

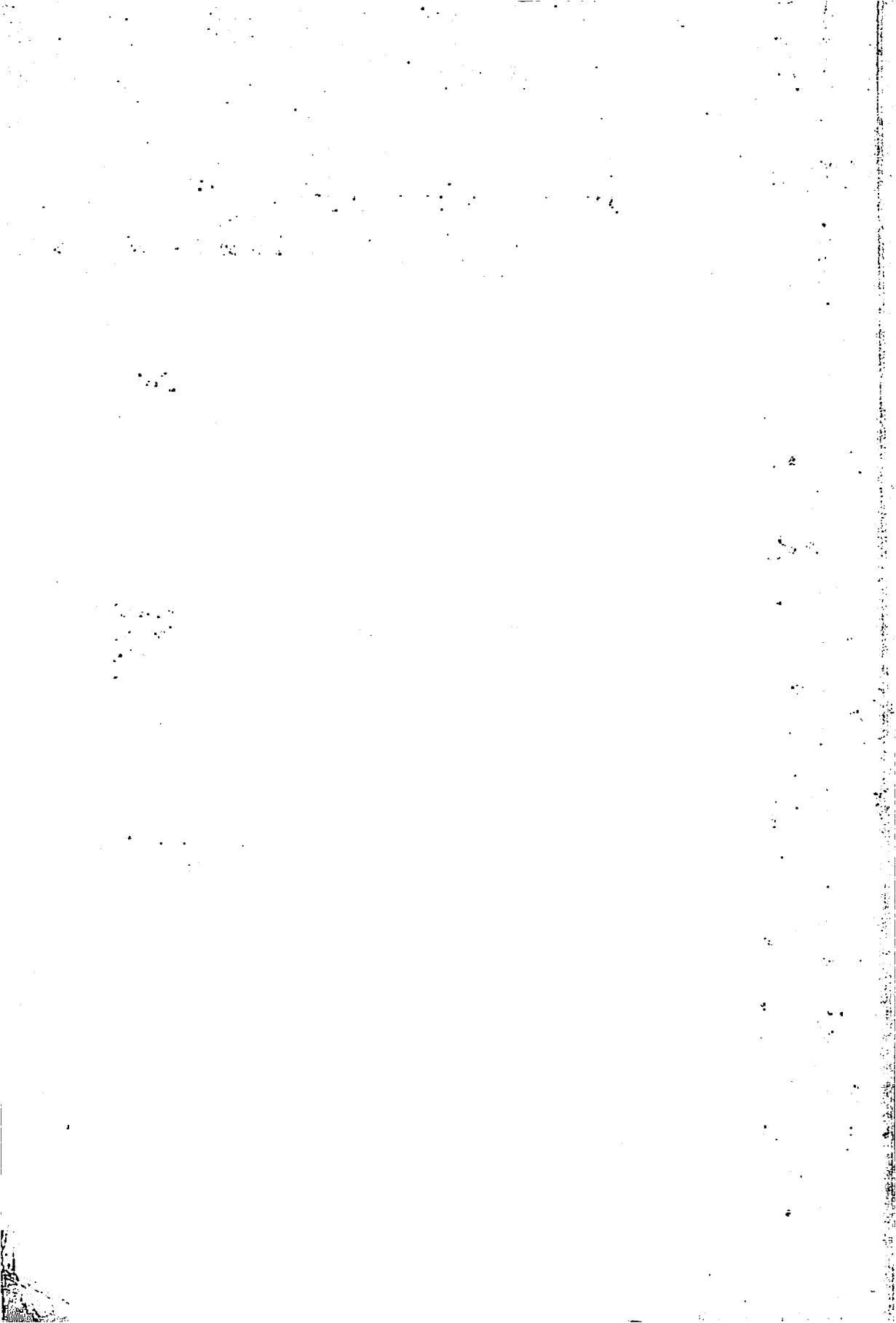


UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS

**DISSIPÇÃO DO INSETICIDA  
METAMIDOFÓS EM PLANTAS DE ALFACE  
(*Lactuca sativa* L.).**

**ANDRÉ ANDRADE FRANCO**

**2000**



**ANDRÉ ANDRADE FRANCO**

**DISSIPACÃO DO INSETICIDA METAMIDOFÓS EM  
PLANTAS DE ALFACE (*Lactuca sativa* L.).**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Entomologia, para obtenção do título de "Mestre".

**Orientador**

**Prof. Dr. Renê Luís de Oliveira Rigitano**

**LAVRAS**

**MINAS GERAIS – BRASIL**

**2000**

## **AMOR**

Ainda que eu fale a língua dos homens e dos anjos, se não tiver amor, serei como o bronze que soa ou como o címbalo que retine. Ainda que eu tenha o dom de profetizar e conheça todos os mistérios e toda a ciência; ainda que eu tenha tamanha fé, a ponto de transportar montes, se não tiver amor, nada serei. E ainda que eu distribua todos os meus bens entre os pobres e ainda que entregue o meu próprio corpo para ser queimado, se não tiver amor, nada disso me aproveitará.

O amor é paciente, é benigno; o amor não arde em ciúmes, não se ufana, não se ensoberbece, não se conduz inconveniente, não procura os seus interesses, não se alegra com a injustiça, mas regozija-se com a verdade; tudo sofre, tudo crê, tudo espera, tudo suporta. O amor jamais acaba.

Agora, pois, permanecem a fé, a esperança e o amor, estes três; porém o maior destes é o amor.

*1 Coríntios 13.1 – 8a, 13*

*Aos meus pais, Maria José e Ademar e aos meus irmãos, Eugênio;  
Inácio, Gustavo e a minha companheira de todo dia, Silvana.*

*Ao meu irmão e tio (Ademar e Aloísio) (In memoriam)*

*Dedico*

## **AGRADECIMENTOS**

- Em primeiro lugar, agradeço a Deus por ter me dado capacidade para vencer mais essa etapa na minha vida.
- Aos meus pais, Zezé e Ademar, pelo amor e carinho, e em especial, a minha mãe, pela interseção a Deus por mim, em suas orações.
- A minha companheira, Silvana, pelo incentivo nos momentos difíceis e por tudo que compartilhamos.
- Ao Prof. Dr. Renê Luís de Oliveira Rigitano, pela orientação, incentivo, ensinamentos e por participar da minha formação profissional.
- Ao Prof. Dr. Jair de Campos Moraes, pelo apoio e sugestões neste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Mário César Guerreiro, pela participação na banca de defesa com suas sugestões.
- Ao Anderson V. Gouvea, Renato Fráguas Carvalho e ao casal, Eliezer e Rita, pela amizade e auxílio durante o tempo de convivência.
- Ao Prof. Dr. Valdemar Faquin, Johny Yuri e Milton L. de Arantes pela colaboração e conhecimentos passados na condução desse trabalho.
- Ao curso de pós-graduação, através do Departamento de Entomologia da UFLA, pela oportunidade do curso.
- Aos professores Vanda, Brigida, Paulo Rebelles, Renê, Jair, Alcides, Geraldo, Rômulo, Eduardo Bearzoti pelos ensinamentos passados durante meu curso.
- Ao Fábio, Lisiane, Nazaré, Marli, Dico e Edvaldo, pelo auxílio em vários momentos e pela convivência nesses anos.
- Aos colegas, Simone, Vinícius, Gerson, Sandra, Nêlio, Márcia, Alysson, João, e Kátia, pela convivência durante o curso.
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de estudos.

## SUMÁRIO

	Página
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1 Aspectos gerais sobre depósito, penetração e persistência dos pesticidas	3
2.2 Tolerância e período de carência	8
2.3 Resíduos de pesticidas em alface	9
2.3.1 Resíduos de metamidofós	9
2.3.2 Resíduos de outros pesticidas	10
2.4 Resíduos de metamidofós em outras culturas olerícolas	12
2.5 Cultura da alface	14
3 MATERIAL E MÉTODOS	16
3.1 Cultivares de alface	16
3.2 Instalação do experimento	16
3.3 Delineamento experimental e análise estatística	19
3.4 Procedimento analítico	19
3.4.1 Solventes e reagentes utilizados	19
3.4.2 Aparelhos, vidrarias e outros materiais	20
3.4.3 Extração dos resíduos	21
3.4.4 Limpeza do extrato em cromatografia de camada delgada	22
3.4.5 Condições de operação do cromatógrafo	23
3.5 Eficiência do método analítico	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1 Eficiência e limite de detecção do método analítico	24
4.2 Os resíduos de metamidofós em alface	28
4.3 Limites de tolerância e período de carência	36
5 CONCLUSÕES	37
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38
ANEXO	43

## RESUMO

FRANCO, A. A. Dissipação do inseticida metamidofós em plantas de alface (*Lactuca sativa* L.). Lavras: UFLA, 2000. 42p. (Dissertação – Mestrado em Agronomia – Área de concentração Entomologia).\*

Investigou-se, neste trabalho, a dissipação dos resíduos de metamidofós em plantas de alface das cultivares Vera e Raider, cultivadas em casa de vegetação. Os experimentos foram conduzidos no “campus” da Universidade Federal de Lavras – UFLA, tendo as plantas recebido uma ou três aplicações semanais de uma formulação do inseticida Tamaron BR, na dosagem de 60 gramas de ingrediente ativo/100 litros de calda. As plantas foram amostradas aos 0, 3, 7, 14 e 21 dias após a aplicação e aos 21 dias após a última aplicação, no caso do tratamento com múltiplas aplicações. Sub-amostras de folhas foram submetidas à extração dos resíduos em acetato de etila. Após a purificação do extrato por cromatografia de camada delgada, os resíduos foram determinados por cromatografia gás-líquido (NPD). Os resultados revelaram um decréscimo nos níveis dos resíduos de 12,5 a 0,20 e 7,8 a 0,40 ppm, no período de 0 a 21 dias após uma única aplicação, respectivamente, para as cultivares Vera e Raider. No tratamento com múltiplas aplicações, os resíduos nas folhas das cultivares Vera e Raider, aos 21 dias após a última aplicação, apresentaram-se nas concentrações de 0,10 e 0,30 ppm respectivamente. Os valores de “meia-vida” de dissipação, obtidos através das equações de regressão, foram de 3,8 e 4,8 dias para as cultivares Vera e Raider respectivamente. O limite de tolerância do metamidofós em alface (1,0 ppm), conforme proposto pela FAO, foi atingido somente cerca de 15 dias após a aplicação do composto, em ambas as cultivares.

---

\*Comitê de Orientação: René L. O. Rigitano – UFLA (Orientador), Mário César Guerreiro – UFLA

## ABSTRACT

FRANCO, A. A. Dissipation of methamidophos residues in lettuce (*Lactuca sativa* L.) plants. Lavras: UFLA, 2000. 42p. (Dissertation – Master's in Agronomy - Area of concentration: Entomology ).\*

The dissipation of methamidophos residues on/in lettuce plants of the cultivars Vera and Raider cultivated in a greenhouse, was investigated. The experiments were carried out at the campus of the Federal University of Lavras. The treatments consisted of one or three weekly applications of the insecticide Tameron BR at the rate of 60g a.i./ 100L water. Plants were sampled at 0, 3, 7, 14 and 21 days after the application and at 21 days after the last application in the case of successive applications. Residues were extracted in ethyl acetate, purified on silical gel T.L.C. plates and determined by gas-liquid chromatography with N and P detector. The results showed a decrease in the residue levels from 12.5 to 0.20 and from 7.8 to 0.40 ppm, in the period of 0 to 21 days after a single application for the cultivars Vera and Raider, respectively. In the case of successive applications, the residue concentrations at 21 days after the last application were 0.10 and 0.30 ppm, respectively. Dissipation closely followed first-order kinetics with half-life values of 3.8 and 4.8 days for the cultivars Vera and Raider, respectively. The tolerance of methamidophos in lettuce (1.0 ppm), as suggested by FAO, was attained around 15 days after the application for both cultivars.

---

\* Guidance Committee: René L. O. Rigitano – UFLA (Advisor), Mário César Guerreiro – UFLA



# 1 INTRODUÇÃO

O uso de pesticidas visa a combater pragas, doenças e plantas daninhas. A agricultura necessita desses produtos para que haja produtividade num mundo de competição. Entretanto, os pesticidas, em sua maioria, são substâncias químicas, das quais, muitas são tóxicas a organismos não-alvo, incluindo o ser humano. Assim, anteriormente ao seu registro, os pesticidas são criteriosamente estudados quanto à sua toxicologia e seus resíduos em alimentos e no meio ambiente.

Se usados de acordo com as recomendações técnicas, os problemas potenciais decorrentes dos resíduos de pesticidas em alimentos são inesperados ou minimizados. Contudo, a literatura é rica em exemplos de casos de contaminação de alimentos com níveis de resíduos de pesticidas acima de valores máximos permitidos ou toleráveis, possivelmente devido a aplicações inadequadas e não à observância de período de carência.

Na produção de hortaliças, destaca-se o cultivo protegido que possibilita diversas colheitas de determinadas culturas no mesmo local durante o ano. Por exemplo, a cultura da alface se desenvolve mais rapidamente em estufas ou túneis, possibilitando até 11 safras por ano na mesma área, enquanto que a céu aberto conseguem-se apenas 4 a 5 colheitas (Sganzerla, 1995).

Esse benefício do cultivo protegido, entretanto, trouxe problemas para o produtor, como as pragas e doenças. O pulgão e o tripses são pragas que têm surgido na cultura da alface devido aos plantios sucessivos e condições microclimáticas favoráveis, podendo acarretar perdas totais na produção. Devido à escassez de pesticidas registrados para a cultura da alface, o produtor tende a utilizar produtos que estejam ao seu alcance, acarretando, assim, um sério problema potencial aos consumidores, ainda mais por se tratar de uma cultura de

consumo “in natura”. O metamidofós é um dos produtos usado na cultura da alface, sendo que o mesmo não tem registro para a cultura junto aos Ministérios da Agricultura e da Saúde.

Diante dos aspectos levantados, este trabalho teve como objetivos:

- a) estudar a dissipação dos resíduos do inseticida metamidofós em folhas de alface das cultivares Raider e Vera;
- b) avaliar o efeito de múltiplas aplicações do inseticida sobre a magnitude de seus resíduos nas folhas;
- c) fornecer subsídios aos Ministérios da Saúde e da Agricultura com relação ao estabelecimento da tolerância e carência do metamidofós na cultura da alface.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Aspectos gerais sobre depósito, penetração e persistência dos pesticidas

Uma vez aplicados sobre as plantas, os pesticidas são sujeitos a diferentes processos de remoção e transformação. A quantidade do composto químico, inicialmente colocada na superfície da planta pelo tratamento, é chamada "depósito" (Ebeling, 1963). Após o início da atuação de processos de dissipação do composto, como a remoção desse pela ação do vento ou chuvas, degradação, penetração e metabolismo, a quantidade remanescente do composto é referida como resíduo (Gunther, 1969 e Gallo et al., 1978).

Vários fatores influenciam a quantidade de resíduos numa cultura, tais como: a estrutura do composto, o tipo de aplicação, o tempo decorrido desde a aplicação, a formulação usada, condições climáticas, morfologia e fisiologia da planta ou do fruto considerado (Ebeling, 1963; Gunther, 1969 e Spynu, 1989).

Quanto à natureza do produto, esse pode penetrar nos tecidos das plantas e ser metabolizado ou quimicamente alterado, de maneira a afetar a quantidade dos resíduos e, conseqüentemente, a sua duração ou persistência (Ebeling, 1963). Vários tipos de biotransformação são possíveis, incluindo oxidação, hidroxilação, epoxidação, N-dealquilação, declorinação, redução, conjugação com açúcares e aminoácidos (Spynu, 1989).

Gunther e Blinn (1956) estudaram o comportamento dos resíduos dieldrin e clorfenson em frutas cítricas (Figura 1). As porções das curvas designadas como "x e y" foram chamadas de curva de "degradação" e a porção "z" de curva de "persistência". A porção "x" da curva de resíduo tem uma rápida perda do depósito original dos produtos, nos primeiros dois dias, como resultado da remoção do material na superfície superior, causada pelas primeiras rajadas

de vento após aplicação.

A porção “y” da curva representa uma degradação típica devido a ações combinadas de desprendimento, codestilação associada com o processo de respiração da planta, volatilização, fotodecomposição, hidrólise, oxidação e penetração. A porção “z” da curva de persistência do composto penetrado está agora sujeita ao desaparecimento pelas reações metabólicas e hidrolíticas. Essas curvas idealizadas representam as somas desses e talvez outros processos, atuando, simultaneamente, com transições graduais de um estágio para outro, como representado na Figura 1.

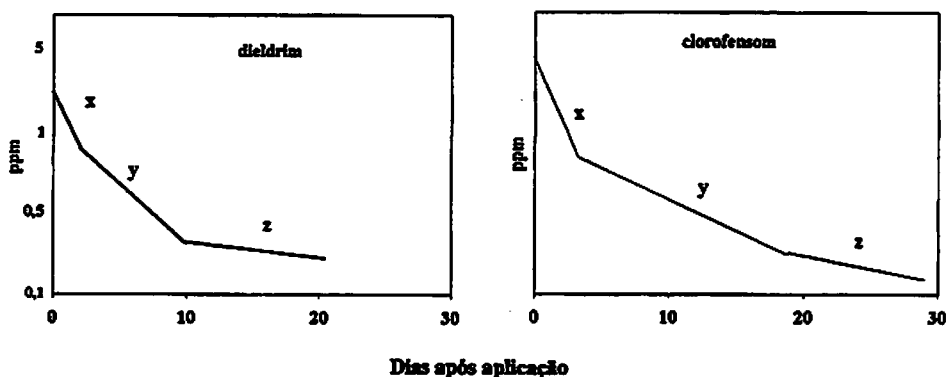


FIGURA 1. Demonstração gráfica do comportamento idealizado dos resíduos de dieldrin e clorofenson em frutas cítricas (Gunther e Blinn, 1956).

A taxa de degradação também é afetada pela formulação dos pesticidas. Compostos formulados como emulsionáveis penetram mais rapidamente nos tecidos da planta. Os formulados, como pós e pós molháveis, apresentam maior dificuldade de penetração e, com isso, ficam mais sujeitos à ação de fatores climáticos (Ebeling, 1963; Spencer, 1965; Willis e McDowell, 1987).

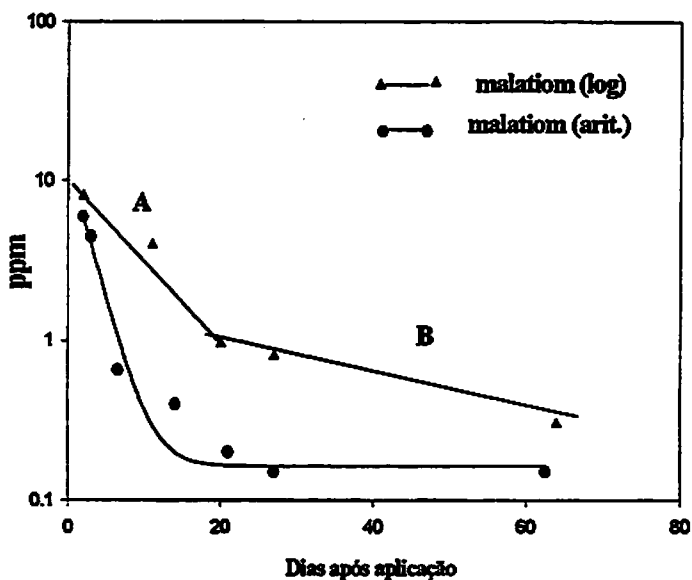
Gunther e Jeppson (1954) e Gunther e Blinn (1955) conceituaram três categorias de resíduos: os extracuticulares, aderentes à camada de cera, isto é, depósito superficial; os cuticulares, incrustados ou dissolvidos nela e, os subcuticulares, presentes abaixo da camada de cera.

Os depósitos podem ser facilmente removidos por lavagens. Já os resíduos cuticulares podem ser removidos por lavagem e raspagem. Resíduos sub-cuticulares não podem ser eliminados ou mesmo diminuídos por meios mecânicos, exceto em poucos casos, como descascando laranjas ou bananas, onde a penetração é usualmente restrita, em sua maior parte, nas cascas das frutas.

A casca da laranja é uma eficiente barreira à penetração de resíduos de inseticidas na polpa do fruto (Bertoloti, 1985 e Pizano, 1988). No entanto, Raetano (1991) e Freitas Junior (1992) verificaram que a lavagem dos frutos de tomate em diferentes épocas, após uma pulverização com fentoato e metamidofós, respectivamente, não resultou em remoção significativa dos resíduos, mostrando uma forte aderência ou penetração dos resíduos nos frutos.

Muitos produtos alimentícios que foram expostos a aplicações de pesticidas são ingeridos pelo consumidor sem serem processados. Os processos de cocção do alimento podem reduzir os níveis de resíduos, embora em alguns casos os métodos empregados na preparação possam acentuar essa presença no produto alimentício, devido à redução no teor de água ou seleção de partes mais contaminadas.

Após a deposição de pesticida na superfície de uma planta, parte desse material perde-se rapidamente, sendo que a porção remanescente pode apresentar penetração no substrato. A Figura 2 ilustra este comportamento, de acordo com Gunther (1969).



**FIGURA 2.** Curvas de degradação (A) e persistência (B) do malatiom sobre e no interior de cascas de laranjas “Valência” (Gunther e Westlake, 1968; citados por Gunther, 1969).

O segmento A, denominado curva de degradação, representa o desaparecimento do produto inicialmente aplicado (ainda presente parcialmente na superfície) pelos processos de perda do depósito, ação de fatores atmosféricos e ataque metabólico; enquanto o segmento B, denominado curva de persistência, representa o produto persistente, mas ainda vagarosamente degradado através de ataque metabólico por agentes no interior dos tecidos, nesse caso, a casca de laranja. Os processos de degradação e de persistência, geralmente seguem uma reação cinética de primeira ordem, permitindo, assim, que suas respectivas curvas sejam plotadas semilogaritmicamente como linhas retas do logaritmo do

valor do resíduo (em ppm) contra intervalos de tempo decorridos desde o tratamento (Gunther e Blinn, 1955 e 1956; Willis, Spencer e McDowell 1980 citados por Willis e McDowell, 1987).

No estudo de resíduos de pesticidas, uma das determinações importantes é o valor da "meia-vida", estendido aos estudos por Gunther e Blinn (1955), como o tempo necessário para que a metade de uma quantidade de material reaja ou dissipe. Segundo Gunther (1969), para um determinado composto ou uma cultura, o valor de "meia-vida" de persistência é uma característica constante e utilizada em comparações de persistência (longevidade) de vários pesticidas em um substrato como frutos de citros. Contudo, a "meia-vida" baseada nas curvas de persistência (B na Figura 2) são satisfatoriamente constantes, enquanto aquelas, baseadas nas curvas de degradação (A na Figura 2) são notadamente afetadas pelas variações das condições climáticas; assim, uma chuva no período de degradação irá deslocar para baixo tanto a curva A como a curva B, podendo alterar a inclinação de A, entretanto não a de B.

Ebeling (1963); Willis et al. (1985) citados por Willis e McDowell (1987) relatam que a chuva tem os maiores efeitos no resíduo de pesticida que todos os outros fatores climáticos. A remoção do pesticida na superfície da planta é maior se a chuva ocorrer dentre as 24 horas após a aplicação do mesmo.

## **2.2 Tolerância e período de carência**

A Organização Mundial da Saúde - OMS, através da Organização de Alimentação e Agricultura – FAO, tem estabelecido limites de tolerância dos diversos pesticidas em substâncias alimentícias. Por sua vez, cada país procura estabelecer também seus limites de tolerância. A variação dessas tolerâncias de um país para outro tem tido, muitas vezes, implicações econômicas, dificultando as exportações de produtos alimentícios (Graziano Neto, 1982).

Entende-se por tolerância a concentração máxima de um resíduo de inseticida que é permitida em uma substância alimentícia em um estágio determinado, como por ocasião da colheita, ou do armazenamento, ou ainda do transporte, da comercialização, do preparo, ou do consumo. Essa concentração é expressa em miligramas do inseticida por quilo do alimento.

Para o cálculo das tolerâncias, é necessário conhecer qual o teor de resíduos que persiste quando o alimento é oferecido ao consumo, tendo sido tratado segundo a boa prática agrícola. A tolerância não pode exceder à Ingestão Diária Aceitável (IDA) e geralmente é menor, pois, se os resíduos resultantes da boa prática agrícola forem inferiores à IDA, não há interesse e nem vantagem em fixar uma tolerância maior que a quantidade de resíduo detectado.

O período de carência é o intervalo de tempo entre a última aplicação do pesticida e a colheita ou comercialização do vegetal; abate ou ordenha do animal, conforme o caso, a fim de que os resíduos estejam de acordo com as tolerâncias estabelecidas.

O intervalo entre a aplicação do produto e o consumo é de suma importância, por oferecer segurança, se os resíduos do pesticida encontram-se abaixo do limite de tolerância permitido. Essa variação de tempo ocorre em função das condições climáticas, da cultura, do tipo de solo, do produto usado etc. (Salazar Caverro, 1982).



## 2.3 Resíduos de pesticidas em alface

### 2.3.1 Resíduos de metamidofós

O metamidofós é um excelente inseticida e acaricida organofosforado de largo espectro de ação, que age por contato e ingestão, com bom efeito residual (10 – 12 dias) e boa fitocompatibilidade. O composto é rapidamente absorvido pelo estômago, pulmões e pele e eliminado, primeiramente, na urina (Andrei, 1999 e Extoxnet, 1999).

As características do composto metamidofós de acordo com Fest (1982); Salazar Caverro (1997); Extoxnet (1999); Blab e Philipowski (1995); Tomlim (1994) e Nakano et al. (1977) são:

Nomes comerciais: Metamidofós Fersol – 600; Tamaron BR;

Hamidop - 600; Stron; Metafós; Faro; Nocaute e Metasip.

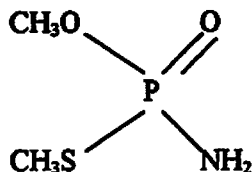
Nome técnico: Metamidofós

Nome químico: O,S – dimetil fosforamidotoiato

Grupo químico: organo – sintético fosforado de ação sistêmica.

Fórmula bruta (molecular):  $C_2H_4NO_2PS$

Fórmula estrutural:



Modo de agir: contato e sistêmico

Toxicidade: DL<sub>50</sub> oral = 13 – 30 mg/kg/pv (ratos brancos)

DL<sub>50</sub> dérmica = 125 mg/kg/pv (ratos brancos)

**Persistência e degradação no ambiente: o princípio ativo possui uma persistência curta no ambiente.**

**Sances, Toscano e Gaston (1992) estudaram os resíduos de vários inseticidas, inclusive o metamidofós em alface. O produto foi aplicado em duas épocas na dosagem de 1,12 quilogramas de ingrediente ativo/ha. O primeiro tratamento contou com uma única aplicação aos 51 dias antes da colheita e o segundo com duas aplicações (61 e 51 dias antes da colheita). A cultivar de alface estudada foi a 'Climax' icerberg (tipo repolhuda) e foram analisadas várias partes da planta. A aplicação aos 51 dias resultou em níveis de resíduos em torno de 0,60 e 0,08 ppm, nas folhas basais e exteriores respectivamente; nas demais partes da planta, os resíduos ficaram em 0,01 ppm e abaixo deste. No outro tratamento (61 e 51 dias), as folhas basais e exteriores apresentaram com 0,37 e 0,04 ppm respectivamente.**

### **2.3.2 Resíduos de outros pesticidas**

**Sances, Toscano e Gaston (1992) estudaram os resíduos de vários inseticidas em alface da cultivar 'Climax'. Os tratamentos constaram de aplicação única e múltiplas aplicações. O objetivo do trabalho foi analisar todas as partes da planta, tais como: folhas basais, exteriores, internas, cabeça e o coração, em planta de alface. Os autores observaram que as folhas envoltórias basais e exteriores apresentavam altos níveis de resíduos totais em comparação com as folhas envoltórias internas e na cabeça, em ambos os tratamentos. Esses mesmos autores concluíram que a remoção das folhas externas (basais e exteriores), que são a porção mais velha da planta e que estão expostas ao grande número de aplicações de pesticidas, resultaria em resíduos baixos ou não detectáveis na cabeça da alface, reduzindo o risco de um acidente residual acima da tolerância.**

Cabras et al. (1988) estudaram os resíduos de clozolinato e paratiom metílico nas cultivares de alface Salina (tipo repolhuda) e Valmaine (tipo romana), após uma única aplicação dos produtos nas doses recomendadas. Os autores constataram que, no caso da cultivar Salina, os níveis iniciais de resíduos dos compostos nas folhas externas foram muito maiores do que nas folhas internas; o inverso foi observado no caso da cultivar Valmaine. Tal constatação foi atribuída ao fato de que na cultivar Salina as folhas externas cobrem parcialmente as internas; no caso da cultivar Valmaine, devido à forma particular do cálice, as folhas internas cobrem parcialmente as externas. A dissipação dos resíduos do paratiom metílico nas plantas foi muito mais intensa do que do clozolinato. Segundo os autores, a dissipação dos compostos foi influenciada pela diluição dos mesmos nas plantas, em função do aumento de peso das mesmas, e pela sua degradação; no caso do paratiom, a degradação foi mais importante, enquanto que o efeito da diluição foi predominante no caso do fungicida.

Sances et al. (1993) estudaram o comportamento dos resíduos de mevinfós, metomil e permetrina na cultivar de alface 'Salinas 88', nas doses de 1,1; 1,0 e 0,2 quilogramas de ingrediente ativo/ha, respectivamente, em aplicação única. As amostras foram coletadas aos 2, 4, 8 e 16 dias após aplicação. Os resíduos encontrados aos 2 e 16 dias após aplicação foram: 0,85 e < 0,007 ppm para o mevinfós; 3,6 e 0,07 ppm para o metomil e 1,9 e 0,28 ppm para a permetrina. Os autores sugeriram que a remoção de 2 a 4 folhas envoltórias (externas) poderia diminuir em muito a concentração dos resíduos na cabeça da planta, pois aquelas atuam como uma barreira ao depósito do inseticida nas folhas da cabeça.

## 2.4 Resíduos de metamidofós em outras culturas olerícolas

Um estudo de resíduos de metamidofós em frutos e folhas de pimentão e pepino foi realizado pelo pesquisador Antonious (1995). As amostras de folhas e frutos foram coletadas 1 hora e aos 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28, 35, 42 e 50 dias após aplicação. Os depósitos e subseqüentes níveis de resíduos de metamidofós em frutos (0 – 21 dias) e folhas (0 – 28 dias) de pimentão foram significativamente altos em comparação ao pepino. Os autores observaram que a persistência relativamente longa do metamidofós foi em folhas de pimentão ( $t_{1/2} = 6,92$  dias) em relação aos frutos ( $t_{1/2} = 4,69$  dias). Em folhas e frutos de pepino, as meias-vidas foram de 4,09 e 5,3 dias respectivamente. O limite máximo permitido para o metamidofós é de 1,0 e 0,5 ppm para o pimentão e pepino respectivamente. No pimentão, aos 10 dias após aplicação, os resíduos encontravam-se acima do nível de tolerância (1,0 ppm) e foram necessários pelo menos 2 semanas após aplicação para atingir os níveis aceitáveis. No pepino, 1 dia após aplicação, o nível de resíduo encontrava-se em torno de 0,42 ppm, isto é, abaixo do limite máximo permitido (0,5 ppm).

Camara, Barba e Escribano (1990) quantificaram os resíduos de metamidofós em tomate, provenientes de uma aplicação de 1,2 quilogramas de ingrediente ativo/ha, quando as plantas estavam em produção e com grande fitomassa. As plantas foram pulverizadas com uma calda de 4 litros/parcela (parcelas de 25 metros em linha e com 3 plantas/m<sup>2</sup>). Os resíduos foram determinados após a lavagem com água corrente nos frutos. As aplicações foram feitas aos 12, 6, 3 dias antes da colheita e por ocasião desta, tendo sido encontrados níveis de resíduos nas concentrações: 0,07; 0,165; 0,24 e 0,36 ppm respectivamente. Os autores estimaram em 5,02 dias a “meia-vida” do composto. No caso do metamidofós, os níveis de resíduo foram inferiores ao limite máximo permitido na Suécia (0,5 ppm) desde o momento da aplicação.

No caso de Espanha, tal limite é de 0,2 ppm, o qual seria atingido 5 dias após aplicação.

Antonious e Snyder (1994) estudaram os resíduos de metamidofós em folhas e frutos de tomates em casa de vegetação. As doses de aplicação foram: 4,0 e 2,0 gramas de ingrediente ativo/litros de água. As amostras para análises de folhas e frutos foram coletadas 1 hora e aos 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28, 35 e 42 dias após a aplicação. A retenção inicial do inseticida, uma hora após a pulverização, foi maior em folhas do que em frutos. O metamidofós foi aplicado em duas doses diferentes e a sua retenção em frutos e folhas foram proporcionais às doses aplicadas. Segundo os autores, a diferença na retenção inicial entre folhas e frutos está relacionada com diferenças na relação peso / superfície e, talvez, diferenças nas propriedades da superfície (folhas e frutos). A “meia-vida” do inseticida foi igual para folhas e frutos e não foi influenciada pela taxa de aplicação. Os valores de “meia-vida” do composto (doses de 4,0 e 2,0 gramas de ingrediente ativo/L) em folhas e frutos foram: 5,5; 5,1 dias e 5,9; 4,8 dias respectivamente. A dissipação do metamidofós em folhas seguiu uma cinética de primeira ordem e, em frutos, o metamidofós ocorreu em duas fases. A primeira etapa (0 aos 7 dias) com uma “meia-vida” curta de 1,9 dias para uma taxa de aplicação de 2,0 gramas de ingrediente ativo/L e 2,0 dias para uma taxa de 4,0 gramas de ingrediente ativo/L e, uma segunda etapa mais longa (7 aos 30 dias após aplicação) com uma “meia - vida” longa de 12,9 dias para uma taxa de 2,0 gramas de ingrediente ativo/L e 15,8 dias para uma taxa de 4,0 gramas de ingrediente ativo/L.

Freitas Junior (1992) estudou os resíduos de metamidofós em tomates, após uma ou três aplicações (a intervalos de 6 dias) na dosagem de 60 gramas de ingrediente ativo/100 L de calda. Os frutos foram amostrados aos 1, 3, 7, 14 e 21 dias após a última aplicação. No tratamento, com uma única aplicação, os níveis residuais decresceram de 0,78 a 0,34 ppm no período de 1 a 21 dias após a

aplicação. Após três aplicações, os níveis residuais foram bastante altos, decrescendo de 2,76 a 1,13 ppm no período de 1 a 21 dias após a última aplicação. O autor observou que os níveis dos resíduos mais elevados encontrados nos frutos foram provenientes desse tratamento (três aplicações) e que são atribuídos à acumulação dos resíduos. Os valores de “meia-vida” de dissipação, determinados, através das equações de regressão, foram de 14 e 15 dias para uma e três aplicações respectivamente.

Goh et al. (1990), Chan et al. (1994); Chan, Critchley e Chan (1996); Lee, Law e Wong (1996) investigaram os níveis de resíduos de pesticidas em alimentos cuja ingestão resultou em intoxicações humanas em Cingapura e Hong Kong entre os anos de 1988 e 1994. Os autores constataram que em algumas amostras desses alimentos os níveis de resíduos detectados variaram de 2,4 até 150 ppm.

## 2.5 Cultura da alface

A alface (*Lactuca sativa* L.) pertence à família Asteraceae, tribo Cichoriaceae, sendo uma planta herbácea muito delicada, com caule diminuto, não ramificado, no qual se prendem as folhas (Filgueira, 1982).

As plantas de alface apresentam dois tipos básicos de arquitetura: repolhuda (quando as folhas internas formam uma estrutura arredondada conhecida como “cabeça”) e solta. Ainda, segundo Maluf (1994), as cultivares de alface são assim agrupadas:

- a) Repolhuda Manteiga;
- b) Repolhuda Crespa: conhecida no Brasil como alface americana. As folhas são crespas, consistentes, formando uma cabeça compacta com nervuras salientes e folhas imbricadas, semelhantes a um repolho. Ex.: Cultivar Raider.
- c) Solta Lisa;

- d) Solta Crespa: as folhas são crespas, consistentes, soltas, não formam cabeça, mas formam uma roseta de folhas. Ex.: Cultivar Vera.
- e) Romana: apresenta folhas tipicamente alongadas, duras, com nervuras claras e protuberantes, formando uma cabeça fofa, alongada.

As principais pragas na cultura da alface são: lagarta-militar (*Spodoptera frugiperda*), lagarta-rosca (*Agrotis ipsilon*, *Agrotis* spp), pulgões (*Brevicoryne brassicae*, *Myzus persicae* e *Uroleucon ambrosiae*), pulgão-da-serralha (*Dactynotus sonchi*), pulgão-da-alface (*Capitophorus bragii*), vaquinha-verde (*Diabrotica speciosa*), paquinha (*Gryllotalpa hexadactyla*), besouro-preto (*Lagria vilosa*) (Gelmini, 1996). Mais recentemente e especialmente em cultivos protegidos, os tripses (*Frankliniella* spp) têm se destacado como pragas importantes da cultura (Lopes, 1999). De acordo com a legislação brasileira, os produtos triclorfom, paratiom metílico, fenitrotiom, mevinfós, dimetoato, malatiom, pirimicarbe, captam, pirimifós metílico e carbaril, encontram-se atualmente registrados para o uso na cultura da alface. Contudo, com base em levantamento feito pelo autor do presente trabalho, junto a produtores de alface nas regiões de Lavras e São João del Rei, constatou-se o uso generalizado de inseticidas como metamidofós, acefato e etiom, os quais não são registrados para a cultura.

## **3 MATERIAL E MÉTODOS**

### **3.1 Cultivares de alface**

A dissipação do metamidofós foi investigada em duas cultivares de alface, Raider e Vera. A cultivar Raider (tipo repolhuda) apresenta cabeça de tamanho médio a grande, com folhas duras, caule muito pequeno, coloração verde-clara, crescimento lento, proporcionando boa tolerância ao pendoamento (Mota, 1999). A cultivar Vera (tipo solta) é uma nova cultivar de alface com folhas crespas, eretas e de coloração verde-clara brilhante. Seu ciclo, da sementeira ao ponto de colheita, varia de 50 a 70 dias conforme a região e época de cultivo (Della Vecchia, Koch e Kiduchi, (1999).

### **3.2 Instalação do experimento**

Foram instalados dois experimentos em casa de vegetação na área experimental do Departamento de Entomologia na Universidade Federal de Lavras - UFLA, Minas Gerais, a 918 m de altitude, latitude 21°14' S e longitude 45°00' W GRW. Segundo a classificação climática de Köppen, o clima da região é do tipo Cwa com características de Cwb, apresentando duas estações definidas: seca (abril a setembro) e chuvosa (outubro a março).

A casa de vegetação não dispunha de sistema de controle das condições ambientais. Portanto, ao atingir a temperatura de  $\pm 25^{\circ}\text{C}$  no interior dessa, os ventiladores eram ligados para amenizar o efeito da temperatura.

As sementeiras das cultivares Raider e Vera foram realizadas em 20/01 e 24/01/99 e transplantadas para os vasos no dia 21/03/99 e 24/04/99 respectivamente.



O substrato foi esterilizado com brometo de metila e sua correção foi feita segundo a análise do solo (segundo recomendações de Raij et al., 1996). A adubação de plantio e de cobertura foram divididas em três partes. As mudas foram colocadas em vasos de 5,2 quilogramas (Raider) e 3,25 quilogramas (Vera) para um melhor desenvolvimento das plantas. As irrigações foram realizadas com uma mangueira ao redor do colo das plantas. Os tratamentos culturais foram adequados à cultura.

Os experimentos constaram de 6 tratamentos com 4 repetições, cada uma com 5 vasos:

Tratamento 1 - uma aplicação de Tamaron Br (60 gramas de ingrediente ativo/100 litros de água) no dia da colheita;

Tratamento 2 - uma aplicação de Tamaron Br (60 gramas de ingrediente ativo/100 litros de água) 3 dias antes da colheita;

Tratamento 3 - uma aplicação de Tamaron Br (60 gramas de ingrediente ativo/100 litros de água) 7 dias antes da colheita;

Tratamento 4 - uma aplicação de Tamaron Br (60 gramas de ingrediente ativo/100 litros de água) 14 dias antes da colheita;

Tratamento 5 - uma aplicação de Tamaron Br (60 gramas de ingrediente ativo/100 litros de água) 21 dias antes da colheita;

Tratamento 6 - três aplicações de Tamaron Br (60 gramas de ingrediente ativo/100 litros de água) aos 35, 27 e 21 dias antes da colheita.

As aplicações foram realizadas para as cultivares Raider e Vera no período de 03/04 a 08/05/99 e 24/04 a 05/06/99 respectivamente. Para a aplicação do produto, foi utilizado um pulverizador costal de CO<sub>2</sub>, com capacidade para 9,0 litros e ampola de 1,0 quilograma, equipado com bico cônico vazio D2 - 23. Por ocasião do tratamento, as plantas foram colocadas em fila fora da casa de vegetação e as pulverizações foram dirigidas à planta toda,

até o ponto de escorrimento. Após a aplicação dos tratamentos, os vasos foram novamente colocados no interior da casa de vegetação em cima da bancada.

Por ocasião da colheita, as folhas em contato com o solo de ambas cultivares foram descartadas. No caso da cultivar Raider, a planta foi dividida em três partes: **A** = folhas em contato com o solo (descartadas), **B** = folhas intermediárias e **C** = folhas superiores (Figura 3). Foram obtidas sub-amostras tanto das folhas superiores como das intermediárias, pois em alguns estabelecimentos a planta comercializada inclui essas últimas. As folhas provenientes de cada tratamento foram picotadas com auxílio de uma tesoura, separando-se em seguida uma sub-amostra de 50 gramas para análise. No caso da cultivar Vera, após descarte das folhas basais, as demais folhas foram conjuntamente picotadas. As amostras foram acondicionadas em papel alumínio e sacos plásticos, etiquetadas e mantidas em congelador a  $-14^{\circ}\text{C}$  até o momento da análise.

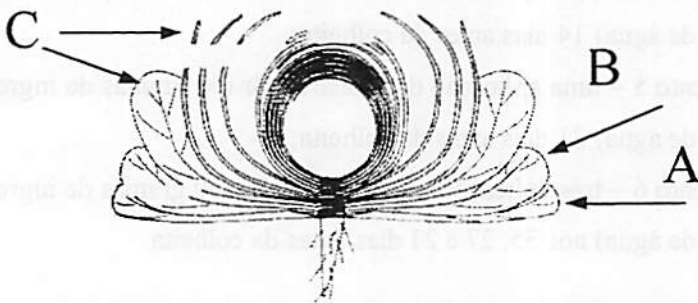


FIGURA 3. Esquema típico de uma planta de alface (tipo repolhuda) (**A** = folhas basais, **B** = folhas intermediárias e **C** = folhas superiores). Fonte: Sances, Toscano e Gaston (1992).

### **3.3 Delineamento experimental e análise estatística**

O experimento foi conduzido, segundo delineamento de blocos ao acaso, constituído por seis tratamentos e com quatro repetições. Cada bloco foi formado por plantas com tamanho uniforme e cada parcela foi constituída por cinco vasos.

As análises de variância e as comparações das médias foram analisadas através do teste de Scott-Knott a 5% de nível de significância e os dados originais foram multiplicados por dez (10) e transformados para logaritmo natural ( $\ln$ ) utilizando o programa estatístico SISVAR – Sistema de Análise de Variância para dados não balanceados, versão 3.03 (Ferreira, 1999).

### **3.4 Procedimento analítico**

#### **3.4.1 Solventes e reagentes utilizados**

- Padrão analítico de metamidofós – Hokko do Brasil - 73%.
- Acetato de etila – para análise de resíduos – Merck.
- Acetona – para análise de resíduos – Merck.
- Hexano – para análise de resíduos – Merck.
- Éter etílico – para análise de resíduos – Merck.
- Sulfato de sódio anidro – para análise de resíduos – Merck.
- Cloreto de sódio – para análise de resíduos – Merck.
- Sílica gel 60 GF <sub>254</sub> (90% < 45  $\mu\text{m}$ ) – Merck.

### **3.4.2 Aparelhos, vidrarias e outros materiais**

**Cromatógrafo CG – Hewlett Packard – modelo HP 6890, equipado com detector nitrogênio – fósforo (NPD)**

**Coluna capilar de alta performance – HP – 5 – 5% fenil-metil-siloxano, espessura do filme: 0,25  $\mu\text{m}$ ; comprimento: 30,0 m; diâmetro interno: 0,32 mm; relação de fase: 320  $\mu\text{m}$  - modelo HP 19091J – 413.**

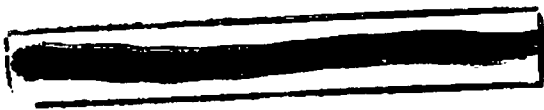
- Evaporador rotativo à vácuo (rotavapor) – marca Büchi.
- Liquidificador industrial (11.000 r.p.m.).
- Bomba de vácuo – marca Primar – modelo 141.
- Microseringa Hewlett Packard de 10  $\mu\text{L}$ .
- Balões volumétricos de 50 mL.
- Balões de fundo redondo e chato de 50, 125, 250 e 300 mL.
- Kitassato de 500 mL.
- Funil de adição.
- Provetas graduadas de 50, 100 e 500 mL.
- Pipetas volumétricas de 1, 2 e 5 mL.
- Tubos de centrifugas graduados de 10 e 15 mL.
- Papel de filtro.
- Erlenmeyer de 500 mL.
- Funil de separação de 250 mL.
- Cuba cromatográfica com as seguintes dimensões: 13x15x27 cm.
- Pipetas do tipo Pasteur.

### 3.4.3 Extração dos resíduos

O método utilizado para a análise de resíduos de metamidofós em alface foi adaptado daquele desenvolvido por Leary (1971), que consiste na extração do metamidofós com acetato de etila e posterior determinação quantitativa por cromatografia de fase gasosa.

Para extração dos resíduos, foram conduzidos os seguintes passos:

- transferiram-se 50 gramas da amostra para o copo do liquidificador;
- adicionaram-se 200 mL de acetona e homogeneizou-se por 3 a 5 minutos no liquidificador;
- filtrou-se em papel filtro com auxílio de kitassato e lavou-se o resíduo sólido com aproximadamente 50 mL adicionais de acetona; foi separado 1/5 do volume total do extrato, e transferido a um balão de fundo redondo;
- evaporou-se a acetona no rotavapor em banho-maria a 45°C;
- foi transferido o extrato aquoso para o funil de separação, adicionando  $\pm$  5 gramas de cloreto de sódio, 15 mL de n-hexano, agitando por aproximadamente 1 a 2 minutos, aguardando a separação das fases e com posterior descarte da fase orgânica (n-hexano) superior; foram adicionados 15 mL de n-hexano e repetiu-se a operação;
- transferiu-se o extrato aquoso para um erlenmeyer de 250 mL, onde adicionaram-se 30 gramas de sulfato de sódio anidro;
- adicionaram-se 50 mL de acetato de etila e agitou-se vigorosamente por cerca de 1 minuto. O solvente foi transferido para um balão de fundo redondo, passando em funil com sulfato de sódio anidro;
- a operação foi repetida duas vezes, com igual volume de acetato de etila;
- o solvente (acetato de etila) foi evaporado no rotavapor, em banho-maria a 45°C;



- o resíduo foi transferido para um tubo de centrifuga, com auxílio de uma pipeta do tipo Pasteur e as lavagens do balão de fundo redondo foram feitas com acetona. Essa operação foi repetida até completar o volume final no tubo de centrifuga para 5 mL.

#### **3.4.4 Limpeza do extrato em cromatografia de camada delgada**

Na limpeza do extrato por cromatografia de camada delgada foram observados os seguintes passos:

- uma alíquota de 2 mL foi retirada do tubo de centrifuga e colocada em balão volumétrico de 50 mL e concentrada em rotavapor; com auxílio de um tubo capilar e 4 lavagens sucessivas com 0,5 mL de acetona, os resíduos foram transferidos, ao longo de uma linha, a uma placa preparativa (10x20 cm) contendo 0,5 mm de sílica gel 60 GF <sub>254</sub>;
- nas laterais da placa, foi adicionado o marcador oxamil ( $R_f = 0,41$  cm) com fator de retenção próximo ao do metamidofós ( $R_f = 0,46$  cm), pois esse último não é visível na placa sob luz ultravioleta;
- a placa foi colocada em uma cuba cromatográfica com uma mistura de solventes na proporção de 200 mL de éter etílico e 20 mL de acetona;
- após o solvente na cuba ter atingido cerca de  $\frac{3}{4}$  da placa de sílica, esta foi retirada e seca ao ar. A placa foi examinada sob luz ultravioleta, marcando-se uma faixa da sílica correspondente a  $\pm 1$  cm abaixo e  $\pm 2$  cm acima do marcador.
- a sílica correspondente a essa faixa foi transferida para um funil de vidro contendo algodão. Os resíduos de metamidofós foram então removidos para um balão de fundo redondo com 3 lavagens com 5 mL de acetona;
- os resíduos foram concentrados em rotavapor e transferidos a um tubo de centrifuga em acetona, ajustando-se o volume final para 5 mL. Dessa solução, foram injetadas alíquotas de 1  $\mu$ L no cromatógrafo a gás.

### 3.4.5 Condições de operação do cromatógrafo

- Cromatógrafo a gás	Hewlett Packard – modelo HP 6890
- Detector	Termiônico alcalino (NPD)
- Gás de arraste (N <sub>2</sub> )	2,3 mL/min
- Fluxo de purga do septum (N <sub>2</sub> )	2,3 mL/min
- Fluxo de purga	60,0 mL/min
- Ar sintético	60,0 mL/min
- Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	3,0 mL/min
- fluxo na coluna + makeup	10,0 mL/min
- Modo de injeção	Splitless
- Temperatura no detector	300°C
- Temperatura no injetor	200°C
- Tempo de purga	2 minutos

A temperatura de trabalho foi programada como demonstra a Tabela 1.

TABELA 1. Quadro de temperatura programada, usada no cromatógrafo HP – 6890.

Rampa do forno	°C/min.	Próxima °C	Segura/min.	Tempo de corrida
Inicial		100	1 min	1 min
Rampa 1	30°C	160	1 min	4 min
Rampa 2	30°C	220	1 min	7 min

### 3.5 Eficiência do método analítico

Com o propósito de determinar a eficiência do método analítico, foram coletadas amostras de alface sem a presença de resíduo de metamidofós. As amostras foram homogeneizadas e, três sub-amostras de 50 gramas destinaram-se a fortificação com 0,1 e 1,0 ppm da solução padrão de metamidofós. A análise dos resíduos foi feita como descrito anteriormente.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Eficiência e limite de detecção do método analítico

Os resultados obtidos de percentagens de recuperação em amostras de alface fortificadas são apresentados na Tabela 2.

TABELA 2. Percentagens(%) de recuperação do metamidofós em amostras de folhas fortificadas.

Níveis de Fortificação (ppm)	% de recuperação repetição			Média $\pm$ dp*
	I	II	III	
0,1	77%	85%	94%	85 $\pm$ 8%
1,0	87%	62%	70%	73 $\pm$ 13%

\*desvio padrão



As Figuras 4, 5 e 6 mostram os cromatogramas de uma solução do padrão analítico, de uma amostra de alface fortificada a 1,0 ppm e de uma amostra de alface sem a presença do padrão respectivamente.

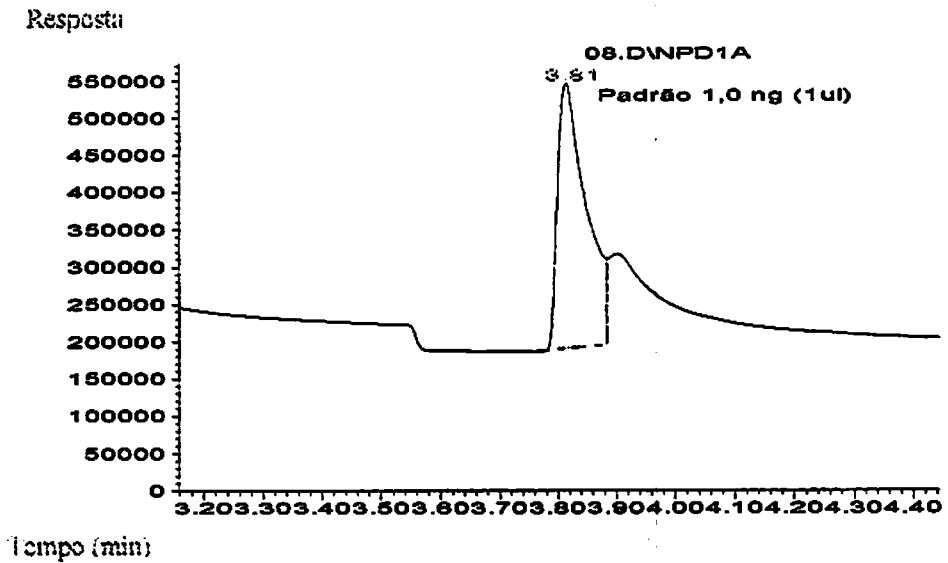
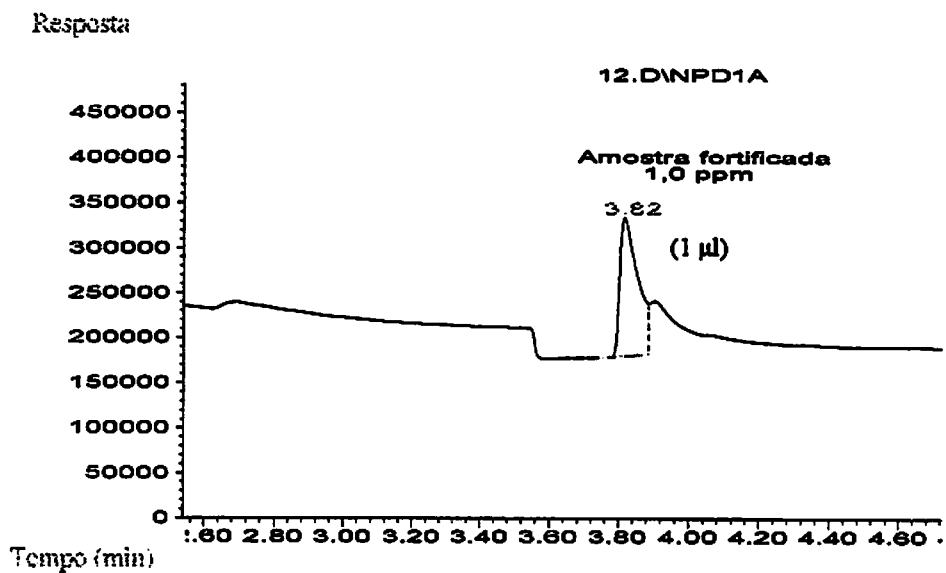
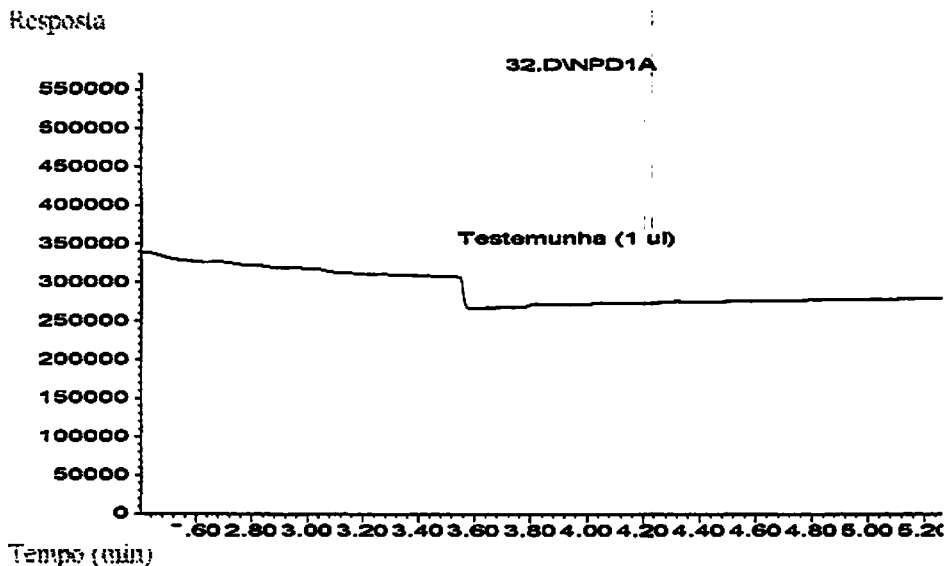


FIGURA 4. Cromatograma da solução padrão de 1,0 ng de metamidofós.



**FIGURA 5.** Cromatograma da amostra de alface fortificada com 1,0 ppm metamidofós.



**FIGURA 6.** Cromatograma da amostra de alface sem a presença de metamidofós (testemunha).

Os resultados dos testes de recuperação do metamidofós mostraram que o método analítico, adaptado daquele descrito por Leary (1971), foi satisfatório para a determinação dos resíduos desse composto na cultura da alface. Os resultados obtidos nas análises das amostras provenientes dos experimentos foram corrigidos de acordo com a percentagem média de recuperação (79%). O limite de determinação do método analítico empregado na alface foi estimado em 0,01 ppm.

## **4.2 Os resíduos de metamidofós em alface**

Os resultados obtidos das análises de resíduos de metamidofós nas cultivares Vera e Raider estão apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Os níveis dos resíduos nas folhas das cultivares Vera e Raider, após uma única aplicação do produto, decresceram de 12,46 a 0,22 ppm e 7,78 a 0,43 ppm no período de 0 a 21 dias após a aplicação respectivamente. Os tratamentos referentes às aplicações múltiplas revelaram níveis de resíduos, aos 21 dias após a última aplicação, da ordem de 0,12 e 0,35 ppm para as cultivares Vera e Raider respectivamente.

**TABELA 3. Resíduos de metamidofós em alface (cultivar Vera), expressos em ppm, em diferentes intervalos, após uma ou múltiplas aplicações do inseticida (Tamaron BR), na dosagem de 60 gramas de ingrediente ativo/100 litros de água.**

Tratamentos	Dias após a aplicação	Resíduos (ppm)				Média ± dp*
		Repetições				
		I	II	III	IV	
1 (uma aplicação)	0	13,60	13,85	13,00	9,40	12,46 ± 2,07 a
2 (uma aplicação)	3	4,10	4,66	4,24	3,08	4,02 ± 0,67 b
3 (uma aplicação)	7	3,38	2,95	4,73	5,64	4,17 ± 1,24 b
4 (uma aplicação)	14	1,11	2,98	4,95	2,12	2,79 ± 1,63 b
5 (uma aplicação)	21	0,07	0,03	0,48	0,32	0,22 ± 0,21 c
6 (três aplicações)	37, 27 e 21	0,11	0,01	0,29	0,07	0,12 ± 0,12 c

Médias seguidas pelas mesmas letras, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ao nível de 5% de significância.

\*desvio padrão

**TABELA 4. Resíduos de metamidofós em alface (cultivar Raider), expressos em ppm, em diferentes intervalos, após uma ou múltiplas aplicações do inseticida (Tameron BR), na dosagem de 60 gramas de ingrediente ativo/100 litros de água.**

Tratamentos	Dias após a aplicação	Resíduos (ppm)				Média ± dp*
		Repetições				
		I	II	III	IV	
1 (uma aplicação)	0	8,98	5,45	7,70	9,01	7,78 ± 1,67 a
2 (uma aplicação)	3	9,81	5,86	9,29	7,43	8,10 ± 1,81 a
3 (uma aplicação)	7	2,37	1,68	2,08	2,80	2,23 ± 0,47 b
4 (uma aplicação)	14	2,23	2,55	0,88	1,00	1,66 ± 0,85 b
5 (uma aplicação)	21	0,51	0,51	0,51	0,18	0,43 ± 0,16 c
6 (três aplicações)	37, 27 e 21	0,34	0,20	0,51	0,37	0,35 ± 0,13 c

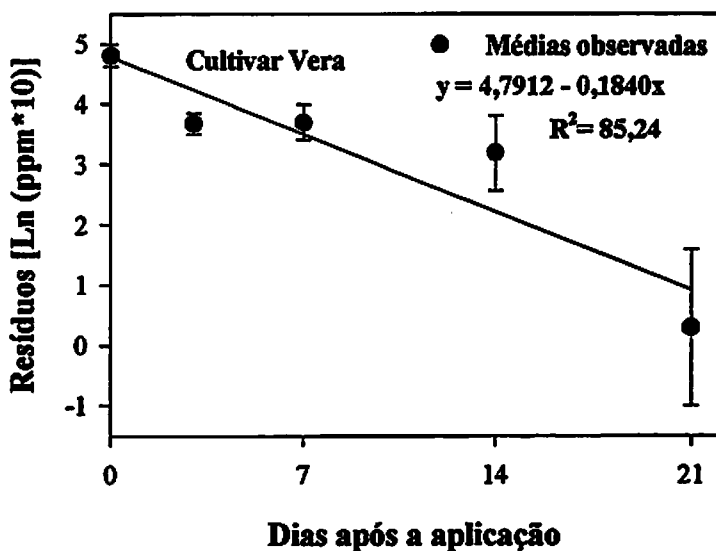
Médias seguidas pelas mesmas letras, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ao nível de 5% de significância.

\*desvio padrão

Os resultados (Tabelas 3 e 4) indicaram uma dissipação relativamente rápida dos resíduos de metamidofós nas plantas de ambas cultivares. Quando os resultados, provenientes de uma única aplicação, foram plotados semilogaritmicamente (Figuras 7 e 8), observou-se uma razoável correlação linear entre o logaritmo da concentração de resíduos e o tempo desde a aplicação, indicando que a decomposição dos resíduos seguiu uma cinética de primeira ordem.

Entretanto, deve-se salientar que os resíduos decresceram com o tempo, não apenas devido a sua decomposição, mas também ao efeito da diluição dos mesmos em decorrência do aumento do peso das plantas. A contribuição desses dois fatores para o decréscimo no teor de resíduos não pode ser adequadamente estimada, pois o aumento no peso das plantas, em função do tempo, não foi determinado. Contudo, a intensa dissipação dos resíduos, tal como observada, indica que o fator predominante na dissipação dos resíduos foi a sua decomposição.

Cabras et al. (1988) observaram uma lenta dissipação do fungicida clozolinato em alface, tendo concluído que o aumento no peso das plantas, após o tratamento, foi o principal fator que resultou na diminuição da concentração dos resíduos desse fungicida. No caso do inseticida paratiom metílico, um composto organofosforado, como o metamidofós, esses autores observaram uma intensa dissipação dos resíduos (acima de 99% em apenas 7 dias), evidenciando que a decomposição foi o mecanismo predominante na dissipação de resíduos desse inseticida.



**FIGURA 7.** Curva de dissipação dos resíduos de metamidofós em alface (cultivar Vera) provenientes de plantas pulverizadas na dosagem de 60 gramas de ingrediente ativo/100 litros de água.



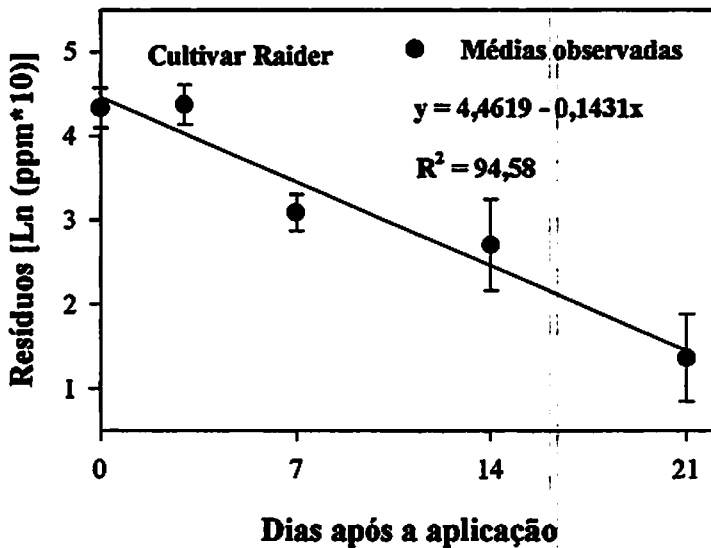


FIGURA 8. Curva de dissipação dos resíduos de metamidofós em alface (cultivar Raider) provenientes de plantas pulverizadas na dosagem de 60 gramas de ingrediente ativo/100 litros de água.

Assumindo um modelo de cinética de primeira ordem para a dissipação dos resíduos, os valores de “meia-vida” obtidos foram: 3,78 dias para a cultivar Vera ( $k= 0,184$ ) e 4,8 dias para a cultivar Raider ( $k= 0,1431$ ). Os valores de “meia-vida” do metamidofós obtidos no presente trabalho são comparáveis àqueles obtidos por Antonious (1995) em folhas de pimentão (6,92 dias) e de pepino (4,09 dias).

Nas Tabelas 3 e 4, pode-se observar um depósito maior do metamidofós nas folhas da cultivar Vera em relação a cultivar Raider, o que é atribuído ao fato de que a primeira não apresenta formação de cabeça e nem folhas exteriores que protejam o interior da planta. Segundo Cabras et al. (1988), os níveis de resíduos podem ser influenciados pela cultivar, e dependendo do tipo usada, o acúmulo de resíduo será maior nas folhas envoltórias (basais e exteriores) em relação às folhas internas.

Na Tabela 5, são apresentados os teores dos resíduos encontrados nas folhas intermediárias da cultivar Raider. Os níveis dos resíduos nessas folhas, após uma única aplicação, no período de 0 a 21 dias antes da colheita, foram semelhantes. Os níveis nas folhas intermediárias foram menores que nas folhas superiores quando a aplicação foi próxima à colheita; por outro lado, esses níveis foram maiores nas folhas intermediárias do que nas folhas superiores quando a aplicação foi feita aos 14 e 21 dias antes da colheita. Esses resultados são atribuídos ao fato de que as folhas superiores se apresentam como uma barreira ao depósito inicial do inseticida nas folhas intermediárias. Por outro lado, a baixa dissipação dos resíduos nas folhas intermediárias em função do tempo é atribuída ao reduzido aumento do peso dessas folhas e à decomposição relativamente lenta do produto nas mesmas. Pode-se ressaltar que, com o desenvolvimento da planta, ocorre uma sobreposição das folhas superiores em relação às intermediárias. Isso pode acarretar numa menor incidência de luz sobre as folhas intermediárias e, como a luz solar age no processo de

decomposição do produto, essa pode ser mais lenta nessas condições. Além disso, supondo que o metabolismo das folhas intermediárias estaria menor devido a uma menor incidência luminosa e também devido à própria idade das folhas, isso poderia afetar a decomposição do produto que está intimamente ligada ao metabolismo da planta.

TABELA 5. Resíduos de metamidofós em alface (folhas intermediárias da cultivar Raider), expressos em ppm, em diferentes intervalos, após uma ou múltiplas aplicações do inseticida (Tamaron BR), na dosagem de 60 gramas de ingrediente ativo/100 litros de água.

Tratamentos	Dias após A aplicação	Resíduos (ppm)				Média ± dp*
		Repetições				
		I	II	III	IV	
1 (uma aplicação)	0	2,82	0,96	1,99	1,98	1,94 ± 0,76 a
2 (uma aplicação)	3	6,32	1,36	1,78	3,04	3,12 ± 2,25 a
3 (uma aplicação)	7	1,16	1,37	1,24	2,28	1,51 ± 0,52 a
4 (uma aplicação)	14	3,56	5,51	2,40	4,81	4,07 ± 1,37 a
5 (uma aplicação)	21	1,76	4,01	3,00	3,76	3,13 ± 1,01 a
6 (três aplicações)	37, 27 e 21	2,39	1,20	2,09	3,08	2,19 ± 0,78 a

Médias seguidas pelas mesmas letras, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ao nível de 5% de significância.

\*desvio padrão

#### **4.3 Limites de tolerância e período de carência**

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho e assumindo o limite de tolerância sugerido pela FAO/OMS para o metamidofós em alface (1,0 ppm), os períodos de carência do composto nas cultivares Vera e Raider seriam 14 e 15 dias e foram obtidos através das equações de regressão (Figuras 7 e 8) respectivamente. Assim, o período de carência de 21 dias, estabelecido pelos Ministérios da Agricultura e da Saúde, para o metamidofós em outras culturas, para as quais o mesmo é registrado, pode ser estendido para a cultura de alface.

## 5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, conclui-se que:

a) O método analítico de resíduos de metamidofós utilizado no presente trabalho, adaptado daquele desenvolvido por Leary (1971), revelou-se satisfatório para análise de resíduos do composto em folhas de alface, com eficiência na recuperação em torno de 79% e limite mínimo de determinação estimado em 0,01 ppm.

b) A dissipação dos resíduos de metamidofós em plantas de alface, cultivadas em casa de vegetação, revelou-se bastante rápida, com os resíduos decrescendo de 12,46 a 0,22 ppm e 7,78 a 0,43 ppm, respectivamente para as cultivares Vera e Raider, no período de 0 a 21 dias após aplicação do composto na dose de 60 gramas de ingrediente ativo/100 L de calda.

c) A taxa de dissipação dos resíduos revelou-se pouco variável com o tempo, com valores de "meia-vida" de 3,8 e 4,8 dias para as cultivares Vera e Raider respectivamente.

d) A utilização do metamidofós na dose de 60 gramas de ingrediente ativo/100 L, em três aplicações semanais sucessivas, resultou em níveis de resíduos da ordem de 0,12 e 0,35 ppm, aos 21 dias após a última aplicação, nas plantas das cultivares Vera e Raider respectivamente.

e) O limite de tolerância do metamidofós em alface (1,0 ppm), conforme proposição da FAO, foi atingido somente aos 14 e 15 dias após uma aplicação do composto na dose de 60 gramas de ingrediente ativo/100 L, nas cultivares Vera e Raider respectivamente.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDREI, E. **Compêndio de defensivos agrícolas: guia prático de produtos fitossanitários para uso agrícola.** 6. ed. revista e atualizada. São Paulo: Organização Andrei, 1999. 672p.
- ANTONIOUS, G. F. **Analysis and fate of acephate and its metabolite, methamidophos, in pepper and cucumber.** *Journal Environmental Science Health*, New York, v.30, n.3, p.377-399, 1995.
- ANTONIOUS, G. F.; SNYDER, J. C. **Residues and half-lives of acephate, methamidophos, and pirimiphos-methyl in leaves and fruit of greenhouse-grown tomatoes.** *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, New York, v.52, n.1, p.141-148, 1994.
- BERTOLOTI, L. M. **Resíduos de dialifos e dimetoato em cascas e polpas de laranja Hamlin determinados por cromatografia gasosa.** Piracicaba: ESALQ, 1985. 64p. (Dissertação – Mestrado em Entomologia).
- BLAB, W.; PHILIPOWSKI, C. **Gas-chromatographic method for the determination of methamidophos residues in material of plant origin, including processed products.** *Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer*, Leverkusen, v.48, n.2, p.353-377, 1995.
- CABRAS, P.; MELONI, M.; MANCA, M. R.; PIRISI, F. M.; CABITZA, F.; and CUBEDDU, M. **Pesticide residues in lettuce. 1. Influence of the cultivar.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, v.36, n.1, p.92 - 95, jan./feb. 1988.
- CAMARA, M.A.; BARBA, A.; ESCRIBANO, J. A. **Resíduos de insecticidas organofosforados en tomates.** *Boletín de Sanidad Vegetal Plagas*, Santiago do Chile, v.16, n.2, p.505-510, 1990.
- CHAN, T. Y. K.; CRITCHLEY, J. A. J. H. **The spectrum of poisonings in Hong Kong : an overview.** *Veterinary and Human Toxicology*, Manhattan, v.36, n.2, p.135 - 142, 1994.
- CHAN, T. Y. K.; CRITCHLEY, J. A. J. H.; CHAN, A. Y. W. **An estimate of the incidence of pesticide poisoning in Hong Kong.** *Veterinary and Human Toxicology*, Manhattan, v.38, n.5, p.362 - 364, 1996.

- DELLA VECCHIA, P. T.; KOCH, P. S.; KIDUCHI, M. Vera: nova cultivar de alface crespa resistente ao florescimento prematuro. *Horticultura Brasileira*, Brasília, v.17, n.2, p.171, nov. 1999.
- EBELING, W. Analysis of the basic process involved in the deposition, degradation, persistence, and effectiveness of pesticides. *Residue Reviews*, New York, v.3, p.35-163, 1963.
- EXTOXNET : Extension Toxicology Network. *Methamidophos*. [on-line]. 1999. Disponível : <http://ace.ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/methamid.htm>. (25/10/1999)
- FERREIRA, D. F. SISVAR – Sistema de análise de variância para dados não-balanceados. Versão 3.03, Software não publicado, 1999.
- FEST, C.; SCHMIDT, K. J. The chemistry of organophosphorus pesticides. 2. ed. ver. New York: Springer – Verlag, 1982. 360p.
- FILGUEIRA, F. A. R. Manual de Olericultura : cultura e comercialização de hortaliças. 2. ed. São Paulo: Ceres, 1982. v.2, 357p.
- FREITAS JUNIOR, J. B. Dissipação dos resíduos do inseticida metamidofós em frutos de tomateiro (*Lycopersicon esculentum* Mill). Lavras: ESAL, 1992. 54p. (Dissertação - Mestrado em Fitossanidade).
- GALLO, D.; NAKANO, O.; SILVEIRA NETO, S. et al. Manual de entomologia agrícola. São Paulo : Agronômica Ceres, 1978. 531p.
- GELMINI, G. A. Agrotóxicos: indicações básicas para a cultura da alface. Campinas: Coordenadoria de Assistência Técnica Integral – CATI, 1996. 22p.
- GOH, K.T.; YEW, F. S.; ONG, K. H.; TAN, I. K. Acute organophosphorus food poisoning caused by contaminated green leaf vegetables. *Archives of Environmental Health*, Washington, v.45, n.3, p.180 – 184, 1990.
- GRAZIANO NETO, F. Uso de agrotóxicos e receituário agrônomico. São Paulo : Agroedições, 1982. 194p.
- GUNTHER, F. A. Insecticides residues in California citrus fruits and products. *Residue Reviews*, New York, v. 28, p. 1-127, 1969.

- GUNTHER, F. A.; BLINN, R. C. **Analysis of insecticides and acaricidas**. New York: Interscience, 1955. 696p.
- GUNTHER, F. A.; BLINN, R. C. **Persisting insecticide residues in plant materials**. *Annual Review of Entomology*, Palo Alto, v.1, p.167-180, 1956.
- GUNTHER, F. A.; JEPPSON, L. R. **Residues of p-chlorophenyl-p-chlorobenzenosulfanate (compound K-6451) on and in lemon and oranges**. *Journal of Economic Entomology*, College Park, v.47, n.6, p. 1027-1032, dec. 1954.
- LEARY, J. B. **Gas chromatographic determination of monitor (O,S-dimethyl phosphoramidothioate) residues in crops**. *Journal of the Association of Official Analytical Chemistes*, Washington, v.54, n.6, p.1396-1398, 1971.
- LEE, W.; LAW, M. L.; WONG, S. **Determination of methamidophos residues in food remnants**. *Food Additives and Contaminants*, Basingstoke, v.13, n.6, p.687 – 693, 1996.
- LOPES, R. B. **Seleção de fungos entomopatogênicos e controle de *Frankliniella occidentalis* (Thysanoptera:Thripidae)**. Piracicaba: ESALQ, 1999. 72p. (Dissertação – Mestrado em Entomologia).
- MALUF, W. R. **Produção de sementes de alface (*Lactuca sativa* L.). Produção de sementes de hortaliças**. Lavras: UFLA, 1994. 118p. Apostila.
- MOTA, J. H. **Efeito do cloreto de potássio via fertirrigação na produção de alface americana em cultivo protegido**. Lavras : UFLA, 1999. 46p. (Dissertação – Mestrado em Fitotecnia).
- NAKANO, A.; SILVEIRA NETO, S.; BATISTA, G. C. de; YODOYAMA, M.; DEGASPARI, N; MARCHINI, L. C. **Manual de inseticidas : dicionário**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1977. 272p.
- PIZANO, M. P. **Resíduos de bromopropilato e clorobenzilato em cascas e polpas de laranja “Valência” determinados por cromatografia em fase gasosa**. Piracicaba: ESALQ, 1988. 101p. (Dissertação – Mestrado em Entomologia).



- RAETANO, C.G.** Resíduos de fentoato e malation em tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill) determinados por cromatografia em fase gasosa. Piracicaba: ESALQ, 1991. 85p. (Dissertação – Mestrado em Entomologia).
- RAIJ, B. Van.;** **CANTARELLA, H.;** **QUAGGIO, J. A.;** **FURLANI, A. M. C.** Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo, 2.ed. Campinas: Instituto Agrônômico & Fundação IAC, 1996. 285p.
- SALAZAR CAVERO, E.** Inseticidas e acaricidas: toxicologia receituário agrônômico. Piracicaba: Livroceres, 1982. 424p.
- SALAZAR CAVERO, E.** Inseticidas e acaricidas: toxicologia receituário agrônômico. 4. ed. Pelotas: UFPEL, 1997. 646p.
- SANCES, F. V.;** **GASTON, L.K.;** **CAMPOS, R.;** **DUSCH, M.;** **TOSCANO, N.C.** Multiple insecticide treatments affect harvest residues of lettuce. *Journal of Economic Entomology*, College Park, v.86, n.6, p.1781-1785, dec. 1993.
- SANCES, F. V.;** **TOSCANO, N.C.;** **GASTON, L.K.** Minimization of pesticide residues on head lettuce : within-head residue distribution of selected insecticides. *Journal of Economic Entomology*, College Park, v.85, n.1, p.202-207, feb. 1992.
- SGANZERLA, E.** Nova agricultura: a fascinante arte de cultivar com os plásticos. 5. ed. Guaíba, R.S.: Agropecuária, 1995. 341p.
- SPENCER, E. Y.** The significance of plant metabolites of insecticide residues. *Residues Reviews*, New York, v.9, p.153 - 168, 1965.
- SPYNU, E. I.** Predicting pesticide residues to reduce crop contamination. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, New York, v.109, p.89 - 107, 1989.
- TOMLIM, C.** World compendium the pesticide manual – incorporating the agrochemicals handbook. 10.ed. Cambridge: British crop Protection Council / Royal Society of Chemistry, 1994. 1341p.
- WILLIS, G. H.;** **MCDOWELL, L. L.** Pesticide persistence on foliage. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, New York, v.100, p.23 - 73, 1987.

**WILLIS, G. H.; MCDOWELL, L. L.; SOUTHWICK, L. M.; SMITH, S.**  
Toxaphene, methyl parathion, and fenvalerate disappearance from cotton foliage in the Mid South. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v.140, p.446 – 450, 1985.

**WILLIS, G. H.; SPENCER, W. F.; MCDOWELL, L. L.** The interception of applied pesticides by foliage and their persistence and washoff potencial. In: Knisel W. G. (ed.) *CREAMS: A field-scale model for Chemicals Runoff and Erosion from Agricultural Management Systems*. Washington: USDA, 1980. p. 595-606. (Conserv. Res. Rep. N° 26 p, 643. US Govt Print Off. 0-310-945/SEA-15.)

## ANEXOS

	Página
<b>TABELA 1 A</b> Dados das médias da temperatura e umidade relativa no decorrer do experimento	44
<b>TABELA 2 A</b> Resumo da análise de variância referente aos resultados analíticos de resíduos de metamidofós em folhas da cultivar Vera	44
<b>TABELA 3 A</b> Resumo da análise de variância referente aos resultados analíticos de resíduos de metamidofós em folhas da cultivar Raider	45

TABELA 1 A. Dados das médias da temperatura e umidade relativa no decorrer do experimento.

Meses (*)	Médias	
	Temperatura (°C)	Umidade relativa (%)
Março (3)	28,67	66
Abril (30)	26,07	52,1
Maió (31)	21,81	50,58
Junho(4)	22,25	47,75

\*Os dias de avaliações durante o mês decorrente.

TABELA 2 A. Resumo da análise de variância referente aos resultados analíticos de resíduos de metamidofós em folhas da cultivar Vera.

Fontes de Variação	GL	QM
Blocos	3	-
Tratamentos	(5)	17,4287**
-Múltiplo vs. Demais	1	41,0764**
-Épocas	4	11,5168**
-Regressão Linear	1	39,2674**
-Desvios da Regressão	3	2,2666*
Erro	15	-

\* Significativo ao nível de 5% de significância pelo teste Scott-Knott

\*\* Significativo ao nível de 1% de significância pelo teste Scott-Knott

ns - não significativo

**TABELA 3 A. Resumo da análise de variância referente aos resultados analíticos de resíduos de metamidofós em folhas da cultivar Raider.**

<b>Fontes de Variação</b>	<b>GL</b>	<b>QM</b>
<b>Blocos</b>	3	-
<b>Tratamentos</b>	(5)	7,5833**
<b>-Múltiplo vs. Demais</b>	1	12,8171**
<b>-Épocas</b>	4	6,2749**
<b>-Regressão Linear</b>	1	23,7400**
<b>-Desvios da Regressão</b>	3	0,4532ns
<b>Erro</b>	15	-

\* Significativo ao nível de 5% de significância pelo teste Scott-Knott

\*\* Significativo ao nível de 1% de significância pelo teste Scott-Knott

ns - não significativo