

EDUARDO ANTONIO CIRELLI

DEGRADAÇÃO DOS RESÍDUOS DO INSETICIDA FENITROTION
EM GRÃOS DE ARROZ (*Oryza sativa* L.) ARMAZENADOS

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura de Lavras, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Agronomia, área de concentração Fitossanidade, sub área Entomologia, para a obtenção do grau de "MESTRE".

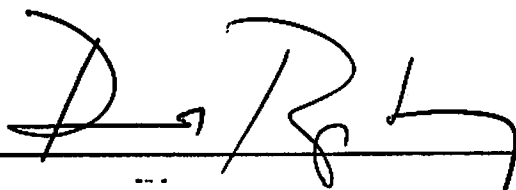
ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA DE LAVRAS

LAVRAS - MINAS GERAIS

1993

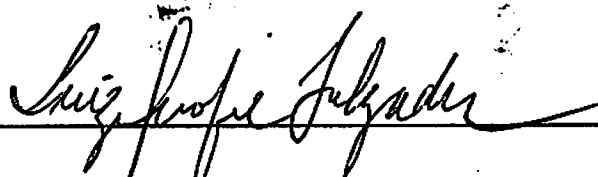
DEGRADAÇÃO DOS RESÍDUOS DO INSETICIDA FENITROTIOM
EM GRÃOS DE ARROZ (*Oryza sativa* L.) ARMAZENADOS

APROVADA: 7 DE JULHO DE 1993



Prof. René Luis de Oliveira Rigitano

Orientador



Prof. Luiz Onofre Salgado



Prof. Giovane José de Carvalho

Aos meus pais Jeronymo e Francisca,
pelo apoio, compreensão e carinho

Aos meus irmãos Jeronimo, Gislaine e Fábio e
aos meus cunhados Paula e Paulo, pelo interesse
e incentivo em todos os passos dessa caminhada

OFEREÇO

À minha esposa Kátia e
à minha filha Helena,
com amor e carinho

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A DEUS, fonte de inspiração, amor e energia, por estar sempre ao meu lado me iluminando e guiando meus passos.

A ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA DE LAVRAS - ESAL, especialmente ao Departamento de Fitossanidade, pela oportunidade concedida para realização deste curso.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pela concessão da bolsa de estudo.

Ao Prof. René Luís de Oliveira Rigitano, pela orientação, amizade, dedicação, paciência, compreensão e inestimável contribuição prestada à minha formação profissional.

Aos Prof. Luiz Onofre Salgado e Giovane José de Carvalho, pelas sugestões apresentadas.

Ao Prof. Marcelo Silva Oliveira e ao Eng^o Mec. Jeronimo Cirelli Júnior, pelos ensinamentos e auxílio nos cálculos estatísticos.

A IHARABRAS S.A. INDÚSTRIAS QUÍMICAS, pelo fornecimento de materiais, equipamentos e produtos utilizados neste trabalho e ao seu Eng^o Agr^o Júlio César Mayrink, pelo atendimento e auxílio.

A Empresa IRMÃOS CIRELLI LTDA, pelo incentivo e apoio financeiro.

A todos os professores do Departamento de Fitossanidade pelos ensinamentos e amizade.

A todos os funcionários do Departamento de Fitossanidade em especial Makson Luís Rodrigues da Silva, Anderson Vitor Gouveia, Nazaré A.M. Vitorino e às secretarias Lisiane de Oliveira e Maria de Lourdes Oliveira, pelo auxílio, amizade e agradável convívio.

Aos eternos amigos Geraldo Andrade de Carvalho, Iron Macedo Dantas, Lusinério Prezotti e ao casal Dayse Lucy e Luís Fernando Rezende, pelo carinho, auxílio, incentivo e pelos momentos felizes que compartilhamos.

A todos os professores e funcionários da ESAL pelos ensinamentos e auxílio durante as etapas do curso.

À ASSOCIAÇÃO DOS PÓS-GRADUANDOS DA ESAL, pelo apoio e representatividade.

A todos os colegas e amigos conquistados durante o curso e com os quais compartilhei momentos de sincera amizade e que contribuíram para realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADO!

"Não saia da vossa boca nenhuma palavra torpe, mas só a que for boa para promover a edificação, para que dê graças aos que a ouvem." - Paulo. (Efesios, 4:29.)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. Uso de inseticidas no controle de pragas de grãos armazenados	3
2.2. Aspectos gerais sobre resíduos de inseticidas em alimentos	6
2.3. Resíduos de inseticidas em grãos armazenados .	9
2.3.1. Fatores que afetam a degradação dos inseticidas em grãos armazenados	9
2.3.2. Metabolismo dos inseticidas em grãos armazenados	12
2.3.3. Meia vida dos inseticidas em grãos armazenados	12
2.3.4. Limites de tolerância de resíduos de inseticidas em grãos armazenados	13
2.4. Toxicologia do fenitrotiom	15
2.4.1. Degradação do fenitrotiom	16
2.4.2. Resíduos de fenitrotiom em grãos armazenados	19
3. MATERIAL E MÉTODOS	21
3.1. Instalação do experimento	21

3.2. Análise de resíduos	22
3.2.1. Material utilizado	22
3.2.2. Preparação das amostras	24
3.2.3. Método analítico	25
3.2.4. Condições de operação do cromatógrafo .	26
3.2.5. Eficiência do método analítico e limite mínimo de detecção	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1. Eficiência do método analítico	28
4.2. Limite mínimo de detecção	28
4.3. Resíduos de fenitrotiom em grãos de arroz com casca	29
4.4. Resíduos de fenitrotiom em grãos de arroz sem casca	36
4.5. Limite de tolerância e período de carência ...	37
5. CONCLUSÕES	38
6. RESUMO	39
7. SUMMARY	41
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
APÊNDICE	51

LISTA DE TABELAS

TABELA		PÁGINA
1	Valores de meia vida (em dias) de alguns inseticidas utilizados no controle de pragas de grãos armazenados	13
2	Resultados obtidos nos testes de recuperação do fenitrotiom em grãos de arroz	29
3	Resíduos (em ppm) de fenitrotiom em grãos de arroz em diferentes intervalos de tempo após a aplicação do inseticida SUMITHION 500 CE na dose de 7,5 ppm de ingrediente ativo	31
4	Resíduos (em ppm) de fenitrotiom em grãos de arroz em diferentes intervalos de tempo após a aplicação do inseticida SUMITHION 500 CE na dose de 15,0 ppm de ingrediente ativo	31

TABELA

5

Parâmetros climáticos médios observados durante o período de armazenamento dos grãos na Usina de Beneficiamento de Sementes da ESAL, Lavras - MG, 1991/92

52

LISTA DE FIGURAS

FIGURA		PÁGINA
1	Curvas de degradação (A) e persistência (B) idealizadas e ilustrativas para inseticidas não sistêmicos sobre e no interior das cascas da laranja 'Valência' (Gunther & Westlake, 1968 citados por GUNTHER, 1969)	8
2	Fórmula estrutural do fenitrotiom	15
3	Rota de degradação do fenitrotiom. A, mamíferos; P, planta; I, inseto; S, solo e microrganismos do solo; U, ultravioleta e luz solar	17
4	Cromatogramas obtidos nas determinações do fenitrotiom em amostras de grãos de arroz. A: amostra testemunha; B, C e D: amostras (volume injetado: 2,0 µl; volume final: 10,0 ml)	30

FIGURA

5

Curva de degradação dos resíduos de fenitrotiom em grãos de arroz tratados com o inseticida SUMITHION 500 CE na dose de 7,5 ppm de ingrediente ativo

32

6

Curva de degradação dos resíduos de fenitrotiom em grãos de arroz tratados com o inseticida SUMITHION 500 CE na dose de 15,0 ppm de ingrediente ativo

33

1. INTRODUÇÃO

Dentre os principais desafios enfrentados pelo homem na produção e preservação de alimentos, destaca-se a necessidade de proteção de grãos contra o ataque de insetos durante o armazenamento. Segundo dados da FAO, as perdas nos depósitos são estimadas, em média, em torno de 10% da produção total de grãos. De acordo com GALLO et al. (1988), no Brasil, as perdas são estimadas em torno de 20%.

Existem várias técnicas para o controle das pragas que atacam os grãos durante o armazenamento, porém as mais utilizadas fazem uso de inseticidas químicos. Compostos altamente voláteis, como fosfina e brometo de metila, são utilizados para fumigação dos grãos, enquanto que outros compostos são aplicados diretamente sobre os grãos, através de polvilhamento ou pulverização, dependendo de sua formulação.

A técnica de fumigação tem a vantagem de não provocar a contaminação dos grãos com resíduos de inseticidas, mas os compostos voláteis utilizados são altamente tóxicos ao homem e, portanto, a sua liberação no ambiente, após a fumigação dos grãos,

pode representar um risco às comunidades próximas aos locais de tratamento.

O tratamento de grãos através da pulverização de inseticidas tem a vantagem de não resultar na liberação de gases tóxicos no ambiente, mas os grãos tratados somente poderão ser consumidos após um período de carência, quando a degradação dos resíduos do inseticida terá diminuído sua concentração nos grãos até níveis toleráveis, estabelecidos pela legislação.

O malatium é o inseticida que mais tem sido utilizado no tratamento de grãos armazenados. No entanto, existem relatos sobre o desenvolvimento de resistência a esse produto, em populações do gorgulho do arroz *Sitophilus oryzae* (CHAMP & DYTE, 1976).

Dentre outros produtos para o controle das pragas dos grãos armazenados, o fenitrotion tem sido utilizado com sucesso em vários países. No Brasil, o fenitrotion é registrado apenas para o tratamento de grãos de milho, trigo, cevada e feijão (ANDREI, 1990). O registro desse inseticida para o tratamento de outros grãos requer estudos sobre sua degradação nesses grãos, em nossas condições, algo ainda não relatado.

O objetivo deste trabalho foi investigar a degradação dos resíduos de fenitrotion em grãos de arroz durante o armazenamento, e assim fornecer subsídios aos órgãos competentes, com respeito ao registro desse inseticida para o tratamento de grãos de arroz armazenados.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Uso de inseticidas no controle de pragas de grãos armazenados

Da produção total de grãos, de acordo com a 'Food and Agriculture Organization' (FAO), estima-se que em média 10% desta produção é perdida devido ao ataque de pragas durante o armazenamento (CHAMP & DYTE, 1976), sendo que no Brasil esta perda chega a 20% da produção nacional, pois as condições de armazenagem no meio rural são precárias (GALLO et al., 1988). O que equivale dizer que, para uma produção total no país de 57,4 milhões de toneladas no ano/safra 90/91, calcula-se ter perdido 11,48 milhões de toneladas, devido ao ataque de pragas durante o armazenamento (SAFRA, 1992).

Diante destes números, fica evidente a necessidade de se fazer um melhor controle de pragas no armazenamento de grãos. Dos tipos de controle existentes, CHAMP et al. (1969) citam que a utilização de inseticidas em pulverização é preferida em relação aos compostos altamente voláteis utilizados na fumigação, pois

garantem uma ação residual que não existe no caso daqueles compostos.

Dentre os inseticidas utilizados em pulverização ou polvilhanento de grãos armazenados, o malatíom é o mais comumente utilizado. No entanto, devido ao seu uso em larga escala, já em 1974 havia raças de *S. oryzae* apresentando resistência a este produto na Colômbia, Inglaterra, Austrália, Índia, China e Peru (CHAMP & DYTE, 1976).

A eficiência de outros inseticidas no controle de pragas de grãos armazenados já foi investigada em vários estudos. ARDLEY & STICKA (1977) determinaram que 6 ppm (6 gramas de princípio ativo do inseticida por tonelada de grãos) de fenitrotíom podem dar a mesma proteção aos grãos que 12 ppm de malatíom para o controle de *Rhizopertha dominica* e *Sitophilus granarium*. Já CHAMP et al. (1969) compararam a ação residual do malatíom, diazinom e fenitrotíom sobre *S. oryzae* em uma dose de 10 ppm e concluíram que 100 dias após o tratamento as mortalidades foram de 30, 10 e 100%, respectivamente. LEMON (1967) estudando a ação residual do fenitrotíom, malatíom e bromofós em trigo em uma dose de 2 ppm sobre *S. granarium* encontrou após 8 semanas do tratamento uma mortalidade de 100, 0 e 0%, respectivamente.

O efeito residual do malatíom comparado ao do fenitrotíom também foi mostrado por HYARI et al. (1977), nos EUA para

grãos de trigo, quando controlaram o *S. oryzae*, através de pulverização com uma dose de 5 ppm para os dois inseticidas. Após 12 meses do tratamento, observaram que o malatium controlou 13,4%, enquanto que o fenitrotiom controlou 100%.

Os estudos sobre a toxicidade do fenitrotiom aos mamíferos realizados por MIYAMOTO (1969) e MIYAMOTO et al. (1963), revelaram que este produto apresentou baixa toxicidade aos animais estudados (DL₅₀ de 800 mg/Kg de peso vivo para ratos), o que o credenciou como um bom candidato a um produto alternativo para a proteção de grãos.

A eficiência dos inseticidas piretróides foi investigada por SANTOS & WAQUIL (1993) os quais verificaram que um mês após a aplicação de 0,50 ppm de deltametrina, 4 ppm de fenitrotiom ou de pirimifós - metil, o controle de *S. oryzae* em grãos de trigo foi de 100%. THUANG & COLLINS (1986), observaram que após três semanas do tratamento de grãos de milho com 1,0 ppm de fenitrotiom e com 1,25 ppm de cipermetrina, a mortalidade de *S. oryzae* foi de 99 e 92%, respectivamente. E, LONGSTAFF & DESMARCHELIER (1983), estudaram a ação residual da deltametrina a 0,1 ppm sinergizada com 8 g/l de butóxido de piperonila e do pirimifós - metil a 0,4 ppm sobre *S. oryzae* em trigo e concluíram que quatro semanas após o tratamento, o controle foi de 100%.

2.2. Aspectos gerais sobre resíduos de inseticidas em alimentos

Imediatamente após a aplicação de um inseticida na superfície de uma folha ou fruto iniciam-se os processos de penetração e degradação do composto; a quantidade remanescente do inseticida a qualquer data após a aplicação é referida como "resíduo" (GUNTHER, 1969 e GUNTHER & BLINN, 1955).

EBELING (1963) dividiu em dois grupos os fatores envolvidos no decréscimo dos resíduos de inseticidas em folhas e frutos. No primeiro foram incluídos aqueles comuns a todos os compostos: a natureza da planta tratada (características físicas de sua superfície e estágio de desenvolvimento), a natureza da formulação do inseticida (influencia na penetração e aderência dos resíduos superficiais) e fatores climáticos como chuva, vento, luz e temperatura. No segundo grupo foram incluídos fatores inerentes ao composto, como volatilização e susceptibilidade à degradação química.

Os estudos sobre resíduos de inseticidas em folhas e frutos têm revelado que o decréscimo nos teores residuais em função do tempo geralmente segue uma cinética de primeira ordem, ou seja, a taxa de decréscimo é relacionada à quantidade de resíduo. Assim, uma estreita correlação linear entre o logaritmo da quantidade ou concentração dos resíduos e o tempo decorrido

desde a aplicação é freqüentemente observada (GUNTHER, 1969 ; RIGITANO, 1970 e MAGUIRE & HALE, 1980).

Em muitos casos, a diminuição nos níveis residuais ocorre em duas etapas: uma fase inicial de decréscimo rápido e uma fase subsequente de decréscimo mais lento nos níveis residuais. Nesses casos, os resultados expressos em escala semilogaritmica freqüentemente revelam duas linhas retas (Figura 1). GUNTHER (1969) denominou estas linhas de curvas de degradação e persistência, respectivamente. Segundo este autor, a curva de degradação representa o desaparecimento do produto, ainda parcialmente na superfície, como resultado de decomposição química e remoção por fatores como vento e chuva; a curva de persistência representa o produto que penetrou no tecido vegetal, onde é afetado principalmente por ataque metabólico.

Uma das importantes determinações no estudo de resíduos de pesticida é a meia vida, definida como o "tempo requerido para a metade de uma dada quantidade do material reagir (ou dissipar)" (GUNTHER & BLINN, 1955). Para cada segmento da Figura 1, tem-se uma meia vida, estas são chamadas de meia vida de degradação para a porção "A" e meia vida de persistência para a porção "B" (GUNTHER, 1969).

Analisando a literatura encontra-se algumas controvérsias quanto à utilização de certas terminologias referentes ao estudo

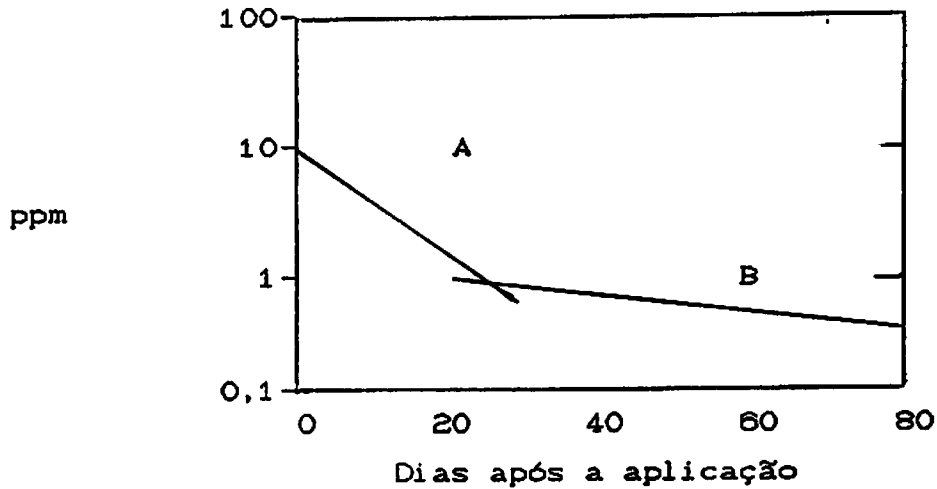


FIGURA 1 - Curvas de degradação (A) e persistência (B) idealizadas e ilustrativas para inseticidas não sistêmicos sobre e no interior das cascas da laranja 'Valência' (Gunther & Westlake, 1968 citados por GUNTHER, 1969).

de resíduos de inseticidas em alimentos. GUNTHER (1969), apesar de ter utilizado o termo curva de persistência, mencionou que este termo estava sendo substituído por curva de dissipação ou desaparecimento devido à conotação indesejável da palavra persistência. Já MATSUMURA (1976) quando utiliza o termo dissipação refere-se a parte "A" da Figura 1 e não a parte "B" como sugerido por GUNTHER (1969).

Devido a essas disparidades, convencionou-se neste trabalho a utilização do termo degradação para qualquer etapa da diminuição dos níveis de resíduos do inseticida.

2.3. Resíduos de inseticidas em grãos armazenados

Os grãos armazenados normalmente não ficam expostos ao tempo e portanto, o decréscimo do resíduo de inseticidas nesses grãos ocorre principalmente por degradação metabólica. A taxa de metabolismo depende da temperatura e do teor de umidade dos grãos, uma vez que esses fatores afetam a penetração do composto e a taxa de reações enzimáticas (CROWLANDS, 1971).

2.3.1. Fatores que afetam a degradação dos inseticidas em grãos armazenados

STRONG & SBUR (1960) observaram que o período residual do malation em grãos de trigo diminuiu com o aumento da temperatura de armazenamento de 10 para 50°C. Esses autores também constataram que o período residual do malation foi menor em grãos de trigo armazenados com teor de umidade acima de 14% em comparação com teores de umidade inferiores (STRONG & SBURS, 1961). ARTHUR et al. (1990a) também observaram os efeitos do aumento da temperatura e do teor de umidade em grãos de milho sobre a diminuição do poder residual do clorpirifós-metil. KADOUM & LAHUE (1979), observaram que, com o aumento de umidade no grão de milho de 10 para 16%, os níveis residuais encontrados 120 dias após a aplicação de 10 ppm de malation foram de 6 e 2 ppm, respectivamente. E, SAMSON et al. (1987), estudaram a degradação do fenitrotiom em grãos de arroz que apresentavam 12 e 19% de umidade e encontraram aos 17 dias após a aplicação de 10 ppm, 7,3 e 5,3 ppm, respectivamente.

Segundo ROWLANDS (1971), o aumento na taxa de metabolismo de inseticidas em grãos com teor de umidade acima de 14% resulta do aparecimento de água livre nas células, um pré-requisito para a atividade enzimática.

De acordo com ROWLANDS (1971) o aumento no teor de umidade dos grãos favorece a penetração de inseticidas provocando uma degradação mais rápida. Os estudos realizados com grãos de trigo que apresentavam 16,5 e 11,4% de umidade e que foram tratados com 10 ppm de bromofós, revelaram que aos 5 dias após o tratamento 60 e 40% do inseticida haviam penetrado, respectivamente.

Além da umidade, o tipo de formulação também afeta a penetração e, conseqüentemente, a degradação dos inseticidas nos grãos. ROWLANDS (1967) encontrou que no primeiro dia após o tratamento de grãos de trigo com 10 ppm de malatiom aplicados em pó e em emulsão, os níveis residuais eram de 9 e 6 ppm, respectivamente. E, Rowlands & Wilkin (1975) citados por ROWLANDS (1975) observaram que 1 dia após o tratamento de grãos de trigo com pirimifós-metil em emulsão, 20% do inseticida havia penetrado e quando aplicado na formulação pó o inseticida acumulou quase que inteiramente na casca. A penetração mais rápida da emulsão pode ser devido à maior afinidade dos grãos com os agentes emulsificantes que facilitam a penetração de substâncias lipofílicas provenientes das emulsões (ROWLANDS, 1967).

A distribuição dos inseticidas dentro dos grãos foi

estudada por ROWLANDS (1967) em grãos de trigo tratados com 10 ppm de bromofós. Aos 14 dias após a aplicação, o autor observou que o pericarpo apresentava uma concentração de 1,02 ppm, o embrião de 0,87 ppm e o endosperma de 1,99 ppm.

McGAUGHEY (1971) estudou a distribuição dos resíduos de inseticidas nos produtos originados do beneficiamento dos grãos. Após 180 dias da aplicação de 14 ppm de malatim em grãos de arroz encontrou 2,5 ppm nos grãos com casca e após o beneficiamento, encontrou 0,10 ppm nos grãos moídos. BENGSTON et al. (1983) depois de 10 meses da aplicação de 8,6 ppm de deltametrina em grãos de trigo, observou 1,8 ppm nos grãos e 0,25 ppm na farinha. Os baixos níveis residuais encontrados após o beneficiamento dos grãos, segundo BENGSTON et al. (1983) podem ser atribuídos a uma provável redistribuição física dos resíduos durante o beneficiamento causada pelo contato com as cascas.

COGBURN et al. (1990) estudaram o efeito do cozimento dos grãos na degradação dos resíduos dos inseticidas. Observaram que 1 semana após o tratamento de grãos de arroz com 12 ppm de clorpirifós-metil os níveis residuais eram de 9,9 ppm. E quando esses grãos foram submetidos ao processo de cozimento, os níveis residuais caíram para 0,08 ppm. Os autores atribuíram esta queda à instabilidade do composto a altas temperaturas.

2.3.2. Metabolismo dos inseticidas em grãos armazenados

A degradação dos inseticidas nos grãos ocorre de maneira diferenciada nas várias partes dos grãos. Isto porque durante a atividade metabólica as partes apresentam reações enzimáticas diferentes. Por exemplo, os inseticidas organofosforados sofrem duas reações metabólicas principais: oxidação e hidrólise. Na casca, ocorre principalmente a oxidação que, no caso do fenitrotiom, dará origem ao seu análogo oxigenado (fenitroxom) que é tão ou mais tóxico que o composto original. Este tipo de reação é devido, principalmente, à ação de enzimas oxidases que têm a sua presença relacionada com o processo de amadurecimento dos grãos. Essas mesmas enzimas também participam de reações que promovem a degradação do composto a produtos atóxicos. No endosperma, ocorre principalmente a hidrólise que promove a degradação dos compostos a produtos atóxicos e são catalizadas por enzimas fosfatases e esterases (BULL, 1972 e ROWLANDS, 1971 e 1967)

CHAMP & HIGHLEY (1985) observaram que o metabolismo dos inseticidas na casca dos grãos, além da ação de enzimas produzidas durante o amadurecimento, pode ser catalizado por enzimas similares produzidas pela microbiota existente na casca dos grãos.

2.3.3. Meia vida de inseticidas em grãos armazenados

Os estudos que envolvem determinações dos resíduos dos inseticidas nos grãos em diferentes intervalos de tempo desde a

aplicação são muito importantes, pois permitem a obtenção dos valores de meia vida dos inseticidas. Na Tabela 1 estão apresentados alguns desses valores.

TABELA 1 - Valores de meia vida (em dias) de alguns inseticidas utilizados no controle de pragas de grãos armazenados

inseticida	grão	meia vida	referência
malatión	trigo	120	ROWLANDS (1975)
clorpirifós-metil	milho	43	ARTHUR et al. (1990b)
fenitrotión	cevada	100	SUMITOMO (s.d.)
lindane	trigo	180	ROWLANDS (1975)
fenvalerato	trigo	1176	BENGSTON et al. (1983)
deltametrina	trigo	637	BENGSTON et al. (1983)
permetrina	trigo	987	BENGSTON et al. (1983)
fenotrim	trigo	413	BENGSTON et al. (1983)

Pelos valores apresentados na Tabela 1 observa-se que em grãos armazenados os inseticidas organofosforados quando comparados aos organoclorados e aos piretróides apresentam curta persistência por serem facilmente hidrolizados a compostos inócuos e portanto, sofrerem degradação mais rápida (ROWLANDS, 1975).

2.3.4. Limites de tolerância de resíduos de inseticidas em grãos armazenados

O limite de tolerância de resíduos de um agroquímico em um determinado alimento é definido como sendo a quantidade máxima de

resíduos tolerada no alimento para que possa ser consumido. Esse limite é estabelecido com base nos resultados de estudos sobre a toxicidade do composto e no consumo médio do alimento pela população. Os estudos sobre resíduos do agroquímico no alimento permitem estabelecer o período de carência, o qual é definido como o intervalo de tempo entre a última aplicação do produto e a colheita ou comercialização, a fim de que os resíduos estejam de acordo com o limite de tolerância.

CHAMP & DYTE (1976), publicaram uma relação dos principais inseticidas utilizados na proteção de grãos com os seus respectivos níveis toleráveis de resíduos. Para o malation, o nível residual tolerável é de 8 ppm.

Além do malation, de acordo com CHAMP & DYTE (1976), outros compostos organofosforados são utilizados. O diclorvós e o bromofós são muito utilizados por serem altamente efetivos e os seus níveis de resíduos toleráveis determinados pela FAO/WHO são de 2 e 4 ppm, respectivamente. O fenitrotiom vem sendo utilizado principalmente em locais onde há resistência ao malation, sendo considerado mais efetivo que este no controle de *Sitophilus* spp e tem o seu limite máximo de resíduos para grãos armazenados determinado em 10 ppm pela FAO/WHO.

Os piretróides sintéticos também vêm sendo utilizados e um deles é o bioresmetrim, o qual tem seu nível residual tolerável avaliado em 5 ppm recomendado pela FAO/WHO (World Healthy

Organization) (ARDLEY & DESMARCHELIER, 1978 e CHAMP & DYTE, 1976).

2.4. Toxicologia do fenitrotiom

O fenitrotiom é um inseticida organofosforado cujo nome químico é 0,0 - dimetil - 0 - (3 - metil - 4 - nitrofenil) fosforotionato. A sua fórmula estrutural é mostrada na Figura 2.

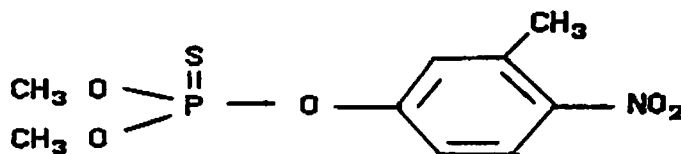


FIGURA 2 - Fórmula estrutural do fenitrotiom

Trata-se de um inseticida bastante eficiente no controle de um grande número de insetos pragas, incluindo aqueles que atacam os grãos armazenados. A toxicidade aguda do fenitrotiom para mamíferos é relativamente baixa, pois o valor de DL_{50} obtido para ratos brancos (fêmeas) foi de 800 mg/kg (Miyamoto, citado por SUMITOMO, s.d.). No Brasil, é comercializado na formulação de Concentrado Emulsionável com o nome comercial de Sumithion 500 CE recomendado apenas para grãos de milho, trigo, cevada e feijão, com a aplicação sendo feita através de aparelhos atomizadores "spray" quando da passagem dos grãos na esteira em movimento (ANDREI, 1990).

2.4.1. Degradação do fenitrotiom

Diversos trabalhos têm demonstrado que o fenitrotiom é extensivamente metabolizado no interior de plantas, insetos e mamíferos. Um dos mecanismos envolvidos neste metabolismo é a oxidação, que promove a conversão da ligação P=S para P=O originando o análogo oxigenado fenitroxom que é mais tóxico que o fenitrotiom, caracterizando assim, um processo de ativação.

Outro mecanismo envolvido no metabolismo do fenitrotiom é a hidrólise, que promove a formação de compostos como o *p*-nitrocresol que é menos tóxico que o fenitrotiom, caracterizando assim, um processo de degradação.

A rota do metabolismo do fenitrotiom é mostrada na Figura 3, proposta por SUMITOMO (s.d.).

Experimentos realizados por Miyamoto (1974) citado por SUMITOMO (s.d.) mostraram que o fenitrotiom marcado com carbono radioativo (C^{14}) e administrado oralmente em ratos e coelhos foi rapidamente absorvido pelo trato gastrointestinal e distribuído para vários tecidos, tendo sua concentração máxima no sangue em 1 a 3 horas após a administração. O carbono radioativo foi rapidamente excretado pela urina, na qual encontraram a presença de 17 metabólitos radioativos dentre os quais identificaram o 3 - metil-4-nitrofenol (livre ou ligado com sulfato ácido e ácido β - glucurônico), desmetil fenitrotiom e desmetil fenitroxom.

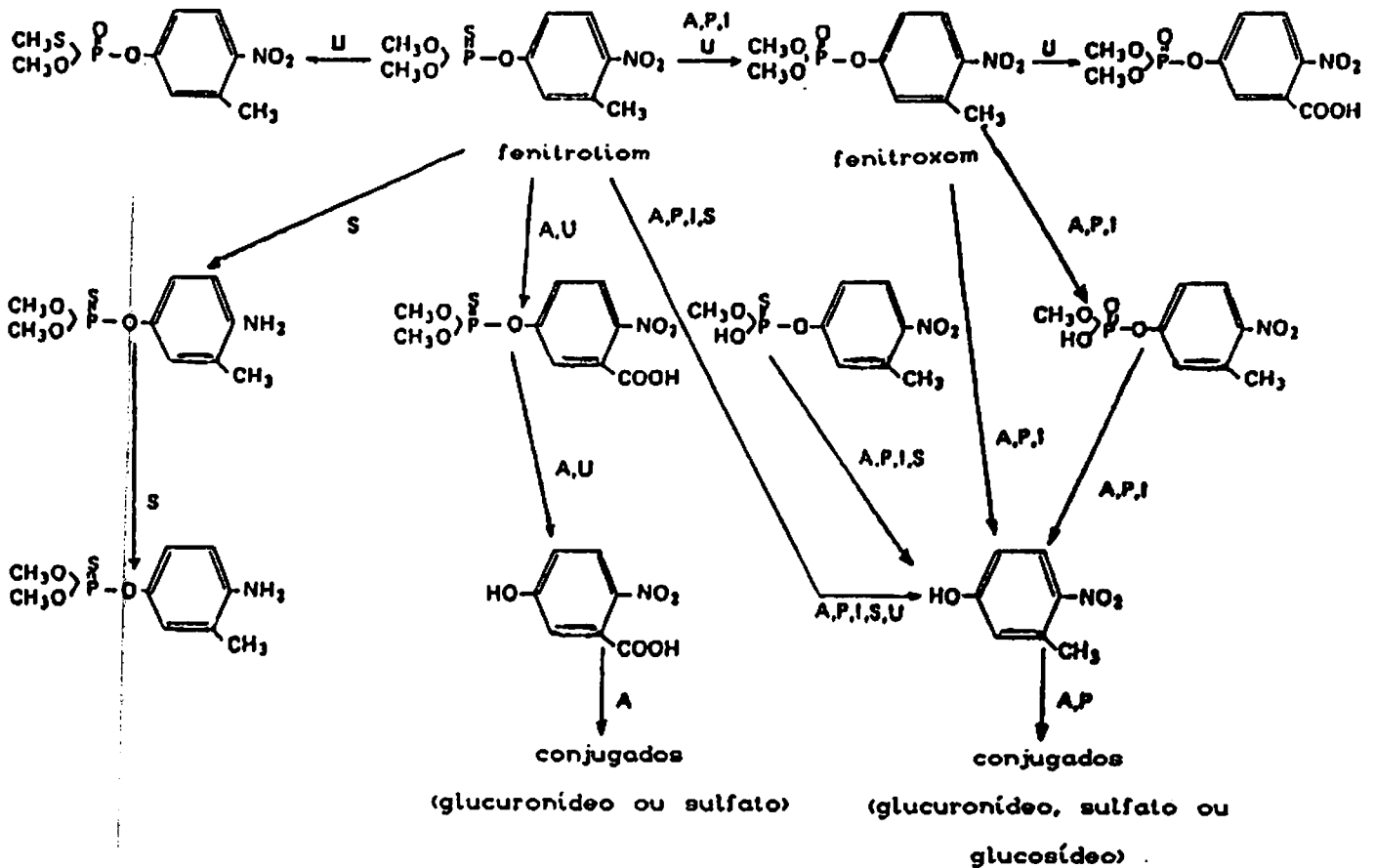


FIGURA 3 - Rota da degradação do fenitrotiom. A, mamíferos; P, plantas; I, insetos; S, solo e microrganismos do solo; U, ultravioleta e luz solar.

Encontraram também, pequenas quantidades de fenitroxom e amino fenitrotiom na urina dos coelhos.

Miyamoto (1974) citado por SUMITOMO (s.d.), estudou a

degradação do fenitrotiom em água destilada, tendo observado que o composto foi muito estável em condições ácidas a 37°C, enquanto que em condições alcalinas foi rapidamente hidrolizado tendo uma meia vida de 3 dias e de menos de 24 horas em condições de pH 11 e 13, respectivamente, formando apenas 3 - metil - 4 - nitrocresol. Em águas pluviais a meia vida do fenitrotiom foi de aproximadamente 50 horas para águas arejadas e de 30 a 40 horas para águas não arejadas, quando tratadas com 10,0 mg/litro d'água. Estudando a degradação do fenitrotiom em lagos do Canadá, GREENHALGH et al. (1980) determinaram que a meia vida deste produto em condições de escuro foi de 49,5 dias e em condições de campo foi de 1,5 a 2 dias e sugeriram que a fotólise e os processos microbiológicos são as principais rotas de degradação do fenitrotiom em sistemas aquáticos naturais.

Estudando a degradação do fenitrotiom marcado com C^{14} sob solos de floresta, SPILLNER et al. (1979), relataram que após 50 dias de incubação dos solos, a radioatividade encontrava-se assim distribuída: 3 - 6% de fenitrotiom, 5 - 7% de 3-metil-4-nitrofenol, 4% de 3 - metil - 4 - nitroanisol, 35% de CO_2 e 48 - 50% de ligações solo carbono radioativo. Degradações mínimas ocorreram em solos esterelizados, sugerindo que a flora microbiana do solo foi responsável pela degradação e que aquela microflora não foi afetada qualitativamente, levando à conclusão de que o fenitrotiom é um inseticida prontamente degradado no solo. Já ADHYA et al. (1981) estudaram a degradação do fenitrotiom em solos aluviais com 10 dias de inundação. Após uma incubação de 500

ppm de ingrediente ativo por 12 dias, encontraram apenas 68,4 ppm e concluíram que a hidrólise foi o principal meio de degradação do inseticida.

Em plantas de arroz, Miyamoto & Sato (1965) citados por SUMITOMO (s.d.), relatam que ao utilizar fenitrotiom marcado com fósforo radioativo (P^{32}) em pulverização, cerca de 50% penetraram nos tecidos em 24 horas, e apenas 10 % foi deixado na superfície das plantas, indicando rápido desaparecimento de grande parte. Um pouco de fenitroxom foi formado, mas desapareceu dos tecidos mais rapidamente que fenitrotiom. Möllhoff (1969) citado por SUMITOMO (s.d.) diz que o rápido desaparecimento do fenitroxom deve-se ao fato de que a meia vida do fenitrotiom para plantas verdes é de 1 a 2 dias e a do fenitroxom é de poucas horas.

A fotodecomposição do fenitrotiom foi estudada por OHKAWA et al. (1974) e determinaram que os principais produtos formados devido à irradiação Ultravioleta e/ou exposição à luz solar de soluções de fenitrotiom em vários solventes foram o carboxifenitrotiom e o fenitroxom.

2.4.2. Resíduos de fenitrotiom em grãos armazenados

Green & Tyler (1966) citados por SUMITOMO (s.d.) realizaram estudos em cevada utilizando 2 e 1 ppm e determinaram que, após 15 semanas de estocagem, o nível do fenitrotiom foi reduzido para 0,4 ppm. Determinaram também que para a cevada

estocada em silo, a meia vida foi cerca de 100 dias.

Kane & Green (1969) citados por SUMITOMO (s.d.), com aplicações de 1; 2 e 4 ppm de fenitrotiom em trigo que permaneceu estocado por 9 meses a 25°C e 60% de UR, encontraram no fim deste tempo, 0,2; 0,4 e 1,1 ppm, respectivamente.

Em experimentos realizados no Japão por Cooper Technical Bureau (1968) citado por SUMITOMO (s.d.), onde aplicou-se fenitrotiom em grãos de arroz sem casca e não polidos (aplicação pós-colheita para proteção de grãos) nos níveis de 2; 6 e 15 ppm, após 6 meses de estocagem a 25°C e 50% de UR, encontrou 0,68; 2,18 e 5,45 ppm, respectivamente.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Instalação do experimento

O presente experimento foi instalado nos laboratórios do Departamento de Fitossanidade da Escola Superior de Agricultura de Lavras (ESAL), Lavras, MG, em grãos de arroz da variedade UFV 1 provenientes da Estação Experimental da EMATER de Leopoldina, MG.

O produto utilizado foi o Sumithion 500 CE (500 g de fenitrotiom/l) nas doses teóricas de 7,5 ppm e 15,0 ppm (1,5 e 3,0 ml do produto comercial para 100 Kg de grãos). A dose de 7,5 ppm é a que pretende recomendar o fabricante para a indicação de uso do produto para grãos de arroz destinados ao consumo humano. A dose de 15,0 ppm foi utilizada por ser comum em estudos de toxicologia avaliar o comportamento do dobro da dose recomendada.

A aplicação do produto foi realizada em 18 de dezembro de 1991, com os grãos apresentando 13% de umidade. Foram espalhados 8,0 Kg de grãos sobre uma lona plástica de 8,0m de comprimento por 0,5m de largura, simulando uma esteira de carregamento de silos,

onde os grãos receberam os tratamentos.

A pulverização foi feita com um pulverizador costal com bomba de ar comprimido (CO₂) e bico tipo leque de faixa contínua, Teejet 8002. Foram realizados testes preliminares para se determinar as concentrações do inseticida na calda de pulverização que foram de 1,71 e 3,42 ml do produto comercial / l de água para as doses de 7,5 e 15,0 ppm, respectivamente. O volume de calda gasto na pulverização foi de 70 ml.

Após a aplicação dos tratamentos, os grãos foram homogeneizados e colocados em sacos de aniagem e armazenados na Usina de Beneficiamento de Sementes (UBS) da ESAL. Foram armazenados também, 8,0 Kg de grãos que não receberam tratamento algum (testemunha). Os valores de temperatura e umidade relativa do ar durante o período de armazenamento, na UBS, são apresentados no Apêndice.

Os grãos foram amostrados aos 0; 15; 30; 45; 60; 90; 120 e 150 dias após a aplicação. Em cada data de amostragem foram coletadas três subamostras de 100g para cada dose e foram colocadas em sacos plásticos e guardadas em freezer à -18°C, até o momento de serem analisadas.

3.2. Análise de resíduos

3.2.1. Material utilizado

A. Equipamentos

Cromatógrafo a gás: modelo CG 370, equipado com detector fotométrico de chama (filtro para fósforo)

Evaporador rotativo a vácuo - BÜCHI

Liquidificador Walita Beta equipado com copo para moer grãos

Bomba pneumática - PRIMAR (1/4 HP)

Balança analítica - MAITE mod. A-200

Testadora de arroz - SUZUKI mod. MT

Mesa agitadora - EQUILABOR

B. Reagentes e solventes

Acetona -PA - MERCK

Benzeno - reagente analítico - MALLINCKRODT

Hexano - análises de resíduos - MERCK

Acetonitrila - PA - GRUPO QUIMICA

Sulfato de sódio anidro granulado - CAAL -
ativado a 150°C por 48 horas

Padrão analítico do fenitrotiom - SUMITOMO
CHEMICAL CO. LTD. - 96,2% de pureza

C. Vidrarias e outros materiais

Coluna cromatográfica: vidro pirex; Ø: 1/8";
comprimento: 1,8 m; empacotada com 5% de OV 101 em Chromosorb WHP
80/100 mesh

Microseringa 10 μ l - TERUMO

Balões de fundo redondo: 125, 250 e 500 ml

Funis de Büchner: \emptyset 80 e 100 mm

Funis de separação: 250 e 500 ml

Kitassato: 500 ml

Frascos Erlenmeyer: 500 ml

Provetas graduadas: 25, 50 e 250 ml

Pipetas: 0,1, 1 e 5 ml

Pipeta de "Pasteur"

Tubos de centrífuga graduados: 10 e 15 ml

Papel de filtro - BERSE

3.2.2. Preparação das amostras

De cada uma das amostras de grãos foi retirada uma subamostra de 50 g para análise de grãos com casca. No caso da dose de 7,5 ppm também foram analisadas subamostras de grãos sem casca. Para tanto, o material remanescente das amostras correspondentes a cada data de amostragem foi homogeneizado e submetido à remoção das cascas. Tal separação foi feita na Testadora de arroz, obtendo-se um beneficiamento parcial dos grãos, ou seja, sem o polimento. Uma subamostra de 50 g de grãos sem casca foi separada para análise.

As subamostras de grãos com ou sem casca foram submetidas à trituração por cerca de 5 minutos no moedor de grãos Wallita. Em seguida as subamostras foram submetidas ao método analítico descrito a seguir.

3.2.3. Método analítico

O método analítico utilizado na determinação dos resíduos do fenitrotiom nas amostras de arroz foi desenvolvido pela SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD (SUMITOMO, s.d.). Os resíduos foram extraídos dos grãos previamente moídos utilizando-se benzeno como solvente extrator. Após a evaporação do benzeno o extrato foi submetido à partição entre *n*-hexano e acetonitrila para remoção de ceras e óleos. Após a evaporação do acetonitrila em rotavapor, os resíduos foram diluídos em acetona e determinados por cromatografia gás-líquido, utilizando-se um detector fotométrico de chama. Os passos envolvidos em tal metodologia são descritos a seguir.

A. Extração

A.1. Transferir a subamostra de grãos moídos para frasco Erlenmeyer (500 ml). Adicionar 150 ml de benzeno e 40 g de sulfato de sódio anidro.

A.2. Agitar em mesa agitadora por uma hora.

A.3. Filtrar através de papel de filtro colocado em funil de Büchner acoplado a um Kitassato, ligado a uma fonte de sucção (bomba pneumática). Lavar a subamostra com 50 ml adicionais de benzeno.

A.4. Transferir o extrato para um balão de fundo redondo (500 ml) e evaporar o solvente no evaporador rotativo (50°C).

B. Limpeza

B.1. Dissolver os resíduos em 25 ml de n-hexano e transferir para um funil de separação (250 ml).

B.2. Adicionar ao funil 25 ml de n-hexano e 25 ml de acetonitrila.

B.3. Agitar por alguns minutos e deixar em repouso para separação das fases.

B.4. Coletar a camada inferior (acetonitrila) em um balão de fundo redondo (125 ml).

B.5. Fazer nova extração com 15 ml de acetonitrila e transferir a camada inferior (acetonitrila) para o mesmo balão de fundo redondo.

B.6. Eliminar o solvente no evaporador rotativo (50°C).

C. Determinação quantitativa

C.1. Transferir os resíduos para um tubo de centrifuga graduado. Ajustar o volume final com acetona para 10 ml.

C.2. Injetar alíquotas (2 µl) no cromatógrafo.

3.2.4. Condições de operação do cromatógrafo

Temperatura da coluna: 218°C

Temperatura do detector: 206°C

Temperatura do vaporizador: 228°C

Fluxos dos gases: N₂ - 40 ml/min.

Ar - 110ml/min.

H₂ - 90 ml/min.

Compensador de corrente: 2×10^{-7} A

Atenuação: 1K x 32

Velocidade do papel: 0,25 pol/min.

3.2.5. Eficiência do método analítico e limite mínimo de detecção

A fim de se determinar a eficiência do método analítico utilizado e o seu limite mínimo de detecção, subamostras de 50 g de grãos não tratados foram fortificadas de maneira a se obter concentrações de 0,1; 1,0 e 10,0 ppm. Para esta determinação utilizou-se três repetições.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Eficiência do método analítico

Os resultados obtidos nos testes de recuperação do fenitrotiom em subamostras de arroz fortificadas com o composto nas concentrações de 0,1; 1,0 e 10,0 ppm são mostrados na Tabela 2. A porcentagem média de recuperação foi igual a $91,1\% \pm 3,3$ confirmando a viabilidade do método analítico utilizado. Os resultados obtidos nas análises das subamostras provenientes do experimento foram corrigidos de acordo com a porcentagem média de recuperação.

4.2. Limite mínimo de detecção

A Figura 4 mostra um cromatograma típico dentre aqueles obtidos nas análises. Observa-se uma virtual ausência de picos interferentes no cromatograma referente à amostra testemunha. A concentração de 0,1 ppm foi adotada como limite mínimo de detecção com boa margem de segurança, pois o pico de 1 ng, que corresponde à massa teórica para essa concentração, apresentou altura muito superior à amplitude do ruído.

TABELA 2 - Resultados obtidos nos testes de recuperação do fenitrotiom em grãos de arroz

Nível de fortificação (ppm)	Porcentagem de recuperação				Média geral ± desvio padrão
	Repetições			Média ± desvio padrão	
	I	II	III		
0,1	87,5	95,0	95,0	92,5 ± 4,3	
1,0	87,5	90,0	95,0	90,8 ± 3,8	91,1 ± 3,3
10,0	90,0	92,5	87,5	90,0 ± 2,5	

4.3. Resíduos de fenitrotiom em grãos de arroz com casca

Os resultados obtidos nas análises das amostras de grãos de arroz com casca, em diferentes épocas após a aplicação do fenitrotiom, estão apresentados nas Tabelas 3 e 4 e Figuras 5 e 6.

Os níveis dos resíduos nos grãos, após a aplicação de 7,5 ppm do inseticida, decresceram em média de 7,8 a 1,3 ppm no período de 150 dias após aplicação. No tratamento referente a aplicação de 15,0 ppm do inseticida, os níveis residuais foram superiores aos do tratamento de 7,5 ppm, tendo decrescido em média de 15,7 a 2,4 ppm, durante o mesmo período após a aplicação.

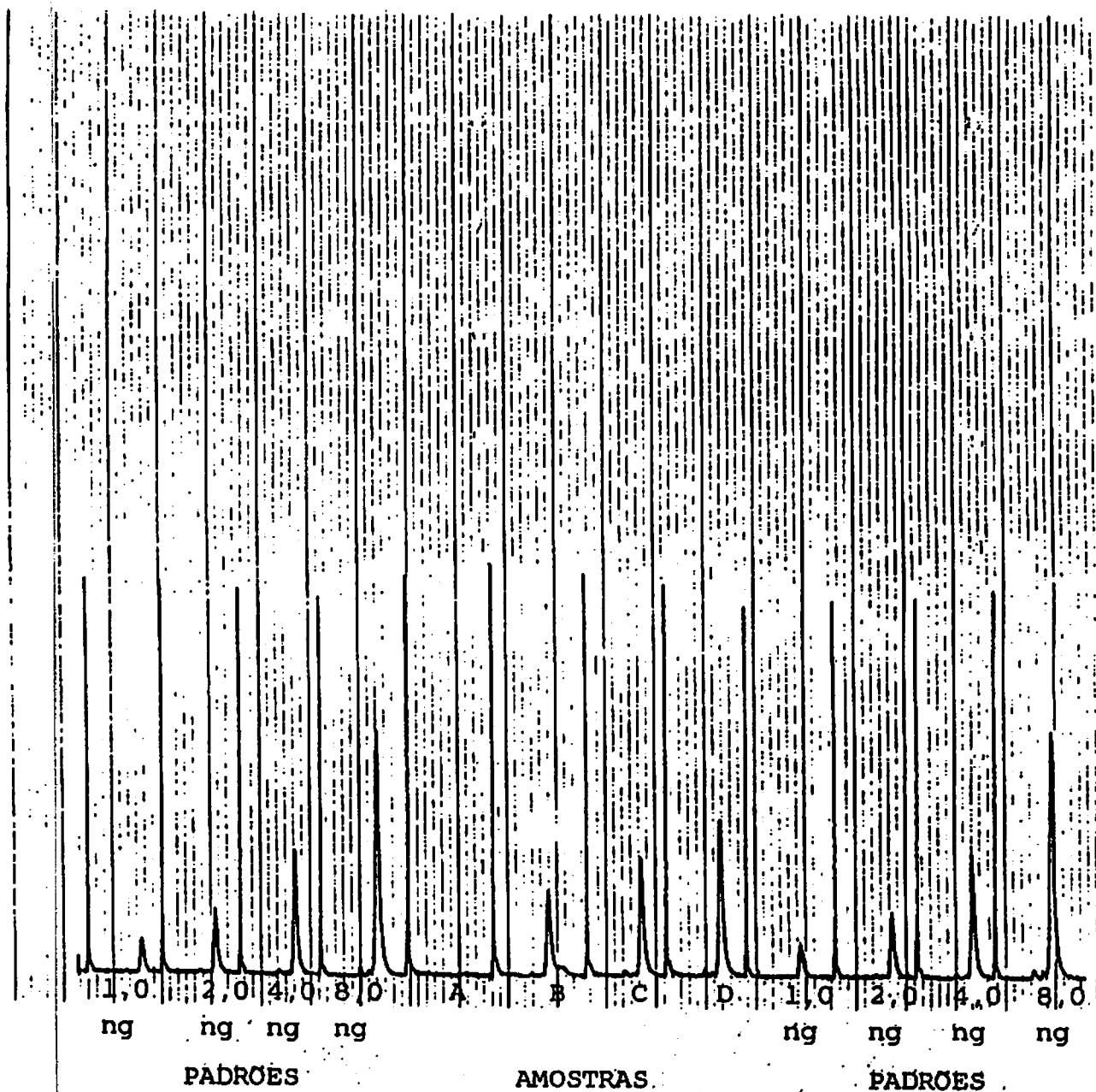


FIGURA 4 - Cromatogramas obtidos nas determinações do fenitrothion em amostras de grãos de arroz. A: amostra testemunha; B, C e D: amostras (volume injetado: 2,0 μ l, volume final 10,0 ml).

TABELA 3 - Resíduos (em ppm) de fenitrotiom em grãos de arroz em diferentes intervalos de tempo, após aplicação do inseticida SUMITHION 500 CE na dose de 7,5 ppm de ingrediente ativo

Dias após a aplicação	Repetições			Média ± des- vio padrão
	A	B	C	
0	8,6	6,9	8,0	7,8 ± 0,9
15	3,8	3,7	3,8	3,8 ± 0,1
30	3,2	3,1	3,1	3,1 ± 0,1
45	3,1	3,2	3,0	3,1 ± 0,1
60	2,7	2,6	2,7	2,7 ± 0,1
90	1,4	1,9	1,9	1,7 ± 0,3
120	1,3	1,5	1,6	1,5 ± 0,2
150	1,2	1,4	1,4	1,3 ± 0,1

TABELA 4 - Resíduos (em ppm) de fenitrotiom em grãos de arroz em diferentes intervalos de tempo após aplicação do inseticida SUMITHION 500 CE na dose de 15,0 ppm de ingrediente ativo

Dias após a aplicação	Repetições			Média ± des- vio padrão
	A	B	C	
0	18,0	17,0	13,7	15,7 ± 1,8
15	7,9	8,2	7,0	7,7 ± 0,6
30	6,4	6,8	7,5	6,9 ± 0,6
45	5,6	5,4	6,7	5,7 ± 0,4
60	4,7	4,8	5,5	5,0 ± 1,3
90	2,7	3,1	3,6	3,1 ± 0,5
120	2,2	2,7	3,2	2,7 ± 0,5
150	2,2	2,2	2,7	2,4 ± 0,3

RESÍDUOS
(log ppm)

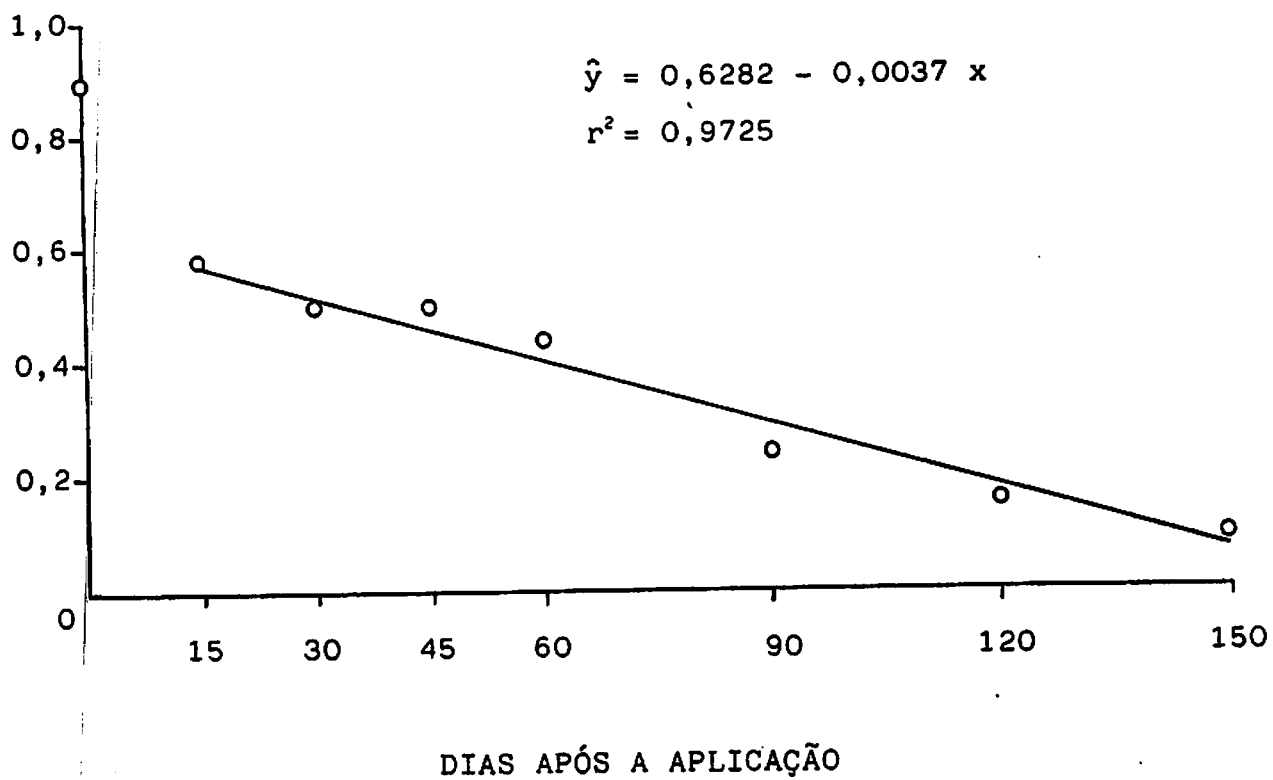


FIGURA 5 - Curva de degradação dos resíduos de fenitrotion em grãos de arroz tratados com o inseticida SUMITHION 500 CE na dose de 7,5 ppm de ingrediente ativo.

RESÍDUOS
(log ppm)

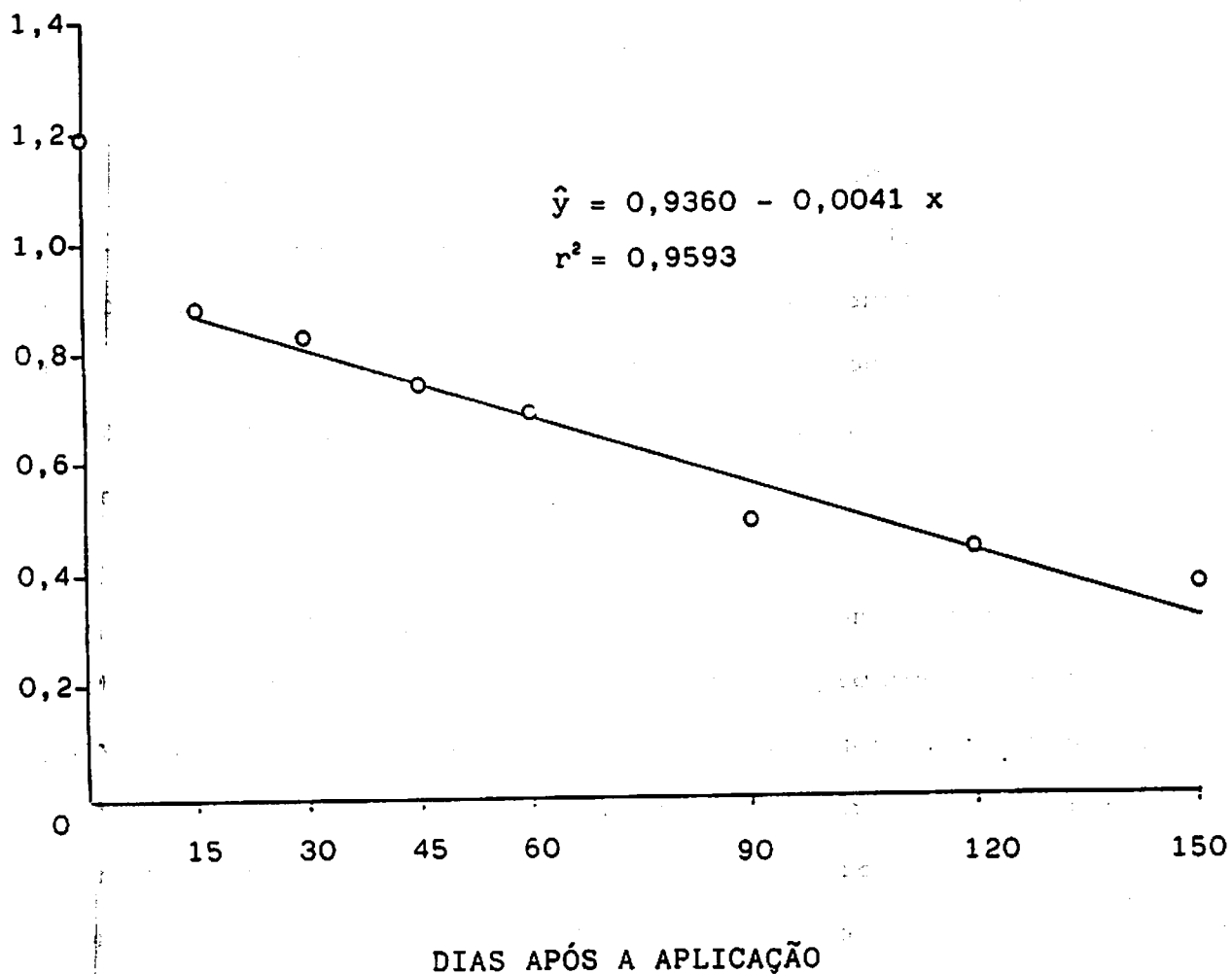


FIGURA 6 - Curva de degradação dos resíduos de fenitrotion em grãos de arroz tratados com o inseticida SUMITHION 500 CE na dose de 15,0 ppm de ingrediente ativo.

O decréscimo nos níveis da dose de 7,5 ppm, encontrados neste trabalho foi semelhante ao encontrado por HYARI et al. (1977) para grãos de trigo armazenados após tratamento com 7,5 ppm em um período de 6 meses, tendo os autores, no final deste período, encontrado apenas 1,6 ppm.

No período de 0 a 15 dias da aplicação observou-se uma diminuição mais rápida do inseticida. Tal diminuição também foi encontrada por SUMITOMO (s.d.) em grãos de arroz sem casca que, um mês após a aplicação de 15 ppm de fenitrotiom, apresentavam apenas 6,54 ppm. ABDEL-KADER et al. (1982) também observaram resultados semelhantes em grãos de trigo.

A rápida degradação inicial pode ser atribuída ao fato de parte do inseticida ter penetrado rapidamente logo após a pulverização devido ao papel de veículo desempenhado pela água da pulverização, facilitando a penetração do inseticida e/ou também à afinidade dos grãos aos agentes emulsificantes. Isto está de acordo com ROWLANDS (1967) que observou que o fenitrotiom penetrado nos grãos é prontamente degradado.

A partir dos 15 dias da aplicação foi observada uma estreita correlação linear entre o logaritmo da concentração dos resíduos e o tempo decorrido até os 150 dias ($r = -0,9867$ para 7,5 ppm e $r = -0,9787$ para 15,0 ppm) (Figuras 5 e 6).

Os valores de meia vida de degradação dos resíduos, calculados através das equações de regressão linear foram 81 e 73 dias para 7,5 e 15,0 ppm, respectivamente. Esta pequena variação vem confirmar que o valor de meia vida de um inseticida em um substrato varia pouco em função da dose utilizada, conforme postulado por EBELING (1963) e GUNTHER (1969).

Möllhoff (1968) citado por SUMITOMO (s.d.) observou que os valores de meia vida do fenitrotiom em plantas verdes variou de 1 a 2 dias. Estes valores são muito inferiores aos encontrados neste trabalho, o que é atribuído ao baixo metabolismo dos grãos durante o armazenamento, comparado ao das plantas verdes. Green & Tyler (1966) citados por SUMITOMO (s.d.) observaram que em cevada a meia-vida do fenitrotiom foi de 100 dias.

Embora não tenham sido determinados os teores do metabólito fenitroxom nas amostras, a ausência de outros picos nos cromatogramas obtidos mostrou que os teores virtuais desse metabólito nas amostras foram muito baixos. BOWMAN & BEROZA (1969), utilizando condições cromatográficas semelhantes àquelas utilizadas no presente trabalho (coluna OV-101) observaram que a distância de retenção do fenitroxom foi cerca de 0,8 daquela para o fenitrotiom, e que a sensibilidade do detector fotométrico de chama foi semelhante para os dois compostos.

4.4. Resíduos de fenitrotiom em grãos de arroz sem casca

Os resultados das análises das amostras de grãos sem casca, coletadas nas diferentes épocas após a aplicação do fenitrotiom na dose de 7,5 ppm, revelaram níveis residuais do composto inferiores ao limite de detecção (0,1 ppm) em todas as amostras. Comparando-se esses resultados com aqueles apresentados nas análises de grãos com casca (Tabela 3), pode-se concluir que o teor virtual do composto nos grãos sem casca foi sempre inferior a 10% do teor encontrado nos grãos com casca.

Lockwood et al. (1974) citados por ROWLANDS (1975) também encontraram níveis muito baixos (traços) de resíduos de fenitrotiom em grãos de arroz beneficiados (polidos), após terem aplicado o composto em grãos com casca na dose de 16 ppm.

Os baixos níveis de resíduos encontrados nos grãos sem casca indicam que apesar da penetração supostamente mais rápida do composto logo após a aplicação, em decorrência do aumento no teor de água provocado pela pulverização, a penetração subsequente foi baixa. Apesar da rápida penetração inicial, os resíduos nos grãos sem casca aos 15 dias após a aplicação, foram inferiores ao limite de detecção, o que é atribuído à rápida degradação dos mesmos no interior da casca dos grãos. Rowlands (1966) citado por ROWLANDS (1967) observou que o fenitrotiom penetrado no interior dos grãos de trigo foi quase que totalmente degradado em poucas horas.

4.5. Limite de tolerância e período de carência

A legislação brasileira através da portaria SNVS (Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária) n^o 10 de 08 de março de 1985 (BRASIL, s.d.) estabelece para o inseticida fenitrotiom utilizado para tratamento de grãos armazenados, o limite de tolerância de 10,0 ppm com um período de carência de 14 dias. Com base nos resultados obtidos neste trabalho, esse período de carência apresenta-se adequado mesmo no caso da dose de 15 ppm, pois aos 15 dias após a aplicação dessa dose, os níveis residuais foram em média 7,7 ppm.

Contudo, a legislação não é específica quanto ao tipo de grão, simplesmente refere-se a grãos em geral. Por outro lado, essa mesma portaria estabelece o período de carência de 14 dias para o fenitrotiom aplicado em pulverização sobre plantas de arroz, sendo nesse caso estabelecido o limite de tolerância de 1,0 ppm para grãos polidos. Mesmo considerando esse limite, os resultados obtidos no presente trabalho mostram que o período de carência de 14 dias para o fenitrotiom aplicado em grãos de arroz com casca (na dose de 7,5 ppm) é adequado, já que os níveis residuais do composto nos grãos sem casca foram sempre inferiores a 0,1 ppm.

5. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos neste trabalho conclui-se:

a) Os níveis residuais do fenitrotion em grãos de arroz com casca tratados com SUMITHION 500 CE nas doses de 7,5 e 15,0 ppm do princípio ativo, decrescem a 1,3 ppm e 2,4 ppm, respectivamente, após o armazenamento por 150 dias desde a aplicação.

b) A degradação dos resíduos após o tratamento é mais rápida nos primeiros 15 dias. A partir daí, a degradação é mais lenta, sendo observados valores de meia vida de 81 e 73 dias para as doses de 7,5 e 15,0 ppm, respectivamente.

c) A penetração dos resíduos nos grãos revela-se bastante baixa, com os teores encontrados nos grãos sem casca sendo inferiores a 10% daqueles em grãos com casca.

d) O período de carência de 14 dias, estabelecido pela legislação brasileira para o produto SUMITHION 500 CE para grãos armazenados apresenta-se adequado.

6. RESUMO

No presente trabalho objetivou-se investigar a degradação dos resíduos do inseticida fenitrotiom em grãos de arroz armazenados e assim amparar os órgãos oficiais com respeito ao estabelecimento do período de carência desse inseticida naquele substrato. Para tanto, foi instalado um experimento na Escola Superior de Agricultura de Lavras - ESAL, Lavras - MG, onde os grãos de arroz com casca receberam a aplicação do composto, simulando-se o tratamento recebido em uma esteira de alimentação de silos em movimento, através de pulverização. Foi utilizado o produto comercial Sumithion 500 CE (500 g de fenitrotiom / l), o qual foi diluído em água e aplicado nas doses de 1,5 e 3,0 ml/100 Kg de grãos, equivalentes a 7,5 e 15,0 ppm de fenitrotiom respectivamente. Amostras de grãos obtidas a 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 150 dias após a aplicação foram submetidas à extração dos resíduos em benzeno, os quais foram determinados por cromatografia gás-líquido, com detector fotométrico de chama. Os níveis residuais médios decresceram durante todo período de armazenamento, a 2,4 e 1,3 ppm, respectivamente, para as doses de 15,0 e 7,5 ppm. Constatou-se um decréscimo mais acentuado nos

níveis de resíduos até os 15 dias após a aplicação, quando os níveis encontrados foram 7,7 e 3,8 ppm, respectivamente, para a maior e a menor doses de aplicação. A partir do 15^o dia, foi constatada uma estreita correlação linear ($r = -0,9867$ para 7,5 ppm e $r = -0,9789$ para 15 ppm) entre o logaritmo da concentração dos resíduos e o tempo decorrido após os 15 dias da aplicação, com valores de meia vida de 73 e 81 dias para a maior e menor doses, respectivamente. Análises adicionais de grãos parcialmente beneficiados (sem polimento) revelaram níveis residuais nos grãos inferiores a 10% daqueles encontrados nos grãos sem beneficiamento. Aos 15 dias após a aplicação os níveis residuais já estavam abaixo do limite de tolerância estabelecido pela legislação brasileira para o fenitrotiom em grãos armazenados e, portanto, o período de carência de 14 dias estabelecido pela mesma legislação apresenta-se adequado, no caso de grãos de arroz armazenados.

7. SUMMARY

DEGRADATION OF FENITROTHION INSECTICIDE RESIDUES ON/IN STORED RICE GRAINS

The objective of this work was to investigate the degradation of the insecticide fenitrothion on/in stored rice grains and thus support the Brazilian authorities with regard to the establishment of the pre-harvest interval for this insecticide in these grains.

A commercial formulation of fenitrothion (Sumithion 500 CE - 500 g a.i./l) was diluted in water and sprayed on a layer of whole grains at the rates of 1.5 and 3.0 ml/100 Kg (7.5 and 15.0 ppm of active ingredient). Grain samples were collected at 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120 and 150 days after application and analysed for fenitrothion residues, which were extracted with benzene, purified with hexane-acetonitrile partitioning and determined by gas-liquid chromatography with flame photometric detector.

It was observed a more rapid decrease of the residue

levels during the inicial period of storage, with concentration of 7,7 and 3,8 ppm being found in whole grains at 15 days after application of 15.0 and 7.5 ppm respectively. Subsequently, a straight correlation between the logarithm of the residue concentrations and time after application was observed, with half-life values of 73 and 81 days for the higher and lower rates respectively. Analises of skin-free grains revealed residue levels lower than 10% of those found in whole grains, showing a low penetration of the residues into the grain. On the basis of the tolerance limit for fenitrothion residues in processed rice grains, as established by the Brazilian government, the results obtained in this work show that the pre-harvest interval of 14 days established to this insecticide for treatment of other stored grains is adequate for stored rice grains.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABDEL-KADER, M.H.K.; WEBSTER, G.R.B. & LOSCHIAVO, S.R.
Effects of storage temperatures on rate of degradation of fenitrothion in storage wheat. *Journal of Economic Entomology*, Maryland, 75(3):422-4, June 1982.
2. ADHYA, T.K.; SUDHAKAR-BARIK & SETHUNATHAN, N. Stability of commercial formulation of fenitrothion, methyl parathion and parathion in anaerobic soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, 29(1):90-3, Jan. 1981.
3. ANDREI, E. *Compêndio de defensivos agrícolas*. 3.ed. São Paulo, Organização Andrei, 1990. 478 p.
4. ARDLEY, J.H. & DESMARCHELIER, J.M. Field trials of bioresmethrin and fenitrothion combinations as potential grain protectants. *Journal of Stored Product Research*, Great Britain, 14(1):65-7, Feb. 1978.

5. ARDLEY, J.H. & STICKA, R. The effectiveness of fenitrothion and malathion as grain protectants under bulk storage conditions in New South Wales, Australia. *Journal of Stored Product Research, Great Britain*, 13(4):159-68, Dec. 1977.
6. ARTHUR, F.H.; THRONE, J.E. & SIMONAITIS, R.A. chlorpyrifos - methyl degradation and biological efficacy toward maize weevils (Coleoptera:Curculionidae) on corn stored at four temperatures and three moisture contents. *Journal of Economic Entomology, Maryland*, 84(6):1926-32, Dec. 1990a.
7. _____; _____; _____ & ZEHNER, J.M. Evaluation of chlorpyrifos-methyl and chlorpyrifos - methyl plus methoprene as protectants of stored corn: small bin tests. *Journal of Economic Entomology, Maryland*, 83(3):1114-21, June 1990b.
8. BENGSTON, M.; DAVIES, R.A.H.; DESMARCHELIER, J.M.; HENNING, R.; MURRAY, W.; SIMPSON, B.W.; SNELSON, J.T.; STICKA, R. & WALLBANK, B.E. Organophosphorothioates and synergised synthetic pyrethroids as grain protectants on bulk wheat. *Pesticide Science, Great Britain*, 14(4):373-84, Aug. 1983.
9. BOWMAN, M.C. & BEROZA, M. Determination of Accothion, its oxygen analog, and cresol in corn, grass, and milk by gas chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington*, 17(2):271-6, Mar. Apr. 1969.

10. BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária. Substâncias com ação tóxica sobre animais e/ou plantas. s.l., s.d. 211 p.
11. BULL, D.L. Metabolism of organophosphorus insecticides in animals and plants. Residue Reviews, New York, 34:1-22, 1972.
12. CHAMP, B.R. & DYTE, C.E. Report of the FAO global survey of pesticide susceptibility of stored grain pests. Italy, FAO, 1976 297 p. (FAO Plant Production and Protection Series, 5).
13. _____ & HIGHLEY, E. Pesticides and tropical grains storage system; proceedings. Camberra, ACIAR, 1985. 363p.
14. _____, STEELE, R.W., GENN, B.G. & ELMS, K.D. A comparison of malathion, diazinon, fenitrothion and dichlorvos for control of *Sitophilus oryzae* (L.) and *Rhyzopertha dominica* (F.) in wheat. Journal of Stored Product Research, Great Britain, 5(1):21-48, May 1969.
15. COGBURN, R.R.; SIMONAITIS, R.A. & WEBB, B.D. Fate of malathion and chlorpyrifos methyl in rough rice and milling fractions before and after parboiling and cooking. Journal of Economic Entomology, Maryland, 83(4):1636-9, Aug. 1990.

16. EBELING, W. Analysis of the basic processes involved in the deposition, degradation, persistence, and effectiveness of pesticides. *Residue Reviews*, New York, 3:35-163, 1963.
17. GALLO, D., NAKANO, O., SILVEIRA NETO, S., CARVALHO, R.P.L., BATISTA, G.C.de, BERTI FILHO, E., PARRA, J.R.P., ZUCCHI, R.A., ALVES, S.B. & VENDRAMIN, J.D. Manual de entomologia agrícola. São Paulo, Agronômica Ceres, 1988. 649p.
18. GREENHALGH, R., DHAWAN, K.L. & WEINBERGER, P. Hydrolysis of fenitrothion in model and natural aquatic systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, 28(1):102-105, Jan. 1980.
19. GUNTHER, F.A. Insecticides residues in California citrus fruits and products. *Residue Reviews*, New York, 28:1-127, 1969.
20. _____ & BLINN, R.C. Analysis of insecticides and acaricides. New York, INTERSCIENCE. 1955. 696 p.
21. HYARI, S., KADOUM, A.M. & LAHUE, D.W. Laboratory evaluation of emulsifiable and encapsulated formulations of malathion and fenitrothion on Soft Red Winter Wheat against attack by adults of four species of stored product insects. *Journal of Economic Entomology*, Maryland, 70(4):480-482, Aug. 1977.

22. KADOUM, A.M. & LAHUE, D.W. Degradation of malathion on wheat and corn of various moisture contents. *Journal of Economic Entomology*, Maryland, 72(4):228-9, Apr. 1979.
23. LEMON, R.W. Laboratory evaluation of malathion, bromophos and fenitrothion for use against beetles infesting stored products. *Journal of Stored Product Research*, Great Britain, 3(2):197-210, Aug. 1967.
24. LONGSTAFF, B.C. & DESMARCHELIER, J.M. The effects of the temperature-toxicity relationships of certain pesticides upon the population growth of *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera:curculionidae). *Journal of Stored Products Research*, Great Britain, 19(1):25-9, Feb. 1983.
25. MCGAUGHEY, W.H. Malathion on milling fractions of three varieties of rough rice: duration of protection and residue degradation. *Journal of Economic Entomology*, Maryland, 64(5):1200-5, Oct. 1971.
26. MAGUIRE, R.J. & HALE, E.J. Fenitrothion sprayed on a pond: kinetics of its distribution and transformation in water and sediment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, 28(2):372-8, Feb. 1980.
27. MATSUMURA, F. *Toxicology of insecticides*. New York, Plenum Press, 1976. 503 p.

28. MIYAMOTO, J. Mechanism of low toxicity of Sumithion towards mammals. *Residue Reviews*, New York, 25:251-60, 1969.
29. MIYAMOTO, J.; SATO, Y.; KADOTA, T.; FUJINAMI, A. & ENDO, M. Studies on the mode of action of organophosphorus compounds. Part I. Metabolic fate of P³² labeled Sumithion and Methyl-parathion in guinea pig and white rat. *Agricultural and Biological Chemistry*, Tokyo, 27(5):381-9, May. 1963.
30. OHKAWA, H., MIKAMI, N. & MIYAMOTO, J. Photodecomposition of Sumithion [O,O-dimethyl-O-(3-methyl-4-nitrophenyl) - phosphorotioate]. *Agricultural and Biological Chemistry*, Tokyo, 38(11):2247-55, Nov. 1974.
31. RIGITANO, R.L.O. Resíduos de ethion e fenitrothion em cascas e polpas de laranjas Hamlin determinados por cromatografia em fase gasosa. Piracicaba, ESALQ, 1979. 71p. (Tese MS).
32. ROWLANDS, D.G. The metabolism of contact insecticides in stored grains. *Residue Reviews*, New York, 17:105-77, 1967.
33. _____ The metabolism of contact insecticides in stored grains. II. 1966-1969. *Residue Reviews*, New York, 34:91-161, 1971.

34. ROWLANDS, D.G. The metabolism of contact insecticides in stored grains. III. 1970-1974. Residue Reviews, New York, 58:113-55. 1975.
35. SAFRA; calcule seu lucro. Globo Rural Economia, São Paulo, (77):4-9, mar. 1992.
36. SAMSON, P.R.; BENGSTON, M.; PARKER, R.J. & KEATING J.A. The effect of grain moisture on the biological activity of fenitrothion residues on maize in storage. Pesticide Science, Great Britain, 19(2):135-44, June 1987.
37. SANTOS, J.P. & WAQUIL, J.M. Controle dos principais coleopteros pragas do trigo durante o armazenamento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 14, Piracicaba, 1993. Anais... Piracicaba, FEALQ, 1993. 808p.
38. SPILLNER, C.J.Jr., DeBAUN, J.R. & MENN, J.J. Degradation of fenitrothion in forest soil and effects on forest soil microbes. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 27(5):1054-60, May 1979.
39. STRONG, R.G. & SBURS, D.E. Evaluation of insecticides as protectants against pests of stored grain and seeds. Journal of Economic Entomology, Maryland, 54(2):235-8, Apr. 1961.

40. STRONG, R.G. & SBURS, D.E. Influence of grain moisture content and storage temperature on the effectiveness of malathion as a grain protectant. *Journal of Economic Entomology, Maryland*, 53(3):341-9, June 1960.
41. SUMITOMO CHEMICAL CO. Sumithion; technical manual. Osaka, s.d. 29p.
42. THUANG, M. & COLLINS, P.J. Joint effects of temperature and insecticides on mortality and fecundity of *Sitophilus oryzae* (Coleoptera:Curculionidae) in wheat and maize. *Journal of Economic Entomology, Maryland*, 79(4):909-14, Aug. 1986.

APENDICE

TABELA 5 - Parâmetros climáticos médios observados durante o período de armazenamento dos grãos na Usina de Beneficiamento de Sementes da ESAL. Lavras, MG. 1991/92

Ano	Mês	Dia	Temperatura (°C)			UR (%)
			Máxima	Mínima	Média	Média
1991	Dez.	18-27	26,5	24,0	25,25	77,38
	Jan.	28- 6	27,5	22,1	24,80	79,95
		7-16	26,0	23,5	24,75	81,68
		17-26	25,7	20,7	23,20	86,21
	Fev.	27- 5	26,9	19,3	23,10	90,50
		6-15	26,1	20,7	23,40	76,12
16-25		27,4	25,7	26,55	63,81	
1992	Mar.	26- 6	25,8	22,9	24,35	74,53
		7-16	25,0	23,9	24,45	76,36
		17-26	26,4	22,4	24,40	78,25
	Abr.	27- 5	27,1	22,8	24,95	79,05
		6-15	26,9	19,8	23,35	78,33
		16-25	23,7	21,5	22,60	84,84
Mai.	26- 5	22,5	20,5	21,50	82,62	
	6-15	21,7	17,8	19,75	81,79	
MÉDIA			25,68	21,84	23,76	80,09