

ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA (5°C) SOBRE OS NÍVEIS
RESIDUAIS DE AGROTÓXICOS EM MORANGOS*

JORGE JOSÉ DO VALE OLIVEIRA **

MARIA CECÍLIA DE FIGUEIREDO TOLEDO ***

Resíduos de mancozeb, endosulfan e dicofol em morangos foram quantificados após sua estocagem por três e sete dias em geladeira (5°C). Analisou-se amostras colhidas em Estação Experimental, após aplicação de mancozeb e dicofol nas doses simples e dupla, e coletadas na CEASA de Campinas (dez produtores) em três épocas diferentes. Os resíduos de dicofol e endosulfan foram quantificados por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (^{63}Ni), utilizando coluna Megabore DB-5 com 100% polissiloxano. Para quantificação de mancozeb, utilizou-se espectrofotometria. Não foi detectada redução dos níveis de dicofol e endosulfan após estocagem a 5°C. Com relação ao mancozeb, verificaram-se reduções dos níveis do agrotóxico na faixa de 23 a 72%, dependendo do tempo de estocagem e da concentração inicial de mancozeb. Em geral, a porcentagem de redução foi maior para concentrações iniciais mais elevadas do agrotóxico. O estudo demonstrou que dependendo da natureza química do agrotóxico, a estocagem em geladeira pode exercer papel relevante na diminuição dos níveis de resíduos de agrotóxicos em morangos, reduzindo a exposição humana a estes contaminantes na dieta.

* Trabalho apresentado no VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE TOXICOLOGIA, Curitiba, Paraná.

** Químico, Pesquisador Científico, Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, SP.

*** Professora Adjunta, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP.

1 INTRODUÇÃO

Estocar alimentos tornou-se necessário no mundo moderno, já que os mesmos, após serem adquiridos, nem sempre são consumidos imediatamente. Entretanto, se os alimentos não forem armazenados adequadamente, podem se tornar impróprios para o consumo. Neste sentido, a estocagem a baixas temperaturas tornou-se uma das providências normalmente utilizadas pelo consumidor para aumentar principalmente o período de conservação dos alimentos *in natura*. Temperaturas baixas inibem ou retardam reações de oxidação e de hidrólise enzimática, responsáveis pela decomposição dos alimentos (BLEINROTH, 1970; GAVA, 1978), mantendo o produto apropriado ao consumo por maior tempo.

O morango é uma fruta muito peculiar. Por não possuir casca que a proteja, torna-se frágil e vulnerável ao ataque de fungos e doenças da podridão, não só durante o cultivo no campo, como também e principalmente, no período compreendido entre a colheita e o consumo. O seu cultivo é laborioso e exige por parte do agricultor a aplicação de agrotóxicos no combate a doenças. A administração destes produtos, entretanto, deve ser realizada de forma criteriosa, o que nem sempre ocorre. O agricultor muitas vezes não recorre aos agrônomos nem utiliza as recomendações do receituário agrônomo. Em consequência, os morangos disponíveis no comércio podem estar contaminados com níveis de resíduos de agrotóxicos que os tornam impróprios para o consumo, à luz da legislação brasileira vigente.

Entre os agrotóxicos permitidos para uso em morangueiros encontra-se o mancozeb, pertencente à classe dos etileno-bis-ditiocarbamatos (EBDC), com tolerância de 10 mg/kg. Até a publicação da Portaria nº 329 do Ministério da Agricultura, em setembro de 1985, que proibiu a comercialização e o uso de pesticidas organoclorados no Brasil, o dicofol era previsto pela legislação para utilização em morangos, com

tolerância de 2,0 mg/kg. O endosulfan, por sua vez, não teve e não tem seu emprego previsto para morangos. No entanto, existem suspeitas de utilização deste agrotóxico na cultura do morangueiro. Trabalhos executados nos anos de 1983 e 1988 confirmaram a presença de endosulfan em 92 amostras de morangos oriundas de diferentes regiões produtoras do Estado de São Paulo, em níveis variando na faixa de 0,01 a 0,50 mg/kg (GUINDANI & UNGARO, 1988). Endosulfan também foi detectado em amostras de morangos colhidos em três épocas diferentes na CEASA de Campinas (OLIVEIRA & TOLEDO, 1995).

Em vista do acima exposto e, considerando-se o risco potencial associado à ingestão de pesticidas, procurou-se, no presente estudo, quantificar os níveis reais de resíduos de pesticidas aos quais o consumidor está exposto quando consome morangos *in natura*, previamente conservados sob temperatura de refrigeração.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Como é costume da dona de casa conservar alimentos em geladeira antes do consumo, verificou-se a influência que esta estocagem a baixa temperatura exerce sobre os níveis de resíduos de pesticidas em morangos. Para tanto, amostras de morango foram mantidas em refrigerador durante no máximo 7 dias e analisadas quanto à presença de resíduos de endosulfan, dicofol e mancozeb.

2.1 MORANGOS DA CEASA

Morangos da variedade Sequóia, Campinas e Lassen foram coletados de dez produtores, em três épocas diferentes na CEASA de Campinas, ou seja, 6 caixas de papelão cheias de morangos, de cada produtor, totalizando aproximadamente 1,5 kg. Estas amostras foram

separadas em três partes, cada uma com duas caixas de papelão, caracterizando amostragem em triplicata.

2.2 MORANGOS DA ESTAÇÃO EXPERIMENTAL

Foram cultivados, segundo a boa prática agrícola, morangos da variedade Sequóia, na estação experimental da DuPont, em Paulínia, São Paulo. Os morangos foram plantados na primeira semana de maio e colhidos no mês de agosto.

2.2.1 Demarcação no campo

Para cultivos dos morangos foram empregados três canteiros, caracterizando plantio em triplicata, sendo cada um com 49,5 m² de área nas seguintes dimensões: 1,1 m de largura e 45 m de extensão. Em toda a extensão de cada canteiro foram plantadas 4 fileiras de morango espaçadas entre si por 30 cm. Entre os canteiros, guardou-se a distância de 1,1 m. Cada canteiro foi dividido em três partes iguais, sendo uma parte testemunha e as duas outras partes reservadas para aplicações das doses simples e duplas dos agrotóxicos.

2.2.1.1 Concentração de mancozeb e dicofol aplicados no morangueiro

Os agrotóxicos Manzate Br. (Du Pont) e Kelthane 480 (Rohm & Haas) foram aplicados pelo sistema costal com largura de faixa pulverizada de 1 m, composto de quatro bicos, sob pressão de CO₂ de 60 PSI. Em todas as caldas foram adicionados 0,52 mL do espalhante adesivo Agrol. As concentrações aplicadas foram de 3,0 kg/ha e 6,0 kg/ha para Manzate Br e 0,77 L/ha e 1,54 L/ha para Kelthane 480, nas doses simples e dupla, respectivamente.

2.2.1.2 Amostragem dos morangos

As amostras, tanto a testemunha como as pulverizadas nas doses simples e dupla, foram colhidas em triplicata nas carências de zero, 1, 4, 7, 14 e 21 dias, acondicionadas em caixas de papelão e transportadas em isopor com gelo até o laboratório.

2.3 ESTOCAGEM EM GELADEIRA (5°C)

As amostras de morango, de cada produtor (CEASA) e de cada carência (Estação Experimental), foram misturadas e separadas em três partes iguais. Uma parte, correspondente ao zero dia de estocagem em geladeira, foi homogeneizada em Waring Blender e acondicionada em frasco de vidro de 500 mL, fechado com tampa envolvida com papel alumínio e estocado em freezer (-20°C) até a ocasião das análises. As duas outras partes, imediatamente após estocagem de três e sete dias em geladeira, respectivamente, receberam o mesmo tratamento de estocagem em freezer dado às amostras de zero dia.

2.4 MÉTODOS DE ANÁLISE

2.4.1 Métodos de LUKE et al. (1975) e KEPPEL (1969)

Utilizou-se o método modificado de LUKE et al. (1975) para extração dos agrotóxicos endossulfan e dicofol, seguido de purificação por partição líquido-líquido. Numa segunda etapa, executou-se o "clean up", conforme o procedimento 29.048 do método descrito pela AOAC (1984). Na determinação de mancozeb empregou-se o método de KEPPEL (1969). Em ambas determinações e para os testes de recuperação, seguiram-se os procedimentos descritos por OLIVEIRA & TOLEDO, 1995. Para confirmação dos resíduos, empregaram-se as colunas usadas na

análise quantitativa (Megabore DB-5 100% polissiloxano e 1,5% OV-17/1,95% QF-1 100/120 Supelcoport), juntamente com as colunas 4% SE-30/6% OV-210 80/100 Chromosorb WHP e 10% DC-200 100/120 Supelcoport.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de recuperação obtidos estão apresentados nas Tabelas 1 e 2. A faixa encontrada, compreendida entre 83% e 120% para todos os agrotóxicos, enquadra-se nos valores de recuperação aceitos internacionalmente (80% a 120%).

TABELA 1 - RECUPERAÇÃO DE MANCOZEB EM MORANGOS

FORTIFICAÇÃO (mg/kg)	RECUPERAÇÃO (%)
20,0	98,0
13,6	83,0
10,0	107,0
5,0	90,0
0,5	109,0

Os níveis de resíduos de endosulfan, dicofol e mancozeb determinados nas amostras de morangos, após estocagem a 5°C, estão apresentados nas Tabelas 3, 4 e 5 e 6.

Como o mancozeb e o dicofol foram aplicados em Estação Experimental foi possível obter-se diferentes concentrações residuais dos agrotóxicos, em função da dose aplicada e da carência observada.

TABELA 2 - RECUPERAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM MORANGOS

AGROTÓXICO	FORTIFICAÇÃO (mg/kg)	RECUPERAÇÃO (%)	
		A	B
Endosulfan I	0,1	83	88
	0,01	95	95
	0,001	nr	83
Endosulfan II	0,1	90	90
	0,01	100	100
	0,001	nr	85
Endosulfan SO ₄	0,1	100	94
	0,01	nr	88
Dicofol	1,0	104	nr
	0,1	85	nr
	0,01	120	nr

a : Coluna megabore DB-5 em 100% polissiloxano.

b : Coluna 1,5% OV-17/1,95% QF-1 em 100/120 Supelcoport.

nr : não realizado.

TABELA 3 - RESÍDUOS DE ENDOSULFAN (ENDOSULFAN I ENDOSULFAN II + SULFATO DE ENDOSULFAN) E MORANGOS COLETADOS NA CEASA - CAMPINAS APÓS TRÊS E SETE DIAS DE ESTOCAGEM E GELADEIRA (5°C) - MÉDIA DE DUAS DETERMINAÇÕES

CONCENTRAÇÃO RESIDUAL (mg/kg)*	TEMPO DE ESTOCAGEM (DIAS)	
	3	7
0,06	0,06	0,06
0,014	0,014	0,014
0,022	0,022	0,022

*Resíduos da estocagem.

Não foram detectados resíduos de dicofol e mancozeb nas amostras coletadas na CEASA dentro do limite de quantificação dos métodos (0,01 mg/kg e 0,5 mg/kg, respectivamente). Entretanto, foram detectados resíduos de endosulfan nas três coletas de morangos, sem diminuição dos mesmos após estocagem dos morangos em geladeira (Tabela 4). Cumpre ressaltar que a presença de endosulfan em morangos evidencia desobediência à Legislação Brasileira de Resíduos de Pesticidas, por parte do agricultor.

Os ensaios realizados com as amostras da Estação Experimental não indicaram diminuição dos níveis de resíduos de dicofol. Presume-se que a estrutura molecular do dicofol, agrotóxico pertencente à classe dos organoclorados, reconhecidamente persistentes no meio ambiente, seja responsável pela maior estabilidade, nas condições em que foi realizado o experimento.

Não foram encontrados na literatura estudos sobre a degradação de dicofol ou endosulfan quando submetidos a baixas temperaturas. Entretanto, pesquisas realizadas com DDT, cuja estrutura molecular é semelhante à do dicofol, não evidenciaram decréscimo significativo após 3 e 4 dias de estocagem de tomates a 12,7°C (FARROW et al., 1968). Resultado semelhante foi obtido para batatas e espinafre após estocagem a temperatura de 7°C por 42 e 15 dias, respectivamente (LAMB et al., 1968), assim como, para feijão após 16 dias de estocagem nesta mesma temperatura (ELKINS et al., 1968).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5, ocorreu uma redução dos níveis residuais de mancozeb em todas as amostras analisadas, independente da concentração inicial do agrotóxico. Esta diminuição, melhor visualizada na Figura 1, foi diretamente proporcional à concentração inicial do agrotóxico e ao tempo de estocagem.

TABELA 4 - RESÍDUOS DE DICOFOL EM MORANGOS CULTIVADOS EM ESTAÇÃO EXPERIMENTAL, APÓS TRÊS E SETE DIAS DE ESTOCAGEM EM GELADEIRA (5°C) - MÉDIA DE DUAS DETERMINAÇÕES

CONCENTRAÇÃO RESIDUAL (mg/kg)*	TEMPO DE ESTOCAGEM (DIAS)	
	3	7
0,02	0,02	0,02
0,03	0,03	0,04
0,04	0,04	0,04
0,07	0,07	0,06
0,10	0,09	0,11
0,14	0,14	0,13
0,19	0,19	0,18
0,20	0,18	0,19
0,29	0,29	0,30
0,36	0,36	0,36
0,38	0,39	0,39
0,40	0,38	0,43

*Resíduos antes da estocagem.

TABELA 5 - RESÍDUOS DE MANCOZEB EM MORANGOS CULTIVADOS EM ESTAÇÃO EXPERIMENTAL, APÓS TRÊS E SETE DIAS DE ESTOCAGEM EM GELADEIRA (5°C)

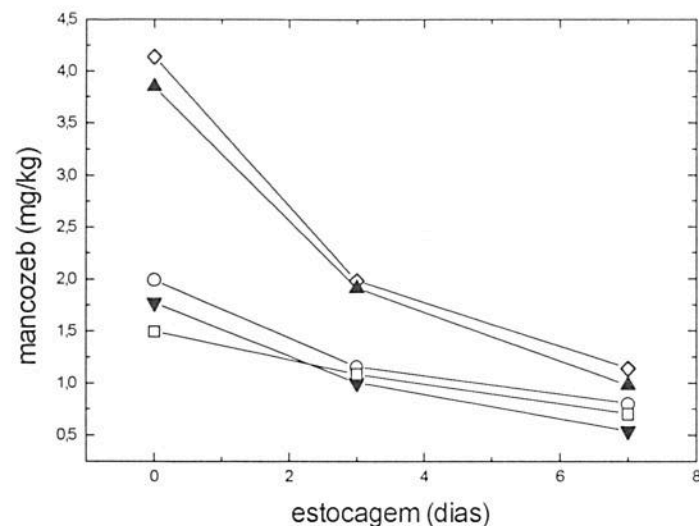
CONCENTRAÇÃO RESIDUAL (mg/kg)*	TEMPO DE ESTOCAGEM (DIAS)	
	3	7
0,20	0,18	0,19
0,29	0,29	0,30
0,36	0,36	0,36
0,38	0,39	0,39
0,40	0,38	0,43
0,80	0,56	nd
1,00	0,77	nd
1,50	1,08	0,70
1,78	1,00	0,54
2,00	1,15	0,80
3,85	1,91	0,98
4,14	1,98	1,14

Os resultados estão expressos pela média de duas determinações.

nd - não detectado (abaixo do limite de quantificação).

*Resíduos antes da estocagem.

FIGURA 1 - EFEITO DA ESTOCAGEM EM GELADEIRA (5°C) SOBRE OS NÍVEIS DE RESÍDUOS DE MANCOZEB EM MORANGOS CULTIVADOS EM ESTAÇÃO EXPERIMENTAL



Não se dispõe de muitos dados sobre a estabilidade dos EBDC após estocagem a baixa temperatura. Porém em 1971, HOWARD & YIP avaliaram a estabilidade de dois ditiocarbamatos (maneb e zineb) em repolho. As amostras foram fortificadas com zineb, maneb ou Dithane M-22 (80% de maneb na formulação) e em seguida estocadas em freezer e geladeira. Durante três dias as análises foram conduzidas diariamente. Embora estável em freezer, o zineb apresentou perdas de 10% em geladeira. Com relação a maneb, os resultados foram curiosos: enquanto maneb apresentou perdas de 55% após três dias em geladeira, Dithane M-22 nas mesmas condições apresentou perdas de 20%. Sobre este comportamento não usual, pode-se considerar que a estabilidade dos agrotóxicos depende não somente da temperatura e da duração da estocagem, como também do substrato e da formulação do agrotóxico (KAWAR et al., 1973).

No presente estudo, a estocagem de morangos resultou em 28% de redução dos resíduos iniciais de 1,5 mg/kg de mancozeb após três dias na geladeira. Para HOWARD & YIP, 1971, a estocagem de repolho em geladeira durante três dias resultou em perdas de 20% de maneb.

4 CONCLUSÃO

Com relação ao presente estudo pode-se concluir que resíduos de dicofol e de endosulfan são estáveis sob condição de refrigeração. Resíduos de mancozeb em morangos são reduzidos quando submetidos à temperatura de refrigeração, de forma diretamente proporcional a sua concentração inicial. A prática de se estocar morangos em geladeira deve ser estimulada junto aos consumidores, de modo a assegurar a ingestão de níveis mais baixo de agrotóxicos.

Abstract

Samples of strawberries collected at the Campinas Supply Center (CEASA), Campinas, SP (Brazil), and samples from experimental fields were analysed for endosulfan, dicofol and mancozeb residues, after storage in refrigerator at 5°C for 3 and 7 days. Dicofol and endosulfan residues were determined by gas chromatography with ECDD (⁶³Ni) using a Megabore DB-5 100% polysiloxane chromatographic column. Mancozeb was determined by spectrophotometry. No reduction in the levels of dicofol and endosulfan was observed after storage at 5°C. On the other hand, the reduction of mancozeb contamination ranged from 23% to 72%, depending on the initial concentration of the pesticide and, on the period of storage. In general, the higher the initial contamination, the higher its decrease after storage at 5°C. The results indicate that depending on the chemical nature of the pesticide storage under refrigerator temperature may lower the levels of pesticide residues in strawberries, thus reducing human exposure to these contaminants.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AOAC. Association of the Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**. 14. ed. Arlington, 1984. Proced 29.048.
- 2 BLEINROTH, E.W. **Seminário sobre refrigeração**. Campinas : ITAL, 1970. p. 112.

- 3 ELKINS, E.R., LAMB, F.C., FARROW, R.P., COOK, R.W., KAWAI, M., KIMBALL, J.R. Removal of DDT, malathion and carbaryl from green beans by commercial and home preparative procedures. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 962-66, nov./dec. 1968.
- 4 FARROW, R.P., LAMB, F.C., COOK, R.W., KIMBALL, J.R., ELKINS, E.R. Removal of DDT, malathion, and carbaryl from tomatoes by commercial and home preparative methods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 16, n. 1, p. 65-71, jan./feb. 1968.
- 5 GAVA, A.J. **Princípios de tecnologia de alimentos**. São Paulo : Nobel, 1978. 284 p.
- 6 GUINDANI, C.M.A, UNGARO, M.T.S. Avaliação de resíduos de dicofol e endossulfan em morangos comercializados. **Biológico**, v. 54, n. 7/12, p. 53-54, 1988.
- 7 HOWARD, S. F., YIP, G. Stability of metallic ethylene bisdithiocarbamates in chopped kale. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, v. 12, p. 1371, 1971.
- 8 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 solution. In: GUNTHER, F. A., GUNTHER, J. D. **Residues reviews: residues of pesticides and other contaminants in the total environment**. New York : Spring-Verlag, 1973. v. 48
- 9 KEPPEL, G.E. Modification of the carbon disulfide evolution method for dithiocarbamate residues. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, v. 52, p. 162-167, 1969.
- 10 LAMB, F.C., FARROW, R.P., ELKINS, E.R., COOK, R.W., KIMBALL, J.R. Behavior of DDT in potatoes during commercial and home preparation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.16, n. 2, p. 272-5, mar./apr. 1968.
- 11 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.
- 12 OLIVEIRA, J.J.V., TOLEDO, M.C.F. Resíduos de agrotóxicos em morangos. **Pesticidas R. Téc. Cient.**, Curitiba, v. 5, p. 95-110, 1995.