

## RESÍDUOS DE EBDCs E CULTURAS COM GERAÇÃO FITOGENICA DE CS<sub>2</sub>

Rosângela Blotta Abakerli<sup>1</sup>, Elisabeth Francisoni Fay<sup>1</sup>, Alfredo José Barreto Luiz<sup>1</sup>, Nádia Regina Rodrigues<sup>2</sup>, Heloísa Helena Barreto de Toledo<sup>3</sup>, Tarcilo David Lobo Galvão<sup>4</sup>, Valdíque Martins Medina<sup>5</sup>, David dos Santos Martins<sup>6</sup>, Osvaldo Kiyoshi Yamanishi<sup>7</sup>, Débora Cassoli de Souza<sup>1</sup>, Maria Aparecida Rosa<sup>1</sup>, Evani Glazza Ribeiro Rodrigues<sup>2</sup>, Andrea Curia Molena<sup>3</sup>, Arlindo Bonifácio<sup>8</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Meio Ambiente, Cx. Postal 69, CEP 13820-000, Jaguariúna - SP, abakerli@cnpma.embrapa.br;

<sup>2</sup>CPQBA-UNICAMP, Campinas - SP; <sup>3</sup>Instituto Adolfo Lutz, São Paulo - SP; <sup>4</sup>Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola S/A - EBDA, Teixeira de Freitas - BA; <sup>5</sup>Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical, Cruz das Almas - BA;

<sup>6</sup>Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural - Incaper, Vitória - ES; <sup>7</sup>FMAV/Universidade de Brasília - UnB, Brasília - DF; <sup>8</sup>CFA/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, 0,00 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>.

A análise de mancozebe, fungicida utilizado na cultura do mamão, é realizada de maneira indireta envolvendo a dosagem de CS<sub>2</sub>. Desse modo, algumas plantas que geram fitogenicamente CS<sub>2</sub>, como as caricaceas (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 CS<sub>2</sub> 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 CS<sub>2</sub> 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 CS<sub>2</sub>: 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 em 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 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 pragas 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. Se 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 ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )

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	$0,02 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,02$	-

Valores são 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, 88% 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 CS<sub>2</sub>. 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 CS<sub>2</sub> 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 CS<sub>2</sub>. A presença de dissulfeto de carbono em mamão, mesmo em concentrações acima de 0,05 mg.kg<sup>-1</sup>, 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 CS<sub>2</sub>.

## 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 CS<sub>2</sub> 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.

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