

RESÍDUOS DE EBDCs E CULTURAS COM GERAÇÃO FITOGENICA DE CS₂

Rosângela Blotta Abakerli¹, Elisabeth Francisconi Fay¹, Alfredo José Barreto Luiz¹, Nádia Regina Rodrigues², Heloísa Helena Barreto de Toledo³, Tarcilo David Lobo Galvão⁴, Valdíque Martins Medina⁵, David dos Santos Martins⁶, Osvaldo Kiyoshi Yamanishi⁷, Débora Cassoli de Souza¹, Maria Aparecida Rosa¹, Evani Glaza Ribeiro Rodrigues², Andrea Curia Molena³, Arlindo Bonifácio⁸

¹Embrapa Meio Ambiente, Cx. Postal 69, CEP 13820-000, Jaguariúna - SP, abakerli@cnpma.embrapa.br;
²CPQBA-UNICAMP, Campinas - SP; ³Instituto Adolfo Lutz, São Paulo - SP; ⁴Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola S/A - EBDA, Teixeira de Freitas - BA; ⁵Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical, Cruz das Almas - BA;
⁶Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural – Incaper, Vitória - ES; ⁷FMAV/Universidade de Brasília - UnB, Brasília - DF; ⁸CFA/Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA, Brasília - DF

INTRODUÇÃO

O Brasil tem enfrentado o rechaço de mamão no mercado internacional devido a resíduos não conformes de etileno(bis) ditiocarbamatos - EBDCs. Para a Comunidade Européia são exportados 70% da produção nacional, o que a torna o principal mercado consumidor do mamão brasileiro. Legalmente os níveis de resíduos de agrotóxicos são controlados pelos limites máximos de resíduos - LMR e podem ser diferentes de um país para outro. Na Comunidade Européia, o LMR para EBDCs em mamão é o limite de quantificação do método analítico, 0,05 mg.kg⁻¹, ao passo que no Brasil é de 3 mg.kg⁻¹ e nos Estados Unidos é 10 mg.kg⁻¹.

A análise de mancozebe, fungicida utilizado na cultura do mamão, é realizada de maneira indireta, envolvendo a dosagem de CS₂. Desse modo, algumas plantas que geram fitogenicamente CS₂, como as caricáceas (ABAKERLI et al., 2004), podem fornecer resultados falso positivos. Todos os métodos de análise de resíduos de EBDCs são uma variação do método de Keppel (1969) e Keppel (1971). Os resíduos também podem ser analisados por cromatografia gasosa, utilizando-se a técnica de análise por headspace. Uma modificação desse método envolve a dissolução do CS₂ em uma camada de solvente orgânico (isooctano), com análise subsequente por cromatografia gasosa.

O objetivo deste estudo foi analisar em amostras testemunha de mamão isentas de tratamento com agroquímicos sulfurados, o nível de CS₂ endógeno em condições analíticas de determinação de resíduos de ditiocarbamatos, por três métodos distintos: isooctano, headspace e espectrofotométrico.

MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos de campo para obtenção de amostras de testemunha de mamão foram efetuados nas áreas representativas da produção brasileira nos estados da Bahia e Espírito Santo. As mudas das variedades foram produzidas a partir de sementes que não receberam qualquer tratamento químico com compostos sulfurados. Aos 50 dias da semeadura, em solo também sem tratamento, as mudas foram transplantadas para áreas experimentais. Amostras das variedades Golden, Sunrise Solo e Tainung 01 foram coletadas aleatoriamente na fase comercial de maturação. As amostras tão logo recebidas no laboratório foram mantidas em temperatura entre 5 e 10 °C, para retardar o amadurecimento dos frutos até a etapa de processamento. Foram utilizados três métodos analíticos para determinação de CS₂: por partição em isooctano de acordo com Abakerli et al. (2003); por headspace segundo o método de (McLEOD et al., 1969; HILL; EDMUNDS, 1982) e por espectrofotometria (ALEMANHA, 1987; KEPPEL, 1969; KEPPEL, 1971).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método de partição em isooctano foi aplicado em 65 amostras de mamão das três variedades, obtidas de quatro locais de experimentação em campo. As análises por headspace foram efetuadas em 51 amostras das variedades Golden e Sunrise Solo e o método por espectrofotometria foi aplicado em 16 amostras das variedades Golden e Tainung 01. A Tabela 1 resume os resultados das concentrações médias de dissulfeto de carbono nas variedades Golden, Sunrise Solo e Tainung 01. Em todas elas foi observada a presença de CS_2 , independentemente do método de análise utilizado. Os valores na Tabela 1 representam as médias aritméticas das concentrações de CS_2 . Para o cálculo das médias foi considerado o valor zero quando o CS_2 não foi detectado e a metade do valor do limite de quantificação para as amostras com valores abaixo do LOQ. O coeficiente de variação para as concentrações de CS_2 foi de 39 a 200%, comum a esse tipo de trabalho realizado com frutos individuais.

Com o método de isooctano, as amostras de Cruz das Almas - BA forneceram as maiores concentrações de CS_2 . A observação de valores bem maiores para essas amostras pode estar relacionada com a ocorrência de doenças no mamão. É descrito que, quando a sanidade da planta é afetada, um processo de autoproteção ocorre, liberando isotiocianatos naturais que são precursores do CS_2 (NASCIMENTO et al., 2003). As concentrações de CS_2 são da mesma ordem de grandeza para os demais locais, independentemente da variedade avaliada (Tabela 1).

Para cada um dos métodos de análise utilizados foram calculadas as probabilidades de se observar concentrações de CS_2 maiores que $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$, que é o LMR de EBDCs em mamão na União Européia. Assumida uma distribuição normal, essas probabilidades seriam de 61% para o método por headspace, 88% para o método espectrofotométrico e 35% para o método por isooctano. No entanto, a suposição de que os resultados seguem uma distribuição normal não reflete uma situação real, porque a concentração é sempre uma grandeza positiva e a distribuição normal aceita valores negativos.

TABELA 1 – Concentração média de CS_2 em testemunhas de mamão por três métodos (mg.kg^{-1})

Variedade	Local	Isooctano	Headspace	Espectro fotométrico
Golden	Barreiras	$0,03 \pm 0,03$	-	$0,50 \pm 0,66$
	Linhares	$0,03 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,25$	$0,79 \pm 0,31$
	Cruz das Almas	$0,21 \pm 0,15$	-	-
	Teixeira de Freitas	$0,02 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,03$	-
Tainung	Barreiras	$0,01 \pm 0,02$	-	$0,24 \pm 0,25$
Sunrise solo	Cruz das Almas	$0,02 \pm 0,01$	-	-
	Teixeira de Freitas	$0,02 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,02$	-

n = três a dezoito determinações.

Dessa forma, foi calculada a distribuição empírica de probabilidade acumulada a partir dos dados observados. Nesse caso, pode-se afirmar que a probabilidade de se encontrar uma amostra de mamão com concentração de dissulfeto de carbono igual ou maior que $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ é de 55% pelo método de headspace, 94% para o método espectrofotométrico e 12% pelo método do isooctano. Das 16 amostras analisadas pelo método espectrofotométrico somente uma forneceu resultado $< 0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ representando apenas 6% das amostras analisadas.

As diferenças nas concentrações de CS_2 , verificadas entre os métodos utilizados, estão relacionadas com determinados parâmetros dos mesmos. O conhecimento desses parâmetros é de extrema importância na

análise de resíduos de EBDCs em plantas com formação endógena de CS₂. A utilização de dietanolamina no procedimento da análise de ditiocarbamatos por espectrofotometria não permite a discriminação entre dissulfeto de carbono e sulfeto de carbonila. Essa condição analítica foi utilizada nas análises por espectrofotometria, podendo ter sido a razão dos altos valores observados. Os métodos por headspace e isooctano fizeram uso de diferentes temperaturas de hidrólise, o que pode ter sido uma provável causa para a obtenção de concentrações maiores de CS₂ para as análises efetuadas por headspace (90 °C) versus as por partição em isooctano (80 °C), além do impacto da temperatura na quantidade de amostra utilizada 4,0 g e 25,0 g, respectivamente.

CONCLUSÃO

Pode-se concluir pelos resultados encontrados que o controle de parâmetros das metodologias utilizadas é fundamental na análise de EBDCs em culturas que geram CS₂. A presença de dissulfeto de carbono em mamão, mesmo em concentrações acima de 0,05 mg.kg⁻¹, não indica a utilização de fungicidas EBDCs na cultura. Fatos como este, devem ser levados em conta quando do estabelecimento de LMRs de EBDCs em culturas com geração fitogênica de CS₂.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (processo 480082/01-4) e ao Programa de Produção Integrada de Frutas do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA.

REFERÊNCIAS

ABAKERLI, R. B.; RODRIGUES, N. R.; MEDINA, V. M.; FAY, E. F.; SPARRAPAN, R.; EBERLIN, M. N.; SOUZA, D. R. C. de; RODRIGUES, E. G. R.; GALVÃO, T. D. L.; ROSA, M. A. Endogenous generation of CS₂ during dithiocarbamate residue analysis in *Carica papaya* L. In: EPRW 2004 - EUROPEAN PESTICIDE RESIDUE WORKSHOP PESTICIDES IN FOOD AND DRINK, 5., 2004, Stockholm, Sweden.

ALEMANHA. Manual of pesticide residue analysis. In: THEIR, H.; ZEUMER, H. **Working Group 8 – dithiocarbamate and thiram, disulfide fungicide S15**. Berlin: v.1, 1987.

HILL, A. R. C.; EDMUNDS, J. W. Headspace methods for the analysis of dithiocarbamate pesticide residues in foodstuffs. **Analytical Proceedings**, p. 433-435, 1982.

KEPPEL, G. E. Modification of the carbon disulfide evolution method for dithiocarbamate residues. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, v. 52, p. 62-167, 1969.

KEPPEL, G. E. Collaborative study of the determination of dithiocarbamate residues by a modified carbon disulfide evolution method. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, v. 54, p. 528-532, 1971.

MACLEOD, H. A.; McCULLY, K. A. Head space procedure for screening food samples for dithiocarbamate residues. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, v. 52, p. 1226, 1969.

NASCIMENTO, A. S.; FRIGHETTO, R. T. S.; MALAVASI, A.; HABIBE, T. C. Y. Avaliação dos teores de benzil isotiocianato (BITC) em mamoeiros sadios e infectados pela meleira em condições de campo e telado. In: MARTINS, D. S. dos (ed). **Papaya Brasil**: qualidade do mamão para o mercado interno. Vitória: Incaper, 2003. p. 597-600.