

FALSO POSITIVO NA ANÁLISE DE RESÍDUOS DE ETILENOBIS DITIOCARBAMATO EM *Carica papaya* L.

Rosângela B. Abakerli¹, Maria A. Rosa², Valdíque M. Medina³, Tarcilo D. L. Galvão⁴, Nadia R. Rodrigues⁵,
Heloisa H. B. de Toledo⁶, Elizabeth F. Fay⁷, David dos Santos Martins⁸, Osvaldo K. Yamanish⁹,
Arlindo Bonifácio¹⁰

¹ PhD Química, Embrapa Meio Ambiente, C.P. 69, Rodovia SP-340 km 127,5, Jaguariúna, SP, CEP. 13820-000. abakerli@cnpma.embrapa.br, ² MSc Química, Embrapa Meio Ambiente, C.P. 69, Rodovia SP-340 km 127,5, Jaguariúna, SP, CEP. 13820-000, ³ Pesquisador da Embrapa Mandioca e Fruticultura, R. Embrapa s/n Cruz das Almas, Ba, CEP. 44380-000, ⁴ Eng^o Agrônomo, EBDA – Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola S/A, Rua Gov. Lomanto Júnior, nº 168, Teixeira de Freitas, Ba, CEP. 45995-000 – Mestrando em Engenharia Ambiental / Gestão Ambiental – UFES, ⁵ MSc Engenharia de Alimentos, CPQBA/UNICAMP C.P. 6171 CEP. 13081-970 Campinas, SP, ⁶ Pesquisador, Instituto Adolfo Lutz, IAL, Av. Dr. Arnaldo 355, São Paulo, SP, CEP. 01246-902, ⁷ MSc. Microbiologia, Embrapa Meio Ambiente, C.P. 69, Rod. SP-340 km 127,5, Jaguariúna, SP, CEP. 138200-000, ⁸ MSc. Entomologia Agrícola, Incaper, C.P. 391 Vitória-ES, CEP. 29001-970, davidmartins@incaper.es.gov.br, ⁹ PhD Fisiologia de Fruteiras, FAMV/UnB, SQN 206 Bloco K ap. 602 Brasília, DF, CEP. 70844-110, kiyoshi@unb.br, ¹⁰ Eng^o. Agrônomo, MAPA, Esplanada dos Ministérios Bloco D, Anexo A sala 340 CEP. 70043-9000.

INTRODUÇÃO

Os métodos que determinam resíduos de ditiocarbamatos são indiretos e fundamentam-se na quantificação do dissulfeto de carbono (CS₂), gerado na hidrólise ácida da amostra bruta. Isso porque os ditiocarbamatos, além de apresentarem baixa solubilidade nos solventes comumente utilizados nas extrações de pesticidas, são instáveis durante a homogeneização e o manuseio das amostras (CICOTTI, 2003). Um dos principais problemas encontrados com essas determinações de resíduos de ditiocarbamatos é a ocorrência fitogênica de CS₂ nas culturas analisadas. Este fato é conhecido para a família das Brassicaceas, os valores fitogênicos de CS₂ podem equiparar-se aos Limites Máximos de Resíduos (PERZ et al., 2000).

A geração fitogênica de CS₂ e de outros compostos voláteis de enxofre, como sulfeto de carbonila e ácido sulfídrico, é um processo que parece estar relacionado com a degradação de isotiocianatos naturais provenientes, por sua vez, da degradação enzimática dos diferentes glicosinolatos encontrados nas dicotiledôneas. Atualmente, é sabido que o sistema mirosinase/glicosinolato ocorre em pelo menos 16 famílias de plantas, incluindo as Caricaceas (RODMAN, 1991). Na família das Caricaceas, o benzilglicosinolato pode ser encontrado em todas as partes da planta, como também o metil-tiocianato e benzil-isotiocianato.

Desse modo, os resíduos de ditiocarbamatos obtidos por hidrólise ácida devem ser cuidadosamente interpretados em função das espécies analisadas.

O objetivo deste trabalho foi estabelecer a faixa de concentração de CS₂ fitogênico em *Carica papaya*, variedade Golden, cultivado sem qualquer exposição a agroquímicos sulfurados.

MATERIAL E MÉTODOS

O ensaio de campo para a obtenção de amostras de testemunhas foi realizado em Teixeira de Freitas-BA. Em 24/09/2002, foram preparadas as mudas de mamão, variedade Golden, com sementes fornecidas pela Embrapa Mandioca e Fruticultura. Dois meses depois, foi implantado o ensaio em campo. Durante o desenvolvimento da cultura não houve necessidade de aplicar inseticidas e a incidência de viroses foi nula. O controle de *Phytophthora*

e de pinta-preta foi feito regularmente, e foi o principal problema fitossanitário. O aparecimento de frutos com mancha fisiológica foi insignificante. Nenhum agroquímico contendo enxofre, seja via pesticida ou adubações, foi utilizado na área sendo o teor de enxofre restrito ao existente no solo. Amostras de mamão foram coletadas nos estádios de maturação 0 (100% de área verde na superfície do fruto), 1 (até 15% de área amarela na superfície do fruto) e estágio 2 (15 a 25% de área amarela na superfície do fruto) e enviadas para análise.

Amostras individuais de mamão foram fracionadas em casca, polpa e sementes e estas foram homogeneizadas com gelo seco na proporção de 2:1 e armazenadas em freezer a -25 °C até o momento das análises.

O dissulfeto de carbono foi analisado num cromatógrafo gasoso HP-6890 equipado com detector fotométrico de chama com filtro de enxofre, numa coluna HP-Plot Q de 30 m x 0,53 mm x 40 mm. Fluxo de gás de arraste 7,0 mL min⁻¹, temperatura do injetor 150 °C temperatura do detector 200 °C, programação do forno 80 °C por 3 min, 10 °C min⁻¹ até 250 °C. Frascos de vidro de 250 mL com tampa provida com anel de vedação Schot, agitador orbital com banho aquecido a 80 °C. Os reagentes utilizados dissulfeto de carbono, iso-octano, água deionizada, cloreto estânico e ácido clorídrico foram grau analítico ou grau resíduo.

Procedimento: foram pesadas, diretamente nos frascos de reação, 50 g de cada fração individual das amostras e estas foram adicionadas de 150 mL de uma solução de 1,5% de cloreto estânico em 12% de ácido clorídrico e 25 mL de iso-octano. O frasco foi tampado e incubado por duas horas a 80 °C. Após o total resfriamento à temperatura ambiente uma alíquota da camada de iso-octano foi transferida para frascos de injeção e analisadas contra uma curva de calibração obtida com dissulfeto de carbono em iso-octano, na faixa de concentração de 0,02 µg mL⁻¹ até 0,8 µg mL⁻¹. O limite de quantificação do método foi de 0,020 mg kg⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi observada em todas as amostras de casca e de sementes a presença de dissulfeto de carbono, confirmando a sua formação fitogênica no mamão. Nas amostras de polpa do estágio de maturação 2, não foi detectada a presença de CS₂ em nenhuma das amostras individuais analisadas. A Figura 1 ilustra um cromatograma do extrato de semente de mamão e de um padrão de dissulfeto de carbono. O pico com tempo de retenção em 8,85 minutos coincide com o tempo de retenção do padrão de dissulfeto de carbono. No mesmo cromatograma são também observados outros compostos, com identidade até então desconhecida, em quantidades muito maiores do que o *background* de CS₂ apresentado pelas amostras de sementes. Um padrão cromatográfico semelhante foi observado para as amostras de casca, já na polpa apenas o composto com tempo de retenção de 9,07 minutos esteve presente.

A Tabela 1 descreve a média de concentração de dissulfeto de carbono nas frações analisadas nos diferentes estádios de maturação dos frutos. Foram considerados como zero os valores de concentração de dissulfeto de carbono menores que o limite de quantificação do método, ou aqueles que não foram detectados.

A média dos valores de concentrações encontrados nas análises de amostras de polpa e de casca tende a diminuir conforme aumenta o estágio de maturação dos frutos; nas sementes constatou-se o inverso.

Os maiores valores observados foram nas sementes, que variaram de 0,03 a 0,15 mg kg⁻¹ e na casca, variando de <0,02 a 0,12 mg kg⁻¹. Na polpa, ou não foram detectados ou estiveram no limite de quantificação do método, ou seja, 0,02 mg kg⁻¹.

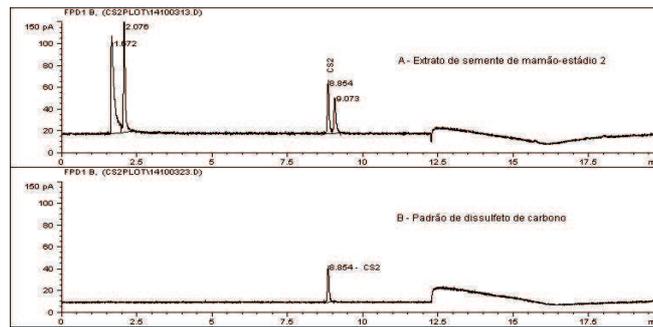


FIGURA 1 – Cromatogramas do extrato de semente de mamão (A) e de padrão de CS₂ (B).

TABELA 1 – Concentração média* de CS₂ em amostras de testemunha de mamão em função dos estádios de maturação mg kg⁻¹

Descrição da amostra	Casca	Polpa	Semente
estádio 0	0,043 ± 0,010	0,012 ± 0,004	0,080 ± 0,020
estádio 1	0,043 ± 0,050	0,004 ± 0,005	0,069 ± 0,040
estádio 2	0,014 ± 0,005	0,000 ± 0,000	0,130 ± 0,020

*Médias de 6 a 9 repetições.

CONCLUSÃO

Existe geração fitogênica de CS₂ em *Carica papaya*.

Em amostras de mamão, sem exposição a agroquímicos sulfurados, a faixa de concentração do CS₂ fitogênico pode variar de < 0,02 até 0,15 mg kg⁻¹, dependendo da fração avaliada.

Essa faixa de concentração poderá ser maior em frutos cultivados na presença de agroquímicos sulfurados.

Em frutos mais maduros, há tendência de aumento da concentração do CS₂ fitogênico nas sementes.

Os Limites Máximos de Resíduos de ditiocarbamatos estabelecidos no Limite de Quantificação (LOQ) para espécies que geram CS₂ fitogênico devem ser revistos.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado com recursos do Convênio MAPA/SARC/CNPq-FRUTICULTURA Proc. nº 48.0082/01-4.

REFERÊNCIAS

CICOTTI, M. Alkylenebis (dithiocarbamates). In: LEE, P. W. (Ed.). **Handbook of residue analytical methods for agrochemicals**. Chichester: John Wiley, 2003. p. 1089-1098.

PERZ, R. C.; LISHAUT, H. van; SCHWACK, W. CS₂ blinds in Brassica crops: false positive results in the dithiocarbamate residue analysis by the acid digestion method. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,

Washington, v. 48, p. 792-796, 2000.

RODMAN, J. E. A taxonomic analysis of glucosinolate-producing plants. Part 1: phenetics. **Systematic Botany**, Kent, v. 16, p. 598-618, 1991.