

# ANÁLISE DE ETILENOTIOURÉIA EM MAMÃO EVITA RESULTADOS FALSO POSITIVOS DE RESÍDUOS DE ETILENO(BIS)DITIOCARBAMATOS

Elisabeth Francisconi Fay<sup>1</sup>, Rosângela Blotta Abakerli<sup>1</sup>, Rosângela Gorni<sup>2</sup>, Tarcilo David Lobo Galvão<sup>3</sup>, David dos Santos Martins<sup>4</sup>, Osvaldo Kiyoshi Yamanishi<sup>5</sup>, Joseli da Silva Tatagiba<sup>4</sup>, Valdique Martins Medina<sup>6</sup>, Débora Cassoli de Souza<sup>1</sup>, Maria Aparecida Rosa<sup>1</sup>, Nadia Regina Rodrigues<sup>7</sup>, Heloisa Helena Barreto de Toledo<sup>8</sup>, Arlindo Bonifácio<sup>9</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Meio Ambiente, Cx. Postal 69, Rod. SP-340 km 127,5, CEP 13820-000, Jaguariúna, SP, bethfay@cnpma.embrapa.br; <sup>2</sup>Nestlé, Laboratório Regional São Paulo, SP; <sup>3</sup>Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola S/A – EBDA, Teixeira de Freitas, BA; <sup>4</sup>Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural – Incaper, Vitória, ES; <sup>5</sup>FAMV/Universidade de Brasília - UnB, Brasília, DF; <sup>6</sup>Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical, Cruz das Almas, BA; <sup>7</sup>CPQBA/Universidade de Campinas - UNICAMP, Campinas, SP; <sup>8</sup>Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, SP; <sup>9</sup>CFA/Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA, Brasília, DF

## INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor mundial de mamão (*Carica papaya* L.) e tem enfrentado o rechaço desta fruta na União Européia devido a resíduos não conformes de etilenobis(ditiocarbamatos) - EBDCs. Na Comunidade Européia, o limite máximo de resíduos - LMR para EBDCs em mamão é de 0,05 mg.kg<sup>-1</sup> ao passo que no Brasil é de 3 mg.kg<sup>-1</sup> e nos Estados Unidos é 10 mg.kg<sup>-1</sup>. É conhecido que em algumas culturas, como as pertencentes à família das caricaceas existe formação endógena de CS<sub>2</sub> e esses níveis endógenos são os responsáveis pela conclusão errônea da presença de resíduos de ditiocarbamatos. Foi demonstrado nas variedades Golden, Sunrise Solo e Tainung 01, cultivadas em área experimental, sem qualquer aplicação de agroquímicos sulfurados, que esses níveis podem variar entre < 0,02 até 0,42 mg.kg<sup>-1</sup> (ABAKERLI et al., 2003).

Os EBDCs, manebe, zinebe e mancozebe sofrem transformação para vários compostos sendo que a etilenotiouréia - ETU é o principal produto de degradação. Ela pode ser formada ainda no processo de fabricação do fungicida e no de armazenamento do produto formulado. É também formada após a aplicação das suas formulações nas culturas, assim como durante o processamento de alimentos. A conversão do EBDC para ETU nas formulações é favorecida pelas condições de temperatura e de umidade no local de armazenamento. Teoricamente a ETU pode estar presente em qualquer cultura tratada com EBDCs.

Portanto, é necessário estabelecer um procedimento confirmatório para a presença de resíduos de EBDC's, sendo uma possibilidade a determinação dos resíduos do metabólito ETU, como indicador para a confirmação da presença de EBDCs. O objetivo deste trabalho foi comparar as concentrações de CS<sub>2</sub> de origem endógena com aquelas provenientes da aplicação de EBDC nos frutos e seu produto de degradação, a etilenotiouréia.

## MATERIAL E MÉTODOS

As principais áreas representativas da produção brasileira de mamão foram selecionadas para a condução dos experimentos de campo. Experimentos no campo, com quatro ou seis aplicações sucessivas de Manzate® ou Dithane® foram efetuados usando-se dosagens de campo e o dobro da dose e avaliados os resíduos de mancozebe e de ETU, decorrentes da degradação do EBDC. A amostragem de frutos levou em consideração o estágio comercial de maturação (1 e 2) e foram coletados aos 0, 3, 7 e 14 dias após a última aplicação do fungicida. As amostras de mamão foram mantidas em temperatura entre 5 e 10 °C para retardar o amadurecimento dos frutos até a etapa de processamento. Na etapa de processamento das amostras, metade foi triturada e metade picada, homogeneizadas e mantidas em câmara fria entre -20 a -25 °C. Para quantificação do CS<sub>2</sub> foi utilizado o método de partição por isoctano de acordo com Abakerli et al. (2003). Para a quantificação de ETU foi

utilizado o método de Krauze (1989), por cromatografia líquida e detecção por ultravioleta.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em frutos cultivados para fornecer amostras testemunha de mamão, isentos de tratamento com agroquímicos sulfurados, foi analisado o nível de  $CS_2$  endógeno. As amostras eram provenientes dos ensaios de Linhares, Teixeira de Freitas, Barreiras e Cruz das Almas. A concentração média ( $n = 73$ ) do  $CS_2$  nos frutos de mamão dos tratamentos testemunhas dos diferentes cultivares variou de  $< 0,02$  até  $0,30 \text{ mg.kg}^{-1}$  nos frutos triturados e  $< 0,02$  a  $0,20 \text{ mg.kg}^{-1}$  nos frutos picados. Considerando que a União Européia utiliza o valor de  $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$  como limite máximo de resíduo de EBDC's em mamão, é possível encontrar concentrações de  $CS_2$  acima deste limite, em amostras testemunha.

Os resíduos de mancozebe nos frutos tratados, na dose de campo e no dobro da dose, foram analisados em amostras picadas e trituradas (Figura 1). Aos 14 dias da última aplicação (intervalo de carência) com a dose normal não se observou diferença com significado estatístico para os resíduos terminais de mancozebe nos diferentes cultivares. Nesse tratamento, os resíduos médios variaram nas amostras picadas de  $1,1$  a  $4,4 \text{ mg.kg}^{-1}$  e nas amostras trituradas de  $1,0$  a  $2,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ . No tratamento com o dobro da dosagem, os resíduos foram nas amostras picadas de  $1,1$  a  $4,8 \text{ mg.kg}^{-1}$  e nas amostras trituradas foram de  $0,7$  a  $3,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Os resultados entre amostras picadas ou trituradas não apresentaram diferenças estatísticas. Nos frutos picados a variabilidade dos resíduos é muito maior do que para os frutos triturados. A alta variabilidade dos resíduos pode estar relacionada com a heterogeneidade da deposição do fungicida na superfície dos frutos.

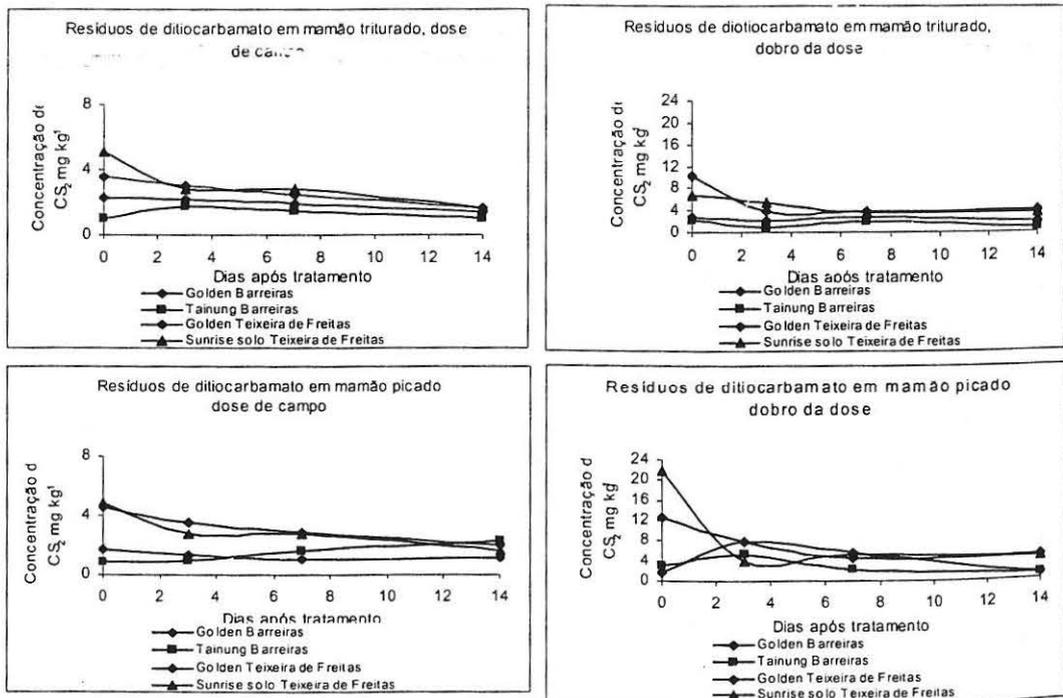


FIGURA 1 – Resíduos de mancozebe em mamão triturado e picado após tratamento com dose de campo e dobro da dose.

Resíduos de ETU foram observados nas amostras que receberam tratamento, no campo, com mancozebe, que é comumente aplicado em solução aquosa. A ETU possivelmente presente na formulação do EBDCs, pode inicialmente estar presente na superfície do fruto. ETU é degradada por fotólise na presença de oxigênio. Na

Figura 4 estão apresentados os resíduos de ETU e de mancozebe nas mesmas amostras. As curvas das Figuras gerem que existe uma correlação entre o comportamento dos dois compostos. A observação de ETU nas amostras coletadas logo após o tratamento indica que essa, provavelmente, já estava presente nas formulações fungicidas. Aos 14 dias parece haver um desvio com uma ligeira tendência a aumentar as concentrações de ETU.

Os dados, no entanto são insuficientes para se concluir sobre sua formação a partir da degradação do fungicida no fruto. Os dados de resíduos de ETU observados com o dobro da dose de tratamento não são mostrados, mas apresentaram a mesma tendência da dose de campo.

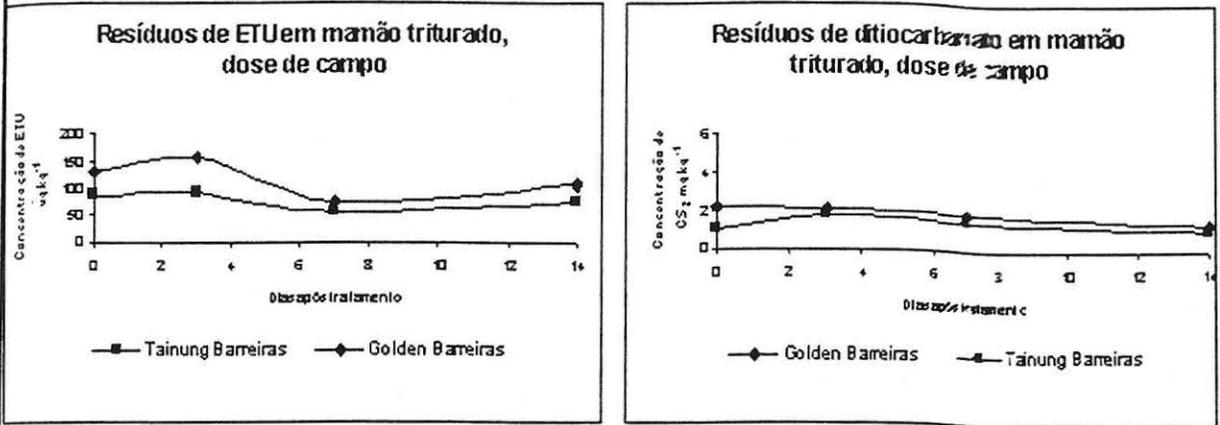


FIGURA 2 – Resíduos de ETU e mancozebe em mamão na dose de campo.

## CONCLUSÃO

Baseado nestes resultados concluiu-se que os níveis de  $CS_2$  endógenos observados nas amostras de testemunhas, < 0,02 até 0,30  $mg.kg^{-1}$ , não interferem com os resíduos verdadeiros de ditiocarbamatos uma vez que estes, quando presentes, são dez vezes maiores. A confirmação de  $CS_2$  proveniente de resíduos de EBDCs pode ser evidenciada, pela presença de ETU nas amostras, confirmando que o resultado obtido na análise não é falso positivo, mesmo quando os valores medidos forem menores que 0,3  $mg.kg^{-1}$ .

## AGRADECIMENTOS

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

## REFERÊNCIAS

BAKERLI, R. B.; ROSA, M. A.; MEDINA, V. M.; GALVÃO, T. D. L.; RODRIGUES, N. R.; TOLEDO, H. H. B. de; FAY, E. F.; MARTINS, D. dos S.; YAMANISH, O. K.; BONIFÁCIO, A. Falso positivo na análise de resíduos de Etilenobis(Ditiocarbamato) em *Carica papaya*. In: MARTINS, D. dos S. (ed) **Papaya Brasil: qualidade do mamão para o mercado interno**. Vitória: Incaper, 2003. p. 668-671.

GRAUSE, R. T. Liquid chromatographic-electrochemical determination of ethylenethiourea in foods by revised official method. **Journal of the Association of Official Analytical Chemistry**, v. 72, p. 975-979, 1989.