, 1 mg/kg e 0,1 mg/kg, caracterizando fortificações em nível de 1,0 mg/kg, 0,1 mg/kg e 0,01 mg/kg, respectivamente. Utilizando-se também 10 g de testemunha, adicionou-se 1 mL dos padrões de 1,0 mg/kg, 0,1 mg/kg e 0,01 mg/kg de endosulfan I, endosulfan II e sulfato de endosulfan, caracterizando fortificações de 0,1 mg/kg, 0,01 mg/kg e 0,001 mg/kg. Em seguida, executou-se as mesmas etapas empregadas para as amostras.

Para determinação de mancozeb, foi utilizado o método modificado de KEPPEL (10,11). A análise fundamenta-se no princípio da evolução de CS₂ após forte reação ácida, seguida de recolhimento em reagente cromogênico, formando solução amarela, que é submetida à medição colorimétrica. O sistema utilizado baseou-se no aparelho projetado por CARVALHO & YOKOMIZO (3,4).

Em virtude da baixa solubilidade do mancozeb em água e solventes orgânicos, utilizou-se Hyflo Supercell como suporte na preparação dos padrões. Assim, foram preparados dois padrões denominados de padrão de mancozeb 1, constituído de 0,1 g de mancozeb 87,5% em 10 g de Hyflo Supercell, e padrão de mancozeb 2, contendo 0,01 g de mancozeb 87,5% em 10 g de Hyflo Supercell.

Os ensaios de recuperação do mancozeb foram feitos pesando-se 0,02 g, 0,0136 g e 0,005 g do padrão de mancozeb 1 e 0,005 g do padrão de mancozeb 2, que foram adicionados

a 10 g de morango, caracterizando fortificações em níveis de 20 mg/kg, 13,6 mg/kg, 5,0 mg/kg e 0,5 mg/kg, respectivamente.

2.3 CÁLCULOS PARA DETERMINAÇÃO DE MANCOZEB

A leitura da absorbância das amostras foi interpolada na curva-padrão de CS₂, obtendo-se a concentração correspondente de CS₂ em µg/25 mL. Esta massa corresponde à quantidade evoluída de CS₂ oriunda da massa da amostra, após reação ácida. Para cálculo final da concentração de mancozeb na amostra, empregou-se a fórmula a seguir, baseada na estequiometria da reação e no peso molecular do mancozeb (PM = 271), aceito internacionalmente, segundo STEVENSON (17):

$$\text{mancozeb } (\mu\text{g/g}) = \text{CS}_2 (\mu\text{g}) \frac{\text{mancozeb (P.M.)}}{2\text{CS}_2 (\text{P.M.}) m}$$

onde: m = massa da amostra em gramas

P.M = peso molecular.

2.4. CONFIRMAÇÃO DOS AGROTÓXICOS

Para confirmação dos agrotóxicos foram utilizadas quatro colunas diferentes, acopladas em três diferentes cromatógrafos, todos equipados com detector de captura de elétrons (Tabela 1).

TABELA 1 - CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS, COLUNAS E DETECTORES UTILIZADOS PARA QUANTIFICAÇÃO E CONFIRMAÇÃO DOS RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM MORANGOS

CROMATÓGRAFOS/ DETECTORES	CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS	COLUNAS
Varian - 2700 ³ H	C = 200°C D = 225°C I = 225°C N2 = 60 PSI At = 8 x 10 Vp = 20 cm/hr 1 mv	10% DC-200 100/120 Supelcoport 4% SE-30/6% OV-210 100/200 Chromosorb W HP
Varian - 3400 ⁶³ Ni	C = 200°C D = 270°C I = 220°C N2 = 60 PSI At = 8 x 10 Vp = 20 cm/hr 1 mv	Megabore DB - 5 microns 100% Polissiloxano
Varian - 3700 ⁶³ Ni	C = 200°C D = 270°C I = 220°C N2 = 60 PSI At = 8 x 10 Vp = 20 cm/hr 1 mv	1,5% OV-17/1,95% QF-1 100/120 Supelcoport

Os resíduos dos agrotóxicos captan, dicofol, clorotalonil, endosulfan I, endosulfan II e endosulfan sulfato poderiam ter sido determinados por diferentes metodologias (6,15). Entretanto, a determinação de cada agrotóxico por um método específico aumentaria o tempo e o custo das análises. Optou-se então pelo método de multi-resíduos de LUKE (12), principalmente pela sua facilidade em operacionalizar todas as análises.

Para confirmação dos agrotóxicos foram utilizadas as colunas especificadas na Tabela 1. De modo geral, a coluna 1,5% OV-17/ 1,95% QF-1 tem sido utilizada em análises

quantitativas de organoclorados em ampla variedade de amostras (16,18,19,20). Esta mesma fase estacionária foi utilizada na determinação de captan em maçãs (6), dicofol e endosulfan em morangos (9) e captan em morangos (15). Também têm sido utilizadas colunas com as fases estacionárias SE-30 e DC-200 (19,21).

Embora existam outros métodos alternativos (8), o método de KEPPEL (10) tem sido amplamente utilizado na determinação de ditiocarbamatos. Devido à disponibilidade da aparelhagem para determinação de ditiocarbamatos e da grande aceitabilidade da técnica, este método foi escolhido para o presente estudo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de recuperação encontrados (83% a 120%) foram similares aos obtidos por outros pesquisadores (7,15) e dentro da faixa de recuperação aceita internacionalmente (80% a 120%). Foram determinados os seguintes valores para os limites de quantificação: 0,1 mg/kg, 0,01 mg/kg, 0,01 mg/kg, 0,001 mg/kg, 0,001 mg/kg, 0,01 mg/kg e 0,5 mg/kg, respectivamente para os agrotóxicos clorotalonil, dicofol, captan, endosulfan I, endosulfan II, endosulfan sulfato e mancozeb.

3.1 MANCOZEB

Não foram detectados resíduos de mancozeb nas amostras analisadas, dentro do limite de quantificação do método (0,5 mg/kg). Pesquisas relativas à determinação deste ditiocarbamato em morangos não estão disponíveis na literatura brasileira e internacional, o que impossibilita comparações sobre níveis e metodologia. Acredita-se que a inexistência de metodologia específica para a quantificação do referido agrotóxico constitui-se num dos motivos da escassez de trabalhos sobre este fungicida em qualquer tipo de amostra. As pesquisas que têm sido feitas visam apenas a quantificação da evolução de CS₂, oriundo de qualquer ditiocarbamato.

3.2 DICOFOL

No presente estudo, não foram encontrados resíduos de dicofol nas amostras de morangos analisadas, dentro do limite de quantificação do método (0,01 mg/kg). No entanto, quantificando dicofol em amostras de morangos, UNGARO et al (20) determinaram este resíduo na faixa de traços (0,001 a 0,01 mg/kg) até concentrações de 3,6 mg/kg.

Pesquisas subseqüentes conduzidas por UNGARO et al (19) sobre a presença de resíduos de pesticidas em frutas comercializadas na CEASA de São Paulo, nos anos de 1985 e 1986, evidenciaram a contaminação de morangos por dicofol, na faixa de 0,1 a 2,61 mg/kg. No período de 1983 a 1988, 92

amostras de morangos foram analisadas quanto à presença de dicofol, sendo que 29,35% das mesmas apresentaram resíduos deste agrotóxico (9).

Até a publicação, em setembro de 1985, da Portaria nº 329 do Ministério da Agricultura, que proibiu a comercialização e o uso de pesticidas organoclorados no Brasil (2), a legislação em vigor permitia a aplicação de dicofol em morangueiros, estabelecendo o limite de tolerância de 2,0 mg/kg. Devido à semelhança de estrutura molecular entre o dicofol e o DDT, presumiu-se que sua persistência e bioacumulação fossem semelhantes às deste e de outros organoclorados, sendo portanto seu uso restringido no Brasil.

Acredita-se que em função do estoque existente no mercado, este acaricida tenha sido aplicado até o final da década de oitenta, o que justifica a contaminação observada. O fato de não se ter encontrado resíduos de dicofol nas amostras de morango coletadas no ano de 1991 sugere que o produto deixou de ser comercializado, atendendo à portaria em vigor.

3.3 CAPTAN

Na primeira coleta, foram encontrados resíduos de captan na faixa de 0,01 a 3,0 mg/kg em 30% das amostras analisadas; na segunda coleta, de 0,01 a 0,88 mg/kg em 20% das amostras e, na terceira coleta, 20% das amostras apresentaram níveis de resíduos de captan variando entre

0,02 mg/kg e 0,09 mg/kg (Figura 1). Considerando-se o total das amostras, 23,3% apresentaram resíduos de captan (Figura 2) dentro do limite de tolerância estabelecido pela legislação (20 mg/kg).

FIGURA 1 - PERCENTAGEM DE MORANGOS CONTAMINADOS POR RESÍDUOS DE DIFERENTES AGROTÓXICOS

3.4 CLOROTALONIL

Resíduos deste agrotóxico foram detectados nas três coletas. Na primeira, 10% das amostras apresentaram clorotalonil na concentração de 0,49 mg/kg; 20% das amostras da segunda coleta apresentaram resíduos entre 1,71 mg/kg e 3,01 mg/kg, enquanto que na terceira coleta as concentrações foram de 0,67 mg/kg e 0,25 mg/kg (Figura 1).

Do total das amostras, 16,6% apresentaram contaminação por clorotalonil (Figura 2).

FIGURA 2 - CONTAMINAÇÃO DE MORANGOS POR RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS

3.5 ENDOSULFAN

Foram encontrados resíduos deste produto em todas as coletas de morangos feitas. Na primeira, segunda e terceira coletas, 10% das amostras apresentaram endosulfan total nos níveis de 0,06 mg/kg, 0,004 mg/kg e 0,014 mg/kg respectivamente, caracterizando 10% do total das amostras contaminadas com este organoclorado (Figura 2).

SOARES (16) em trabalho de monitoramento de resíduos de pesticidas em frutas colhidas na CEASA de Belo Horizonte, encontrou resíduos de endosulfan em morangos na faixa de 0,04 a 0,22 mg/kg. Apesar destes níveis encontrarem-se dentro do limite máximo estabelecido pela legislação antes da proibição da aplicação deste inseticida em morangos, a constatação da presença de resíduos de endosulfan em morangos, conforme demonstrado no presente trabalho, indica seu uso indevido numa região diferente da pesquisada pela referida autora.

Também pesquisando endosulfan em morangos no período de 1983 a 1988, GUINDANI & UNGARO (9) encontraram este pesticida em 29,35% das amostras analisadas. Anteriormente, pesquisas conduzidas por UNGARO et al (20) em trinta e quatro amostras de morangos detectaram endosulfan em 11,7% delas, em níveis abaixo do limite estabelecido pela legislação vigente na época (2,0 mg/kg).

Convém ressaltar que a contaminação de morangos por baixas concentrações de organoclorados não significa necessariamente o emprego direto destes produtos no morangueiro. Trabalhos confirmando a persistência dos organoclorados no solo por vários anos indicam a possibilidade de que a aplicação do referido agrotóxico possa ter ocorrido anteriormente à Portaria nº 329 de 2/09/1985, com conseqüente contaminação do solo (13,14).

4 CONCLUSÃO

Do total das amostras colhidas na CEASA, 26,6% apresentaram resíduos de agrotóxicos proibidos pela legislação (endosulfan e clorotalonil) sendo, portanto, recomendável que os órgãos responsáveis pela saúde pública mantenham programa de monitoramento de resíduos destes agrotóxicos em morangos.

Quanto ao captan, comparando-se os níveis detectados em morangos com aqueles estabelecidos pela legislação, conclui-se que os agricultores aplicaram este fungicida segundo a boa prática agrícola.

Abstract

The residues of endosulfan, dicofol, captan, chlorothalonil and mancozeb were determined in strawberries sampled at Campinas Supply Center (CEASA), Campinas (SP). The spectrophotometric method of Keppel was used to determine mancozeb while the other pesticide residues were quantified using gas chromatography with ECD ^{63}Ni detection. Over 26% of the analysed strawberries were contaminated by endosulfan and chlorothalonil, which are not permitted for use in this fruit, and about 23,3% contained residues of captan at levels below the established tolerance (20 mg/kg). Dicofol and mancozeb were not detected in the samples (limit of quantification of 0.01 and 0.5 mg/kg, respectively).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AOAC. Association of the Official Analytical Chemists. Official Methods of Analysis. 14. ed. Arlington, 1984. Proced 29.048.
- 2 BRASIL. Ministério da Agricultura. Portaria n. 329, de 2 de setembro de 1985. Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, 3 de setembro de 1985. p. 12941. Seção I

- 3 CARVALHO, P.R.N., YOKOMIZO, Y. Ditiocarbamatos I: a determinação colorimétrica do dissulfeto de carbono. Resíduos de Pesticida em Alimentos. Campinas : ITAL, 1984. p. 126-138
- 4 CARVALHO, P.R.N., YOKOMIZO, Y. Estudo da recuperação dos resíduos de propilenobisditiocarbamatos em produtos agrícolas pelo método colorimétrico. Coletânea do ITAL, v. 18, n. 2, p. 171-76, jul./dez. 1988.
- 5 CAVERO, E. S. Inseticidas e acaricidas: toxicologia. Receituário Agrônomo. Piracicaba : Livroceres, 1985. p. 412
- 6 FRANK, R., BRAUN, H.E., STANEK, J. Removal of captan from treated apples. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, New York, v. 12, p. 265-69, 1983.
- 7 GILVYDIS, D. M., WALTERS, S. M., SPIVAK, E.S., HEDBLAD, R.K. Residues of captan and folpet in strawberries and grapes. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, v. 69, n. 5, p. 803-806, 1986.
- 8 GUSTAFSSON, K.H., FAHLGREN, C.H. Determination of dithiocarbamate fungicides in vegetable foodstuffs by high performance liquid chromatography. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 31, p. 461-463, 1983.
- 9 GUINDANI, C. M. A, UNGARO, M.T.S. Avaliação de resíduos de Dicofol e Endosulfan em morangos comercializados. Biológico, São Paulo, v. 54, n. 7/12, p. 53-54, jun./dez. 1988.
- 10 KEPPEL, G.E. Modification of the carbon disulfide evolution method for dithiocarbamate residues. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, v. 52, n. 1, p. 162-167, 1969.
- 11 KEPPEL, G.E. Collaborative study of the determination of dithiocarbamate residues by a modified carbon disulfide evolution method. Journal of the Association of Official Analytical Chemistry, Washington, v. 54, n. 3, p. 528-532, 1971.
- 12 LUKE, M. A., FROBERG, J. E., MASUMOTO, H. T. Extraction and clean-up of organochlorine, organophosphate, organonitrogen and hydrocarbon pesticides in produce for determination by gas-liquid chromatography. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, v. 58, n. 5, p. 1020-1026, 1975.

- 13 PIGATTI, P., GIANNOTTI, O. Determinação biológica do BHC (isômero gama) em solos de lavoura de café, tratados com esse inseticida e sua confirmação por cromatografia de papel. Arquivos do Instituto Biológico, São Paulo, v. 23, p. 101-7, 1956
- 14 PIGATTI, P., HEINRICH, W.O., NETO, N.D. Determinação da persistência, no solo, de alguns inseticidas clorados após 1, 2, e 3 anos de aplicação. In: XXV REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA, 25., Ilha do Fundão, 1973. Resumos Ciência e Cultura, São Paulo, v. 25 (supl.), p. 518-9, 1973.
- 15 RITCEY, G., FRANK, R., McEWEN, F.L., BRAUN, H.E. Captan residues on strawberries and estimates of exposure to pickers. Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology, New York, v. 38, n. 5, p. 840-6, 1987.
- 16 SOARES, I.A.A. Resíduos de inseticidas organoclorados em hortaliças e frutas. Belo Horizonte, 1986. 86 p. Tese (Mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais.
- 17 STEVENSON, A. Mancozeb. In: CIPAC Handbook. [S.l.], 1972. p. 1288.
- 18 UNGARO, M.T.S., GUINDANI, C.M.A., FERREIRA, M.S., BAGDONAS, M. Resultados de análises de resíduos de inseticidas clorados e fosforados em frutas e hortaliças no período de 1978 e 1983. Biológico, v. 51, n. 9, p. 239-241, set, 1985.
- 19 UNGARO, M.T.S., GUINDANI, C.M.A., FERREIRA, M.S., BAGDONAS, M. Resíduos de inseticidas clorados e fosforados em frutas e hortaliças (III). Biológico, São Paulo, v. 53, n. 7/12, p. 51-56, jul./dez, 1987.
- 20 UNGARO, M.T.S., PIGATTI, P., GUINDANI, C.M.A., FERREIRA, M. DA S.; GEBARA, A.B.; ISHIZAKI, T. Resíduos de inseticidas clorados e fosforados em frutas e hortaliças (II). Biológico, São Paulo, v. 49, n. 1, p. 1-8, jan. 1983.
- 21 WILKES, P.S. Detection of bis-(trichlormethyl) disulfide in strawberries. Bulletin Environmental Contamination Toxicology, v. 23, p. 820-824, 1979.