

RESÍDUOS DE MANCOZEBE E ETU EM MAMÃO: EFEITO DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO PÓS-COLHEITA

Elisabeth Francisconi Fay¹, Rosângela Blotta Abakerli¹, Rosângela Gorni², Joseli da Silva Tatagiba³, Tarcilo David Lobo Galvão⁴, David dos Santos Martins³, Osvaldo Kiyoshi Yamanishi⁵, Valdíque Martins Medina⁶, Débora Cassoli de Souza¹, Maria Aparecida Rosa¹, Nadia Regina Rodrigues⁷, Evani Glaza Ribeiro Rodrigues⁷, Heloisa Helena Barreto de Toledo⁸, Arlindo Bonifácio⁹

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

INTRODUÇÃO

O fungicida mancozebe é bem utilizado no controle das doenças de pós-colheita do mamoeiro e, no campo, de forma preventiva. Doenças fúngicas podem provocar a podridão interna dos frutos e são prevenidas com a aplicação de fungicidas, com tratamentos que se iniciam na época da floração dos frutos e durante o período de armazenamento e maturação. Tratamentos pós-colheita também são utilizados, como o tratamento hidrotérmico (TH) a 48 ± 1 °C, por 20 minutos, para reduzir a severidade da antracnose e de outras podridões dos frutos.

O mancozebe é um fungicida do grupo dos etilenobis(ditiocarbamatos) - EBDC's utilizado em toda a cadeia produtiva, devido ao seu amplo espectro de ação. Como os EBDCs não são sistêmicos, seus resíduos devem ser diferentes em frutos que recebem ou não o tratamento hidrotérmico. Os métodos que determinam os resíduos de EBDCs são indiretos e fundamentam-se na quantificação do dissulfeto de carbono - CS₂. Uma das preocupações quanto a toxicologia dos EBDCs em relação ao ingrediente ativo é a formação de um produto de transformação, a etilenotiouréia - ETU, que pode ocorrer como contaminante do produto formulado ou pode ser formada durante o seu armazenamento, isto em função de condições de temperatura e umidade. A ETU é estável em água e é rapidamente absorvida e metabolizada pelas plantas. A estabilidade da ETU em plantas tem sido extensivamente estudada e a maioria destes estudos mostra que a ETU não é estável quando exposta a matrizes de produtos agrícolas. A inquietação em relação à formação e presença de ETU é devido ao seu risco potencial para o homem, pois é classificada como provável agente carcinogênico. Os seus resíduos são estabelecidos em 50 µg.kg⁻¹ (50 ppb) pela União Européia.

O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos do tratamento hidrotérmico nos resíduos de mancozebe e de etilenotiouréia, após seis aplicações sucessivas de mancozebe.

MATERIAL E MÉTODOS

Experimentos, em campo, foram desenvolvidos no município de Linhares - ES, com seis aplicações sucessivas de mancozebe, para avaliar os seus resíduos e os de ETU em frutos do mamoeiro, decorrentes da utilização do EBDC. As amostras foram coletadas nos estádios comerciais de maturação (1 e 2) e aos 0, 3, 7 e 14 dias após a última aplicação do fungicida, e o mesmo procedimento foi adotado para as amostras testemunhas. Metade das amostras coletadas em cada data foi submetida ao tratamento hidrotérmico a 48 ± 1 °C, por 20 minutos, seguido pelo resfriamento em água a 16 ± 1 °C por 20 minutos. As amostras homogeneizadas foram mantidas em câmara fria entre -20 a -25 °C. Para quantificação do CS₂ foi utilizado o método de partição por iso-

octano 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

Os valores na Tabela 1 representam as médias das concentrações de CS₂ obtidas em testemunhas, resultantes das análises das frações de casca, polpa, semente e frutos inteiros triturados. Foi considerado o valor zero para as amostras onde o dissulfeto de carbono não foi detectado ou que estavam abaixo do limite de quantificação. As concentrações de CS₂ nas amostras testemunhas não foram influenciadas pelo tratamento hidrotérmico dos frutos.

Pode-se concluir que os resíduos de EBDCs permanecem na casca, uma vez que as concentrações de CS₂ medidas nas polpas e sementes são equivalentes àsquelas observadas nas amostras de testemunhas (Tabelas 1). Embora os EBDCs sejam fungicidas não sistêmicos, resíduos de CS₂ foram encontrados na polpa do mamão, tanto nas testemunhas quanto nas amostras do tratamento com o fungicida. O CS₂ foi encontrado em amostras testemunhas devido à geração fitogênica, que ocorre em espécies da família das caricáceas (ABAKERLI, 2003). Pode-se observar que os menores resíduos foram nos frutos que passaram por tratamento hidrotérmico em pós-colheita, portanto este tratamento remove eficientemente o fungicida dos frutos, mais especificamente da casca. A Tabela 2 apresenta os resíduos de mancozebe nas frações de casca, polpa e sementes de mamão Golden, após tratamento com mancozebe, onde se pode observar que as concentrações de CS₂ foram influenciadas pelo tratamento hidrotérmico dos frutos.

TABELA 1 – Concentração média de CS₂ em testemunhas de mamão (mg.kg⁻¹) com e sem tratamento hidrotérmico

Descrição da amostra	Cultivar Golden	
	Sem Tratamento Hidrotérmico	Com Tratamento Hidrotérmico
Casca	0,07 ± 0,06	0,03 ± 0,01
Polpa	0,02 ± 0,01	0,00 ± 0,00
Semente	0,05 ± 0,02	0,03 ± 0,01
Inteiro triturado	0,06 ± 0,03	0,04 ± 0,04

- média de três a seis determinações

TABELA 2 – Concentração média de mancozebe (CS₂) em frações de mamão (mg kg⁻¹) com e sem tratamento hidrotérmico

Descrição da amostra	Cultivar Golden							
	Sem Tratamento Hidrotérmico				Com Tratamento Hidrotérmico			
	0 DAT	4 DAT	7 DAT	11 DAT	0 DAT	4 DAT	7 DAT	11 DAT
Casca	11,7	8,7	10,0	4,8	5,5	2,7	1,8	3,8
Polpa	0,14	0,06	0,15	0,08	0,06	<0,02	<0,02	<0,02
Semente	0,21	0,07	0,10	0,06	0,14	0,02	0,06	0,06

- média de três a seis determinações; DAT = dias após tratamento.

Biswas et al. (2004), descreveram que o tratamento com mancozebe no estágio de floração resultou na translocação da ETU para os frutos, indicando sua natureza sistêmica. Dessa forma, em função do uso do fungicida na cultura, as amostras que receberam tratamento no campo com mancozebe tiveram analisadas os resíduos de ETU (Tabela 3).

TABELA 3 – Concentração de ETU em mamão Golden ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) com e sem tratamento hidrotérmico

Descrição da amostra	Cultivar Golden							
	Testemunhas < 3							
	Sem Tratamento Hidrotérmico				Com Tratamento Hidrotérmico			
	0 DAT	4 DAT	7 DAT	11 DAT	0 DAT	4 DAT	7 DAT	11 DAT
Casca	1114	937	521	425	365	52	56	68
Polpa	55	21	28	19	12	32	16	20
Inteiro Triturado	312	141	215	131	96	38	18	30

- média de três a seis determinações; LOQ = $3 \mu\text{g.kg}^{-1}$; DAT = dias após tratamento

A ETU presente nas culturas, imediatamente após a aplicação de EBDC's, é provavelmente aquela presente na formulação do fungicida. Pequenas quantidades de ETU também podem ser formadas durante a preparação da calda, e uma terceira fonte de formação de ETU é provavelmente através da degradação dos EBDC's depositados nas superfícies das culturas tratadas. Em função disso há maior quantidade de ETU na casca, tanto nas amostras com TH e sem TH. Houve diminuição do teor de ETU com o passar dos dias, pois ela é susceptível a fotodegradação. O teor de ETU na polpa independe do TH, pois não houve diferença significativa entre os valores obtidos. No fruto inteiro triturado a diferença significativa observada foi devido ao teor de ETU medido na casca.

CONCLUSÃO

O tratamento hidrotérmico pós-colheita reduz o teor de mancozebe e de ETU, removendo eficientemente o fungicida e seu metabólito das cascas dos frutos. Evitando a degradação do EBDC em ETU limita-se a translocação dessa para a polpa. Sendo respeitado o intervalo de carência e com TH o fruto tratado apresentará nível de resíduo de ETU abaixo do limite de $50 \mu\text{g.kg}^{-1}$.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

ABAKERLI, 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.

BISWAS, S. K.; BANERJEE, K.; HANDA, S. K. Metabolic fate of mancozeb in tomato (*Lycopersicon esculentum*). **Toxicological and Environmental Chemistry**, v. 85, n. 1-3, p.33-38, 2003-2004.

KRAUSE, 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.