



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

RAFAEL FAGNANI

**RESÍDUOS DE CARBAMATOS E ORGANOFOSFORADOS
EM LEITE E EM ALIMENTAÇÃO ANIMAL DE
PROPRIEDADES LEITEIRAS DO AGRESTE
PERNAMBUCANO.**

LONDRINA
2008

RAFAEL FAGNANI

**RESÍDUOS DE CARBAMATOS E ORGANOFOSFORADOS
EM LEITE E EM ALIMENTAÇÃO ANIMAL DE
PROPRIEDADES LEITEIRAS DO AGRESTE
PERNAMBUCANO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência Animal, área de concentração Sanidade Animal da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Vanerli Beloti.

LONDRINA
2008

RAFAEL FAGNANI

**RESÍDUOS DE CARBAMATOS E ORGANOFOSFORADOS EM LEITE
E EM ALIMENTAÇÃO ANIMAL DE PROPRIEDADES LEITEIRAS DO
AGRESTE PERNAMBUCANO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência Animal, área de concentração Sanidade Animal da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Vanerli Beloti.

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Vanerli Beloti
Universidade Estadual de Londrina

Dr^ª Luciene Garcia Pretto Giordano
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr Miguel Machinski Jr
Universidade Estadual de Maringá

Londrina, 15 de dezembro de 2008.

"Nenhuma soma de experiências é suficiente para provar que estamos certos, mas basta uma para provar o contrário."
Albert Einstein.

FAGNANI, Rafael. **Resíduos de Carbamatos e Organofosforados em Leite e em Alimentação Animal de Propriedades Leiteiras do Agreste Pernambucano**. 2008. 50 fls. Dissertação (Mestrado em Ciência Animal) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

RESUMO

Resíduos de Carbamatos e Organofosforados em Leite e em Alimentação Animal de Propriedades Leiteiras do Agreste Pernambucano.

Considerando os efeitos tóxicos, agudos e crônicos, para a saúde humana e animal, causados por resíduos de praguicidas em alimentos, este trabalho teve como objetivo a identificação e quantificação da presença de resíduos de praguicidas organofosforados (OF) e carbamatos (CB) no leite cru, nos componentes da alimentação e água dos animais, e estimar a ingestão diária provável desses resíduos pelos consumidores. Em 28 propriedades e em dois resfriadores comunitários do agreste pernambucano foram coletadas 30 amostras de leite, 38 de água e 109 da alimentação animal. A quantificação de OF e CB nas amostras foi realizada por Cromatografia Gasosa (CG). Nas propriedades onde as amostras de leite apresentaram resíduos, a água e todos os componentes da alimentação animal foram analisados, por CG, para o grupo químico encontrado no leite. Das 30 amostras de leite analisadas, 12 (40%) apresentaram resíduos, sendo seis (20%) positivas para OF, cinco (16,7%) para CB e uma (3,32%) para ambos praguicidas. Os praguicidas detectados no leite e suas respectivas médias em ng/ml foram: 0,04 para coumafós, 0,01 para dimetoato, 0,06 para fention, 0,02 para malation, 0,02 para aldicarb, 0,02 para carbaril e 0,01 para carbofuran. Das 109 amostras da alimentação animal e das 28 amostras de água coletadas, 48 amostras de alimentação e 16 amostras de água foram analisadas pela CG, provenientes de 11 propriedades que apresentaram resíduos no leite. Das 48 amostras de alimentação analisadas, 22 (45,83%) apresentaram resíduos, sendo 15 (31,25%) positivas para OF, seis (12,50%) para CB e uma (2,08%) para ambos praguicidas. Os praguicidas detectados na alimentação e suas respectivas médias em ng/ml foram 0,01 para dimetoato, 4,72 para diazinon, 80,45 para malation, 0,95 para fention, 1,00 para metil-paration, 0,04 para aldicarb e 0,01 para carbaril. Para as amostras de água, seis (37,50%) apresentaram resíduos para OF e nenhuma amostra apresentou resíduos para CB. Os praguicidas detectados na água e suas médias em ng/mL foram: 0,32 para diazinon, 0,78 para malation, 0,13 para metil-paration e 0,06 para fention. Em quatro propriedades foram detectados resíduos no leite com o mesmo princípio ativo detectado na água e/ou alimentação animal, sugerindo transferência pela alimentação. Quando a Ingestão Diária Provável Média dos princípios ativos detectados no leite foi comparada à respectiva Ingestão Diária Aceitável, não houve risco para nenhuma faixa etária, considerando o consumo *per capita* Brasileiro, pernambucano e o consumo recomendado pelo Ministério da Saúde de leite.

Palavras-chave: Praguicidas. Leite. Risco. Organofosforado. Carbamato.

FAGNANI, Rafael. **Carbamate and Organophosphorus Residues in Milk and Animal Feed from Milk Farms on Pernambuco, Brazil**. 2008. 50 fls. Dissertação (Mestrado em Ciência Animal) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

ABSTRACT

Considering the toxicity, acute and chronic, for human and animal health, by residues of pesticides in food, this study aimed to research and quantify residues of pesticides organophosphates (OP) and carbamates (CB) in raw milk, water and components of animal feed, and estimate consumer's health risk through Probable Daily Intake (PDI). On 28 milk farms and 2 community milk coolers on Pernambuco were collected 30 samples of milk, 38 samples of water, and 109 samples of animal feed. The quantification of OP and CB in the samples was performed by gas chromatography (GC). Farms where samples of milk were positive, water and all components of animal feed were performed by GC, for the chemistry group found in milk. Of 30 milk samples analyzed, 12 (40%) were found residues, six (20%) positive for OP, five (16,7%) for CB and one for both. The pesticides found in milk and their respective averages in ng / ml were: 0.04 for coumaphos, 0.01 for dimethoate, 0.06 for fenthion, 0.02 for malathion, 0.02 for aldicarb, 0.02 for carbaryl and 0.01 for carbofuran. Of the 109 samples of animal feed and 28 samples of water analyzed, 22 (45.83%) were found residues, 15 positives for OF, six (12,50%) positives for CB and one positive for both. The pesticides found in animal feed and their respective averages in ng / ml were: 0.01 for dimethoate, 4.72 for diazinon, 80.45 for malathion, 0.95 for fenthion, 1.00 for metil-parathion, 0.04 for aldicarb and 0.01 for carbaryl. About samples of water, six (37,50%) were positive for residues of OP and no one was positive for CB. The pesticides found in water and their respective averages in ng / ml were: 0.32 for diazinon, 0.78 for malathion, 0.13 for metil-paration and 0.06for fenthion. On four milk farms the pesticides detected in milk were compatible with the active principle found in the water and/or animal feed, suggesting transfer through feed. When Probable Daily Intake of active principal found in milk samples was compared to its Acceptable Daily Intake, there was no risk to any age, considering the brazilian consumption per capita, the consumption per capita from pernambuco and the recommended daily intake by the *Ministério da Saúde*.

Key words: Pesticides. Milk. Risk. Pernambuco State.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Gráfico 1 – Evolução da quantidade de leite cru adquirido pela indústria em Pernambuco e no Brasil, no período de Junho de 2007 até Junho de 2008..... 13

Figura 1 – Regiões geográficas de Pernambuco e municípios do Agreste onde foram coletadas amostras de leite cru e da alimentação ofertada aos animais, em 28 propriedades e 2 resfriadores comunitários, em agosto de 2008.....28

Gráfico 2 – Frequência de resíduos de Organofosforados (OF) e Carbamatos (CB) em amostras de leite cru coletadas de 28 propriedades rurais e 2 resfriadores comunitários no agreste pernambucano em agosto de 2007.....32

Gráfico 3 – Médias de contaminação em ng/mL de cada princípio ativo de praguicida detectado em 12 amostras de leite cru colhidas no Agreste pernambucano em agosto de 2007, separados por grupo químico: organofosforados (OF) e carbamatos (CB).....33

Gráfico 4 – Presença de resíduos de organofosforados (OF) e carbamatos (CB) em 109 amostras de alimentação animal e 38 amostras de água colhidas em 28 propriedades leiteiras no agreste pernambucano em agosto de 200736

Quadro 1 – Relação entre resíduos de carbamatos e organofosforados detectados e quantificados pela Cromatografia Gasosa no leite, em alimentos e água de quatro propriedades leiteiras do Agreste pernambucano, em agosto de 2007..39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantificação pela cromatografia gasosa de resíduos de praguicidas organofosforados por amostra de alimentação animal, provenientes de propriedades leiteiras do agreste pernambucano, em agosto de 2007.....35

Tabela 2 – Quantificação pela cromatografia gasosa de resíduos de praguicidas carbamatos por amostra de alimentação animal, provenientes de propriedades leiteiras do agreste pernambucano, em agosto de 2007.....36

Tabela 3 – Comparação entre Ingestão Diária Aceitável (IDA) com a Ingestão Diária Provável média (IDPm) de resíduos de praguicidas classificados por princípio ativo e calculados pela média de 30 amostras de leite de Pernambuco, coletadas em agosto de 2007, segundo a aquisição diária pernambucana per capta de leite, segundo o consumo per capta de leite no Brasil e segundo a Ingestão Diária recomendada pelo Ministério da Saúde, de adultos até crianças de um ano.41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCD - Cromatografia em Camada Delgada

CB - Carbamatos

CG - Cromatografia Gasosa

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IDA - Ingestão Diária Aceitável

IDPm - Ingestão Diária Provável Média

LMR - Limites Máximos de Resíduos

OF - Organofosforado

PAMVet - Programa de Análises de Resíduos de Medicamentos Veterinários em Alimentos

PARA - Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 13 |
| 1.1 PRODUÇÃO DE LEITE EM PERNAMBUCO | 13 |
| 1.2 PRAGUICIDAS CARBAMATOS E ORGANOSFOSFORADOS | 15 |
| 1.3 PROGRAMAS DE CONTROLE DE RESÍDUOS | 17 |
| 1.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS | 18 |
| 2 OBJETIVOS | 23 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 23 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 23 |
| 3 ARTIGO PARA PUBLICAÇÃO | 24 |
| 3.1 RESUMO | 25 |
| 3.2 ABSTRACT | 26 |
| 3.3 INTRODUÇÃO | 27 |
| 3.4 MATERIAL E MÉTODOS | 28 |
| 3.4.1 Amostragem | 28 |
| 3.4.2 Quantificação de Organofosforados e Carbamatos por CG | 29 |
| 3.4.3 Cálculo da Ingestão Diária Provável Média de Praguicidas pelo Leite | 30 |
| 3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 31 |
| 3.5.1 Amostras de Leite | 32 |
| 3.5.2 Amostras de Água e Alimentação Animal | 34 |
| 3.5.3 Relação Entre Resíduos no Leite e Resíduos na Alimentação e Água | 38 |
| 3.5.4 Avaliação de Risco | 40 |
| 3.6 CONCLUSÕES | 43 |
| 3.7 REFERÊNCIAS | 44 |
| 4 CONCLUSÕES | 48 |
| APÊNDICES | 49 |
| APÊNDICE A – Questionário | 50 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 PRODUÇÃO DE LEITE EM PERNAMBUCO

A produção de leite em Pernambuco se consolida a cada ano. No Agreste está a maior bacia leiteira do Estado, com uma representatividade de 73% da produção, que, de junho de 2007 à junho de 2008, foi de 217 milhões de litros (Gráfico 1). O Estado é o segundo maior produtor de leite do Nordeste, perdendo apenas para a Bahia, e está em 14º no ranking nacional. Nos últimos três anos a quantidade de leite cru resfriado adquirido aumentou 37,24% (IBGE, 2008).

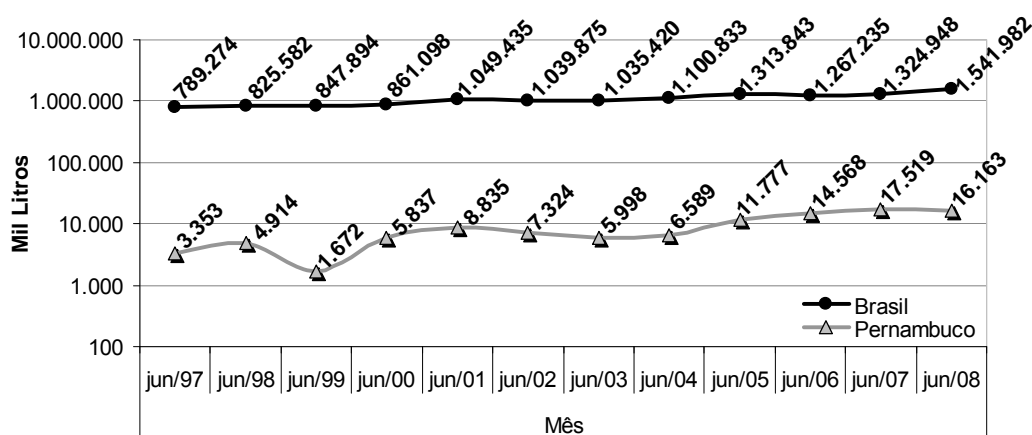


Gráfico 1 - Evolução da quantidade de leite cru adquirido pela indústria em Pernambuco e no Brasil, no período de Junho de 1997 até Junho de 2008. (IBGE, 2008)

O programa Leite de Pernambuco foi criado em 2000 pelo Governo Federal em parceria com o Governo Estadual, em associação com a Secretaria de Produção Rural e Reforma Agrária (SPRRA) por meio da Companhia de Abastecimento e de Armazéns Gerais do Estado de Pernambuco (CEAGEPE), com o objetivo de incrementar a bacia leiteira do Estado, que na época estava em crise, e ainda reduzir as deficiências nutricionais das populações carentes (SECRETARIA DE PRODUÇÃO RURAL E REFORMA AGRÁRIA, 2003). O programa compra leite dos produtores e destina à merenda escolar e à população carente, o que impulsionou e potencializou a produção local, gerou emprego e favoreceu as regiões do Agreste, Zona da Mata e Metropolitana do Recife. Cerca de 14 mil pequenos e médios produtores estão nessa atividade (CONAB, 2004).

A característica da produção leiteira de Pernambuco é semelhante à maioria dos estados brasileiros, com predomínio de pequenas e médias propriedades de agricultura familiar, onde geralmente essa atividade é a principal fonte de renda. No agreste meridional pernambucano, Monteiro et al. (2007) pesquisaram 41 propriedades produtoras de leite, e estimaram uma produção média de 226,8 litros/dia, com maior frequência para as propriedades que produzem de 50 a 200 litros/dia (48,8%).

Quanto à qualidade higiênica do leite, em Pernambuco, assim como no Brasil em geral, o leite *in natura* apresenta altas contagens de microrganismos aeróbios mesófilos e coliformes, indicando deficiência na higiene da produção (BELOTI, 1999; SANTANA, 2001; FREITAS, 2002; CORDEIRO, 2002; BUENO, 2004; MONTEIRO, 2007). A má qualidade do leite cru e por consequência, dos leites pasteurizado e esterilizado, assim como de derivados, está relacionada a fatores como deficiências no manejo e higiene da ordenha, taxas elevadas de mastite, manutenção e desinfecção inadequadas dos equipamentos, refrigeração ineficiente ou inexistente, mão de obra desqualificada e falta de assistência técnica, entre outros (SANTANA, 2001).

A falta de informação e de assistência técnica, além de contribuir para a má qualidade microbológica do leite, pode favorecer o uso indiscriminado de praguicidas tanto nas lavouras como para controle de ectoparasitas em animais. Quando aplicados dessa forma, essas substâncias podem contaminar cursos de água, além de gerarem resíduos em produtos agrícolas. Animais que ingerem água ou alimentos contendo essas substâncias podem depositá-las na gordura e músculos, e eliminá-las por secreções como o leite (ROTHWELL et al, 2001). A ingestão de resíduos de praguicidas tem como resultado graves danos à saúde dos consumidores e por isso deve ser evitada (MANSOUR, 2004).

A produção de leite e seus derivados desempenha um papel relevante no suprimento de alimentos e na geração de emprego e renda de Pernambuco. Isso aliado à preocupação com qualidade e segurança do leite no país, torna cada vez maior a necessidade de estudos não somente sobre aspectos microbiológicos, mas também sobre resíduos de praguicidas e antibióticos, que são importantes e podem auxiliar os programas para o controle e melhoria da qualidade e produtividade leiteira. O crescimento da produção no país e a perspectiva real de grandes exportações no setor lácteo, também estimulam esses estudos, pois vários

países importadores em potencial já têm determinados os limites para cada toxificante, e exigem sua verificação.

1.2 PRAGUICIDAS CARBAMATOS E ORGANOSFOSFORADOS

Segundo o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG), as vendas de praguicidas no Brasil, de Janeiro a Setembro de 2008, comparado ao mesmo período em 2007, apresentaram um crescimento acumulado de 35%, totalizando 8,484 bilhões de reais. (SINDAG 2008). Em 2007, o Estado de São Paulo foi o maior consumidor, representando 21,7% das vendas nacionais. Em seguida, aparecem os Estados de Mato Grosso (17,9%), Paraná (13,4%), Rio Grande do Sul (10,4%), Minas Gerais (9,0%), Goiás (8,8%), Bahia (6,0%) e Mato Grosso do Sul (4,7%). Os demais Estados juntos compreenderam 9,2% (SINDAG, 2008).

O uso dos praguicidas na agricultura teve crescimento progressivo depois da Segunda Guerra Mundial, devido à necessidade de aumentar a produção mundial de alimentos (AHMED, 2001). Atualmente, ainda é a principal estratégia no campo para o combate e a prevenção de pragas agrícolas (CALDAS; SOUZA, 2000).

Existem vários produtos químicos utilizados no controles de pragas. Mais de 300 princípios ativos distribuídos em mais de 2000 formulações são empregados nas mais variadas culturas, finalidades e modalidades de uso (LARA; BATISTA, 1992).

Atualmente, os mais utilizados na agricultura são do grupo químico dos organofosforados (OF) e carbamatos (CB), que possuem uma atividade inseticida muito eficiente, devido a sua característica de inibidor da enzima acetilcolinesterase, que tanto atua em insetos quanto em mamíferos (VEIGA et al., 2006). Assim, esses compostos químicos são potencialmente danosos para todos os organismos vivos.

Araújo et al. (2000) levantaram os principais praguicidas utilizados em todo o Estado de Pernambuco e constaram que 50% dos produtos referidos pertenciam à classe dos OF, seguidos pelos CB e piretróides. Ainda foi constatado o uso ilegal de aldrin, dieldrin, endosulfan, dicofol e mirex. Estes praguicidas

organoclorados tiveram seu uso proibido na agricultura em 1985, pela Portaria 329 (BRASIL, 1985). Esses dados revelam falta de fiscalização que, aliada à falta de orientação técnica, contribuem para aumentar o risco de exposição da população à esses produtos.

Segundo classificação do Ministério da Saúde, OF e CB são inibidores de colinesterases (BRASIL, 1998). Essas substâncias causam um acúmulo de acetilcolina nas sinapses nervosas. Diferentemente dos organofosforados, os carbamatos são inibidores reversíveis das colinesterases, porém as intoxicações podem ser igualmente graves (ESCÁMEZ et al., 2004).

OF e CB não se acumulam no organismo, porém seus efeitos são acumulativos. Alguns OF podem gerar efeitos neurotóxicos retardados. Os sintomas de intoxicação aguda por esses praguicidas são, inicialmente, sudorese, sialorréia, lacrimejamento, fraqueza, tontura, dores e cólicas abdominais, visão turva, seguidos de miose, vômitos, dificuldade respiratória, colapso, fasciculação muscular e convulsões (BRASIL, 1998; ESCÁMEZ et al., 2004; RUBI et al., 2004). Já a exposição crônica a esses compostos pode ser relacionada ao câncer, efeitos teratogênicos, toxicidade reprodutiva, deficiência cognitiva e alterações comportamentais e funcionais (ECOBICHON, 1996).

Originalmente, praguicidas em geral, eram estáticos, possuíam baixa solubilidade e tinham um forte poder de adesão ao solo. Com a evolução tecnológica passaram a ser mais solúveis em água, possuir baixa capacidade de adesão e ser mais voláteis. Essas inovações tecnológicas que eram baseadas na manipulação de compostos químicos, criaram praguicidas cada vez mais eficientes para combater as pragas, porém mais tóxicos e persistentes (VEIGA et al., 2006).

Praguicidas, e também outros compostos, como os antibióticos, podem ser excretados no leite por difusão simples (COSTABEBER; EMANUELLI, 2002). A aplicação desses compostos em animais deve obedecer a prazos de carência específicos que, quando não são respeitados, geram resíduos nos alimentos produzidos. No leite, a contaminação por essas substâncias ocorre principalmente nas fases iniciais de produção. A aplicação de praguicidas em lavouras e pastagens também deve obedecer a prazos de carência antes de serem liberadas para alimentação animal (ROTHWELL et al., 2001).

Em vários países é relatada a presença de resíduos de praguicidas em leite e derivados, sempre os relacionando aos potenciais perigos à saúde pública

(LOSADA et al., 1996; MALLATOU et al., 1997; MARTÍNEZ et al., 1997; BATTU et al., 2004), porém a maioria dos estudos se refere ao uso de praguicidas organoclorados.

1.3 PROGRAMAS DE CONTROLE DE RESÍDUOS

Entre os principais agentes tóxicos relacionados a exposições agudas, acidentais ou não, como crimes e tentativas de suicídio, estão os praguicidas OF e CB. O fato pode ser explicado pela ampla utilização desses compostos, a alta toxicidade, o uso incorreto, a facilidade de acesso e também pelo fato que a fiscalização de praguicidas de uso proibido ou restrito, é muitas vezes ineficiente, sendo comum a sua comercialização ilegal (XAVIER e SPINOSA, 2008). Esse cenário também contribui para o uso desmedido de OF e CB, gerando resíduos em alimentos de consumo humano e animal.

O Plano Nacional de Controle de Resíduos em Produtos de Origem Animal - PNCR foi instituído pela Portaria Ministerial nº. 51, de 06 de maio de 1986 e adequado pela Portaria Ministerial nº. 527, de 15 de agosto de 1995. O Plano visa conhecer a exposição da população aos resíduos nocivos à saúde presentes em alimentos de origem animal e impedir o abate para consumo de animais onde se tenha constatado violação dos limites máximos de resíduos (LMR) e, sobretudo, o uso de medicamentos proibidos no território nacional (BRASIL, 1999).

Foram estabelecidos LMRs para as principais substâncias químicas autorizadas no país, subdividindo-se em programas setoriais para Carne (Bovina, Aves, Suína e Equina), Leite, Mel, Ovos e Pescado. Os critérios utilizados para seleção das drogas em monitoramento são: o potencial residual da droga e seu mau emprego; a toxicidade do resíduo para a saúde do consumidor; o potencial de exposição da população ao resíduo (hábitos alimentares, poder aquisitivo, tecnologias usadas no processamento de produtos de origem animal e poluição ambiental); a disponibilidade de metodologias analíticas adequadas, confiáveis e compatíveis com os recursos laboratoriais; as implicações do comércio internacional e os resíduos que possam constituir barreiras às exportações de produtos de origem animal.

Segundo a Instrução Normativa nº. 42 (BRASIL, 1999) os resíduos

monitorados no país incluem os organoclorados, antibióticos, metais pesados, promotores de crescimento, tireostáticos, sulfonamidas, beta-agonistas, e outras drogas como ivermectina e nitrofurazona. Resíduos de OF e CB não estão incluídos na legislação brasileira.

Atualmente está em vigor a Portaria nº. 50 (BRASIL, 2006) que aprova os Programas de Controle de Resíduos em Carne (Bovina, Aves, Suína e Equina), Leite, Mel, Ovos e Pescado.

Em 2003, foi criado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) o PARA, Programa de Análises de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos, visando avaliar a qualidade dos alimentos em relação ao uso de praguicidas e desenvolver ações de prevenção e controle (ANVISA, 2003a).

Em relação aos produtos de origem animal, foi implantado, também em 2003, o PAMVet, Programa de Análises de Resíduos de Medicamentos Veterinários em Alimentos, objetivando a avaliação da presença de resíduos de medicamentos de uso veterinário inicialmente no leite e posteriormente em outros produtos de origem animal (ANVISA, 2003b). Neste programa são avaliados o leite bovino, a carne bovina, a carne de frango, a carne suína, o pescado, o ovo de galinha e o mel quanto ao LMR e a IDA de 16 princípios ativos antimicrobianos e 2 princípios antiparasitários diferentes. Porém, resíduos de OF e CB no leite não são pesquisados no PAMVet.

1.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pesquisas sobre resíduos de praguicidas em alimentos são importantes fontes para auxiliar programas de prevenção e controle de resíduos no país, além de avaliarem riscos da exposição de resíduos à população humana pelo consumo de alimentos contaminados. Esses dados melhoram a qualidade e a segurança dos alimentos produzidos no Brasil, o que contribui para a saúde da população e ainda diminui barreiras sanitárias para exportações.

O leite é um alimento natural e amplamente usado na dieta humana (FONSECA; SANTOS, 2000), e quando fora dos padrões seguros para consumo, pode colocar em risco grande parte da população. Portanto sua qualidade química e

suas fontes de contaminação devem ser monitoradas e necessitam de maiores estudos, pois esses são escassos no Brasil.

REFERÊNCIAS

ANVISA. Resolução RDC n. 119, de 19 de maio de 2003. Cria o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos - PARA. **Diário Oficial da União**, Brasília, maio 2003a.

_____. Resolução RDC n. 253 de 18 de setembro de 2003. Cria o Programa de Análises de Resíduos de Medicamentos Veterinários em Alimentos de Origem Animal – PAMVet. **Diário Oficial da União**, Brasília, set. 2003b.

ARAÚJO, A.C.P, NOGUEIRA D.P; LIA, G.S. Impacto dos praguicidas na saúde: estudo da cultura de tomate. **Rev. Saúde Pública**, v. 34, p.309-13, 2000

BATTU, R. S.; SINGH, B.; KANG, B. K. Contamination of liquid milk and butter with pesticide residues in the Ludhiana district of Punjab state, India. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.l.], v.59, p.324-331, 2004.

BELOTI, V.; BARROS, M. A. F.; NERO, L. A.; SOUZA, J. A.; SANTANA, E. H. W.; BALARIN, O.; CURIKI, Y. Avaliação da qualidade do leite cru comercializado em Cornélio Procopio, Paraná. Controle do consumo e da comercialização. **Revista Cultural e Científica da Universidade Estadual de Londrina – SEMINA**, Londrina p.12-15,1999.

BRASIL, Ministério da Agricultura. Portaria n. 329, de 02 de setembro de 1985. Proíbe em todo o território nacional, a comercialização, uso e distribuição dos produtos organoclorados destinados à agropecuária. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, set. 1985

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa Nº 42. Aprova os Programas de Controle de Resíduos em Carne (Bovina, Aves, Suína e Equina), Leite, Mel, Ovos e Pescado do exercício de 2006. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, seção 1, p. 213, dez. 1999.

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria Nº 50. Altera o Plano Nacional de Controle de Resíduos em Produtos de Origem Animal - PNCR e os Programas de Controle de Resíduos em Carne - PCRC, Mel – PCRM, Leite – PCRL e Pescado – PCRP. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, seção 1, p. 15, mar. 2006.

_____. Ministério da Saúde. **Intoxicações por agrotóxicos**. In: **Guia de vigilância epidemiológica**, 1998.

BUENO, V. F. F.; MESQUITA, A. J.; OLIVEIRA, J. P.; NICOLAU, E. S.; OLIVEIRA, A. N.; NEVES, R. B. S.; MANSUR, J. R. G. Influência da temperatura de armazenamento e o sistema de utilização de tanque de expansão sobre a qualidade microbiológica do leite cru. **Revista Higiene Alimentar**, v. 18, n. 124, p. 62-67. set. 2004.

CALDAS, E. D.; SOUZA, L. C. K. R. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. **Revista de Saúde Pública**. São Paulo. v.34. n.5. p. 529-537. out. 2000.

CODEX ALIMENTARIUS. FAO/ WHO Food Standards. **Pesticide Residues in Food**. Maximum Residues Limits MRLs. Disponível em: <http://www.codexalimentarius.net/mrls/pestdes/jsp/pest_q-e.jsp>. Acesso em: 07 nov. 2008.

CONAB - CONSELHO NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Conjuntura Regional Pernambuco.2004**. Disponível em:<<http://www.conab.gov.br/conabweb/download/sureg/pe/conjuntura01.pdf>>. Acesso em: 11 nov. 2008

CORDEIRO, C. A. M.; CARLOS, L. A.; MARTINS, M. L. L. Qualidade microbiológica do leite pasteurizado tipo C, proveniente de micro-usinas de Campos dos Goytacazes, RJ. **Revista Higiene Alimentar**, v.16, n. 92/93, p. 41-44. jan/fev. 2002.

COSTABEBER, I.; EMANUELLI, T. Influencia de habitos alimentarios sobre las concentraciones de pesticidas organoclorados en tejido adiposo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.22, n.1, p.54-59, jan./abr. 2002. **demanda para 2007**. Disponível em: <http://www.sindag.com.br/upload/IEA-expectativaaumentodemanda.doc>. Acesso em 07 de nov de 2008

ECOBICHON D. J. Toxic effects of pesticides. In: AMDUR M. O.; DOULL J.; KLAASSEN C. D. **Casarett and Doll's toxicology: the basic science of poisons**. 4 ed. New York: Mc Graw Hill; 1996. p. 565-622.

ESCÁMEZ, J. C.; RUBÍ, J. C. M.; RODRÍGUEZ, F. Y. Intoxicación por Organoclorados, Carbamatos y Herbicidas. In: CEBRIÁN, J. G.; ROSETY, R. D. A.; COMA, M. J.; BELLO, D. G. **Principios de Urgencias, Emergencias y Cuidados Críticos**. 2004.

FONSECA, L. F. L.; SANTOS, M.V. **Qualidade do leite e controle de mastite**. São Paulo: Lemos Editorial, 2000.

FREITAS, J. A.; OLIVEIRA, J. P.; SUMBO, F.D.; CARVALHO, R.C.F.; AMORIM, B. Jr.; MORAES, R. J.; MARINHO, R.; SARRAF, K. A. Características físico-químicas e microbiológicas do leite fluido exposto ao consumo na cidade de Belém, Pará. **Revista Higiene Alimentar**, v.16, n. 16, p.89-96. set 2002.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 09 nov. 2008.

LARA, W.H., BATISTA, G. C. **Pesticidas**. Química nova. V. 15, p. 161-66, 1992.

LOSADA, A.; FERNANDEZ, N.; DIEZ, M. J.; TERÁN, M. T.; GARCIA, J. J.; SIERRA, M. Organochlorine pesticide residues in bovine milk from León (Spain). **The Science of The Total Environment**, Michigan, v.181, p.133-135, 1996.

MALLATOU, H.; PAPPAS, C. P.; KONDYLI, E.; ALBANIS, T. A. Pesticide residues in milk and cheeses from Greece. **The Science of the Total Environment**, Michigan, v.196, p.111-117, 1997.

MANSOUR, S. A. Pesticide exposure: Egyptian scene. **Toxicology**, Limerick, Irlanda, v.198, p.91-115, 2004.

MARTINEZ, M. P.; ÂNGULO, R.; POZO, R.; JODRAL, M. Organochlorine pesticides in pasteurized milk and associated health risks. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, England, v.35, p.621-624, 1997.

MONTEIRO, Alexandre Amorim; TAMANINI, Ronaldo; CAVALETTI, Livia Corrêa da Silva; MATTOS, Marcos Rodrigues de; MAGNANI, Douglas Furtado; D'OVIDIO, Loredana; NERO, Luis Augusto; BARROS, Márcia de Aguiar Ferreira; PIRES, Edleide Maria Freitas; PAQUEREAU, Benoit Pascal Dominique; BELOTI, Vanerli. Características da produção leiteira da região do agreste do estado de Pernambuco, Brasil. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 28, n. 4, p. 665-674, out./dez. 2007

ROTHWELL, J. T.; BURNETT, T. J.; HACKET, K.; CHEVIS, R.; LOWE, L. B. Residues of zeta-cypermethrin in bovine tissues and milk following pour-on and spray application. **Pest Management Science**, [s.l.], v.57, p.993-999, 2001.

RUBÍ, J. C. M.; RODRÍGUES, F. Y.; BRETONES, F. L.; ESCÁMEZ, J. C. Intoxicaciones por organofosforados. In: CEBRIÁN, J. G.; ROSETY, R. D. A.; COMA, M. J.; BELLO, D. G. **Principios de Urgencias, Emergencias y Cuidados Críticos**. 2004. Disponível em: <http://www.univet.edu/tratado/>

SANTANA, E. H. W.; BELOTI, V.; BARROS, M.A.F. Microrganismos Psicotróficos em Leite. **Revista Higiene Alimentar**, v.15, n.88, p. 27-33. set.. 2001.

SECRETARIA DE PRODUÇÃO RURAL E REFORMA AGRÁRIA. **Programa leite de Pernambuco, 2003**. Disponível em: <http://www.tce.pe.gov.br/anop/files_audi/progleite_anop.pdf >. Acesso em: 11 nov. 2008

SINDAG. Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. **Defensivos: expectativa de aumento do Mercado de Defensivos, 2008**. Disponível em: <http://www.sindag.com.br/upload/ApresentacaoCTIAjan-setembro08.ppt>. Acesso em 07 de nov de 2008.

VEIGA, Marcelo Motta; SILVA, Dalton Marcondes Elabras, VEIGA, Lilian Bechara, CASTRO, Mauro Velho Faria de. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, 22(11):2391-2399, nov, 2006

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a ocorrência de resíduos de praguicidas organofosforados e carbamatos em leite cru de propriedades leiteiras do agreste de Pernambuco e determinar a sua origem rastreando a alimentação animal.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Quantificar a contaminação por praguicidas organofosforados e carbamatos por Cromatografia Gasosa (CG) no leite cru.
- Nas propriedades em que forem detectados resíduos de praguicidas no leite, quantificar por CG a presença de resíduos de praguicidas organofosforados e carbamatos na alimentação e na água dos animais em lactação,
- Estimar a ingestão diária provável de praguicidas organofosforados e carbamatos pela população.
- Determinar as fontes de contaminação pelos praguicidas estudados e se há relação entre a contaminação encontrada na água e na alimentação animal com a contaminação do leite.

3 ARTIGO PARA PUBLICAÇÃO

**RESÍDUOS DE CARBAMATOS E ORGANOFOSFORADOS EM LEITE E EM
ALIMENTAÇÃO ANIMAL DE PROPRIEDADES LEITEIRAS DO AGRESTE
PERNAMBUCANO.**

3.1 RESUMO

Resíduos de Carbamatos e Organofosforados em Leite e em Alimentação Animal de Propriedades Leiteiras do Agreste Pernambucano.

Considerando os efeitos tóxicos, agudos e crônicos, para a saúde humana e animal, causados por resíduos de praguicidas em alimentos, este trabalho teve como objetivo a identificação e quantificação da presença de resíduos de praguicidas organofosforados (OF) e carbamatos (CB) no leite cru, nos componentes da alimentação e água dos animais, e estimar a ingestão diária provável desses resíduos pelos consumidores. Em 28 propriedades e em dois resfriadores comunitários do agreste pernambucano foram coletadas 30 amostras de leite, 38 de água e 109 da alimentação animal. A quantificação de OF e CB nas amostras foi realizada por Cromatografia Gasosa (CG). Nas propriedades onde as amostras de leite apresentaram resíduos, a água e todos os componentes da alimentação animal foram analisados, por CG, para o grupo químico encontrado no leite. Das 30 amostras de leite analisadas, 12 (40%) apresentaram resíduos, sendo seis (20%) positivas para OF, cinco (16,7%) para CB e uma (3,32%) para ambos praguicidas. Os praguicidas detectados no leite e suas respectivas médias em ng/ml foram: 0,04 para coumafós, 0,01 para dimetoato, 0,06 para fention, 0,02 para malation, 0,02 para aldicarb, 0,02 para carbaril e 0,01 para carbofuran. Das 109 amostras da alimentação animal e das 28 amostras de água coletadas, 48 amostras de alimentação e 16 amostras de água foram analisadas pela CG, provenientes de 11 propriedades que apresentaram resíduos no leite. Das 48 amostras de alimentação analisadas, 22 (45,83%) apresentaram resíduos, sendo 15 (31,25%) positivas para OF, seis (12,50%) para CB e uma (2,08%) para ambos praguicidas. Os praguicidas detectados na alimentação e suas respectivas médias em ng/ml foram 0,01 para dimetoato, 4,72 para diazinon, 80,45 para malation, 0,95 para fention, 1,00 para metil-paration, 0,04 para aldicarb e 0,01 para carbaril. Para as amostras de água, seis (37,50%) apresentaram resíduos para OF e nenhuma amostra apresentou resíduos para CB. Os praguicidas detectados na água e suas médias em ng/mL foram: 0,32 para diazinon, 0,78 para malation, 0,13 para metil-paration e 0,06 para fention. Em quatro propriedades foram detectados resíduos no leite com o mesmo princípio ativo detectado na água e/ou alimentação animal, sugerindo transferência pela alimentação. Quando a Ingestão Diária Provável Média dos princípios ativos detectados no leite foi comparada à respectiva Ingestão Diária Aceitável, não houve risco para nenhuma faixa etária, considerando o consumo *per capita* Brasileiro, pernambucano e o consumo recomendado pelo Ministério da Saúde de leite.

Palavras-chave: Praguicidas. Leite. Risco. Organofosforado. Carbamato.

3.2 ABSTRACT

Carbamate and Organophosphorus Residues in Milk and Animal Feed from Milk Farms on Pernambuco, Brazil.

Considering the toxicity, acute and chronic, for human and animal health, by residues of pesticides in food, this study aimed to research and quantify residues of pesticides organophosphates (OP) and carbamates (CB) in raw milk, water and components of animal feed, and estimate consumer's health risk through Probable Daily Intake (PDI). On 28 milk farms and 2 community milk coolers on Pernambuco were collected 30 samples of milk, 38 samples of water, and 109 samples of animal feed. The quantification of OP and CB in the samples was performed by gas chromatography (GC). Farms where samples of milk were positive, water and all components of animal feed were performed by CG, for the chemistry group found in milk. Of 30 milk samples analyzed, 12 (40%) were found residues, six (20%) positive for OP, five (16,7%) for CB and one for both. The pesticides found in milk and their respective averages in ng / ml were: 0.04 for coumaphos, 0.01 for dimethoate, 0.06 for fenthion, 0.02 for malathion, 0.02 for aldicarb, 0.02 for carbaryl and 0.01 for carbofuran. Of the 109 samples of animal feed and 28 samples of water analyzed, 22 (45.83%) were found residues, 15 positives for OF, six (12,50%) positives for CB and one positive for both. The pesticides found in animal feed and their respective averages in ng / ml were: 0.01 for dimethoate, 4.72 for diazinon, 80.45 for malathion, 0.95 for fenthion, 1.00 for metil-parathion, 0.04 for aldicarb and 0.01 for carbaryl. About samples of water, six (37,50%) were positive for residues of OP and no one was positive for CB. The pesticides found in water and their respective averages in ng / ml were: 0.32 for diazinon, 0.78 for malathion, 0.13 for metil-paration and 0.06for fenthion. On four milk farms the pesticides detected in milk were compatible with the active principle found in the water and/or animal feed, suggesting transfer through feed. When Probable Daily Intake of active principal found in milk samples was compared to its Acceptable Daily Intake, there was no risk to any age, considering the brazilian consumption per capita, the consumption per capita from *Pernambuco* and the recommended daily intake by the *Ministério da Saúde*.

Key words: Pesticides. Milk. Risk. Pernambuco State.

3.3 INTRODUÇÃO

O leite é um dos alimentos naturais mais completos e amplamente usados na dieta humana (FONSECA e SANTOS 2000). Além da redução na produtividade e do efeito tóxico para os animais, a presença de resíduos químicos em um alimento nobre e sua conseqüente ingestão pelos seres humanos, tem sido nos últimos anos, uma das maiores preocupações da comunidade científica, pois representam riscos à saúde pública (FAGAN, 2002).

Organofosforados (OF) e carbamatos (CB), são bastante utilizados no controle de pragas em plantações. O uso inadequado dessas substâncias pode gerar resíduos na alimentação animal, e quando metabolizados se depositam na gordura e músculos, podendo ser encontrados também no leite. Do mesmo modo, o uso direto dessas substâncias, no controle de parasitas dos animais, também gera resíduos no leite quando os períodos de carência não são respeitados (ROTHWELL et al., 2001).

A produção de leite em Pernambuco se consolida a cada ano. No Agreste está a maior bacia leiteira do Estado, com uma representatividade de 73% da sua produção, que, de junho de 2007 à junho de 2008, foi de 217 milhões de litros. O Estado é o segundo maior produtor de leite do Nordeste, perdendo apenas para a Bahia, e está em 14º no ranking nacional. Nos últimos três anos a quantidade de leite cru resfriado adquirido aumentou 37,24% (IBGE, 2008).

A produção de leite e seus derivados desempenham um papel relevante no suprimento de alimentos e na geração de emprego e renda do estado. Assim, a preocupação com sua qualidade e segurança fica cada vez maior e estudos não somente sobre aspectos microbiológicos, mas também sobre resíduos de praguicidas e antibióticos, são importantes e podem auxiliar os programas para o controle e melhoria da qualidade e produtividade leiteira.

Considerando os efeitos tóxicos, agudos e crônicos, para a saúde humana e animal, de resíduos de praguicidas em alimentos, este trabalho teve como objetivo estudar a contaminação do leite por praguicidas OF e CB, bem como determinar possíveis fontes desta contaminação pesquisando estes praguicidas na água e na alimentação animal. Buscou-se ainda, estimar a ingestão diária provável desses resíduos pelos consumidores.

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1 Amostragem

Três municípios pernambucanos e as propriedades foram selecionados com o auxílio da Secretaria de Produção Rural e Reforma Agrária (SPRRA) de Pernambuco e da COPROL (Cooperativa dos Produtores de Leite de Pernambuco), de forma a representar tipos de produção predominantes no agreste, quanto ao tamanho da propriedade, instalações e manejo dos animais.

Em agosto de 2007, em Águas Belas, Bom Conselho e São Bento do Una (Figura 1), foram coletadas as seguintes amostras de leite de 28 propriedades e 2 resfriadores comunitários:

- 28 amostras de leite cru do conjunto de todos os animais, representadas por um pool de todos os latões, totalizando aproximadamente 400 mL de leite de cada propriedade.
- Duas amostras de leite cru (400 mL cada): uma de cada resfriador comunitário.
- 38 amostras de água (400 mL cada) utilizadas na alimentação animal e lavagem dos equipamentos de ordenha;
- 109 amostras de todos alimentos (200 g cada) fornecidos aos animais em lactação.

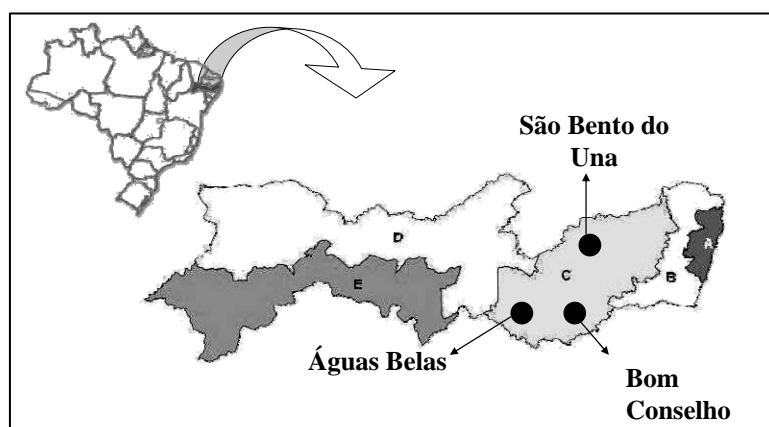


Figura 1 - Regiões geográficas de Pernambuco e municípios do Agreste onde foram coletadas amostras de leite cru e da alimentação ofertada aos animais, em 28 propriedades e 2 resfriadores

comunitários, em agosto de 2007. A - Região Metropolitana do Recife; B - Zona da Mata; C - Agreste; D - Sertão; E - Vale do São Francisco.

O leite de todos os latões de cada propriedade foi homogeneizado e coletado com auxílio de uma concha, que era lavada e flambada a cada coleta. Cada componente da alimentação animal foi coletado da embalagem em que era apresentado. Palma, mandioca e capim triturados foram coletados no cocho. O pasto foi coletado em cinco pontos diferentes. As amostras de água foram coletadas diretamente de rios, cisternas, açudes, represas ou barreiros. Todas as amostras foram acondicionadas embalagens descartáveis.

Em cada propriedade foi aplicado um questionário (apêndice A) que analisava os medicamentos utilizados nos animais em lactação, os praguicidas usados na lavoura, a composição da alimentação e a origem da água fornecida aos animais.

As amostras foram congeladas e encaminhadas ao Laboratório de Inspeção de Produtos de Origem Animal da Universidade Estadual de Londrina, onde foram conservadas a -24°C e assim mantidas até o momento da análise.

3.4.2 Quantificação de Praguicidas Organofosforados e Carbamatos por CG

A quantificação das amostras foi realizada por CG com detecção por captura de elétrons, Varian 3600 com Auto Sampler 8200, coluna capilar DB-5 com 30m e 250 µm de diâmetro, nitrogênio como gás de arraste e temperatura de injetor e detector 250°C e 300°C, respectivamente. O limite de detecção foi 0,01 ng/mL e quantificação 0,1 ng/mL (NUNES; CAMÕES; FOURNIER, 1997; MARTINEZ-VIDAL et al., 1997; MINELLI, RIBEIRO, 1996; ROSELL et al., 1993; MORAES 1991). Os padrões utilizados foram: Clorpirifós, Coumafós, Diazinon, Diclorvós, Dimetoato, Dissulfuton, Etion, Fention, Forato, Fosalone, Malation, Metamidofós, Mevinfós, Meta-Systos, Metilparation, Monocrotofós e Triclorfon para organofosforados e Aldicarb, Bendiocarb, Carbaril, Carbofuran, Carbosulfan, Metomil, Propoxur e Tiodicarb para carbamatos. As análises quantitativas foram realizadas no Centro de Assistência Toxicológica – CEATOX, Instituto de Biociências da Universidade

Estadual Paulista (UNESP-Botucatu). O tempo transcorrido entre a coleta das amostras e sua análise por CG foi de 30 dias para as amostras de leite e oito meses para as amostras de água e alimentação animal.

3.4.3 Cálculo da Ingestão Diária Provável Média de Praguicidas pelo Leite

A Ingestão Diária Provável Média de Praguicidas (IDPm) foi calculada utilizando a concentração média de cada princípio de praguicida encontrado nas amostras de leite (ng/mL), multiplicado pela quantidade ingerida diariamente do alimento (mL/dia), dividida pelo peso corpóreo (Kg), sendo o resultado expresso em ng/Kg/dia, conforme a fórmula a seguir (HERRMAN e YOUNES, 1999):

$$IDPm = \frac{\bar{X} [] \text{praguicida (ng / mL)} \times \text{qtd. diária ingerida de leite (mL / dia)}}{\text{Peso (Kg)}}$$

A ingestão diária de leite no Brasil foi calculada considerando a previsão de ingestão de leite no país em 2008 de 83.200 mL/habitante/ano (EMBRAPA, 2008), dividida por 365 dias e expressa em mL/dia, resultando aproximadamente 228 mL/dia. A ingestão diária de leite em Pernambuco também foi calculada, porém segundo a aquisição anual pernambucana per capita de leite dividida por 365, resultando 70 mL/dia aproximadamente (IBGE, 2003a).

O peso das crianças de diferentes faixas etárias foi obtido pela Pesquisa de Orçamento Familiar do IBGE 2002-2003 na região nordeste do Brasil (IBGE, 2003b), sendo 10,20 Kg para crianças de um ano, 17,60 Kg para crianças de cinco anos, 21,10 Kg para crianças de sete anos e 29,80 Kg para crianças de dez anos. Para adultos foi considerado peso de 60 Kg (WHO, 1997). Segundo a EPA (2008), a margem de segurança de ingestão de resíduos para crianças deve ser 10 vezes maior que a estabelecida para adultos, portanto o resultado da IDPm para crianças foi multiplicado por 10.

A IDPm de cada idade foi então comparada à Ingestão Diária Aceitável para cada princípio de praguicida separadamente.

Ingestão Diária Aceitável (IDA) é um parâmetro toxicológico de segurança, e representa a quantidade de uma substância que pode ser ingerida diariamente, por toda a vida, sem que ocorra risco ao consumidor (WHO, 1997).

As IDAs são estabelecidas após a avaliação de estudos toxicológicos do praguicida, realizados em animais de laboratório e/ou de casos de exposição humana. Os estudos são conduzidos principalmente pelas indústrias de praguicidas e submetidos aos governos no processo de registro, ou ao Grupo de Peritos em Resíduos de Pesticidas da FAO/OMS, para avaliação e recomendação ao *Codex Alimentarius* (WHO, 1997). No Brasil ainda não foram estabelecidas IDAs dos princípios ativos de praguicidas.

Com base no *International Programme on Chemical Safety*, (IPCS, 2008) a IDA dos princípios ativos identificados nas amostras de leite está relacionada a seguir:

- 3.000 ng/Kg/dia para aldicarb
- 3.000 ng/Kg/dia para carbaril
- 2.000 ng/Kg/dia para carbofuran
- 500 ng/Kg/dia para coumafós
- 2.000 ng/Kg/dia para dimetoato
- 7.000 ng/Kg/dia para fention
- 300.000 ng/Kg/dia, para malation

3.5 RESULTADOS e DISCUSSÃO

A média de produção das 28 propriedades foi de 229,18 litros de leite por dia, com média de 23,11 animais em lactação, com uma produtividade de 9,92 litros de leite por animal. O leite era destinado às indústrias locais e comercializado como leite pasteurizado, leite UHT ou derivados lácteos, como doce de leite, queijo coalho, queijo de manteiga e iogurtes.

Dos 28 entrevistados, 9 (32,14%) informaram que utilizavam produtos pertencentes à classe dos OF e/ou CB, em culturas agrícolas próximas ou no controle de ectoparasitas. Porém, apenas um admitiu desrespeitar os períodos de carência.

Os entrevistados praticavam a agricultura familiar em pequenas propriedades rurais, e a forma de utilização de praguicidas pode ser um problema de saúde pública, uma vez que a realidade destas comunidades mescla a carência de recursos básicos, como educação, informação e saúde com a exposição de toda a família aos agrotóxicos, o que favorece a sua vulnerabilidade (BRITO et al., 2005).

3.5.1 Amostras de leite

Os resultados obtidos estão coerentes com o questionário aplicado aos produtores no momento da coleta do leite. Das 30 amostras de leite cru analisadas, 12 (40%) foram positivas, sendo 6 (20%) amostras positivas para OF, 5 (16,7%) para CB e apenas 1 (3,32%) amostra positiva para ambos os praguicidas, conforme demonstra o gráfico 2. Das 12 amostras positivas, 11 eram de propriedades e uma do resfriador comunitário.

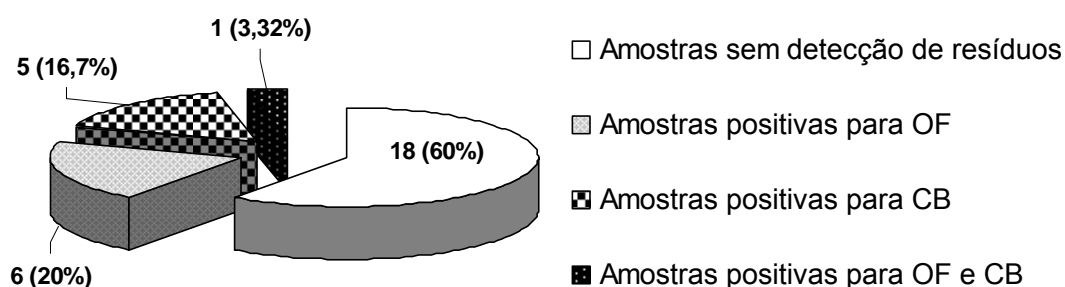


Gráfico 2 - Frequência de resíduos de Organofosforados (OF) e Carbamatos (CB) em amostras de leite cru coletadas de 28 propriedades rurais e 2 resfriadores comunitários no agreste pernambucano em agosto de 2007.

Os princípios ativos das amostras positivas para praguicidas OF foram: fention (33,33%), dimetoato (25%), coumafós (8,33%) e malation (8,33%), e de praguicidas CB foram carbofuran (25%), aldicarb (16,67%) e carbaril (8,33%).

A porcentagem de amostras positivas para resíduos de OF foi maior que a encontrada por Cavaletti (2008), que detectou resíduos de OF em 5 amostras de leite cru (16,67%) de um total de 30, provenientes de Londrina - PR, Tamarana - PR, Rolândia - PR e Presidente Prudente - SP. Os princípios dos praguicidas OF detectados nas amostras de leite de Pernambuco foram compatíveis com os encontrados por Cavaletti (2008) no norte do Paraná. Isso reforça o fato dos praguicidas OF serem amplamente utilizados em todo o país (VEIGA et al., 2006).

Araújo et al. (2000) levantaram dados sobre o uso dos principais praguicidas usados em 113 (76,9%) municípios pernambucanos, e constataram que 50% das 129 formulações de praguicidas de uso agrícola pertenciam à classe dos inseticidas OF, seguidos pelos CB e piretróides.

A frequência das amostras positivas para os resíduos de OF e CB foi menor que a encontrada por Nero et al. (2007), em 209 amostras de leite cru de Viçosa - MG, Pelotas - RS, Londrina - PR e Botucatu - SP, das quais 196 (93,8%) apresentaram-se positivas para OF e/ou CB, e apenas 13 (6,2%) não continham esses praguicidas. A técnica utilizada por Nero et al. (2007) foi a CCD, o que pode explicar a diferença de resultados, já que essa técnica possui menor especificidade que a CG. (COLLINS; BRAGA; BONATO; 1997)

Os praguicidas detectados no leite e suas respectivas médias em ng/ml foram: 0,04 para coumafós, 0,01 para dimetoato, 0,06 para fention, 0,02 para malation, 0,02 para aldicarb, 0,02 para carbaril e 0,01 para carbofuran (Gráfico 3).

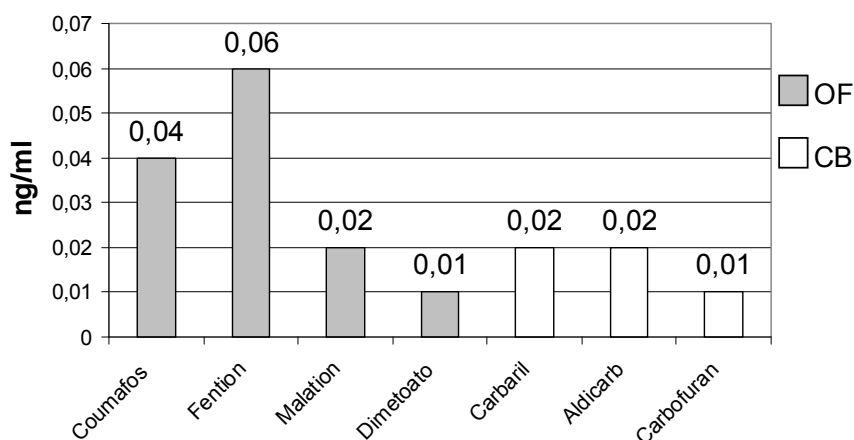


Gráfico 3 - Médias de contaminação em ng/mL de cada princípio ativo de praguicida detectado em 12 amostras de leite cru colhidas no Agreste pernambucano em agosto de 2007, separados por grupo químico: organofosforados (OF) e carbamatos (CB).

Dos 28 produtores entrevistados, 8 usavam ectoparasiticidas do grupo das abamectinas, 2 usavam alternadamente abamectina e OF (princípio ativo clorpirifós), 02 usavam piretróides, 02 usavam fenil pirazol, 01 utilizava formamidina e abamectina alternadamente e 01 usava apenas alho em pó para o controle das moscas. Os outros 12 produtores afirmaram que utilizavam algum produto, mas não souberam dizer o nome. Não foi possível relacionar a aplicação desses produtos com os resíduos detectados no leite. No leite das duas propriedades que utilizavam

o princípio ativo clorpirifós, não foram detectados resíduos, provavelmente porque o período de tempo entre a aplicação do produto e a coleta das amostras foi suficiente para que a concentração desse princípio estivesse abaixo do limite de detecção da CG.

A legislação brasileira não estabelece limites para praguicidas organofosforados no leite. Os resíduos quantificados se encontram abaixo dos Limites Máximos de Resíduos (LMR) estabelecidos pelo *Codex Alimentarius* para leite de vaca, que para dimetoato, carbaril e carbofuran é de 50 ng/ml, para fention e coumafós é de 500 ng/ml e de 10 ng/ml para aldicarb. Para princípios com LMR ainda não estabelecido, como é o caso do malation, utilizou-se como parâmetro o limite determinado pela União Européia de 10 ng/ml (EEC, 2008).

Apesar dos resultados encontrados estarem dentro dos limites estabelecidos pelo *Codex Alimentarius*, é necessário considerar que outros alimentos também são passíveis de conter resíduos de OF e CB, e a somatória desses pode ultrapassar os parâmetros toxicológicos considerados seguros. O Programa de Análise de Resíduos em Alimentos (PARA) analisou amostras de alface, banana, batata, cenoura, laranja, maçã, mamão, morango e tomate em 16 estados brasileiros. A alface, o morango e o tomate foram os alimentos mais freqüentemente contaminados com resíduos de praguicidas. A porcentagem de amostras que apresentaram resíduos de praguicidas não autorizados para a cultura, ou níveis de resíduos acima do LMR, foi de 40% para a alface, 43,62% para o morango e 44,72% para o tomate (ANVISA, 2008).

3.5.2 Amostras de Água e Alimentação Animal.

Das 109 amostras da alimentação animal e das 28 amostras de água coletadas, foram analisadas pela CG 48 amostras de alimentação e 16 amostras de água, provenientes de 11 propriedades que apresentaram resíduos no leite. Dessas, 20 amostras de alimentação e sete amostras de água foram analisadas apenas para OF, provenientes de cinco propriedades que apresentaram resíduos do mesmo grupo no leite. Para CB, foram analisadas 24 amostras de alimentação e 8 amostras de água, provenientes de cinco propriedades que

| | | | | | |
|-----------------------------|-----|----|----|----------------|-------|
| | | | | Malation | 1,50 |
| | | | | Diazinon | 19,56 |
| Cama de Frango | 4 | 1 | 1 | Malation | 93,91 |
| | | | | Fention | 0,76 |
| | | | | Dimetoato | 0,02 |
| | | | | Diazinon | 27,10 |
| Cevada | 2 | 1 | 1 | Metil-paration | 8,75 |
| | | | | Malation | 16,08 |
| | | | | Fention | 8,11 |
| Demais itens da alimentação | 31 | 4 | 0 | --- | <0,01 |
| TOTAL | 109 | 24 | 16 | --- | --- |

Tabela 2 - Quantificação pela cromatografia gasosa de resíduos de praguicidas carbamatos por amostra de alimentação animal, provenientes de propriedades leiteiras do agreste pernambucano, em agosto de 2007

| Carbamatos | Descrição da Amostra | nº de amostras coletadas | nº de amostras analisadas para CB | nº de amostras positivas | Princípio(s) ativo(s) detectado(s) | Quantificação ng/mL |
|------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------|------------------------------------|---------------------|
| | Pasto | 28 | 5 | 2 | Aldicarb | 0,10 |
| | | | | | Carbaril | 0,12 |
| | Milho | 8 | 3 | 2 | Aldicarb | 0,24 |
| | | | | | | 0,16 |
| | Algodão | 10 | 4 | 2 | Aldicarb | 0,10 |
| | | | | | | 0,05 |
| | Cama de Frango | 4 | 1 | 1 | Aldicarb | 0,26 |
| | Demais itens da alimentação | 59 | 15 | 0 | --- | <0,01 |
| | TOTAL | 109 | 28 | 7 | --- | ---- |

No geral, as amostras de alimentação apresentaram altos níveis de contaminação, algumas com até cinco princípios simultâneos, como a cevada. Uma das amostras de mandioca apresentou a maior quantificação para malation, com 1.782,85 ng/mL. As amostras de pasto, milho e algodão também apresentaram uma alta frequência de contaminação por resíduos de praguicidas. Segundo a FAO (2001) culturas como cevada, algodão, milho, soja, arroz e cana de açúcar utilizam no mundo 70% da demanda dos praguicidas agrícolas.

Uma das amostras de cama de frango apresentou três princípios de OF simultaneamente, com altos níveis de quantificação. O uso da cama de frango ou cama de aviário na alimentação de ruminantes foi proibido em 2001 e foi uma das principais medidas sanitárias do Ministério da Agricultura para prevenir a Encefalopatia Espongiforme Bovina (BSE) no Brasil (BRASIL, 2001). Outros

inconvenientes são apontados pelo uso da cama de frango na alimentação de ruminantes, um deles é a presença de resíduos de praguicidas, oriundos tanto de ectoparasiticidas usados na avicultura, quanto dos cupinicidas usados na madeira, cuja serragem é utilizada como componente para a cama (ORTOLANI; BRITO, 2001). Esses resíduos são extremamente persistentes e também podem ser transferidos para produtos de origem animal quando a cama é fornecida na sua alimentação. Apesar da proibição do uso e comercialização, seis das 28 propriedades visitadas ofereciam cama de frango para a alimentação do rebanho leiteiro, três em Bom Conselho e três em São Bento do Una.

Das 11 propriedades onde o leite foi positivo para OF e/ou CB, em apenas duas não foram detectados resíduos destes praguicidas nas amostras de água e alimentação animal, evidenciando a ocorrência de contaminação por praguicidas nos produtos destinados à alimentação dos animais, mostrando a necessidade do controle toxicológico nos mesmos.

A frequência de contaminação foi bastante semelhante à encontrada por Cavalleti (2008), que no Estado do Paraná analisou 98 amostras de componentes da alimentação fornecida para gado leiteiro. Foram detectados e quantificados resíduos em 47 (47,96%). Em 28 (28,57%) amostras foram detectados e quantificados resíduos de OF, em 18 (18,37%) CB e em 1 amostra (1,02%) ambos.

Para as 16 amostras de água analisadas, seis (37,50%) apresentaram resíduos para OF e nenhuma amostra apresentou resíduos para CB. Os praguicidas detectados na água e suas médias em ng/mL foram: 0,32 para diazinon, 0,78 para malation, 0,13 para metil-paration e 0,06 para fention.

As amostras de água apresentaram alta incidência de resíduos para o grupo dos OF (37,50%). Condições ácidas, como presença de alguns microrganismos e/ou matéria orgânica, aumentam a estabilidade desse grupo e favorecem sua permanência (OSWEILER, 1998). Isso pode explicar a maior frequência para o grupo dos OF, já que grande parte das amostras de água eram coletadas de barreiros e açudes, onde havia grande quantidade de fezes dos animais e barro. Resíduos de praguicidas OF e CB em sistemas hídricos podem ser de difícil detecção, uma vez que estão sujeitos aos efeitos de diluição, hidrólise e fotólise em águas superficiais. Ainda assim, alguns pesquisadores encontraram altas frequências nesse meio. Sankararamakrishnan, Sharma e Sanghi (2005) analisaram amostras de água do rio Ganges em Kanpur, Índia, onde a quantificação do

organofosforado malation foi de 2,61 µg/l, maior que o dobro do padrão para águas em áreas industriais, estabelecida pela Comissão Europeia de 1,0 µg/L.

Veiga et al. (2006) analisaram a contaminação por OF e CB em sistemas hídricos superficiais e subterrâneos para consumo humano na região da cultura do tomate no Município de Paty do Alferes, Rio de Janeiro. Em 19 dos 27 pontos selecionados a contaminação foi detectável.

Diversos estudos mostram a presença de agrotóxicos em sistemas hídricos, principalmente em regiões agrícolas com intensiva utilização de agrotóxicos (RAMALHO et al. 2000; DORES et al.2001; LIND P. 2002).

Em Pernambuco, Araújo et al. (2000) verificaram que, embora exista uma legislação nacional e normas regulamentando o uso e descarte de embalagens de praguicidas, a prática entre alguns agricultores consiste em deixar as embalagens vazias ou restos de produtos espalhados pelo campo. Chuvas e sistemas de irrigação podem contribuir para o arraste desses resíduos pelo solo até atingirem reservatórios e cursos d'água.

Os praguicidas CB e OF se degradam rapidamente em água, e se não houver nova contaminação, os resíduos detectados tendem à concentrações decrescentes com o passar do tempo, dependendo das condições climáticas, grau de degradabilidade do agrotóxico, características físicas e químicas da água, como a temperatura, o pH, o teor de oxigênio, a salinidade, a dureza, o conteúdo de matéria orgânica e material particulado em suspensão, a velocidade do fluxo da água, dentre outros fatores (SPRAGUE, 1985).

As amostras de água coletadas neste trabalho vieram de açudes, barreiros, rios ou lagoas. Nessas microbacias hidrográficas, a preocupação ambiental com os praguicidas ocorre pelo fato desses poderem ser levados, tanto por lixiviação quanto por erosão, para além do local a que se destinam, causando possíveis efeitos adversos sobre outros organismos não considerados como pragas (GUILHERME, 2000).

3.5.3 Relação entre resíduos no leite e resíduos na alimentação e água.

Em nove das 11 propriedades rastreadas para resíduos de OF e/ou CB foram detectados resíduos no leite e também na alimentação e/ou na água. Em cinco propriedades, os resíduos foram detectados no leite, na alimentação e/ou na água, porém incoerentes quanto ao princípio ativo. Nesses casos, os resíduos dos praguicidas na alimentação poderiam ter sofrido algum tipo de degradação ambiental e estarem abaixo do limite de detecção ou, o componente da alimentação contaminado não estava mais na propriedade. Ainda é possível que a contaminação seja resultado da aplicação de ectoparasiticidas nos animais sem respeitar os prazos de carência, prática constatada pelo questionário.

Nas quatro propriedades restantes os resíduos estavam presentes no leite e na alimentação fornecida aos animais em lactação e/ou água (quadro 1), sendo que os princípios dos praguicidas detectados e quantificados foram os mesmos, sugerindo que os resíduos de praguicidas podem ser transferidos da alimentação animal para o leite.

Uma amostra do resfriador comunitário apresentou resíduos de fention quantificado em 0,26 ng/mL, uma contaminação em nível relativamente elevado, já que a capacidade do resfriador era de 2.000 L e mesmo sofrendo o efeito de diluição no tanque de expansão, os níveis de resíduos foram detectados.

| Propriedade | Local da Propriedade | Resíduos detectados no leite | ng/mL | Alimentos | Resíduos detectados | ng/mL |
|-------------|----------------------|--|---------------------|-----------|---------------------|-------------|
| I | Águas Belas | Dimetoato Fention Aldicarb | 0,01 0,5 0,22 | Água | n.d | <0,01 |
| | | | | Algodão | Aldicarb | 0,1 |
| | | | | | Fention | 0,38 |
| | | | | | Diazinon | 2,04 |
| | | | | Pasto | Diazinon | 20,26 |
| | | | | | Metil-paration | 12,89 |
| | | | | | Malation | 24,24 |
| II | Águas Belas | Aldicarb | 0,13 | Soja | n.d | <0,01 |
| | | | | Milho | Aldicarb | 0,24 |
| | | | | Água I | n.d | <0,01 |
| | | | | Água II | n.d | <0,01 |
| | | | | Pasto | n.d | <0,01 |
| | | | | Milho | Aldicarb | 0,16 |
| | | | | Algodão | Aldicarb | 0,05 |
| III | Bom Conselho | Fention | 0,22 | Água | Diazinon | 0,54 |
| | | | | | Fention | 0,43 |

| | | | | | | |
|----|------------------|----------------|------|-------------|----------------|-------------|
| IV | São Bento do Una | Fention | 0,45 | Pasto | Diazinon | 6,68 |
| | | | | Mandioca | Dimetoato | 0,07 |
| | | | | | Diazinon | 1,67 |
| | | | | | Metil-Paration | 2,20 |
| | | | | | Malation | 1.782,85 |
| | | | | Soja | n.d | <0,01 |
| | | | | Sal mineral | n.d | <0,01 |
| | | | | Água I | Diazinon | 2,81 |
| | | | | | Malation | 12,20 |
| | | | | | Metil-paration | 1,93 |
| | | | | | Fention | 0,29 |
| | | | | Água II | Diazinon | 0,94 |
| | | | | | Malation | 0,18 |
| | | | | | Fention | 0,03 |
| | | | | Pasto | Malation | 1,73 |
| | | | | Mandioca | Fention | 3,27 |
| | | | | | Diazinon | 3,98 |
| | | | | | Fention | 7,29 |
| | | | | Algodão | Malation | 9,6 |
| | | | | Soja | n.d | <0,01 |
| | | | | Cevada | Dimetoato | 0,02 |
| | | | | | Diazinon | 27,10 |
| | | | | | Metil-paration | 8,75 |
| | | | | | Malation | 16,08 |
| | | | | | Fention | 8,11 |
| | | | | Sal mineral | n.d | <0,01 |
| | | | | Sal comum | Malation | 1,50 |

Quadro 1 - Relação entre resíduos de carbamatos e organofosforados detectados e quantificados pela Cromatografia Gasosa no leite, em alimentos e água de quatro propriedades leiteiras do Agreste pernambucano, em agosto de 2007.

A transferência da contaminação presente na alimentação animal para o leite é influenciada pela quantidade ingerida, absorção, metabolismo e excreção do praguicida pelos animais em produção. A melhor ferramenta de controle de riscos consiste, portanto, na prevenção da exposição dos animais a essas substâncias e aplicação de período de carência quando existe a necessidade de utilização de praguicidas (KAN; MEIJER, 2007).

3.5.4 Avaliação de Risco

O estudo de avaliação de risco da ingestão de praguicidas é a comparação entre a provável quantidade consumida de um determinado composto e

um parâmetro toxicologicamente seguro. A tabela 2 compara a variação da Ingestão Diária Provável média (IDPm) de consumidores de leite, de adultos até crianças de 1 ano, com um parâmetro seguro, no caso a IDA estabelecida pelo *International Programme on Chemical Safety*, (IPCS, 2008) para cada princípio ativo detectado nas 12 amostras de leite.

Tabela 3: Comparação entre Ingestão Diária Aceitável (IDA) com a Ingestão Diária Provável média (IDPm) de resíduos de praguicidas classificados por princípio ativo e calculados pela média de 30 amostras de leite de Pernambuco, coletadas em agosto de 2007, segundo a aquisição diária pernambucana per capta de leite, segundo o consumo per capta de leite no Brasil e segundo a Ingestão Diária recomendada pelo Ministério da Saúde, de adultos até crianças de um ano.

| Princípio Ativo | IDA ng/Kg/Dia | Variação da IDPm de resíduos de praguicidas, por princípio ativo, de adultos (60 Kg) até crianças de 1 ano (10,20 Kg) | | |
|-----------------|------------------|---|---|--|
| | | Segundo a aquisição diária pernambucana per capta de leite (70 mL)* (ng/Kg/Dia) | Segundo o consumo diário brasileiro per capta de leite (228 mL)* (ng/Kg/Dia) | Segundo o consumo diário recomendado de leite pelo Ministério da Saúde (600mL) (ng/Kg/Dia) |
| Aldicarb | 3.000,00 | 0,02 ^A 1,37 ^C | 0,08 ^A 4,47 ^C | 0,20 11,76 |
| Carbaril | 3.000,00 | 0,02 ^A 1,37 ^C | 0,08 ^A 4,47 ^C | 0,20 11,76 |
| Carbofuram | 2.000,00 | 0,01 ^A 0,69 ^C | 0,04 ^A 2,24 ^C | 0,10 5,88 |
| Coumafós | 500,00 | 0,05 ^A 2,75 ^C | 0,15 ^A 8,94 ^C | 0,40 23,53 |
| Dimetoato | 2.000,00 | 0,01 ^A 0,69 ^C | 0,04 ^A 2,24 ^C | 0,10 5,88 |
| Fention | 7.000,00 | 0,07 ^A 4,12 ^C | 0,23 ^A 13,41 ^C | 0,60 35,29 |
| Malation | 300.000,00 | 0,02 ^A 1,37 ^C | 0,08 ^A 4,47 ^C | 0,20 11,76 |

*IBGE

^A: Adultos (60 Kg) ; ^C: Crianças de 1 ano

A IDPm foi calculada baseada no consumo per capta de leite no Brasil, em Pernambuco e também de acordo com o consumo diário recomendado (600 mL) pelo Ministério da Saúde (BRASIL 2006). A IDPm para os três parâmetros ficou abaixo da IDA estabelecida para resíduos de Aldicarb, Carbaril, Carbofuram, Coumafós, Dimetoato, Fention e Malation, para as diferentes faixas etárias, desde crianças de um ano (10,2 Kg) até adultos (60 Kg).

Nessa pesquisa, apesar de não haver risco para nenhuma faixa etária, devemos considerar a ingestão de praguicidas por outros alimentos presentes na dieta humana. Vários estudos relatam a presença de resíduos de organofosforados e carbamatos em frutas, vegetais, grãos e cereais. (FERNANDEZ et al, 2000) (KIM et al, 1998) (NORMAN; PANTON 2001). Além disso, o risco para o consumidor aumenta quando há a ingestão de mais de um princípio ativo, constatado em duas amostras de leite, com a detecção e quantificação de até três

princípios ativos simultaneamente. A interação entre diferentes praguicidas pode gerar um efeito deletério maior no organismo quando comparada com a ingestão de apenas uma substância (EL-MASRI et al., 2003).

A contaminação encontrada no leite analisado é preocupante, especialmente para as crianças, que não apresentam desenvolvimento completo do sistema de defesa a xenobióticos (ECOBICHON, 1996). Além disso, consomem uma variedade menor de alimentos e possuem a taxa de ingestão por peso corpóreo proporcionalmente maior que os adultos. Se considerarmos que neste caso específico, o leite analisado tem como destino a merenda escolar ou famílias carentes, o consumo por crianças de todas as idades será inevitável.

Em 1998 um estudo norte americano concluiu que mais de um milhão de crianças abaixo de 5 anos estavam expostas diariamente a doses não seguras de praguicidas OF. A pesquisa avaliou a exposição cumulativa dos praguicidas a partir de vários alimentos. Nessa metodologia, a ingestão de todos os OF foi combinada e comparada com o menor parâmetro toxicológico do grupo (WILES, DAVIES e CAMPBELL, 1998). Caldas e Souza (2000) realizaram estudo semelhante em 11 regiões metropolitanas do Brasil, e a ingestão de OF pelo consumo de vários alimentos, ultrapassou os parâmetros toxicológicos de segurança, apresentando risco à saúde do consumidor. Arroz, feijão, tomate e frutas cítricas foram os principais alimentos responsáveis pela ingestão desse grupo de praguicida.

Esses resultados são um importante instrumento para as autoridades sanitárias e confirmam a necessidade de implantação de monitoramento de resíduos em leite e em outros alimentos, bem como a necessidade de assistência técnica para os produtores rurais quanto ao manejo de praguicidas.

A presença de resíduos de praguicidas no leite cru, além de representar risco à saúde da população, é um dos principais desafios da indústria, uma vez que o beneficiamento não é capaz de eliminar estes resíduos. Na fabricação de queijos esses resíduos também não são eliminados e podem se concentrar, o que representa um risco ainda maior à saúde dos consumidores.

Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, é inaceitável a presença de contaminantes biológicos, químicos ou físicos na matéria prima ou nos produtos semi-acabados ou acabados. É necessária uma ampla avaliação de todas as etapas da produção de um alimento, desde a obtenção das

matérias-primas até o seu consumo, visando identificar a ocorrência dos perigos e a aplicação de medidas preventivas sobre um ou mais fatores, para prevenir, reduzir a limites aceitáveis ou eliminar os perigos para a saúde e a perda da qualidade do produto (BRASIL, 1998).

3.6 CONCLUSÕES

Amostras de leite, água e alimentação animal em propriedades leiteiras no agreste pernambucano estão contaminadas por resíduos de praguicidas carbamatos e/ou organofosforados.

Os princípios ativos mais frequentes no leite foram dimetoato, fention e carbofuram, todos do grupo OF. A quantificação dos resíduos encontrados nas amostras de leite ficou abaixo dos Limites Máximos de Resíduos estabelecidos para cada princípio pelo *Codex Alimentarius*.

A coerência entre a contaminação encontrada na água e na alimentação animal e a contaminação encontrada no leite de parte das propriedades, sugere que os resíduos de praguicidas encontrados podem ter sido transferidos da alimentação animal para o leite, mas que estas não são as únicas fontes.

O uso de ectoparasitas não pôde ser relacionado conclusivamente aos resíduos encontrados no leite, mas sua importância não pode ser subestimada, uma vez que seu uso é amplo e o desrespeito ao prazo de carência chegou a ser declarado.

Considerando o consumo *per capita* e o consumo recomendado pelo Ministério da Saúde de leite, não houve risco em nenhuma faixa etária para nenhum princípio detectado.

3.7 REFERÊNCIAS

AOAC. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. 16 ed, v.1. AOAC International, Gaithersburg, 1995.

ARAÚJO Adélia CP, NOGUEIRA Diogo P; AUGUSTO, Lia GS. Impacto dos praguicidas na saúde: estudo da cultura de tomate **Rev. Saúde Pública**, v 3, n.34, pag 309-13, 2000.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Portaria 46. **Diário Oficial da União**. Brasília, 16 de mar. de 1998.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa Nº 15. **Diário Oficial da União**. Brasília, seção 01, 19 de jul. de 2001.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à saúde, Coordenação Geral da Política de Alimentação e Nutrição. **Guia alimentar para a população brasileira**. 2006. Disponível em: <http://nutricao.saude.gov.br/documentos/guia_alimentar_conteudo.pdf> Acesso em 04 de nov de 2008.

BRITO, P. F.; MELLO, M.G.S.; CÂMARA, V.M.; TURCI, S.R.B.; Agricultura familiar e exposição aos agrotóxicos: uma breve reflexão. **Caderno de Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro. v.4, n.13, pag 887-900, out.-dez. 2005.

CALDAS E. D.; Souza L. C. R. K. R. Avaliação de risco crônico de ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. **Rev. Saúde Pública**. v5, n34 pag 529-537. 2000.

CAVALETTI, L. C. S. **Resíduos de organoclorados, organofosforados e carbamatos em leite, água e alimentação animal**. 2008. 62 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Animal) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2008.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S.; **Introdução à Métodos Cromatográficos**. 7 ed. Campinas SP: UNICAMP, 1997.

DORES, E.F.G.C.; DE-LAMONICA-FREIRE E.M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – análise preliminar. **Química Nova**, n. 36, pag 27-36, 2001.

ECOBICHON D. J. Toxic effects of pesticides. In: AMDUR M. O.; DOULL J.; KLAASSEN C. D. **Casarett and Doll's toxicology: the basic science of poisons**. 4 ed. New York: Mc Graw Hill; 1996. p. 565-622.

EEC. Economic European Community. **Actividades da União Européia: Síntese da legislação**. Disponível em: <<http://www.europa.eu/scadplus/leg/pt/lvb/l21289.htm>> Acesso em: 20 de outubro de 2008.

EI-MASRI, H. A.; MUMTAZ, M. M.; YUSHAK M. L. Application of physiologically-based pharmacokinetic modeling to investigate the toxicological interaction between chlorpyrifos and parathion in the rat. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, International Conference on Chemical Mixtures - ICCM, Atlanta, set. 2003.

ELIAKIS, C. E.; COUTSELINIS, A. S. A rapid procedure for the identification of organochlorine pesticide in blood and tissues. **Analyst**, London. n.93. p.368-370. 1968.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em: <<http://www.cnpqgl.embrapa.br>> Informações técnicas | Estatísticas do Leite | Consumo | Tabela 07.03. **Consumo per capita mundial de leite fluido - 2000/2008**. Acesso em: 05 nov. 2008.

EPA.Environmental Protection Agency. **FQPA safety factor recommendations for the organophosphates**. Disponível em: <<http://www.epa.gov>>. Acesso em: 5 nov. 2008.

FAGAN, E. P.; **Avaliação e Implementação de Boas Práticas nos Principais Pontos de Contaminação Microbiana na Produção Leiteira**. Dissertação (Mestrado em Ciência Animal) - Universidade Estadual de Londrina. Londrina 2002.

FAO, Food and Agriculture Organization. Agriculture: toward 2000. Rome IT: FAO (2001)

FERNADEZ, M.; PICÓ, Y.; MAÑES, J. Determination of carbamate residues in fruits and vegetables by matrix solid phase dispersion and liquid chromatography-mass spectrometry. **Journal of ChromatographyA**, v.871, p 43-56, 2000.

FONSECA, L. F. L.; SANTOS, M. V. **Qualidade do leite e controle de mastite**. São Paulo: Lemos Editorial. 2000.

GALLI, A.; DE SOUZA, D.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 105-112,

GUILHERME, L. R. G. Contaminação de microbacia hidrográfica pelo uso de pesticidas. **Informe Agropecuário**. Belo Horizonte, n.207, p. 40-50, nov./dez. 2000

HERRMAN, J.L.; YOUNES, M. Background to the ADI/TDI/PTWI. **Regul. Toxicol. Pharmacol**, v30, p S109-S113, 1999.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 09 nov. 2008.

_____. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa de Orçamentos Familiares – POF. 2003a**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pof/2002aquisicao/aquisicao.pdf>>. Acesso em: 22 nov. 2006.

_____. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa de Orçamentos Familiares – POF. 2003b**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pof/2003medidas/pof2003medidas.pdf>> pág. 49. Acesso em: 22 nov. 2006.

IPCS. **International Programme on Chemical Safety**. Disponível em: <<http://www.inchem.org>>. Acesso em: 07 de nov de 2008.

KAN, C. A.; MEIJER, G. A. L. The risk of contamination of food with toxic substances present in animal feed. **Animal Feed Science and Technology**, [S.l.], v133, p84-108, 2007.

KIN, D. H.; HEO, G. S.; LEE, D. W. Determination of organophosphorus pesticides in wheat flour by supercritical fluid extraction and gás chromatography with nitrogen-phosphorus detection. **Journal of Cromatography A**, v824, p63-70, jul.1998.

LIND, P. **Poisoned waters: pesticide contamination of waters and solutions to protect Pacific salmon**. Clean Water for Salmon Campaign. Northwest Coalition for Alternatives to Pesticides; Washington Toxics Coalition. Disponível em <<http://www.mindfully.org/Water/PacificSalmonPesticidesNCAP5feb02.htm> 2002.> Acesso em 06 de nov de 2008.

MARTINEZ-VIDAL, J. L.; GONZALES, F. J. E.; GLASS, C. R.; GALERA, M. M.; CANO, M. L. C. Analysis of lindane, and endossulfan sulfate in green house air by gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v.765, n.1, p.99-108, mar. 1997.

MIDIO, A. F. Rodamina B como agente cromogênico na cromatografia em camada delgada – CCD para inseticidas clorados. **Revista Farmácia e Bioquímica**, Universidade de São Paulo, São Paulo, n.9, p.225-234, 1971.

MINELI, E. V.; RIBEIRO, M. L. Quantitative method for the determination of organochlorine pesticides in serum. **Journal of Analytical Toxicology**, United States, v.23, p. 23-26, jan./ fev. 1996.

MORAES, E. C. F. **Manual de Toxicologia Analítica**, São Paulo: Roca, 1991.

NERO, L. A.; MATTOS, M. R. de; BELOTI, V.; BARROS, M. A. F.; PONTES NETTO, D.; FRANCO, B. D. G. de M. Organofosforados e carbamatos no leite produzido em quatro regiões leiteiras no Brasil: ocorrência e ação sobre *Listeria monocytogenes* e *Salmonella* spp. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v.1, n.27, pag 201-204, jan.-mar. 2007

NETTO, D. P.; LOPES, M. O.; OLIVEIRA, M. C. S.; NUNES, M. P.; MACHINSKI JUNIOR, M.; BOSQUIROLI, S. L.; BENATTO, A.; BENINI, A.; BOMBARDELLI, A. L. C.; VEDOVELLO FILHO, D.; MACHADO, E.; BELMONTE, I. L.; ALBERTON, M.; PEDROSO, P.; SCUCATO, E. S. Levantamento dos principais fármacos utilizados no rebanho leiteiro do Estado do Paraná. **Acta Scientiarum. Animal Sciences Maringá**, Maringá, v27, n1, p145-151, jan./mar., 2005.

NORMAN, K.N.T.; PANTON, S.H.W. Supercritical fluid extraction and quantitative determination of organophosphorus pesticide residues in wheat and maize using gas chromatography with flame photometric and mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, v907, p247-255. 2001.

NUNES, M. J.; CAMÕES, M. F.; FOURNIER, J. Analysis of organophosphorus, organochlorine and pyrethroid insecticides in medical plants. **Chromatographia**. v44, p 9-10, set./out. 1997.

ORTOLANI, E. L.; BRITO, L. A. B. Enfermidades Causadas pelo uso Inadequado de "Cama de frango" na Alimentação de Ruminantes. **Revista do Conselho Federal de Medicina Veterinária**. Suplemento Técnico, n22, 2001.

OSWEILER, G. D. **Toxicologia Veterinária**. Porto Alegre: Artes Médicas, 1998

PERES, F. 1999. **É veneno ou é remédio? Os desafios da comunicação rural sobre agrotóxicos**. Dissertação de mestrado. ENSP/Fiocruz, Rio de Janeiro.

RAMALHO J.F.G.P, AMARAL SOBRINHO N.M.B, VELLOSO A.C.X. Contaminação da microbiota de caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. n35. p1289-303, 2000.

ROSELL, M. G.; OBIOLS, J.; BERENGUER, M. J.; GUARDINO, X.; LOPEZ, F.; BROSA, J. Determination of chlorinated insecticides in blood samples of agricultural workers. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v655, n1, p151-154, 1993.

ROTHWELL, J. T.; BURNETT, T. J.; HACKET, K.; CHEVIS, R.; LOWE, L. B. Residues of zeta-cypermethrin in bovine tissues and milk following pour-on and spray application. **Pest Management Science**, [s.l.], v57, p993-999. 2001.

SANKARARAMAKRISHNAN, N.; SHARMA, A. K.; SANGHI, R. Organochlorine and organophosphorous pesticide residues in ground water and surface waters of Kanpur, Uttar Pradesh, Índia. **Environment International**, n31 p113 -120. 2005.

SPRAGUE, J.B. Factors that modify toxicity. In: G.M. RAND & S.R. PETROCELLI, **Fundamentals of aquatic toxicology: methods and applications**. New York: Hemisphere, 1985. p124-163.

VEIGA, M. M.; SILVA, D. M. E.; VEIGA, L. B.; CASTRO, M. V. F. de. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, 22(11):2391-2399, nov. 2006.

WILES R, DAVIES K, CAMPBELL C. Overexposed organophosphate insecticides in children's food. **Environmental Working Group**. Washington (DC); p1-48. 1998.

WHO. World Health Organization. **Guidelines for predicting dietary intake of pesticides residues. Programme of food Safety and Food Aid**. 1997. Disponível em: <<http://www.who.int/foodsafety/publications/chem/pesticides/en>>. Acesso em: 05 nov. 2008.

4 CONCLUSÕES

A grande quantidade de amostras de água e de alimentação fornecida aos animais contaminadas por resíduos de OF e CB, os níveis de quantificação desses resíduos encontrados em grande parte das amostras de leite e a possível presença de risco quando consideramos a exposição cumulativa à esses praguicidas, são dados preocupantes e apontam para a implantação de um sistema de vigilância toxicológica no Brasil, para monitoramento de resíduos em alimentos de consumo animal e humano, diminuindo os riscos ao consumidor pela exposição aos praguicidas.

Os resultados também mostram que a contaminação ambiental pode ser igualmente preocupante, devido ao grande número de amostras de águas de açudes, represas e córregos apresentarem resíduos de organofosforados. Mesmo sofrendo efeitos de diluição e degradação, os praguicidas estavam em níveis suficientes para serem detectados, sugerindo altas concentrações. A conscientização do produtor quanto ao uso seguro de praguicidas e quanto ao descarte adequado de suas embalagens é necessária para minimizar o impacto desses resíduos no meio ambiente.

Quanto maior o número de pesquisas no Brasil sobre contaminação química em alimentos e sobre avaliações de risco, mais reais e confiáveis serão os dados originados, contribuindo para refinar e atualizar programas governamentais de prevenção e controle de resíduos no país.

APÊNDICES

APÊNDICE A**Questionário**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA
DEPARTAMENTO DE MEDICINA VETERINÁRIA PREVENTIVA
LABORATÓRIO DE INSPEÇÃO DE PRODUTOS DE ORIGEM ANIMAL
QUESTIONÁRIO DE ORIGEM DA AMOSTRA

Nº da amostra: _____

Propriedade: _____
 Proprietário: _____
 Endereço: _____
 Data da colheita: _____ Hora da colheita: _____ Temperatura da amostra: _____

I) Dados da produção:

| | |
|---|----------------------|
| Numero de animais da propriedade: _____ | Raça: _____ |
| Numero de animais em lactação: _____ | Volume diário: _____ |

II) Alimentação:

() Volumoso: _____
 () Concentrado: _____
 () Sal mineral: _____
 () Outros: _____

III) Água de consumo dos animais:

| | |
|------------------------------------|----------------------|
| 1) Origem: _____ | 2) Tratamento: _____ |
| () Poço () Poço artesiano | () Sim () Não |
| () Mina () Rede de abastecimento | Qual: _____ |
| () Açude () Outro | |

3) Presença de culturas próximas à fonte

| | |
|-----------------|-----------------------------|
| () Sim () Não | 4) Pulverizações na lavoura |
| Qual: _____ | () Sim () Não |
| | Qual: _____ |

IV) Sanidade animal:

| | |
|-------------------------------------|------------------------|
| 1) Tratamentos em vacas em lactação | 2) Controle de moscas: |
| () antibióticos | () Sim |
| () vermífugos | () Não |
| () controle de ectoparasitas | Qual: _____ |
| () outros: | Frequência: _____ |

3) Controle de ectoparasitas:

| | |
|-------------------|--------------|
| () Sim | Observações: |
| () Não | |
| Qual: _____ | |
| Frequência: _____ | |

