DEGRADAÇÃO DE BENOMIL EM MANGAS *Palmer* TRATADAS PÓS-COLHEITA*

JORGE JOSÉ DO VALE OLIVEIRA**
JOSÉ MARIA MONTEIRO SIGRIST**
CLÁUDIO APARECIDO SPULVERATO***
MARCELO POHLMANN****

Com o objetivo de avaliar os níveis residuais de benomil e sua degradação, mangas *Palmer* foram tratadas por imersão em benomil (1000 mg/kg) e armazenadas durante 29 dias sob condições que simulam seu transporte marítimo à Europa (temperatura de 12°C e umidade relativa entre 85-90%). Separou-se a polpa e a casca de cada manga amostrada. Os resíduos de benomil foram quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta a 286 nm. Não se detectou resíduo de benomil na polpa dentro do limite de quantificação do método (0,3 mg/kg), entretanto foram detectados resíduos de benomil na casca, com variação de 1,59 a 1,24 mg/kg, entre zero e 29 dias de armazenamento. Concluiu-se que ocorreu degradação da ordem de 22% de benomil na casca e que as mangas encontram-se em condições de serem consumidas, segundo a legislação brasileira e o CODEX ALIMENTARIUS.

1 INTRODUÇÃO

Pertencente ao grupo benzimidazol, o benomil controla grande variedade de doenças na agricultura, sendo amplamente aplicado no tratamento pós-colheita, em frutas que serão armazenadas durante determinado período, sob certas condições de temperatura e umidade relativa (RAWAL et al., 1983, KASSIM, 1987, JOSEPH & AWORTH, 1992).

- * Trabalho apresentado no XX Congresso Paulista de Fitopatologia, Instituto Biológico, 25 a 28 de Fevereiro de 1997, São Paulo, S.P.
- ** Pesquisador Científico, Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), Campinas, São Paulo.
- *** Técnico de Apoio a Pesquisa, ITAL, Campinas, São Paulo.
- **** Bolsista CNPq, Estudante de Engenharia Agrícola, Universidade de Campinas (UNICAMP).

O benomil é utilizado com a finalidade de preservar frutas destinadas para exportação, durante o tempo correspondente ao embarque, transporte, desembarque e comercialização no país de destino.

Vários estudos foram desenvolvidos para avaliar a degradação do benomil em diferentes meios e em diversos tipos de amostras. Segundo CLEMONS & SISLER (1969) o benomil (Figura 1) decompõe-se em solução aquosa. Outros pesquisadores constataram a degradação deste fungicida em amostras de solo, plantas e tecidos animais (BAUDE et al. (1973, 1974), PETERSON & EDGINGTON (1970), GARDINER et al. (1968, 1974)). Observou-se a decomposição de benomil em amostras de tomate, pepino, alface e pêra (tratadas em pré-colheita e pós-colheita) em análises com diferentes dias de carência e de armazenamento (GEODICKE et al. (1981), KIIGEMAGI et al. (1991)).

FIGURA 1 - ESTRUTURA MOLECULAR DO BENOMIL

A manga é um dos produtos mais importantes na economia agrícola do Brasil e ocupa posição de destaque na exportação de frutas tropicais. Para garantir boa qualidade da fruta para exportação costuma-se aplicar benomil (pós-colheita) antes do embarque das mangas.

Tendo em vista a importância deste fungicida, aplicado em mangas pós-colheita, estudou-se o comportamento do benomil durante o período compreendido entre a colheita e o transporte das mangas até o país de destino.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 TRATAMENTO PÓS-COLHEITA

Mangas *Palmer*, colhidas em Ibirá/SP e transportadas em caixas plásticas até o local de realização do ensaio, foram tratadas por imersão, durante 1 minuto na mistura de 40 g de benlate com 6 mL do espalhante

adesivo Agral S, em 20 litros de água, correspondendo a 1000 mg de benomil por kilograma de solução.

2.2 ARMAZENAMENTO

Depois do tratamento pós-colheita, as mangas foram secas a temperatura ambiente e armazenadas durante 29 dias, em condições que simularam o transporte marítimo até a Europa (temperatura de 12°C e umidade relativa entre 85-90%).

2.3 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISES

Após os períodos de armazenamento (0, 1, 4, 6, 8, 13, 17, 22, 24, 27 e 29 dias) separou-se as polpas e as cascas das mangas. As amostras foram homogeneizadas em processador, acondicionadas em frascos de vidros e armazenadas em freezer (-20°C) até a ocasião das análises.

2.4 MÉTODO

Conforme o método modificado de BARDALAYE e WHELLER pesou-se em erlenmeyer 10 g de amostra (polpa ou casca) em balança semi-analítica. Adicionou-se 10 g de sulfato de sódio anidro (previamente muflado a 600°C durante 4 horas) e deixou-se em repouso durante 10 minutos. Adicionou-se 2 mL de solução de NaOH 1N e 100 mL de acetato de etila para extração no homogeneizador durante 30 minutos. Filtrou-se o extrato à vácuo usando funil büchner e papel de filtro whatman n°5 acoplado ao kitassato. Lavou-se o erlenmeyer e o papel de filtro com acetato de etila e transferiu-se o filtrado para funil de separação de 1000 mL, lavando-se o kitassato com acetato de etila. Adicionou-se 50 mL de ácido clorídrico 2N e agitou-se por 5 minutos. Transferiu-se a fase aquosa para funil de separação de 500 mL e adicionou-se 60 mL de clorofórmio, agitando-se durante 2 minutos. Transferiu-se a fase aquosa para becker de 150 mL e ajustou-se o pH entre 8 e 10 com NaOH 1N e 0,1N. Efetuou-se duas extrações com 30 mL de clorofórmio, durante 3 minutos, reservando-se os dois extratos de clorofórmio. Evaporou-se o clorofórmio em rotavapor (40°C) até quase à secura e utilizou-se N₂ para secá-lo totalmente. Ressuspendeu-se o extrato seco com 1 mL de fase móvel {[nitrato de tetrametil amônio : HNO₃ (ácido nítrico)(1:1) 75%] + Metanol 25%}.

Quantificou-se os resíduos de carbendazin e calculou-se a concentração de benomil multiplicando o resultado pelo fator de conversão molecular 1,52. Empregou-se cromatógrafo líquido de alta eficiência

Varian Star, com fluxo de 1,0 mL/min; válvula reodyne com 10 µL de loop para injeção; fase móvel: [(TMN) nitrato de tetrametil amônio 0,025 N + ácido nítrico 0,025 N (1:1)] 75% + metanol 25%; coluna RP-18 (5 µm) 12,5 cm de comprimento x 4 mm de diâmetro interno (Merck 50943); filtro para extrato de 0,45 µm; detector uv/v a 286 nm de comprimento de onda; RCDR/AUFS: 0,010. Pressão mínima de 6 atm e pressão máxima de 200 atm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados para casca da manga, entre zero e vinte e nove dias de armazenamento, mostraram-se abaixo do limite máximo (2,0 mg/kg) de resíduos estabelecidos pela legislação brasileira (4) e pelo Codex (7) para mangas (Tabela 1). As recuperações de benomil na casca e polpa da fruta encontram-se na Tabela 2.

TABELA 1 - RESÍDUOS DE BENOMIL NAS CASCAS DE MANGAS Palmer ARMAZENADAS DURANTE 29 DIAS (TEMPERATURA DE 12°C E UMIDADE RELATIVA ENTRE 85-90%)

R. P.	Armazenamento (dias)										
	0	1	4	6	8	13	17	22	24	27	29
Benomil mg/kg	1,59	1,41	1,39	1,44	1,38	1,38	1,29	1,28	1,19	1,21	1,24

R.P. - Resíduos de Pesticida.

Não foram detectados resíduos de benomil na polpa dentro do limite de quantificação do método (0,3 mg/kg). A Figura 2 ilustra a degradação de benomil nas mangas armazenadas.

Segundo os resultados o benomil sofreu degradação da ordem de 22%, no período compreendido entre zero e vinte e nove dias de armazenamento. Observando-se a Figura 2 verifica-se tendência para diminuição do nível de benomil à medida que o período de estocagem vai aumentando. Trabalhos realizados com outras frutas também constataram redução do teor inicial de benomil, como o de KIIGEMAJI et al. (1991) que analisando pêras *Anjou*, estocadas durante 85 dias a -1°C em atmosfera ambiente (94-95%), verificou decréscimo da ordem de 39%. CANO et al.

(1986) obteve a mesma ordem de percentagem de degradação de benomil em maçãs, após estocagem a 0°C (*Starking*) e 2°C (*Golden Delicious*) durante 160 dias.

TABELA 2 - RECUPERAÇÃO DE BENOMIL NA MANGA (POLPA E CASCA)

Amostras (manga)	Massa (g)	Benomil (adicionado) (µg)	Fortificação (µg/g)	Recuperação (%)
Polpa	10	10	1	77
	10	10	1	80
	10	5	0,5	93
	10	5	0,5	90
	10	3	0,3	117
	10	3	0,3	100
Casca	10	10	1	65
	10	10	1	75
	10	3	0,3	96
	10	3	0,3	110

FIGURA 2 - DEGRADAÇÃO DE BENOMIL NAS MANGAS ARMAZENADAS DURANTE 29 DIAS EM TEMPERATURA DE 12°C

O tratamento pós-colheita, na concentração de 100 mg/kg de benomil, visando a eliminação de injúria provocada pela infestação dos fungos da espécie *Colletotrichum*, responsável por doenças como a antracnose, foi satisfatório no presente estudo, uma vez que não se verificou nenhuma manifestação aparente que contribuisse para rejeição das mangas, por parte do consumidor. Trabalhos realizados em mangas de diferentes variedades (*Phillippine*, *Tommy Atkins*, *Keitt*, *Kesington Pride*) submetidas às mais diversas condições de tratamentos pós-colheita, com diferentes concentrações de benomil, apresentaram resultados satisfatórios quanto ao controle de antracnose e de deterioração desta fruta (QUIMIO & QUIMIO, 1974, MUIRHEAD, 1976, SPALDING & REEDER, 1978).

4 CONCLUSÃO

Os níveis residuais de benomil encontrados na casca das mangas estão dentro do limite máximo de resíduos estabelecidos pela legislação brasileira e pelo CODEX para mangas. Caso as análises fossem realizadas em toda a fruta (casca e polpa juntos), os níveis determinados estariam bem abaixo do valor máximo que foi encontrado na casca (1,59 mg/kg).

Em vista destes resultados e considerando a diminuição do nível de resíduos de benomil, durante a estocagem, concluiu-se que as mangas estão próprias para consumo e que o período correspondente ao transporte até o país de destino contribui para que a fruta seja consumida com menor nível de benomil.

Abstract

Samples of mangoes (*Palmer*) were treated by dipping in benomyl (1000 mg/kg) and stored under simulated conditions of maritime transport to European market (12°C, 80-90% RH) with the aim to evaluate the benomyl levels and its degradation. For each mango, the pulp and the peel were separated. The benomyl residues were quantified by High Performance Liquid Chromatography with ultraviolet detector at 286 nm. Benomyl residues were not found in pulp, observing the detection limit of this method: 0.3 mg/kg. However, benomyl residues were detected in peel, going from amounts of 1.59 mg/kg to 1.24 mg/kg (zero and 29 days of storage, respectively). The results showed up that 22% of the initial benomyl degraded in the peel. Even though, the mangoes were safe for consumption according to Brazilian pesticide residue legislation and CODEX ALIMENTARIUS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BARDALAYE, P.C., WHELLER, W.B. Simplified method for the clean-up and reversed-phase high performance liquid chromatographic determination of benomyl in mangoes. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v. 330, p. 403-407, 1985.
- 2 BAUDE, F.J., GARDINER, J.A., HAN, J.C.Y. Characterization of residues on plants following foliar spray applications of benomyl. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 21, n. 6, p. 1084-1090, 1973.
- 3 BAUDE, F.J., PEASE, H.L., HOLT, R.F. Fate of benomyl on field soil and turf. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 22, n. 3, p. 413-418, 1974.
- 4 BRASIL. Ministério da Agricultura. Portaria n. 14, de 24 de Janeiro de 1991. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, 25 de Janeiro de 1991.
- 5 CANO, P., PLAZA, J.L. DE LA, MUNHOZ, D. L. Determination and persistence of several fungicides in postharvest treated apples during their cold storage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 35, n. 1, p. 144-147, 1987.
- 6 CLEMONS, G.P., SISLER, H.D. Formation of a fungitoxic derivative from benlate. **Phytopathology**, St. Paul, v. 59, n. 1, p. 705-706, 1969.
- 7 CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. **Codex Committee on Pesticide Residues**. Roma : The Hague, 1994.
- 8 GARDINER, J.A., BRANTLEY, R.K., SHERMAN, H. Isolation and identification of a metabolite of methyl 1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazolecarbamate in rat urine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 16, n. 6, p. 1050-1052, 1968.
- 9 GARDINER, J. A., KIRKLAND, J.J., KLOPPING, H. L., SHERMAN, H. Fate of benomyl in animals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 22, n. 3, p. 419-427, 1974.

- 10 GEODICKE, H.J., DUNSING, M., RIEBEL, A., GRUEBNER, P.
Untersuchungen zum rueckstandsverhalten ausgewaehlter
insektizide und fungizide in gurken, tomaten und salat bei
anwendung neuer applikationsverfahren. **Tagungsbericht
Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der
Deutschen Demokratischen Republik**, n. 187, p. 71-78, 1981.
- 11 JOSEPH, K., AWORH, O.C. Post-harvest treatment of wild mango
(Irvingia gabonensis) for improved shelf life. **Food Chemistry**,
Essex, v. 44, n. 1, p. 45-48, 1992.
- 12 KASSIM, M.Y. Chemical control of post-harvest diseases of some
vegetable fruits in Saudi Arabia. **Journal of the College of
Science King Saud University**, v. 18, n. 1, p. 43-49, 1987.
- 13 KIJJEMAGI, U., INMAN, R.D., MELLENTIN, W.M., DEINZER, M.L.
Residues of benomyl (determined as carbendazim) and captan in
postharvest-treated pears in cold storage. **Journal of
Agricultural and Food Chemistry**, Washington, n. 39, p. 400-
403, 1991.
- 14 MUIRHEAD, I.F. Post-harvest control of mango anthracnose with
benomyl and hot water. **Australian Journal of Experimental
Agriculture and Animal Husbandry**, Melbourne, v. 16, n. 81, p.
600-603, 1976.
- 15 PETERSON, C.A., EDINGTON, L.V. Transport of the systemic
fungicide, benomyl, in bean plants. **Phytopathology**, St. Paul, v.
60, n. 1, p. 475-478, 1970.
- 16 QUIMIO, A.J. QUIMIO, T.H. Postharvest control of Phillipine mango
anthracnose by benomyl. **Philippine Agriculturist**, Laguna, v.
58, n. 3/4, p. 147-155, 1974.
- 17 RAWAL, R.D., MUNIYAPPA, N.C., ULLASA, B.A. Effect of pre-
harvest field sprays of fungicides on the control of storage rot of
papaya. **Indian Journal of Agricultural Sciences**, Cambridge,
v. 53, n. 7, p. 614-615, 1983.
- 18 SPALDING, D.H., REEDER, W.F. Controlling market diseases of
mangos with heated benomyl. In: PROCEEDINGS OF THE
FLORIDA STATE HORTICULTURAL SOCIETY, 1978. **Anais...**
Delan, 1978. p. 186-187.