

RESÍDUOS DE BENOMIL EM POLPAS DE MANGAS "HADEN"
ARMAZENADAS EM ATMOSFERA MODIFICADA

SILVANA DE PAULA QUINTÃO SCALON *
JORGE JOSÉ DO VALE OLIVEIRA **
LUIS CARLOS DE OLIVEIRA LIMA ***

Mangas tratadas pós-colheita por imersão em Benomil (1000 mg/Kg) foram armazenadas a 13°C e 95 ± 5% UR, com e sem modificação da atmosfera por 0, 10 e 20 dias. Os frutos foram descascados e nas polpas, os resíduos de Benomil foram quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultravioleta-visível a 286 nm. Não foram detectados resíduos de Benomil em nenhum dos tratamentos, dentro do limite de quantificação do método (0,3 mg/Kg). Os resultados obtidos sugerem que a modificação da atmosfera não exerceu influência sobre os níveis residuais de Benomil nas polpas de mangas.

- * Bolsista de Doutorado, Curso de Fisiologia Pós-Colheita de Frutos e Hortalças, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.
- ** Químico, Pesquisador Científico, Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, SP.
- *** Professor do Departamento de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG

1 INTRODUÇÃO

A manga (*Mangifera indica* L.) é considerada uma das mais importantes frutas tropicais. Apesar do Brasil ser hoje um dos maiores produtores mundiais de manga, sua produção era até pouco tempo considerada como cultura de "fundo de quintal", sendo comercializada e consumida quase que somente "in natura" (15). A cultura da mangueira vem expandindo-se e firmando-se como atividade de alta expressão agrícola. A CEASA de São Paulo comercializou em 1989 cerca de 3.500 toneladas dessa fruta (7), sendo que o Brasil já pretendia colocar no mercado norte-americano em 1991, 4.000 toneladas de mangas das variedades Haden, Tommy Atkins e Keit (1).

A mangueira é uma das fruteiras mais suscetíveis à antracnose (*Colletotrichum gloeosporioides* Perz.) cuja infecção acarreta redução ou perda total da produção, ou ainda frutas de péssimo aspecto externo (4). A infecção dos frutos pode ocorrer no campo, permanecendo quiescente até que o fruto inicie a fase de amadurecimento, quando então a doença se desenvolve, mesmo em frutos armazenados à baixa temperatura. Assim, tornou-se necessário o uso de fungicidas sistêmicos para controlar essa e outras doenças, e em lugar de se fazer numerosas aplicações no campo, o que elevaria o custo de produção, a imersão dos frutos pós-colheita em solução de fungicidas tem sido estudada (4, 8).

Como os fungicidas sistêmicos são muito ativos, há uma tendência de usá-los em lugar dos não sistêmicos tradicionais, uma vez que possuem grande habilidade de penetrar no tecido hospedeiro, capacitando-o a erradicar muitas infecções latentes que podem ter ocorrido antes da colheita. Entretanto, um dos problemas do uso desses fungicidas é sua relativa baixa taxa de degradação e altos níveis residuais no fruto pós-colheita (3).

Devido à efetiva ação fungitóxica do Benomil e sua relativa baixa toxicidade para mamíferos tornou-se um pesticida altamente desejável na agroindústria (2). O Carbendazim além de ser fungicida é metabólito do Benomil, e ambos são amplamente usados em vegetais consumidos na dieta humana (11), uma vez que controlam diversos fungos que afetam frutos, hortaliças, sementes e grandes culturas (10). A tolerância de seus resíduos para frutos varia de 1 mg/Kg para bananas, 2 mg/Kg para mangas a 35 mg/Kg para abacaxi (20, 5).

Junto com o controle químico, o uso de modificação da atmosfera combinada com baixa temperatura, tem permitido minimizar a perda de peso, preservando a qualidade e prolongando a vida útil de frutas e vegetais. Além de controlar a incidência de doenças, minimiza degradações por microrganismos (19), uma vez que tal tratamento é responsável pelo acúmulo de altos níveis de CO₂ (cerca de 10,5%), que são efetivos no controle dos fungos (18).

Estudos sobre o comportamento residual de pesticidas aplicados pós-colheita em hortaliças e frutos frescos, especialmente durante o armazenamento em atmosfera normal, modificada, controlada ou sob resfriamento, têm sido apresentados somente para poucos compostos e limitado número de frutos e vegetais (17).

Dependendo das condições de estocagem (tempo e temperatura), do tipo de alimento e da natureza química do contaminante (12), a taxa de degradação dos pesticidas aplicados pré-colheita ou antes do armazenamento é reduzida.

Alguns trabalhos sugerem que após muitos dias de armazenamento, os resíduos de pesticidas aumentam nos frutos, provavelmente devido à perda de peso destes, conforme observado em caquis tratados com Imazalil, após 112 dias de armazenamento e em mangas tratadas com Benomil, após 14 dias de armazenamento (9, 17).

No tratamento pós-colheita de morangos com Carbendazim, Tiofanato metílico ou Benomil e o posterior armazenamento dos frutos por 20 dias em containers com fluxo de ar a 4 ou 15°C em atmosfera controlada ou normal, os resíduos de todos esses fungicidas diminuíram durante todo o armazenamento. Entretanto, a taxa de dissipação foi menor nos morangos armazenados em atmosfera controlada e baixa temperatura (17).

Os resíduos de Benomil, Tiabendazol, Tiofanato metílico e Carbendazim aplicados pós-colheita foram reduzidos durante o armazenamento de maçãs a 0-2°C. O Carbendazim mostrou-se mais estável durante a armazenagem mantendo-se em níveis residuais de 40-65%, enquanto o Benomil variou com a cultivar, mantendo-se entre 30-25% (cv.Starking) ou 45-55% (cv.Golden Delicious) (6).

Neste trabalho pesquisou-se os resíduos de Benomil na polpa de mangas tratadas pós-colheita, estudando-se o efeito do armazenamento refrigerado, sob atmosfera modificada, sobre os níveis residuais de Benomil.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 PROCEDÊNCIA DOS FRUTOS

Mangas da cultivar Haden, colhidas no Pomar da Universidade Federal de Lavras em janeiro de 1995, foram selecionadas no Laboratório de Bioquímica de Frutos quanto à uniformidade de tamanho e estágio de maturação.

2.2 TRATAMENTOS

As mangas em início de maturação foram imersas em banho quente ($\pm 50^{\circ}\text{C}$) e após atingirem a temperatura ambiente imersas em solução de Benomil 1000 mg/Kg em Tweem 0,01%, por 5 minutos. Os frutos testemunha foram imersos apenas em água. Após secagem dos frutos ao ar, distribuiu-se as mangas aleatoriamente em bandejas de papelão de 28 x 33 cm. Para obter a modificação da atmosfera, metade das bandejas foi embalada com filme de polietileno conhecido comercialmente por Rollopac (PVC).

Armazenaram-se as bandejas em câmara fria a $13 \pm 1^{\circ}\text{C}$ e $90 \pm 5\%$ UR. Os frutos foram posteriormente amostrados aos 0,10 e 20 dias de armazenamento e descascados. As polpas foram homogeneizadas em Waring Blender, acondicionadas em frascos de vidro e guardadas em freezer a -20°C até a ocasião das análises.

2.3 DELINEAMENTO ESTATÍSTICO

Conduziu-se o experimento em Delineamento Inteiramente Casualizado com 2 repetições de 5 frutos por parcela. Os tratamentos foram os seguintes:

1) Testemunha; 2) Benomil com PVC; 3) Benomil sem PVC.

2.4 ANÁLISE DE RESÍDUO DE BENOMIL

Utilizou-se o método modificado de BARDALAYE e WHEELER, (2), triturando-se 10 g de polpa em homogeneizador de tecidos TEKMAR, modelo Tissumizer, com 100 mL de acetato de etila durante 2 minutos. O homogenato foi filtrado à vácuo em papel de filtro Whatman nº 5, adaptado

em funil de Büchner acoplado em kitassato, os quais foram lavados 2 vezes com 50 mL de acetato de etila. Ao filtrado adicionou-se 2,5 mL de HCl 1M.

O filtrado acidificado foi levado para funil de separação de 500 mL e o kitassato lavado 2 vezes com 50 mL de HCl 2M, agitando-se vigorosamente durante 2 minutos e deixando-se separar as fases orgânica e aquosa. Descartou-se a fase orgânica superior, constituída pelo acetato de etila.

A fase ácida foi então particionada 2 vezes com 50 mL de clorofórmio, o que foi descartado após agitação.

Ajustou-se o pH da solução ácida para aproximadamente 11,5 com NaOH 10M.

Novamente no funil de separação, a solução alcalina foi vigorosamente agitada e particionada com 3 porções de 50 mL de clorofórmio. As três fases inferiores constituídas pelo clorofórmio foram eluídas em sulfato de sódio anidro (previamente muflado a 400°C e mantido em dessecador) e recolhidas em balão de 250 mL, sendo o clorofórmio evaporado em rotavapor a $\pm 45^\circ\text{C}$ até aproximadamente 10 mL.

Transferiu-se o clorofórmio com auxílio de pipeta de Pasteur para um tubo de centrífuga graduado. Evaporou-se totalmente o clorofórmio em ar comprimido, completando-se em seguida o volume para 1 mL com a fase móvel.

Os extratos foram filtrados com filtro ISO-DISC P-254 de 25 mm de diâmetro, membrana 0,45 micrômetro da SUPELCO.

A quantificação foi realizada em Cromatógrafo Líquido LC Star Varian, nas condições abaixo, e os resultados expressos em mg/Kg.

- Fase móvel - 250 mL de Metanol : 750 mL Nitrato de Metilamônio : 0,025 M + ácido nítrico 0,025 M (1:1);

- Coluna - Lichrospher 100 RP-185 micrômetros; 12,5 cm comprimento x 4 mm diâmetro interno (Merck 50943);
- Fluxo - 0,5 mL/minuto;
- Pmax - 200 atm e Pmin - 6 atm;
- Atenuação - 0,1 RCDR/AUFS;
- Loop injetor - 10 mL
- Comprimento de onda 286 nm.

Para avaliação da metodologia modificada de BADALAYE e WHEELER (2) determinou-se antes do início da quantificação das amostras a porcentagem de recuperação. Assim em 10 g da amostra testemunha, livre de Benomil, adicionou-se 1 mL das soluções padrões nas concentrações de 3,0; 5,0 e 10 mg/Kg de Benomil.

Utilizou-se o método do padrão externo, na faixa de linearidade do Benomil. A concentração de carbendazim em mg/Kg foi multiplicada por 1,52, que representa a relação entre a massa do Benomil/massa do Carbendazim, obtendo-se assim, a concentração de Benomil.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores obtidos para as recuperações (Tabela 1) encontram-se na faixa daqueles determinados por outros pesquisadores para diversos frutos (14,2,15,12), sendo que o limite de quantificação do método foi de 0,3 mg/Kg.

Não foram detectados resíduos de Benomil dentro do limite de quantificação do método nas polpas de nenhum dos tratamentos.

TABELA 1 - RECUPERAÇÕES DOS RESÍDUOS DE BENOMIL EM MANGAS

MANGA massa (g)	FORTIFICAÇÃO (mg/kg)	RECUPERAÇÃO (%)
10	0,3	117
10	0,5	90
10	1,0	80

A literatura sugere que os resíduos de Benomil são reduzidos durante o armazenamento refrigerado e sob modificação da atmosfera, embora, a taxa de dissipação seja menor quando comparada à de frutos armazenados sob atmosfera normal (17,6). Entretanto, diante dos baixos níveis residuais de Benomil nos frutos, não foi possível realizar tal avaliação, mas parece que a falta do PVC não elevou estes níveis na polpa das mangas, pelo menos a ponto de serem detectados.

É importante ressaltar que não foi realizada análise dos resíduos na casca dos frutos uma vez que, invariavelmente, a manga é uma fruta consumida descascada. Como a casca da manga é altamente cerosa, espessa e conseqüentemente pouco permeável, acredita-se que os resíduos de Benomil tenham ficado retidos nesta camada superficial, e quando atingiram a polpa, encontravam-se em quantidade não detectável pelo método.

MULLER e BURT citados por PAPADOUPOLOU-MOURKIDOU (17), tratando mangas por imersão em fungicidas e avaliando seus resíduos durante 15 dias, observaram que os resíduos de Benomil (4,2-8,9), Thiabendazol (14-8,8) e de Prochloraz (14-6,8) concentraram-se na casca, enquanto baixos níveis (0,5-0,7 mg/Kg) foram medidos na polpa.

Embora não tenha sido feita nenhuma avaliação quantitativa sobre a incidência de doenças, as mangas de ambos os tratamentos encontravam-se, ao final do experimento, isentas de manchas características de antracnose.

Diante dos resultados, a utilização da atmosfera modificada representou custo adicional no armazenamento da manga, pois não trouxe benefícios sob o ponto de vista toxicológico e de sanidade dos frutos, durante o período avaliado, tornando-se dispensável.

4 CONCLUSÃO

Considerando os resultados encontrados, pode-se afirmar que o tratamento fitossanitário utilizado e as condições de armazenamento forneceram frutos em ótimas condições para consumo e que a modificação da atmosfera não exerceu influência sobre os níveis residuais de Benomil nas polpas de mangas.

Abstract

Post-harvest treated mangos by dipping in Benomyl (1000 mg/Kg) were stored at 13°C and 95± 5% RH, with and without modified atmosphere during 0, 10 and 20 days. Fruits were peeled and Benomyl residues in pulp were quantified by high-performance liquid chromatography with ultraviolet visible detector at 286 nm. Benomyl residues weren't detected in the pulps of neither treatment. The results obtained suggest that the modified atmosphere doesn't affect the levels of Benomyl residues.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS EXPORTADORES DE HORTIFRUTIGRANJEIROS. *Hortinexa*, 1989. (Circular nº 47)
- 2 BARDALAYE, P.C., WHEELER, W.B. Simplified method for the cleanup and reversed-phase high performance liquid chromatographic determination of Benomyl in Mangoes. *Journal Chromatographic*, Amsterdam, v. 330, p. 403-407, 1985.
- 3 BEN-AZZIZ, A., AHARONSON, N. Dynamics of uptake, translocation, and disappearance of thiabendazole and methyl-2-benzimidazolecarbamate in pepper and tomato plants. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, Londres, v. 4, n. 2, p. 120-126, 1974.
- 4 BLEINROTH, E.W., HANSEN, H.A., SHIROSE, I. Tratamento fitossanitário da manga após colheita. *Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos*, v. 5, p. 185-197, 1973/1974.
- 5 BRASIL. Ministério da Agricultura. Portaria n.37 de 30 de Outubro de 1990. *Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]*, Brasília, 31 de out. de 1990. Seção I.
- 6 CANO, P., DELA PLAZA, DELGADO, L.M. Determination and persistence of several fungicides in Postharvest-treated Apples during their cold storage. *Journal Agricultural Food Chemistry*, Washington, v. 35, n. 1, p. 144-147, 1987.
- 7 CEAGESP. *Boletim informativo anual*. São Paulo, 1990.
- 8 DOOD, J.C., BUGANTE, R., KOOMEN, P., JEFFRIES, P., JEGER, M.J. Pre- and post-harvest control of mango anthracnose in the Philippines. *Plant Pathology*, n. 40, p. 576-583, 1991.
- 9 FAO. Pesticide residues in food. *Evaluations*, v. 67, p. 355-373, 1984.
- 10 ITAK, J.A., SELISKER, M.Y., JOURDAN, S.W., FLEEKER, J.R., HERZOG, D.P. Determination of Benomyl (as carbendazim) and Carbendazim in Water, soil and fruit juice by Magnetic particle - based immunoassay. *Journal Agricultural Food Chemistry*, Washington, v. 41, n. 12, p. 2329-2332, 1993.
- 11 JIMENEZ, J.J., ATIENZA, J., BERNAL, J.L., TORIBIO, L. Determination of carbendazim in lettuce samples by SFE-HPLC. *Chromatographia*, New York, v. 38, n. 5-6, p. 395-399, 1994.
- 12 KAWAR, N.S., BATISTA, G.C. de, GUNTHER, F.A. Pesticide stability in cold-stored plants parts, soils, and dairy products, and in cold-stored extractives solutions. In: GUNTHER, F. A., GUNTHER, J.D. **Residue reviews: residues of pesticides and other contaminants in the total environment**. New York : Spring-Verlag, 1973. v. 48
- 13 KIIGEMAGI, U., INMAN, R.D., MELLENTHIN, W.M., DEINZER, M.L. Residues of benomyl (determined as carbendazim) and captan in postharvest-treated pears in cold storage. *Journal Agricultural Food Chemistry*, Washington, v. 39, p. 400-403, 1991.
- 14 KIRKLAND, J.J., HOLT, R.F., PEASE, H.L. Determination of Benomyl residues in soils and plant tissues by high-speed cation exchange liquid chromatography. *Journal Agricultural Food Chemistry*, Washington, v. 21, n. 3, p. 368-371, 1973.
- 15 LIU, C.H., MATTERN, G.C., YU, X., ROSEN, J.D. Determination of Benomyl by high-performance liquid chromatography, mass spectrometry/selected ion monitoring. *Journal Agricultural Food Chemistry*, Washington, v. 38, n. 1, p. 167-171, 1990.
- 16 MEDINA, J.C. **Manga: da cultura ao processamento e comercialização**. São Paulo : Secretaria da Agricultura do Governo do Estado de São Paulo, 1981. p.12
- 17 PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E. Postharvest-applied agrochemicals and their residues in fresh fruits and vegetables. *Journal Assoc. Off Analytical Chemistry*, v. 74, n. 5, p. 745-65, 1991.
- 18 PAULUS, A.O. Fungal diseases of strawberry. *HortScience*, Alexandria, v. 25, n. 8, p. 885-88, 1990.
- 19 PICON, A., MARTINEZ-JAVEGA, J.M., CUQUERELLA, J., DEL RIO, M.A., NAVARRO, P. Effects of precooling, packaging film, modified atmosphere and ethylene absorber on the quality of refrigerated Chandler and Douglas strawberries. *Food Chemistry*, v. 48, p.189-193, 1993.

- 20 SPITTLER, T.D., MARAFIOTI, R. A., LAHR, L. M. Determination of Benomyl and its metabolites by catio-exchange high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v. 317, p. 527-531, 1984.