

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM HORTALIÇAS
COMERCIALIZADAS EM CAMPINAS - SÃO PAULO**

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **Maria Teresa Plata Oviedo**, aprovada pela Comissão Julgadora em 11 de outubro de 2002.

MARIA TERESA PLATA OVIEDO

Campinas, 11 de Outubro de 2002.



**Profa. Dra. Maria Cecília de
Figueiredo Toledo**
Presidente da Banca

Prof^a. Dr^a. MARIA CECÍLIA DE FIGUEIREDO TOLEDO
Orientadora

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de
Doutor em Ciência de Alimentos

CAMPINAS- 2002

i
UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE BC
Nº CHAMADA T/UNICAMP
Ov4r
V _____ EX _____
TOMBO BC/ 51542
PROC 16-837102
C _____ D X _____
PREÇO R\$ 11,00
DATA 14/11/02
Nº CPD _____

CM00176466-5

BIB ID 266996

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

Ov4r Oviedo, Maria Teresa Plata
Resíduos de agrotóxicos em hortaliças comercializadas em
Campinas – São Paulo / Maria Teresa Plata Oviedo. – Campinas,
SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Maria Cecília de Figueiredo Toledo
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

I.Hortaliças. 2.Agrotóxicos. 3.Resíduos. 4.Cromatografia a
gás. I.Toledo, Maria Cecília de Figueiredo. II.Universidade
Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.
III.Título.

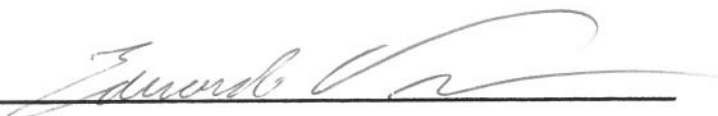
BANCA EXAMINADORA



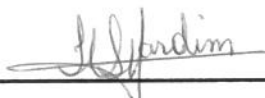
Profa. Dra. Maria Cecília de Figueiredo Toledo
(Orientadora)



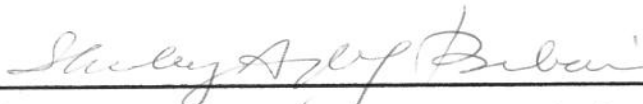
Profa. Dra. Helena Teixeira Godoy
(Membro)



Dr. Eduardo Vicente
(Membro)



Profa. Dra. Isabel Cristina Sales Fontes Jardim
(Membro)



Dra. Shirley Aparecida Garcia Berbari
(Membro)

Profa. Dra. Neura Bragagnolo
(Membro)

Dr. Jorge José do Vale Oliveira
(Membro)

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e ao Departamento de Ciências de Alimentos.

À Profa. Dra. Maria Cecília de Figueiredo Toledo, pela orientação e apoio na Tese.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão da bolsa de doutorado (processo nº97/09620-7).

Aos membros da banca examinadora, pelas valiosas correções e sugestões apresentadas à redação final da tese.

As Nutricionistas do restaurante da (UNICAMP), Raquel de Fátima Formenti do Valle e Lilliam Cristina Buzzioli Pierini, as supervisoras da cozinha dona Gerusa Bellinazzo e do processamento das hortaliças, Maria Teresa Souza Silva e Maria de Fátima Malagodi, pelas amostras de hortaliças cedidas e importantes informações para a pesquisa.

Ao Dr. Eduardo Vicente, do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), pela colaboração no desenvolvimento da parte experimental, realização das análises no espectrômetro de massas e os ensinamentos transmitidos.

Ao Laboratório de Resíduos de Pesticidas do (ITAL), por permitir utilizar suas instalações físicas, em especial, ao Fernando Rodrigues, pela auxílio nas análises cromatográficas e amizade, a dona Lurdes Bueno da Silva, Thaís e Patrícia de Moraes Febbo, pela contribuição nos trabalhos de laboratório.

Aos Engenheiros Agrônomos José Rubens da (CDA) Coordenadoria de Defesa Agropecuária, Seção de Fiscalização de Insumos e Agrotóxicos e Jerson Groppo da (CATI) Coordenadoria de Assistência Técnica Integral, da Seção de Agrotóxicos em Hortaliças/Extensão Rural, pelas informações essenciais brindadas para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao meu irmão, Dr. Manuel Plata Oviedo, pelo convívio e inestimável apoio nos momentos mais difíceis durante o curso.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
RESUMO GERAL	xvii
SUMMARY	xix
INTRODUÇÃO GERAL	1

CAPÍTULO 1

Revisão bibliográfica.....	5
1 Aspectos gerais dos agrotóxicos	7
2 Aspectos toxicológicos dos agrotóxicos	8
2.1 Organoclorados.....	9
2.2 Organofosforados.....	10
2.3 Piretróides	11
2.4 Carbamatos.....	12
3 Resíduos de agrotóxicos em alimentos no Brasil	13
3.1 Fontes de contaminação	16
3.2 Contaminação de hortaliças com agrotóxicos	17
4 Legislação de agrotóxicos	27
5 Referências Bibliográficas	28

CAPÍTULO 2

Determinação de resíduos de agrotóxicos organoclorados em hortaliças.....	37
Resumo	39
Summary	41
1 Introdução.....	43
2 Material e Métodos	44
2.1 Amostras, coleta e armazenamento	44
2.2 Padrões e reagentes	45
2.3 Métodos de Análises	45

2.3.1 Método modificado de Luke et al. (1975).....	45
2.3.2 Limpeza do extrato em coluna cromatográfica (MILLS et al. 1972).....	46
2.3.3 Análise cromatográfica.....	47
2.3.4 Confirmação da identidade.....	48
2.4 Validação do método modificado de Luke et al. (1975).....	50
2.4.1 Amostras, coleta e armazenamento.....	50
2.4.2 Recuperação do método.....	51
2.4.3 Limites de detecção e quantificação do método.....	51
3 Resultados e Discussão.....	52
3.1 Limites de detecção e quantificação do método.....	52
3.2 Recuperação dos agrotóxicos organoclorados.....	54
3.3 Determinação de agrotóxicos organoclorados em hortaliças.....	56
4 Conclusões.....	59
5 Referências Bibliográficas.....	59

CAPÍTULO 3

Resíduos de agrotóxicos piretróides em hortaliças.....	63
Resumo.....	65
Summary.....	67
1 Introdução.....	69
2 Material e Métodos.....	70
2.1 Amostras, coleta e armazenamento.....	70
2.2 Padrões e reagentes.....	71
2.3 Método de análise.....	71
2.3.1 Método 970.52 da AOAC modificado por PANG et al. (1995).....	72
2.3.2 Análise cromatográfica.....	73
2.3.3 Confirmação da identidade.....	74
2.4 Validação do método 970.52 da AOAC modificado por PANG et al. (1995).....	76
2.4.1 Amostras, coleta e armazenamento.....	76
2.4.2 Recuperação do método.....	76
2.4.3 Limites de detecção e quantificação do método.....	76

3 Resultados e Discussão	77
3.1 Limites de detecção e quantificação do método	77
3.2. Recuperação dos agrotóxicos piretróides	78
3.3 Determinação de agrotóxicos piretróides em hortaliças	80
4 Conclusões	84
5 Referências Bibliográficas	84
 CONCLUSÕES GERAIS	 87
 ANEXO 1 - Referente ao capítulo 2	 89
Estrutura molecular dos agrotóxicos analisados	91
Curvas analíticas dos agrotóxicos analisados	93
 ANEXO 2 - Referente ao capítulo 3	 95
Estrutura molecular dos agrotóxicos analisados	97
Curvas analíticas dos agrotóxicos analisados	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Cromatograma obtido por CG-DCE, referente à mistura de padrões de agrotóxicos piretróides 0,1 µg/mL. Coluna VA-608 (30m x 0,53mm di x 0,83µm de filme, fase estacionária de fenil metil silicone).....	99
Figura 2.	Cromatograma obtido por CG-DCE, referente à amostra de alface contendo permetrina. Coluna VA-608 (30m x 0,53mm di x 0,83µm de filme, fase estacionária de fenil metil silicone).....	100
Figura 3.	Cromatograma obtido por CG-DCE, referente à amostra de tomate contendo permetrina. Coluna VA-608 (30m x 0,53mm di x 0,83µm de filme, fase estacionária de fenil metil silicone).....	101
Figura 4.	Cromatograma obtido por CG-DCE, referente à amostra de tomate contendo permetrina e cipermetrina. Coluna VA-608 (30m x 0,53mm di x 0,83µm de filme, fase estacionária de fenil metil silicone).....	102
Figura 5.	Cromatograma obtido por CG-EM, referente à mistura de padrões de agrotóxicos piretróides 0,1 µg/mL. Coluna HP-1701 (30m x 0,25 mm di, 0,25µm de filme, fase estacionária com 14% de cianopropilfenil metil polissiloxano).....	103
Figura 6.	Cromatograma obtido por CG-EM, referente à amostra de alface contendo cis-permetrina e trans-permetrina. Coluna HP-1701 (30m x 0,25 mm di, 0,25µm de filme, fase estacionária com 14% de cianopropilfenil metil polissiloxano).....	104
Figura 7.	Cromatograma obtido por CG-EM, referente à mistura de padrões de agrotóxicos piretróides 1,0 µg/mL. Coluna HP-50+ (30m x 0,25mm di, 0,25µm de filme, fase estacionária com 50% de fenil e 50% de metipolissiloxano).....	105
Figura 8.	Cromatograma obtido por CG-EM, referente à amostra de tomate contendo cis-permetrina e trans-permetrina. Coluna HP-	

	50+ (30m x 0,25mm di, 0,25µm de filme, fase estacionária com 50% de fenil e 50% de metipolissiloxano).....	106
Figura 9.	Cromatograma obtido por CG-EM, referente à amostra de tomate contendo cis-permetrina, trans-permetrina e cipermetrina-1 e cipermetrina-4. Coluna HP-50+ (30m x 0,25mm di, 0,25µm de filme, fase estacionária com 50% de fenil e 50% de metipolissiloxano).....	107
Figura 10.	Cromatograma obtido por CG-EM em modo SCAN, referente à mistura de padrões de agrotóxicos piretróides 1,0 µg/mL. Coluna HP-50+ (30m x 0,25mm di, 0,25µm de filme, fase estacionária com 50% de fenil e 50% de metipolissiloxano).....	108
Figura 11.	Espectro de massas no modo SCAN 70eV, referente ao pico com o tempo de retenção (9,71 min), do cromatograma de alface, identificado como cis-permetrina e o correspondente espectro da biblioteca NIST98.....	109
Figura 12.	Espectro de massas no modo SCAN 70eV, referente ao pico com o tempo de retenção (9,83 min.), do cromatograma de alface, identificado como trans-permetrina e o correspondente espectro da biblioteca NIST98.....	110
Figura 13.	Espectro de massas no modo SCAN 70eV, referente ao pico com o tempo de retenção (10,71 min.), do cromatograma de tomate, identificado como cipermetrina-1 e o correspondente espectro da biblioteca NIST98.....	111
Figura 14.	Espectro de massas no modo SCAN 70eV, referente ao pico com o tempo de retenção (10,81 min.), do cromatograma de tomate, identificado como cipermetrina-2 e o correspondente espectro da biblioteca NIST98.....	112
Figura 15.	Espectro de massas no modo SCAN 70eV, referente ao pico com tempo de retenção (10,91 min.) do cromatograma de tomate, identificado como cipermetrina-3 e o correspondente espectro da biblioteca NIST98.....	113

Figura 16. Espectro de massas no modo SCAN 70eV, referente ao pico com o tempo de retenção (10,95 min.), do cromatograma de tomate, identificado como cipermetrina-4 e o correspondente espectro da biblioteca NIST98.....	114
---	-----

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo 1

Tabela 1.	Resíduos de agrotóxicos em legumes e hortaliças comercializados na cidade de São Paulo no período de 1996 a 1998.....	19
Tabela 2.	Nível residual (R) de diferentes agrotóxicos em hortaliças no Brasil.....	20

Capítulo 2

Tabela 1.	Crítérios estabelecidos para a identificação dos agrotóxicos organoclorados por CG-EM.....	50
Tabela 2.	Limites de detecção e quantificação dos agrotóxicos organoclorados em repolho, tomate e batata.....	53
Tabela 3.	Recuperação dos agrotóxicos organoclorados em repolho, tomate e batata.....	55
Tabela 4.	Resíduos de agrotóxicos organoclorados em hortaliças servidas nos restaurantes da UNICAMP no período de Abril/1998 a Abril/2001.....	58

Capítulo 3

Tabela 1.	Dados adquiridos por CG-EM referentes aos agrotóxicos piretróides.....	75
Tabela 2.	Limites de detecção e quantificação dos agrotóxicos piretróides em repolho, tomate e batata.....	78
Tabela 3.	Recuperação dos agrotóxicos piretróides em repolho, tomate e batata.....	80
Tabela 4.	Resíduos de agrotóxicos piretróides em hortaliças servidas nos restaurantes da UNICAMP no período de outubro/1998 a abril/2001.....	81
Tabela 5.	Resíduos de agrotóxicos piretróides em hortaliças coletadas nas Centrais de Abastecimento de Campinas (CEASA) no período de outubro/2000 a agosto/2001.....	83

RESUMO GERAL

Os agrotóxicos são usados na agricultura para a prevenção, controle de pragas e doenças de diferentes cultivos. Entretanto, representam um grande risco à saúde do homem e do meio ambiente, quando não são utilizados de forma correta, de acordo com as recomendações de aplicação e prazos de carência. Como consequência do uso, resíduos de agrotóxicos poderão estar presentes nos alimentos. Foram analisados resíduos de organoclorados (clorotalonil, aldrin, dieldrin, heptacloro, heptacloro epóxido, endosulfan alfa, endosulfan beta e sulfato de endosulfan) e piretróides (cipermetrina, deltametrina e permetrina) nas seguintes hortaliças: alface, acelga, chicória, repolho, tomate, chuchu, batata, cenoura, mandioca e mandioquinha, coletadas no restaurante da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e nas Centrais de Abastecimento de Campinas (CEASA). Os resíduos de organoclorados e piretróides foram determinados por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (CG-DCE-⁶³Ni), sendo os piretróides confirmados por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM). Conforme os resultados obtidos no presente trabalho, pode-se afirmar que as hortaliças analisadas, oferecidas nos restaurantes da UNICAMP, atenderam à legislação brasileira e às boas práticas agrícolas quanto aos resíduos de agrotóxicos organoclorados e piretróides. Contrariamente, os níveis residuais de piretróides em algumas hortaliças (alface e tomate) coletadas na CEASA evidenciaram o uso inadequado destes inseticidas.

SUMMARY

Pesticides are usually used in agriculture to protect crops from diseases. However, they may have deleterious effects to the environment and living organisms when used improperly. This study investigated the occurrence of residues of organochlorine (chlorotalonil, aldrin, dieldrin, heptachlor, heptachlor epoxide, alpha and beta endosulfan and endosulfan sulfate) and pyrethroids (cypermethrin, deltamethrin and permethrin) on the following vegetables: lettuce, swiss chard, chicory, cabbage tomato, chayote, potato, carrot, cassava and cassava species (mandioquinha). The samples were collected at the restaurant of the University of Campinas (UNICAMP) and at the "Centrais de Abastecimento de Campinas (CEASA)". The organochlorine and pyrethroid residues were determined by gas chromatography with an electron capture detector (ECD-⁶³Ni). Pyrethroids residues were confirmed by gas chromatography coupled to a mass spectrometer (CG-MS). The results showed that the vegetables from the UNICAMP restaurant contained organochlorine and pyrethroid residues below the detection limits of the validated methods, indicating that GAP have been followed by the producers. Concerning to the samples from CEASA, the results showed that pyrethroids were inappropriately used in lettuce and tomato.

INTRODUÇÃO GERAL

O uso de agrotóxicos na agricultura tem tido um papel importante na prevenção e no controle de pragas de diferentes cultivos, aumentando sua produtividade. Evitando perdas agrícolas em grandes e pequenas plantações, estes compostos garantem não apenas culturas isentas de doenças e livres do ataque dos insetos, como tranquilidade ao produtor na relação positiva de benefício/custo.

Entretanto, apesar destes benefícios, existe um risco potencial à saúde do homem, das plantas, dos animais e de contaminação do meio ambiente quando os agrotóxicos não são utilizados de forma correta. Neste sentido, o nível de resíduos de agrotóxicos encontrado numa determinada cultura tem servido como parâmetro de aferição do cultivo segundo as boas práticas agrícolas. Em geral, níveis acima do estabelecido pela legislação significam aplicação inadequada do agrotóxico, decorrente do não respeito ao período de carência e/ou aplicação de dose superior à recomendada.

Além de aspectos associados à saúde pública, a contaminação de alimentos por resíduos de agrotóxicos é economicamente importante nos países que dependem da exportação de alimentos como principal fonte de divisas. À medida que mais países criam sistemas de controle para prevenir a importação de alimentos contaminados, torna-se cada vez mais importante para os países exportadores verificar se os seus produtos estão de acordo com os requerimentos exigidos pelos países importadores. Caso o alimento não se encontre dentro dos padrões exigidos, ele é normalmente recusado ou então admitido, após tratamento apropriado, como ração animal ou para fins industriais, alcançando um preço inferior. Isto significa que qualquer país que não monitore seus produtos de exportação quanto à presença de contaminantes corre um grande risco de tê-los rejeitados, com grandes perdas econômicas. Da mesma forma, um país que não tenha um sistema de controle de contaminantes nos produtos importados corre

risco de ser usado como despejo para alimentos rejeitados por outros países.

A legislação para resíduos de agrotóxicos muitas vezes difere de país para país, em decorrência, entre outros, da real necessidade de uso, determinada por fatores diversos tais como condições climáticas, época de plantio e colheita, disponibilidade do agrotóxico e balanço risco-benefício. Ainda, devido às condições climáticas envolvendo temperatura, regime de chuvas e diferenças nas quatro estações do ano, os resíduos de agrotóxicos em um mesmo alimento podem variar de uma região para outra, apesar de serem aplicados segundo as boas práticas agrícolas.

É, portanto, de grande importância o estabelecimento de tolerâncias para orientar o comércio internacional, através da uniformização de conceitos, eliminando dificuldades devido a legislações peculiares de cada país, tornando viável a importação e exportação de gêneros alimentícios. É igualmente importante que os países monitorem os níveis de resíduos em alimentos comercializados no país, de forma a garantir o fornecimento de alimentos saudáveis para a população.

De acordo com informações obtidas junto ao Instituto Biológico - São Paulo, Seção de Resíduos de Pesticidas e da Coordenadoria de Assistência Técnica Integral de Campinas (comunicação pessoal), embora os piretróides sejam bastante utilizados em hortaliças, a não disponibilidade de dados de resíduos de piretróides em alimentos se deve a não inclusão de sua análise em programas de monitoramento conduzidos por diferentes instituições, inclusive o próprio Instituto Biológico. Embora este instituto tenha realizado algumas pesquisas que demonstram a presença de piretróides em alimentos (permetrina em tomate, por ex.), os dados gerados não foram publicados por estarem vinculados a projetos privados de pesquisa.

Quanto aos compostos organoclorados, embora dados recentes indiquem sua ausência ou presença em níveis bastante baixos em algumas hortaliças, o conhecimento de suas propriedades tóxicas, aliado a seu caráter acumulativo e informações não oficiais de sua venda ilegal no país, tornam necessário um monitoramento contínuo.

Desta forma, o presente estudo tem como objetivos:

1. Validar as metodologias de análises para determinação de resíduos de agrotóxicos organoclorados (clorotalonil, aldrin, dieldrin, heptacloro, heptacloro epóxido, endosulfan alfa, endosulfan beta e sulfato de endosulfan) e piretróides (cipermetrina, deltametrina e permetrina) em repolho, tomate e batata;
2. Determinar os níveis de resíduos de agrotóxicos organoclorados e piretróides em amostras de hortaliças *in natura* (alface, acelga, chicória, repolho, tomate, chuchu, batata, cenoura, mandioca e mandioquinha) servidas nos restaurantes universitários da UNICAMP e em amostras comercializadas nas Centrais de Abastecimento de Campinas;
3. Comparar os resultados obtidos com os níveis especificados pela legislação brasileira para cada cultura, quando autorizado.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. ASPECTOS GERAIS DOS AGROTÓXICOS

De acordo com a Legislação Brasileira (Decreto nº 4074 de 04 de janeiro de 2002, ANVISA, 2002), os agrotóxicos e afins são produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade é alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS, 1992) este termo inclui substâncias reguladoras do crescimento das plantas, desfolhantes, dessecantes, agentes para reduzir a densidade ou evitar a queda prematura dos frutos, e as substâncias aplicadas nas culturas antes ou após a colheita para proteger o produto durante o armazenamento ou transporte. Os agrotóxicos são usados principalmente na agricultura para combater pragas, ervas daninhas ou doenças das plantas, e em menor escala como agentes de controle de vetores nos programas de saúde pública, na pecuária e silvicultura.

No resumo estatístico do "CAS Registry" (Divisão da Sociedade Americana de Química), aproximadamente 4000 novas substâncias são somadas a cada ano. Até 20 de dezembro de 2001 constavam nesse registro 35.000.000 de substâncias (ACS, 2001). A Organização Pan-Americana da Saúde (OPAS) estima que na região das Américas são comercializadas em torno de 80.000 substâncias (PAHO, 1999-2002).

No Brasil, cerca de 400 princípios ativos tiveram seu uso agrícola aprovado até dezembro de 2001, incluindo inseticidas, acaricidas, fungicidas, herbicidas; os

quais fazem parte de milhares de formulações e estão disponíveis comercialmente. As vendas de agrotóxicos em 1998 foram: inseticidas U\$581.693; acaricidas U\$105.619; fungicidas U\$436.235; herbicidas U\$1.368.723; outros U\$65.579, totalizando U\$2.557.849 (ANDEF, 1999). Estes valores são correspondentes ao consumo das seguintes quantidades (toneladas) de produtos comerciais: inseticidas=79.398; acaricidas=11.280; fungicidas=47.154; herbicidas=151.095 e outros=17.875, somando um total geral de 306.802 toneladas.

2. ASPECTOS TOXICOLÓGICOS DOS AGROTÓXICOS

Basicamente, a manifestação de toxicidade dos agrotóxicos envolve três situações distintas:

- a) no campo, através de manipulação e aplicação;
- b) na fábrica, durante os processos de produção e manipulação do produto;
- c) na população, pelo consumo de alimentos com resíduos.

Segundo ALONZO (2000), as intoxicações ocorridas no período de 1994 a 1997 nos Centros de Controle de Intoxicações no Brasil dos Hospitais Universitários de Belo Horizonte (MG), Campinas (SP), Florianópolis (SC), Londrina (PR), Maringá (PR) e Ribeirão Preto (SP), foram por tentativas de suicídio, acidente ou exposição ocupacional. Nos casos de intoxicação por agrotóxicos, os inseticidas foram os mais frequentes. Em ordem decrescente aparecem os organofosforados, piretróides, carbamatos e organoclorados. O segundo grupo em importância é composto pelos raticidas, destacando-se as varfarinas e hidroxycumarinas. Em terceiro lugar estão os herbicidas, com a maioria dos casos envolvendo glifosato, seguido do paraquat. Os óbitos por intoxicação foram provocados por organofosforados (50,0%), carbamatos (8,0%) e organoclorados (5,8%). Em seguida, aparecem os herbicidas, sendo o paraquat responsável por 18,0% das intoxicações e o glifosato por 3,2%.

As vias de absorção dos agrotóxicos são variáveis, podendo atuar de forma simultânea. As mais freqüentes são oral (pela boca), cutânea (através da pele) e por inalação (MEDEIROS, 1993).

2.1 Organoclorados

São agrotóxicos usados na agricultura e em saúde pública para o controle de vetores. Estes compostos apresentam persistência prolongada no ambiente, além de neutralidade relativa e alta solubilidade no tecido adiposo (GUILLES, 1991).

O mecanismo de ação tóxica dos organoclorados envolve o estímulo do sistema nervoso central, por efeito direto na membrana neuronal, especialmente no axônio (ALONZO, 1995).

Após absorção, os inseticidas organoclorados são distribuídos uniformemente no organismo, concentrando-se nos tecidos gordurosos, especialmente no tecido abdominal, no cérebro e fígado. Sua eliminação se dá parcialmente pelas fezes e urina, podendo se depositar nos tecidos gordurosos do organismo (LARINI, 1987). A alta lipossolubilidade destes compostos determina sua tendência de acúmulo nos tecidos adiposos de peixes, aves e mamíferos, incluindo o homem, que se encontra no final da cadeia biológica (YOKOMIZO et al. 1984).

Devido a estas características, o uso de organoclorados na agricultura foi reduzido ao longo dos anos, tendo sido proibido no Brasil em 1985 através da Portaria nº 329, do Ministério da Agricultura (BRASIL, 1985). Não obstante, existem algumas exceções:

- a) O uso de iscas formicidas à base de aldrin e dodecacloro;
- b) O uso de cupinicidas à base de aldrin para o emprego em florestamento e

reflorestamento;

c) O uso dos referidos produtos quando aplicados pelos órgãos públicos competentes, em campanhas de saúde pública de combate a vetores de agentes etiológicos de moléstias;

d) O uso emergencial na agricultura, a critério da Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária (SNAD) do Ministério da Agricultura.

e) O endossulfan tem o emprego agropecuário autorizado para aplicação em partes aéreas de culturas de algodão, cacau, café, soja e cana-de-açúcar.

Admite-se a comercialização, o uso e a distribuição de produtos do princípio ativo paraquat somente sob a forma de venda aplicada, ou seja, operação de comercialização vinculada à prestação de serviços de aplicação de agrotóxicos e afins, indicada em rótulo bula.

Entre os ágotóxicos organoclorados cuja presença tem sido relatada em hortaliças e frutas incluem-se: aldrin, dieldrin, dicofol, DDT, endrin, endossulfan, BHC, lindano, clorotalonil e captan (UNGARO et al. 1987; SOARES et al. 1987; FERREIRA et al. 1994; GEBARA et al. 1996; TAKARA et al. 1997).

2.2 Organofosforados

Os agrotóxicos organofosforados podem ser considerados a segunda geração de inseticidas sintéticos e têm como vantagem sua baixa persistência no meio ambiente, não se acumulando na cadeia alimentar. Embora mais tóxicos em exposições agudas que os compostos organoclorados e carbamatos, são muito úteis quando usados nas doses adequadas (BOWMAN, 1990).

O mecanismo de ação tóxica dos organofosforados está associado com a inibição da acetilcolinesterase (AChE) nos tecidos nervosos, permitindo o acúmulo de acetilcolina (ACh) livre (ECOBICHON, 1991; JEYARATNAM & MARONI, 1994).

Os organofosforados não são acumulados no organismo humano, sendo facilmente degradados e excretados, especialmente aqueles com grupamento vinilfosfato. A eliminação ocorre predominantemente através da urina sendo a excreção pelas fezes considerada de pequena importância (LARINI, 1987).

Paration metílico, diclorvos, pirimifos metílico, dissulfoton, etion, metamidofós, diazinon, dimetoato, prothiofos, metidation, fenamifos, azinfos etílico, malation, mevinfos, dicrotofos e carbofenotion são os compostos organofosforados mais encontrados em arroz, feijão, frutas cítricas e tomate (CALDAS & SOUZA, 2000).

2.3 Piretróides

São compostos sintéticos de contacto, não sistêmicos, de grande toxicidade para insetos, baixa toxicidade em mamíferos e baixa persistência no meio ambiente.

Os piretróides são substâncias estimulantes do sistema nervoso central, como resultado do prolongamento do tempo de abertura dos canais de sódio na membrana nervosa, apresentando menor toxicidade em mamíferos que nos insetos (BURGER, 1993; CCI, 1993).

A alta atividade dos piretróides, que possibilita o seu emprego em pequenas dosagens, associada à seletividade que apresentam, tem possibilitado o aparecimento, no mercado, de novos produtos de origem sintética, inclusive mais estáveis à luz e menos voláteis que os de origem natural, para uso na

agropecuária ou como domissanitário (LARINI, 1987; ECOBICHON, 1991), em substituição às piretrinas naturais usadas no passado (ARAUER et al. 1997; ORINÁIK, 1993).

Entre os piretróides que tem sido detectados em hortaliças incluem-se: cialotrina, bifentrina, permetrina, cipermetrina, fenvalerato, fluvalinato e deltametrina (ARAUER et al. 1997; LING & HUANG, 1995; PANG et al. 1995; PANG et al. 1994).

No Brasil, embora os piretróides sejam bastante utilizados em hortaliças, existem poucos dados na literatura sobre a presença de seus resíduos em alimentos. GEBARA, et al. (1997) relataram a presença do inseticida permetrina em 15% de 72 amostras de tomate procedentes do Município de Goianópolis, em níveis abaixo do respectivo Limite Máximo de Resíduo.

2.4 Carbamatos

São compostos derivados sintéticos do ácido carbâmico, particularmente do ácido N-metilcarbâmico e são inibidores diretos da acetilcolinesterase (MACHEMER & PICKEL, 1994; HENAO & COREY, 1991).

O principal mecanismo de ação tóxica dos carbamatos é a inibição da atividade colinesterásica, sendo esta inibição produzida pelos carbamatos envolvidos na carbamilação do sítio esteárico da AchE. O acúmulo da acetilcolina produz sinais de toxicidade semelhantes aos produzidos pelos organofosforados, sendo a inibição colinesterásica aparentemente mais lábil e os efeitos de curta duração (SPEAK, 1991). O metabolismo de carbamatos é feito por ação das enzimas carbamatases, produzidas pelo sistema cromossomal do fígado. Estas agem por hidrólise, clivando a molécula para formar derivados fenólicos e o ácido

carbâmico correspondente. Este metabolismo de degradação é universal para todos os inseticidas carbamatos (BATISTA, 1989).

Entre os compostos carbamatos mais encontrados em hortaliças folhosas, abóbora, tomate, berinjela, ervilha, batata, cenoura, cebola, cebolinha, pimentão, feijão, milho, melancia e melão, incluem-se: carbaryl, carbofuran e tiodicarb (CDA, 2001).

3. RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ALIMENTOS NO BRASIL

A contaminação de alimentos com agrotóxicos é um problema de saúde pública e, portanto, o monitoramento de resíduos em alimentos torna-se imprescindível para garantir a segurança alimentar e identificar as potenciais fontes de contaminação.

SALIONI et al. (1994), em conjunto com o Laboratório de Referência Animal LARA/CAMPINAS do Ministério da Agricultura do Abastecimento e da Reforma Agrária, fizeram um estudo para evidenciar a frequência e os níveis de inseticidas organoclorados e PCBs (bifenil policlorados) em gordura bovina. No total, foram analisadas 856 amostras oriundas de frigoríficos sob Inspeção Federal e provenientes dos seguintes Estados: São Paulo, Goiás, Mato Grosso do Sul, Rio Grande do Sul, Minas Gerais, Mato Grosso, Paraná, Espírito Santo, Tocantins, Santa Catarina, Rondônia, Pará, Rio de Janeiro, Bahia e Piauí. Os resultados indicaram que 610 amostras (71%) apresentavam resíduos de um ou mais inseticidas organoclorados (DDT-Diclorodifenildicloroetano e metabólitos, dieldrin, mirex e BHC). Não foram encontrados resíduos de aldrin, clordane, lindano e metoxicloro e de PCBs. Foram detectadas resíduos acima dos limites estabelecidos pela legislação em 11 amostras (1,3%), correspondentes aos Estados de São Paulo e Goiás.

O Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, realizou um monitoramento de resíduos de agrotóxicos em alimentos comercializados e consumidos no Estado em 1994. Um total de 242 amostras de cereais, legumes e vegetais (alface, batata, arroz, cenoura, feijão, farinha de trigo, fubá e tomate), carne bovina, carne de frango e leite foram analisadas quanto à presença de resíduos de agrotóxicos

organoclorados persistentes (aldrin, DDT total, dieldrin, dodecacloro, endrin, HCB, HCH, heptacloro e heptacloro epóxido), organoclorados não persistentes (clorotalonil e endosulfan) e organofosforados (malation, paration etílico e paration metílico). Os resultados da pesquisa mostraram que, com exceção de uma amostra de tomate contendo 0,01 mg/kg de endosulfan, não autorizado nesta cultura, todos os alimentos analisados apresentaram níveis permitidos de resíduos, ou seja, pode-se afirmar que as normas regulamentadoras governamentais e boas práticas agrícola estavam sendo obedecidas (BARRETO et al. 1996).

GEBARA et al. (1995) coordenaram no Instituto Biológico de São Paulo o monitoramento de resíduos de agrotóxicos em frutas comercializadas nos Entrepósitos e Armazéns Gerais do Estado de São Paulo (CEAGESP). No período de janeiro a julho/95 foram analisadas 147 amostras de frutas (uva, caqui, goiaba, mamão, abacaxi, maçã e morango) quanto à presença de inseticidas e metabólitos organofosforados, organoclorados e fungicidas. Pelos resultados obtidos foi constatado que 23,1% do total de amostras analisadas apresentavam resíduos de agrotóxicos em quantidades inferiores ou superiores ao limite máximo resíduos permitido (LMR), ou continham produtos não permitidos (PNP) pela legislação de agrotóxicos.

No período de outubro a março de 1997, TAKARA, et al. (1997) determinaram resíduos de 76 princípios ativos (inseticidas organoclorados, organofosforados, piretróides e carbamatos, além de alguns fungicidas) em 52 amostras de tomate comercializados em São Paulo. Os resultados obtidos indicaram que 11,5% das

amostras apresentavam resíduos de produtos não autorizados para uso nessa cultura (endossulfan), 23,1% com resíduos abaixo do limite máximo permitido (clorotalonil, captan, metamidofós e quintozene) e 1,9% com resíduos acima do permitido (metamidofós).

CISCATO et al. (1997), conduziram de 1990 a 1995 o monitoramento de resíduos de agrotóxicos (captan, clorotalonil, dicofol, endossulfan, fenitrothion, fention e paration metílico) em 90 amostras de goiaba coletadas pela Companhia de Entrepostos e Armazéns Gerais do Estado de São Paulo (CEAGEP), obtendo os seguintes resultados: a) 32,2% das amostras analisadas continham resíduos de agrotóxicos; b) 16,6% das amostras apresentaram resíduos de produtos não autorizados para a cultura (captan, clorotalonil, dicofol e endossulfan); 15,6% dos resíduos estavam em níveis abaixo do limite máximo de resíduo permitido (fenitrothion, fention e paration metílico); e d) em nenhuma amostra foi constatada a presença de resíduos de agrotóxicos acima do permitido pela Legislação vigente (BRASIL, 1995).

No período de 1997 a 1998, GEBARA et al. (1999) determinaram resíduos de 100 agrotóxicos em 251 amostras de frutas (banana, goiaba, maçã, mamão, manga, maracujá, melancia, melão, pêssego e uva) coletadas pela CEAGEP. Comparando-se os resultados obtidos e a legislação vigente, observou-se que 26,3% das amostras apresentavam resíduos, sendo que 17,5% (1 de goiaba, 2 de maçã, 7 de mamão, 6 de melão, 21 de pêssego e 7 de uva) continham resíduos de produtos não registrados para uso nessas culturas e 0,4% das frutas estava com resíduos acima do limite máximo de resíduos. Resíduos abaixo do LMR foram detectados em 8,4% das amostras analisadas (2 de maçã, 1 de melão e 18 de pêssego).

OLIVEIRA & TOLEDO (1999), fizeram um estudo sobre os resíduos dos fungicidas thiabendazole e imazalil em laranjas pêra (*Citrus sinerensis* (L.) Osbeck cv. *Pêra*), coletadas em supermercados da cidade de Campinas - SP, no período de novembro/1998 a agosto/1999. Os resultados obtidos mostraram que 46%

das amostras analisadas continham resíduos dos dois fungicidas, sendo que a casca apresentou níveis mais elevados, na faixa de 1,56 a 2,42 mg/kg e de 0,17 a 13,32 mg/kg para imazalil e thiabendazole, respectivamente. A percentagem de laranjas contaminadas com thiabendazole (78%) foi maior do que com imazalil (22%). Em ambos os casos os níveis residuais dos fungicidas ficaram abaixo dos limites de resíduos estabelecidos pela legislação brasileira e recomendados pelo Codex Alimentarius (5,0 mg/kg e 10,0 mg/kg, respectivamente, para imazalil e thiabendazole). Os autores do trabalho concluíram que as laranjas analisadas estavam seguras para o consumo, no que se refere aos agrotóxicos analisados.

O Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco, ITEP, Recife, analisou resíduos de fungicidas em manga e uva cultivadas do Vale de São Francisco Pernambucano, destinadas à exportação. Os resultados iniciais indicaram que estavam presentes fungicidas dos grupos químicos benzimidazol (carbendazim e thiabendazole) e conazol (procloraz e imazalil) (ARAÚJO et al. 2001).

Um monitoramento de resíduos de ditiocarbamatos em mamões consumidos na cidade de Santa Maria, RS, foi realizado no período de janeiro a maio de 2001. Todas as amostras analisadas apresentaram níveis de ditiocarbamatos dentro do Limite Máximo de Resíduo permitido pela legislação vigente (maneb=7mg/kg) (MARTINS et al. 2001).

3.1 Fontes de Contaminação

Os alimentos são contaminados por resíduos de agrotóxicos em decorrência de:

- Pulverização direta nas culturas durante a produção agrícola;
- Forragens e rações contaminadas e ingeridas pelos animais, afetando a carne, leite, gordura e derivados (manteiga, patê, queijo, salsicha, etc);

- Arraste pelas chuvas, contaminando os organismos aquáticos, principalmente os peixes;
- Descarte dos agrotóxicos em rios e mares pelas indústrias químicas (BULL & HATHAWAY, 1986);
- Água para abastecimento público contaminada com agrotóxicos (RODRIGUES et al. 2000);
- Descarte de embalagens de agrotóxicos de forma indevida: abandono na lavoura, nos rios, enterradas, queimadas ou reutilizadas para armazenar alimentos (ALENCAR et al. 1998);
- Não cumprimento do período de carência ou intervalo de segurança (MIDIO & MARTINS, 1997);
- Tratamento pós-colheita com agrotóxicos.

3.2 Contaminação de Hortaliças com Agrotóxicos

Em geral, resíduos de agrotóxicos em hortaliças são o resultado da aplicação direta sobre a planta ou, especificamente no caso de raízes e tubérculos, produto da absorção do solo. Legumes e hortaliças folhosas, entre as quais podemos incluir brócolis, couve-flor, aspargos e cogumelo, têm uma superfície volumosa, sendo previsível a presença de resíduos de agrotóxicos aplicados diretamente nelas (SPEAK, 1991).

A Secretaria da Saúde do Paraná monitorou no período de 1987 a 1992 os resíduos de agrotóxicos em produtos hortifrutigranjeiros produzidos, comercializados e consumidos nas diversas regiões do Estado do Paraná. As culturas analisadas foram 27: abobrinha, acelga, agrião, alface, alho, batata, batata-doce, batata-salsa, beterraba, brócolis, cenoura, couve-flor, espinafre, maçã, melancia, morango, nabo, nectarina, pepino, pêssego, pimentão, rabanete, repolho, soja, tomate, uva e vagem. Os princípios ativos dos agrotóxicos monitorados e detectados foram: aldicarb, aldrin, BHC, carbaril, carbofuran, clorotalonil, DDT e seus sub-produtos DDD e DDE, diazinon, dicofol, diquat,

fention, forato, heptacloro, lindano, mercúrio, metalaxil, metamidofós, oxicloreto de cobre, paraquat, paration metílico, pirazofós, tiofanato metílico e triclofon. Ainda foram pesquisados os princípios ativos: cartap, deltametrina, dissulfoton, iprodiona, manconzeb, malation, maneb, paration e trifluralina, os quais não foram detectados. Todas as culturas pesquisadas apresentaram resíduos destes produtos, sendo que em 24 delas observou-se a contaminação por produtos organoclorados (BHC, aldrin, heptacloro, lindano, mercúrio, dicofol, DDT, DDE e DDD), cujo uso agrícola é proibido no país (ZANDONÁ & ZAPPIA, 1993).

GEBARA et al. (1996) relataram resultados de análises de 74 princípios ativos em 72 amostras de hortaliças comercializadas na cidade de São Paulo (34 de vagem e 38 de tomate). Os resultados obtidos indicaram que 63,9% das amostras analisadas continham resíduos de agrotóxicos, dos quais 37,5% eram produtos não autorizados para uso nessas culturas. Cerca de 25% das amostras apresentaram resíduos abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação em vigor. Apenas 1,4% das amostras de tomate apresentaram resíduos acima do limite máximo permitido.

Na Seção de Resíduos do Instituto Biológico de São Paulo foram determinados os teores residuais de inseticidas e fungicidas em amostras de legumes e hortaliças comercializados na capital de 1996 a 1998 (MIDIO & MARTINS, 2000). A Tabela 1 apresenta um resumo dos resultados obtidos.

Tabela 1. Resíduos de agrotóxicos em legumes e hortaliças comercializados na cidade de São Paulo no período de 1996 a 1998.

Hortaliças	n	Período	Amostras positivas (%)	Resíduos abaixo do LMR (%)	Resíduos não permitidos (%)	Resíduos acima do LMR (%)	Agrotóxico
Hortaliças em geral	72	Março-ago/96	63,9	25,0	37,5	1,4	Nr
Hortaliças em geral	68	1996	29,4	1,47	27,94	-	Nr
Tomate	52	Out/96-mar/97	36,5	23,15	11,5	1,9	IOC/IOF/F
Hortaliças em geral	176	1998	44,3	31,2	5,7	7,4	Nr

n = número de amostras

IOF = Inseticidas organofosforados

IOC = Inseticidas organoclorados

F = Fungicidas orgânicos

Nr = Não relatado

LMR = Limite Máximo de Resíduo, Legislação Brasileira

Fonte: MIDIO & MARTINS, 2000

Os resultados de pesquisas realizadas por diferentes autores quanto ao nível residual de vários agrotóxicos em hortaliças no Brasil são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Nível residual (R) de diferentes agrotóxicos em hortaliças no Brasil.

Hortaliças	Agrotóxicos	n	R (mg/kg)	LMR (mg/kg)	Referência
Abóbora	Dieldrin	64	<0,01-0,08	n.a.	SOARES et al. (1987)
	Endrin	64	0,09	n.a.	SOARES et al. (1987)
Abobrinha	DDT	*	0,10	n. a.	UNGARO et al. (1987)
	Endrin	*	0,020 a 0,090	n. a.	UNGARO et al. (1987)
	Aldrin	3	<0,001-0,001	n. a.	UNGARO et al. (1983)
	Dieldrin	3	<0,001-0,030	n. a.	UNGARO et al. (1983)
Acelga	Dieldrin	1	<0,001	n. a.	UNGARO et al. (1983)
Agrião	Endrin	21	<0,01	n.a.	SOARES et al. (1987)
	Dimetoato	*	0,01	1,0	UNGARO et al. (1987)
	Dieldrin	3	<0,001	n. a.	UNGARO et al. (1983)
Alcachofra	Dieldrin	13	<0,001	n. a.	UNGARO et al. (1987)
Alface	Aldrin	24	<0,01-0,89	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Lindano	24	<0,01-0,33	n. a.	SOARES et al. (1987)
	DDT	24	<0,01-0,05	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Paratión etílico	*	0,20	0,7	UNGARO et al. (1987)
	Paration metílico	*	Traços	0,7	UNGARO et al. (1987)
	Dieldrin	14	<0,001	n. a.	UNGARO et al. (1983)
	BHC	2	0,007-0,020	n. a.	LARA & BARRETO (1972)
	DDT	2	<0,001	n. a.	LARA & BARRETO (1972)
Alho	DDT	14	<0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
Alho-porró	Lindano	1	0,100	n. a.	UNGARO et al (1983)
Almeirão	Dieldrin	28	<0,01-0,04	n. a.	SOARES et al. (1987)

n=número de amostras

n.a.=não autorizado

LMR = Limite Máximo de Resíduo, Legislação Brasileira (2002)

*Número de amostras não fornecido

Tabela 2. Nível residual (R) de diferentes agrotóxicos em hortaliças no Brasil.

Hortaliças	Agrotóxicos	n	R (mg/kg)	LMR (mg/kg)	Referência
Almeirão	Paration etílico	28	<0,01-0,11	0,7	SOARES et al. (1987)
	Lindano	4	<0,001	n. a.	UNGARO et al. (1983)
Batata	Paration etílico	57	<0,01	0,7	SOARES et al. (1987)
	DDT	4	<0,001-0,010	n. a.	UNGARO et al. (1983)
	BHC	1	0,001	n. a.	LARA & BARRETO (1972)
	DDT	1	n. d.	n. a.	LARA & BARRETO (1972)
Batata-doce	Dieldrin	43	<0,01-0,02	n. a.	SOARES et al. (1987)
Berinjela	Dieldrin	21	<0,01-0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Endosulfan	21	<0,01-0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Endrin	*	0,05	n. a.	UNGARO et al. (1987)
	Aldrin	4	<0,001-0,002	n. a.	UNGARO et al. (1983)
	Dieldrin	4	<0,001-0,020	n. a.	UNGARO et al. (1983)
Beterraba	Endosulfan	27	<0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Dieldrin	1	<0,001	n. a.	UNGARO et al. (1983)
Brócolis	Dieldrin	11	<0,01-0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Malation	*	Traços	5,0	UNGARO et al. (1987)
	Aldrin	4	<0,001-0,080	n. a.	UNGARO et al. (1983)
	Paration etílico	4	<0,001-2,200	0,7	UNGARO et al. (1983)
Cará	Dieldrin	12	<0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Aldrin	2	<0,001-0,001	n. a.	UNGARO et al. (1983)
	Dieldrin	2	<0,001-0,008	n. a.	UNGARO et al. (1983)
Cebola	Dieldrin	22	<0,01-0,02	n. a.	SOARES et al. (1987)

n=número de amostras

n.a.=não autorizado; n.d.=não detectado

LMR=Límite Máximo de Resíduo, Legislação Brasileira (2002)

*número de amostras não fornecido

Tabela 2. Nível residual (R) de diferentes agrotóxicos em hortaliças no Brasil.

Hortaliças	Agrotóxicos	n	R (mg/kg)	LMR (mg/kg)	Referência
Cebola	Malation	22	<0,01-0,90	n. a.	SOARES et al. (1987)
Cebolinha	Heptacloro	19	<0,01-0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Dieldrin	5	<0,001	n. a.	UNGARO et al. (1983)
	BHC	1	0,120	n. a.	LARA & BARRETO (1972)
	DDT	1	<0,001	n. a.	LARA & BARRETO (1972)
Cenoura	DDT	48	<0,01-0,02	n. a.	SOARES et al. (1987)
	HCH	48	<0,01-0,07	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Heptacloro	48	<0,01-0,08	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Lindano	48	<0,01-0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Malation	48	<0,01-0,80	3,0	SOARES et al. (1987)
	DDT	*	0,04	n. a.	UNGARO et al. (1987)
	Dieldrin	*	0,03-0,10	n. a.	UNGARO et al. (1987)
	Endosulfan	*	0,10	n. a.	UNGARO et al. (1987)
	Paration etílico	*	0,03	0,7	UNGARO et al. (1987)
	Paration metílico	*	0,04-0,20	0,7	UNGARO et al. (1987)
	Dieldrin	10	<0,001-0,030	n. a.	UNGARO et al. (1983)
	BHC	3	0,013-0,025	n. a.	LARA & BARRETO (1972)
	DDT	3	<0,001	n. a.	LARA & BARRETO (1972)
Chicória	Malation	1	<0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
Chuchu	Malation	31	<0,01-0,05	3,0	SOARES et al. (1987)
	Dieldrin	2	<0,001	n. a.	UNGARO et al. (1983)
Coentro	Malation	3	<0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)

n=número de amostras

n.a.=não autorizado

LMR=Límite Máximo de Resíduo, Legislação Brasileira (2002)

*Número de amostras não fornecido

Tabela 2. Nível residual (R) de diferentes agrotóxicos em hortaliças no Brasil.

Hortaliças	Agrotóxicos	n	R (mg/kg)	LMR (mg/kg)	Referência
Coentro	Dieldrin	1	<0,001	n. a.	UNGARO et al. (1983)
Cogumelo	Dieldrin	1	<0,001	n.a.	UNGARO et al. (1983)
Couve	Dieldrin	24	<0,01-0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Heptacloro	24	<0,01-0,03	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Diazinon	*	0,18	0,7	UNGARO et al. (1987)
	Dicofol	*	0,14 a 0,60	n. a.	UNGARO et al. (1987)
	Dieldrin	*	0,01 a 0,03	n. a.	UNGARO et al. (1987)
	Endosulfan	*	0,18 a 0,56	n. a.	UNGARO et al. (1987)
	Paration etílico	*	0,56	0,7	UNGARO et al. (1987)
	Triclorfon	*	0,20	0,5	UNGARO et al. (1987)
	Dieldrin	4	<0,001	n. a.	UNGARO et al. (1983)
	BHC	1	0,012	n. a.	LARA & BARRETO (1972)
	DDT	1	<0,001	n.a.	LARA & BARRETO (1972)
Couve-flor	Aldrin	30	<0,01-0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Endosulfan	30	<0,01-0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Dieldrin	5	<0,001	n. a.	UNGARO et al. (1983)
Erva-doce	Dieldrin	1	<0,001	n. a.	UNGARO et al. (1983)
Ervilha	Paration metílico	15	<0,01-0,16	1,0	SOARES et al. (1987)
Escarola	Malation	*	Traços	n.a.	UNGARO et al. (1987)
	Dieldrin	5	<0,001	n.a.	UNGARO et al. (1983)
Espinafre	Paration metílico	21	<0,01	0,7	SOARES et al. (1987)

n=número de amostras

n.a.=não autorizado

LMR=Limite Máximo de Resíduo, Legislação Brasileira (2002)

*Número de amostras não fornecido

Tabela 2. Nível residual (R) de diferentes agrotóxicos em hortaliças no Brasil.

Hortaliças	Agrotóxicos	n	R (mg/kg)	LMR (mg/kg)	Referência
Espinafre	DDT	1	0,010	n. a.	UNGARO et al. (1983)
Inhame	DDT	24	<0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
	HCH	24	<0,01-2,17	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Malation	24	<0,01-0,46	3,0	SOARES et al. (1987)
Jiló	Malation	33	<0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
	DDT	1	<0,001	n. a.	UNGARO et al. (1983)
Mandioca	Heptacloro	31	<0,01-0,03	n. a.	SOARES et al. (1987)
Mandioquinha	DDT	19	<0,01-0,06	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Dieldrin	19	<0,01-0,02	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Paration metílico	19	<0,01-0,12	0,7	SOARES et al. (1987)
Milho verde	Paration metílico	17	<0,01-0,01	0,7	SOARES et al. (1987)
	DDT	1	<0,001	n. a.	UNGARO et al. (1983)
Moranga	Dieldrin	24	<0,01-0,02	n. a.	SOARES et al. (1987)
Mostarda	Dieldrin	19	<0,01-0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
Nabo	Dieldrin	8	<0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
	DDT	2	<0,001-0,010	n. a.	UNGARO et al. (1983)
Pepino	Acefato	4	n.d.	n. a.	LORINE et al. (1995)
	Aldicarb	1	0,03	n. a.	LORINE et al. (1995)
	Cipermetrina	3	n.d.	n. a.	LORINE et al. (1995)
	Cartap	4	n. d.	0,1	LORINE et al. (1995)
	Clorpirifos	2	0,02-0,03	n. a.	LORINE et al. (1995)

n=número de amostras

n.a.=não autorizado; n.d.=não detectado

LMR=Limite Máximo de Resíduo, Legislação Brasileira (2002)

Tabela 2. Nível residual (R) de diferentes agrotóxicos em hortaliças no Brasil.

Hortaliças	Agrotóxicos	n	R(mg/kg)	LMR (mg/kg)	Referência
Pepino	Cipermetrina	3	n.d.	n. a.	LORINE et al. (1995)
	Deltametrina	2	n.d.	0,03	LORINE et al. (1995)
	Etion	2	n.d.	2,0	LORINE et al. (1995)
	Dieldrin	27	<0,01-0,02	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Endosulfan	27	<0,01-0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Endrin	27	<0,01-0,06	n. a.	SOARES et al. (1987)
	HCH	27	<0,01-0,04	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Dicofol	*	0,07	n. a.	UNGARO et al. (1987)
	Endosulfan	*	0,20 a 0,30	n. a.	UNGARO et al. (1987)
	Paration etílico	*	Traços a 0,03	n. a.	UNGARO et al. (1987)
	Aldrin	4	<0,001-0,001	n. a.	UNGARO et al. (1983)
	Dieldrin	4	<0,001-0,024	n. a.	UNGARO et al. (1983)
	Paration etílico	4	<0,001-0,032	n. a.	UNGARO et al. (1983)
Pimentão	HCH	25	<0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Endrin	*	0,08	n. a.	UNGARO et al. (1987)
	Lindano	*	0,02	n. a.	UNGARO et al. (1987)
	Endrin	10	<0,001-0,013	n. a.	UNGARO et al. (1983)
Quiabo	Paration etílico	41	<0,01-0,01	0,7	SOARES et al. (1987)
	Lindano	*	0,06	n. a.	UNGARO et al. (1987)
	Endrin	1	<0,001	n. a.	UNGARO et al. (1983)
Rabanete	Dieldrin	17	<0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Diazinon	*	0,02	0,5	UNGARO et al. (1987)
	Endrin	3	<0,001	n. a.	UNGARO et al. (1983)

n=número de amostras

n.a.=não autorizado; n.d.=não detectado

LMR=Límite Máximo de Resíduo, Legislação Brasileira (2002)

*Número de amostras não fornecido

Tabela 2. Nível residual (R) de diferentes agrotóxicos em hortaliças no Brasil.

Hortaliças	Agrotóxicos	n	R(mg/kg)	LMR (mg/kg)	Referência
Repolho	Dieldrin	28	<0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Endrin	1	<0,001	n. a.	UNGARO et al. (1983)
Rúcula	Endrin	2	<0,001	n. a.	UNGARO et al. (1983)
Salsa	HCH	18	<0,01-0,01	n.a.	SOARES et al. (1987)
	Dieldrin	1	0,001-0,003	n. a.	UNGARO et al. (1983)
	BHC	2	0,009-0,050	n. a.	LARA & BARRETO (1972)
	DDT	2	<0,001	n. a.	LARA & BARRETO (1972)
Taioba	HCH	6	<0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
Tomate	DDT	55	<0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Dieldrin	55	<0,01-0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Heptacloro	55	<0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Paration etílico	*	Traços	0,7	UNGARO et al. (1987)
	Triclorfon	*	0,05	0,2	UNGARO et al. (1987)
	DDT	14	<0,001-0,030	n. a.	UNGARO et al. (1983)
	Endrin	14	<0,001-0,020	n. a.	UNGARO et al. (1983)
	Lindano	14	<0,001-0,020	n. a.	UNGARO et al. (1983)
	Malation	14	<0,001-0,150	3,0	UNGARO et al. (1983)
	BHC	3	0,007-0,016	n. a.	LARA & BARRETO (1972)
	DDT	3	<0,001	n. a.	LARA & BARRETO (1972)
	Endrin	33	<0,01-0,02	n. a.	SOARES et al. (1987)
	Heptacloro	33	<0,01	n. a.	SOARES et al. (1987)
Vagem	Dicofol	*	0,07	n. a.	UNGARO et al. (1987)
	Malation	1	<0,001	n. a.	UNGARO et al. (1983)

n=número de amostras

n.a.=não autorizado

LMR=Limite Máximo de Resíduo, Legislação Brasileira (2002)

*Número de amostras não fornecido

4. LEGISLAÇÃO DE AGROTÓXICOS

No Brasil, o Ministério da Saúde (www.anvisa.gov.br) é o órgão responsável pela legislação de alimentos, incluindo a legislação sobre resíduos de agrotóxicos, a qual contém uma série de Leis, Decretos e Portarias para controlar as modalidades de emprego, os intervalos de segurança e limites máximos de resíduos (LMR) de um determinado agrotóxico, que pode ser aceito em cada alimento destinado ao consumo humano. Constam também restrições de aplicação, como a Portaria nº329, de 02/08/85 (BRASIL, 1985), que proíbe a comercialização, uso e distribuição de produtos agrotóxicos organoclorados destinados à agropecuária.

O Decreto nº 4.074, de 04/01/02 (ANVISA, 2002) regulamenta a Lei nº7.802, de 11/07/89, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos e seus componentes afins.

O processo de registro de um agrotóxico junto ao Ministério da Saúde, encontra-se descrito no decreto citado acima e envolve a apresentação, pelo interessado, de resultados de ensaios com o produto, mostrando os eventuais resíduos presentes, após aplicação dentro das boas práticas agrícolas. Caso o agrotóxico apresente indícios de riscos à saúde humana ou ao meio ambiente, o registro poderá ser reavaliado, alterado, suspenso ou cancelado. Com estas informações, é então calculada, com base na dieta básica do brasileiro, a soma dos resíduos nas diversas culturas (kg/dia), de forma a verificar se a ingestão total estará abaixo de valores toxicologicamente seguros. Se a soma ultrapassar a ingestão diária aceitável (IDA) recomendada pelo JMPR (Comitê Conjunto FAO/OMS de Peritos em Resíduos de Pesticidas) é diminuído o número de culturas onde o produto poderá ser utilizado. Desta forma, são estabelecidos os

limites máximos de resíduos (LMR) para cada cultura autorizada .

A legislação brasileira tem procurado seguir as recomendações do Codex Alimentarius para resíduos de pesticidas e também no Mercosul acordou-se em adotar as normas do Codex Alimentarius FAO/OMS para o comércio de produtos agrícolas entre os países membros.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/legislacao.htm>>. Acesso em: 19 jan. 2002.

ALONZO, H. G. A. **Intoxicações agudas por praguicidas nos centros de toxicologia de seis hospitais universitários do Brasil em 1994**. Campinas, 1995. 124 p. Dissertação (Mestrado em Saúde Coletiva) - Faculdade de Ciências Médicas, Universidade Estadual de Campinas.

ALONZO, H. G. A. **Consultas em seis centros de controle de intoxicações do Brasil: análise dos casos, hospitalizações e óbitos**. Campinas, 2000. 290 p. Tese (Doutor em Saúde Coletiva) - Faculdade de Ciências Médicas, Universidade Estadual de Campinas.

ALENCAR, J. D.; LIMA, M. F.; CARVALHO, G. A.; OLIVEIRA, C. M. Descarte de embalagens de agrotóxicos. **Pesticides: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 8, p. 9-26, jan./dez., 1998.

ACS. AMERICAM CHEMICAL SOCIETY - **CAS Statistical Summary 1907-2001**. Disponível em: <<http://www.cas.org/EO/regsys.html>>. Acesso em: 22 jan. 2002.

ANDEF. ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS. **Vendas de defensivos agrícolas por unidades da federação e classes -1997/99.** Disponível em: <<http://www.andef.com/dentro/banc-men.htm>>. Acesso em 20 jan. 2002.

ARAUER, R. J.; ELLER, K. I.; PFEIL, R. M.; BROWN, R. T. Determining ten synthetic pyrethroids in lettuce and ground meat by using ion-trap mass spectrometry and electron-capture gas chromatography. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.45, n. 1, p. 180-184, Jan., 1997.

ARAÚJO, A. C. P.; LIMA, T. L. A.; SILVA, M.; TELLES, D. L.; LIMA, L. L. A. Resíduos de fungicidas em frutas do Vale do São Francisco. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE TOXICOLOGIA, 12., 2001, Pouso Alegre. **Programas de resumos...**, v. 14, n. 2, p. 121-182, 2001.

BARRETO, H. C. C.; INOMATA, O. N.; LEMES, V. R. R.; KUSSUMI, T. A.; SCORSAFAVA, M. A.; ROCHA, S. O. R. Monitoramento de resíduos de pesticidas em alimentos comercializados no estado de São Paulo em 1994. **Pesticidas, Revista Técnico Científica**, Curitiba, v. 6, p. 1-12, jan./dez., 1996.

BATISTA, G. C. Química de pesticidas. In: SEMINÁRIO DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS, 1., 1989, Campinas. **Anais...** Campinas: ITAL, 1989. p. 1-28.

BOWMAN, M. C. Analysis of organophosphorus pesticides. In: MOYE, H. A. **Analysis of pesticide residues**. Florida: Malabar, Robert E. Krieger Publishing Company, 1990. cap. 7, p. 263-332.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Portaria n. 329 de 02 de setembro de 1985. Proíbe em todo o território nacional, a comercialização, o uso e a distribuição de produtos agrotóxicos organoclorados destinados à agropecuária. **Diário Oficial da União**. Brasília, 03/09/1985, Seção 1. p.12941.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Relação de substâncias para uso fitossanitário e domossanitário**: Portarias do Ministério da Saúde. São Paulo: ILSI, 1995. 716p.

BULL, D.; HATHAWAY, D. **Pragas e venenos**: agrotóxicos no Brasil e no terceiro mundo. Petrópolis -RJ:Vozes/OXFAM/FASE, 1986. 236p.

BURGER, M. Insecticidas. In: FOGEL, E. **Patologia toxicológica**. Montevideo: Oficina del Libro, 1993. p. 75-200.

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

CCI. CENTRO DE CONTROLE DE INTOXICAÇÕES, UNICAMP. **Toxicologia das piretrinas e piretróides**. Campinas, 1993, p. 35.

CISCATO, C. H. P.; GUEVARA, A. B.; FERREIRA, M. S.; LOURENÇO, R. C.; MONTEIRO, S. H. Monitorização de resíduos de pesticidas em amostras de goiaba no período de 1990 a 1995. In: ENCONTRO NACIONAL DE ANALISTAS DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS, 19., 1997, São Paulo. **Relatórios...** São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1997. p. 114-119.

CDA. COORDENADORIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA. Relação de produtos cadastrados: **Relatório Técnico**. Campinas, 12/12/2001. 36p.

ECOBICHON, D. J. Toxic effects of pesticides. In: AMDUR, M. O.; DOULL, J.; KLAASEN, C. D. **Casarett and Doulls Toxicology**: the basic science of poisons. 4ed. New York: Pergamon Press, 1991. Chapter 18, p. 565-622.

FERREIRA, M. S.; UNGARO, M. T. S.; GEBARA, A. B.; MACHADO, E. S.; CISCATO, C. H. P.; ARAÚJO, R. A. Resíduos de pesticidas em frutas analisadas na seção de resíduos do Instituto Biológico. **Arquivos do Instituto Biológico**, São Paulo, v. 61, p. 49, 1994.

GEBARA, A. B.; CISCATO, C. H. P.; SANTIAGO, M. R.; FERREIRA, M. S. Monitorização de resíduos de agrotóxicos em frutas, janeiro a julho de 1995. **Arquivos do Instituto Biológico**, São Paulo, v.62, supl., p. 67, 1995.

GEBARA, A. B.; SANTIAGO, M. R.; CISCATO, C. H. P.; FERREIRA, M. S. Resíduos de agrotóxicos em amostras de hortaliças comercializadas na cidade de São Paulo, março a agosto de 1996. **Arquivos do Instituto Biológico**, São Paulo, v. 63, supl., p. 58, 1996.

GEBARA, A. B.; CISCATO, C. H. P.; FERREIRA, M. S.; LOURENÇO, R. C.; MONTEIRO, S. H. Resíduos de agrotóxicos em tomate. **Arquivos do Instituto Biológico**, São Paulo, v. 64, supl., p.23, 1997.

GEBARA, A. B.; CISCATO, C. H. P.; FERREIRA, M. S.; LOURENÇO, R. C.; SILVA, C. P. C. T. Avaliação de resíduos de pesticidas em frutas, 1997 e 1998. **Arquivos do Instituto Biológico**, São Paulo, v. 66, supl., p. 81, 1999.

GUILLES, F. Pesticides and the third world. **Journal Toxicology Environmental Health**, v. 32, p. 11-31, 1991.

HENAO, S.; COREY, G. **Plaguicidas inibidores de las colinesterasas**. México: Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud OPS/WHO, 1991. 169p. (Serie vigilancia 11).

JEYARATNAM, J.; MARONI, M. Organophosphorus compounds. **Toxicology**, v. 91, p. 15-27, 1994.

LARA, W. H.; BARRETO, H. H. C. Resíduos de pesticidas clorados em alimentos. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 32, p. 89-94, 1972.

LARINI, L. Inseticidas. In: LARINI, L. **Toxicologia**. São Paulo: Manole Ltda, 1987. cap. 6, p. 152-208.

LING, Y. C.; HUANG, I. P. Multiresidue matrix solid-phase dispersion method for the determination of six synthetic pyrethroids in vegetables followed by gas chromatography with electron-capture detection. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 695, n.1, p. 75-82, 1995.

LORINE, I.; GONÇALVES, N. F. M.; TIBONI, E. B. Resíduos de inseticidas em frutos de pepino *Cucumis sativus* L. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 2, p. 159-163, jul./dez., 1995.

MACHEMER, L. H.; PICKEL, M. Carbamates inseticidas. **Toxicology**, v. 91, p. 29-36, 1994.

MARTINS, M. D.; SILVA, C. R.; ADAIME, B. M.; ZANAELLA, R.; PIZZUTTI, R. I. Monitoramento de ditiocarbamato em mamões consumidos na cidade de Santa Maria - RS. In: SIMPÓSIO LATINOAMERICANO DE CIÊNCIA DE ALIMENTOS, 4., 2001, Campinas. **Livro de resumos...** Campinas:Universidade Estadual de Campinas, 2001. p. 364.

MEDEIROS, C. B. **Aspectos toxicológicos dos agrotóxicos**. 2. ed. Recife: EMATER-PE, 1993. 62p.

MIDIO, A. F.; MARTINS, D. I. Aspectos toxicológicos dos herbicidas em alimentos. In: **Herbicidas em Alimentos**. São Paulo, Varela, 1997. cap. 3, p. 47-61.

MIDIO, A. F.; MARTINS, D. I. Agentes tóxicos contaminantes indiretos de alimentos. In: **Toxicologia de Alimentos**. São Paulo, Varela, 2000, cap. 4, p.163-252.

OLIVEIRA, J. J. V.; TOLEDO, M. C. F. Resíduos dos fungicidas Tiabendazol e Imazalil em laranjas pêra (*Citrus sinensis* (L) Osbech cv. Pêra). **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**. Curitiba, v. 9, p.125-136, jan./dez., 1999.

ORINÁIK, A. Determination of unchanged residues of a pyrethroid insecticide, PYR- VU-T02, in sheep internal organ tissues. **Pesticide Science**. Great Britain, v. 37, p. 1-7, 1993.

OMS. ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD. **Consecuencias sanitarias del empleo de plaguicidas en la agricultura**. Ginebra, 1992. 128p.

PAHO. PAN AMERICAN HEALTH ORGANIZATION: **Strategic and programatic orientations, 1999-2002.** Disponível em: <<http://www.paho.org>, 1999>. Acesso em: 22 jan. 2002.

PANG, G. F.; FAN, C. L.; CHAO, Y. Z.; ZHAO, T. S. Rapid method for the determination of multiple pyrethroid residues in fruits and vegetables by capillary column gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 667, n.1-2, p. 348-353, 1994.

PANG, G. F.; CHAO, Y. Z.; FAN, C. L.; ZHANG, J. J.; LI, X. M. Modification of AOAC multiresidue method for determination of synthetic pyrethroid residues in fruits, vegetables, and grains. Part I: Acetonitrile extraction system and optimization of florisil cleanup and gas chromatography. **Journal of Association of Official Analytical Chemists International**, Arlington, v. 78, n.6, p.1481-1488, Nov./Dec. 1995.

RODRIGUES, D. G.; MERCADANTE, A.; VASSILIEFF, I. Praguicidas como contaminantes das fontes de água para abastecimento público. **Revista Brasileira de Toxicologia**, São Paulo, v.13, supl., n.1, p. 96, out., 2000.

SALIONI, E. M. C.; NISHIKAWA, A. M.; ARANHA, S.; TAKA, T. Níveis de resíduos de praguicidas organoclorados e PCBs em gordura bovina. **Arquivos do Instituto Biológico**, São Paulo, v. 61, n. 1/2, p. 33-38, jan/dez., 1994.

SOARES, I. A. A.; GOURLART, M. C. B.; QUEIROZ, R. L.; MELLO, S. M. M.; AZEVEDO, S. F.; ÁVILA, J. T. Levantamento de resíduos de inseticidas organoclorados e de malation e paration em frutas e hortaliças na CEASA/MG-1983-1986. In: **ENCONTRO NACIONAL DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS**, 11, 1987, São Paulo. **Relatório**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1987. p. 75-84.

SPEAK, R. Recognized and possible exposure to pesticides. In: HAYES, W. J. Jr.; LAWS, E. R. Jr. **Handbook of Pesticides Toxicology**. Washington: D. C. American Public Health, 1991. p. 1-463.

TAKARA, E.; FERREIRA, M. S.; CISCATO, C. H. P.; GEBARA, A. B. Determinação de resíduos de agrotóxicos em amostras de tomate comercializado em São Paulo, outubro de 1996 a março de 1997. **Arquivos do Instituto Biológico**, São Paulo, v. 64, supl, p. 22, 1997.

UNGARO, M. T. S.; PIGATI, P.; GUINDANI, C. M. A.; FERREIRA, M. S.; GEBARA, A. B.; ISHIZAKI, T. Resíduos de inseticidas clorados e fosforados em frutas e hortaliças (II). **Biológico**, São Paulo, v. 49, n. 1, p. 1-8, jan., 1983.

UNGARO, M. T. S.; GUINDANI, C. M. A.; FERREIRA, M. S.; BAGDONAS, M. Resíduos de inseticidas clorados e fosforados em frutas e hortaliças (III). **Biológico**, São Paulo, v. 53, n. 7/12, p. 51-56, jul/dez., 1987.

YOKOMIZO, Y; LARA, W. H; PUGA, F.; BATISTA, G. C.; CARVALHO, P. R. N.; BARRETO, H. H. C.; MALTONE, C. A.; DOEGE, M. **Resíduos de pesticidas em alimentos**, Campinas: ITAL, 1984. 227p.

ZANDONÁ, M. S.; ZAPPIA, V. R. S. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: Resultado de cinco anos de monitoramento realizado pela secretaria de saúde do Paraná. **Pesticidas: Revista Técnico Científica**, Curitiba, v.3, n.3, p. 49-95, jan./dez., 1993.

CAPÍTULO 2

DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS ORGANOCLORADOS EM HORTALIÇAS

**ARTIGO A SER SUBMETIDO PARA PUBLICAÇÃO NA REVISTA:
“PESTICIDAS: REVISTA DE ECOTOXICOLOGIA E MEIO AMBIENTE”**

DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS ORGANOCLORADOS EM HORTALIÇAS

RESUMO: Foram analisados resíduos de clorotalonil, aldrin, dieldrin, heptacloro, heptacloro epóxido, endosulfan alfa, endosulfan beta e sulfato de endosulfan nas seguintes hortaliças: alface, acelga, chicória, repolho, tomate, chuchu, batata, cenoura, mandioca e mandioquinha. As amostras foram coletadas no restaurante da Universidade Estadual de Campinas, no período de abril/1998 a abril/2001 e nas Centrais de Abastecimento de Campinas, no período de abril a agosto/2001. Os resíduos dos agrotóxicos organoclorados foram determinados por cromatografia a gás com detector de captura de elétrons (CG-DCE - ^{63}Ni). Os limites de detecção (LD) encontrados para clorotalonil, aldrin, dieldrin, heptacloro, heptacloro epóxido, endosulfan alfa, endosulfan beta e sulfato de endosulfan foram 0,0006, 0,0006, 0,0008, 0,0006, 0,0007, 0,0008, 0,0009 e 0,0016 mg/kg, e os limites de quantificação foram 0,002, 0,002, 0,003, 0,002, 0,003, 0,003, 0,003 e 0,005 mg/kg, respectivamente. A recuperação média dos agrotóxicos analisados variou de 76,0 a 97,0% em repolho, de 90,0 a 103,0% em tomate e de 81,0 a 106,0% em batata. Estes valores encontram-se dentro dos limites recomendados pela literatura. Em todas as amostras de hortaliças analisadas (n=101), os níveis residuais de agrotóxicos apresentaram-se abaixo dos limites de detecção (LD) do método validado.

Palavras-chave: resíduos, agrotóxicos, organoclorados, hortaliças.

DETERMINATION OF ORGANOCHLORINE PESTICIDE RESIDUES IN VEGETABLES

SUMMARY: Residues of chlorotalonil, aldrin, dieldrin, heptachlor, heptachlor epoxide, alpha and beta endosulfan and endosulfan sulfate were analysed in the following vegetables: lettuce, swiss chard, chicory, cabbage, tomato, chayote, potato, carrot, cassava and cassava specy, collected at the restaurant of the University of Campinas, from April/1998 to April/2001 at the "Centrais de Abastecimento de Campinas (CEASA)", from April to August/2001. The organochlorine pesticide residues were determined by gas chromatography with an electron capture detector (ECD-⁶³Ni). The detection limits of chlorotalonil, aldrin, dieldrin, heptachlor, heptachlor epoxide, alpha and beta endosulfan and endosulfan sulfate were 0.0006; 0,0006, 0.0008, 0.0006, 0.0007, 0.0008, 0.0009 and 0.0016 mg/kg respectively, and their quantification limits were 0.002; 0.002, 0.003, 0.002, 0.003, 0.003, 0.003 and 0.005 mg/kg. The average recovery of the pesticides varied between 76.0 and 97.0% for cabbage, 90.0 to 103.0% for tomato and 81.0 to 106.0% for potato. These values are in good agreement with recommended limits in the literature. The samples analysed (n=101) showed pesticide levels below the detection limits of the validated method.

Keywords: residues, pesticides, organochlorine, vegetables

1. INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos são produtos químicos destinados a prevenir ou controlar pragas, incluindo vetores de doenças humanas ou animais que causem prejuízo na produção, armazenamento, transporte e comercialização dos alimentos. Estes compostos representam um grupo polêmico de substâncias uma vez que, se por um lado contribuem com o aumento da produção agrícola, por outro podem contaminar os alimentos e o ambiente, caso não sejam respeitadas as boas práticas agrícolas.

Desta forma, para garantir à população alimentos que não representem risco à saúde, é de grande importância o monitoramento de resíduos de agrotóxicos em alimentos disponíveis no comércio.

Embora dados recentes indiquem a ausência ou presença em níveis bastante baixos de agrotóxicos organoclorados em algumas hortaliças (UNGARO et al. 1987; ZANDONÁ & ZAPPIA, 1993; BARRETO et al. 1996), o conhecimento de suas propriedades tóxicas, aliado a seu caráter acumulativo e informações não oficiais de sua venda ilegal no país, tornam necessário um monitoramento contínuo.

O fungicida clorotalonil tem aplicação autorizada em partes aéreas de culturas de amendoim, arroz, banana, batata, berinjela, café, cenoura, cebola, citros, feijão, fumo, maçã, mamão, melão, melancia, pepino, pimentão, soja, tomate, trigo, uva, seringueira, gramados e plantas ornamentais (ANVISA, 2002a). Os inseticidas aldrin, dieldrin, heptacloro, heptacloro epóxido, endosulfan alfa, endosulfan beta e sulfato de endosulfan foram proibidos pela Legislação Brasileira para uso na agropecuária, através da Portaria nº329 publicada no D. O. U. de

03.09.85 (BRASIL, 1985). Excepcionalmente, o endosulfan tem o seu emprego autorizado para aplicação em partes aéreas nas culturas de algodão, cacau, café, soja e cana-de-açúcar (ANVISA, 2002b). Resíduos de organoclorados podem eventualmente estar presentes em outras culturas, devido à aplicação indevida ou contaminação através do meio ambiente.

O objetivo desta pesquisa foi determinar os resíduos do fungicida clorotalonil e dos inseticidas aldrin, dieldrin, heptacloro, heptacloro epóxido, endosulfan alfa, endosulfan beta e sulfato de endosulfan em hortaliças servidas com maior frequência nos restaurantes da Universidade Estadual de Campinas e em amostras comercializadas nas Centrais de Abastecimento de Campinas (CEASA).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostras, coleta e armazenamento

Foram coletadas no restaurante da UNICAMP amostras de 2 kg de cada uma das seguintes hortaliças *in natura*: alface, acelga, chicória, repolho, tomate e mandioquinha, e amostras de 5 kg de chuchu, batata, cenoura e mandioca. Segundo YOKOMIZO et al. (1984), esta é a amostragem mínima necessária para a análise de resíduos de agrotóxicos em vegetais *in natura*. As coletas foram feitas no período de abril/1998 a abril/2001. As hortaliças foram acondicionadas em sacos de polietileno e transportadas em caixas de isopor com gelo devidamente rotuladas e levadas ao laboratório de análises. Após homogeneização em multiprocessador de alimentos (Walita), as amostras foram acondicionadas em frascos de vidro de 500 mL fechados com tampas envolvidas com papel de

alumínio, e armazenadas em congelador à $-18^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ até o momento da análise, que foi feita em duplicata.

Foram também analisadas amostras de hortaliças comercializadas nas Centrais de Abastecimento de Campinas no período de abril a agosto de 2001 (5 coletas consecutivas). O procedimento adotado na coleta das amostras e posterior tratamento foi semelhante ao utilizado para as amostras da UNICAMP.

2.2 Padrões e Reagentes

Foram preparados, em acetona grau pesticida (Mallinckrodt), soluções contendo 200 mg/L dos padrões de clorotalonil (Zeneca-99,60%), aldrin, dieldrin, heptacloro, heptacloro epóxido (Supelco-99,00%) e endosulfan alfa, endosulfan beta e sulfato de endosulfan (Agrevo Hoechst do Brasil), com 99,80%, 99,30% e 97,50% de pureza, respectivamente. A partir destas soluções foram obtidas, por diluição em hexano (p.r. Mallinckrodt), soluções padrão contendo 2,0, 1,5, 1,0, 0,5 e 0,2 mg/L dos agrotóxicos. Os reagentes utilizados foram Na_2SO_4 , NaCl e florissil (p.r. Mallinckrodt), tratados previamente em mufla durante 6 horas à 600°C , peneirados, guardados em frasco âmbar e conservados em dessecador com sílica gel até o momento da análise.

2.3 Métodos de Análises

A metodologia utilizada consistiu de extração e partição líquido-líquido, conforme o método modificado de LUKE et al. (1975), e limpeza das amostras, realizada em coluna de florissil, de acordo com MILLS et al. (1972).

2.3.1 Método modificado de LUKE et al. (1975)

Extração e purificação por partição líquido-líquido

Aproximadamente 50 gramas de amostra, previamente homogeneizadas durante 30 segundos, foram extraídas com 150 mL de acetona p. r. e agitadas por 1 hora. O extrato foi filtrado utilizando-se funil Büchner com papel de filtro Whatman N°41 (tratado com acetona p.a. em Soxhlet durante 8 horas) e recolhido em kitasato acoplado à bomba de vácuo. Em seguida, o filtrado foi transferido para um balão volumétrico de 200 mL e o volume completado com acetona p.r. Uma alíquota de 50 mL do extrato foi transferida para um funil de separação de 500 mL sendo acrescentados 100 mL de mistura hexano:diclorometano p.r. (grau para resíduo 50:50 v/v), tendo-se o cuidado de lavar o kitasato com esta mistura de solventes. A seguir, foram adicionados 4 g de NaCl (tratado previamente em mufla) diluídos em 40 mL de água bidestilada, sendo a mistura agitada vigorosamente durante 5 minutos e então deixada em repouso para separação das fases orgânica e aquosa. A fase aquosa foi transferida para um funil de separação de 500 mL e 50 mL de diclorometano p.r. foram adicionados. A solução foi então agitada vigorosamente por 5 minutos, e deixada decantar por 5 minutos até nova separação de fases. A adição foi repetida por duas vezes. As fases orgânicas foram combinadas e filtradas através de papel de filtro Framex - 15 cm com 5 g de Na₂SO₄ (tratado previamente em mufla à 600°C durante 6 horas), utilizando-se um funil como suporte. O filtrado foi recolhido em balão de evaporação fundo redondo de 500 mL, concentrado até quase a secura em rotavapor com banho no máximo à 40°C e seco com fluxo nitrogênio. Foram adicionados 10 mL de hexano p.r. ao balão de evaporação.

2.3.2 Limpeza do extrato em coluna cromatográfica (MILLS et al. 1972)

Foi preparada uma coluna cromatográfica de 2 cm de diâmetro interno e 30 cm de comprimento, empacotada com 10 g de florisil p.r. 100-120 mesh (tratado previamente em mufla à 600°C durante 6 horas). Adicionou-se no topo da coluna ½ cm de Na₂SO₄, sendo a mesma eluída com 50 mL de hexano. Sem deixar secar a coluna, transferiu-se com pipeta de Pasteur o extrato diluído em

30 mL do eluente I (hexano:diclorometano 99:1 v:v), tendo-se o cuidado de lavar o balão de 500 mL com mais 70 mL do mesmo eluente. Passou-se o eluente pela coluna e recolheu-se o eluato em um balão volumétrico de 250 mL. A seguir, foram passados pela coluna 100 mL do eluente II (hexano: diclorometano 80:20 v:v), seguidos de 100 mL do eluente III (hexano: diclorometano:acetonitrila 49,25:50,0:0,75 v:v). Os eluatos foram recolhidos separadamente em balões volumétricos de 250 mL. Após concentração em rotavapor, no máximo à 40°C até quase à secura, e secagem com fluxo de nitrogênio, o extrato foi diluído com 10 mL de hexano. Um volume de 3 µL foi injetado em cromatógrafo a gás.

2.3.3 Análise cromatográfica

Utilizou-se um cromatógrafo a gás VARIAN, modelo 3400, equipado com detector por captura de elétrons (CG-DCE-⁶³Ni), coluna megabore DB-5 (30m de comprimento, 0,53mm de diâmetro interno e 1,5 µm de filme, fase estacionária 5% de fenil metil polissiloxano). O processador de dados utilizado foi o *Workstation 4,51*, monitor e impressora. Foram injetados 3µL da amostra no modo *on-column*, com programação de temperatura em 170°C (1 minuto), primeiro gradiente de 5°C/min até 250°C (6 minutos), gás de arraste nitrogênio em 40 mL/min, temperatura do injetor em 240°C e temperatura do detector em 300°C. O tempo de duração de cada análise cromatográfica foi de 24 minutos. Os tempos de retenção dos padrões injetados foram: heptacloro 7,03 min., aldrin 8,52 min., heptacloro epóxido 11,52 min., endosulfan alfa 13,62 min., dieldrin 15,62 min., endosulfan beta 19,49 min. e sulfato de endosulfan 23,11 min.

A identificação dos organoclorados foi feita pela comparação dos tempos de retenção dos picos obtidos nas amostras com os respectivos padrões analíticos, e a quantificação foi feita pelo método de padronização externa. Curvas padrão

analíticas foram construídas relacionando a área do pico versus concentração (mg/L) da mistura de soluções padrões de clorotalonil, aldrin, dieldrin, heptacloro, heptacloro epóxido, endosulfan alfa, endosulfan beta e sulfato de endosulfan, preparadas em hexano nas seguintes concentrações: 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 e 0,05 mg/L. Os coeficientes de correlação foram 0,9996, 0,9998, 0,9997, 0,9990, 0,9991, 0,9993, 0,9992 e 0,9994, respectivamente (Anexo 1).

2.3.4 Confirmação da identidade

Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (CG-DCE -⁶³Ni)

Os testes para confirmação de identidade dos agrotóxicos organoclorados foram realizados no mesmo cromatógrafo a gás VARIAN-3400 acoplado ao detector por captura de elétrons, com coluna e condições diferentes daquelas utilizadas anteriormente na determinação destes agrotóxicos. As condições cromatográficas utilizadas foram: coluna megabore VA-608 (30m de comprimento x 0,53mm de diâmetro interno x 0,83 µm de filme, fase estacionária de fenil metil silicone). Programação de temperatura em 230°C (1 minuto), primeiro gradiente de 5°C/min até 250°C (10 minutos), gás de arraste nitrogênio em 30 mL/min, temperatura do injetor 240°C e temperatura do detector em 300°C. Inicialmente foram injetadas alíquotas de 3 µL da mistura de padrões de interesse na concentração de 0,01 mg/L e, em seguida, as amostras foram injetadas. O tempo de duração de cada corrida cromatográfica foi de 22,60 minutos. Os tempos de retenção dos padrões foram: heptacloro 10,19 min., aldrin 10,84 min., heptacloro epóxido 11,97 min., endosulfan alfa 12,73 min., dieldrin 13,48 min., endosulfan beta 15,15 min. e sulfato de endosulfan 16,97 min.

Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM)

A confirmação da identidade dos agrotóxicos organoclorados foi realizada

também por CG-EM, usando um cromatógrafo a gás modelo HP 6890, amostrador automático HP 7683 acoplado a um detector de massas HP 5973, operando com uma energia de impacto de elétrons de 70eV. A coluna utilizada foi capilar de sílica fundida HP5-MS (30m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno, 0,25 μ m de filme, com 5 % de difenil e 95% de dimetil polissiloxano) e o gás de arraste foi o hélio, com uma vazão constante de 1,0 mL/min. As injeções foram feitas no injetor de temperatura programável (PTV), operando no modo *splitless*, mantido à 70°C por 0,1 minuto e programado até 250°C com uma razão de 500°C/min, permanecendo nesta temperatura por 5 minutos. Após 5 minutos da injeção, a válvula de purga do injetor, foi aberta por 1 minuto, com uma vazão de 0,1 μ L a 100 mL/min. O volume injetado foi de 1 μ L. A temperatura da coluna foi mantida a 70°C (1 minuto), primeiro gradiente de 25°C/min até 160°C, segundo gradiente de 50°C/min até 250°C (15 minutos) e a temperatura do detector foi mantida em 300°C. O tempo da análise foi de 31 minutos.

Para a identificação dos agrotóxicos nas amostras estas foram injetadas no modo SIM (*Single Ion Monitoring*) para possibilitar uma maior seletividade dos picos da amostra. A identificação foi feita pela comparação do tempo de retenção dos padrões, presença dos íons selecionados e a razão entre os íons Qualificador e "Target", que devem ser equivalentes tanto nas amostras quanto nos padrões (FILLION, et al. 1995). Os critérios para a identificação dos organoclorados no espectrômetro de massas estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Critérios estabelecidos para a identificação dos agrotóxicos organoclorados por CG-EM.

Agrotóxicos	Tempo de retenção (min)	Íons selecionados (SIM)*
Clorotalonil	12,42	266, 264, 268
Heptacloro	13,03	272, 372, 274
Aldrin	13,49	263, 265, 362
Heptacloro epóxido	14,02	353, 355, 386
Endosulfan alfa	14,49	195, 207, 241, 404
Dieldrin	14,82	263, 277, 378
Endosulfan beta	15,20	195, 241, 207, 404
Sulfato de endosulfan	15,74	272, 229, 387, 420

*Coluna HP5-MS (30m x 0,25mm di e 0,25µm de filme), gás de arraste hélio, com vazão constante de 1,0 mL/min. Espectrômetro de massas operando em modo SIM-70eV. *De acordo com o estabelecido por FILLION et al. (1995).

2.4 Validação do método modificado de LUKE et al. (1975)

2.4.1 Amostras, coleta e armazenamento

Foram coletadas no restaurante da UNICAMP três amostras de 2 kg de repolho, tomate e batata, todos *in natura*, sem lavar. Estas hortaliças foram escolhidas por representar aquelas consumidas com maior frequência nos restaurantes da Universidade. As amostras foram homogeneizadas em multiprocessador de alimentos (Walita), acondicionadas em frascos de vidro e armazenadas em congelador à -18°C até o momento da análise. As análises foram realizadas em duplicata.

2.4.2 Recuperação do método

Para os testes de recuperação, amostras de repolho, tomate e batata foram fortificadas com 5 mL da mistura de soluções padrões preparadas em hexano com 5 níveis de fortificação (0,02; 0,05; 0,10; 0,15 e 0,2 mg/kg do fungicida clorotalonil e dos inseticidas aldrin, dieldrin, heptacloro, heptacloro epóxido, endosulfan alfa, endosulfan beta e sulfato de endosulfan). Os agrotóxicos foram identificados no cromatograma pela comparação dos tempos de retenção dos picos obtidos nas amostras fortificadas e não fortificadas com os tempos de retenção encontrados nos padrões analíticos submetidos às mesmas condições de análise. A porcentagem de recuperação foi calculada pela diferença entre as áreas do pico com mesmo tempo de retenção encontrado na amostra fortificada e amostra não fortificada, dividida pela área correspondente ao pico do agrotóxico padrão considerado e multiplicando-se por cem. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

2.4.3 Limites de detecção e quantificação do método

Os limites de detecção do método (LD) foram calculados conforme proposto por LONG & WINEFORDNER (1983) e LEITE (1998). Segundo estes autores, o limite de detecção é calculado a partir de 3 vezes o desvio do sinal da linha de base ou ruído do detector. Os limites de quantificação do método (LQ) foram calculados como 10 vezes o desvio do sinal produzido pela linha de base ou ruído, obtido a partir das curvas de calibração de cada um dos padrões (MILLER & MILLER, 1993).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Limites de detecção e quantificação do método

Na Tabela 2 estão apresentados os LD e LQ dos agrotóxicos organoclorados em repolho, tomate e batata. Para efeitos de comparação, são também apresentados os limites máximos de resíduos destes agrotóxicos autorizados para as diferentes hortaliças. Conforme pode ser observado, a legislação brasileira estabelece LMR apenas para o clorotalonil, em tomate e batata, e os limites de quantificação obtidos para este composto nestas hortaliças foram inferiores ao respectivos LMR's. Este resultado evidencia a aplicabilidade do método utilizado para o monitoramento de clorotalonil nestas culturas.

Embora para os demais agrotóxicos não possa ser feita a mesma comparação, já que seu uso não é autorizado nas culturas estudadas, pode-se considerar que os LD e LQ são adequados para detectar resíduos decorrentes da sua utilização indevida, já que são valores bastante baixos e inferiores aos valores relatados por outros autores (UNGARO et al. 1983; BARRETO et al. 1996; OLIVEIRA & TOLEDO, 1995). BARRETO et al. 1996, por exemplo, relataram limites de detecção de 0,01 mg/kg para os mesmos agrotóxicos organoclorados em alface, arroz, batata, cenoura, farinha de trigo, feijão, fubá e tomate.

Tabela 2. Limites de detecção e quantificação dos agrotóxicos organoclorados em repolho, tomate e batata.

Agrotóxicos	LD (mg/kg)	LQ (mg/kg)	LMR (mg/kg)
Repolho			
Clorotalonil	0,0006	0,002	n. a.
Aldrin	0,0006	0,002	n. a.
Dieldrin	0,0008	0,003	n. a.
Heptacloro	0,0006	0,002	n. a.
Heptacloro epóxido	0,0007	0,003	n. a.
Endosulfan alfa	0,0008	0,003	n. a.
Endosulfan beta	0,0009	0,003	n. a.
Sulfato de endosulfan	0,0016	0,005	n. a.
Tomate			
Clorotalonil	0,0006	0,002	1,00
Aldrin	0,0006	0,002	n. a.
Dieldrin	0,0008	0,003	n. a.
Heptacloro	0,0006	0,002	n. a.
Heptacloro epóxido	0,0007	0,003	n. a.
Endosulfan alfa	0,0008	0,003	n. a.
Endosulfan beta	0,0009	0,003	n. a.
Sulfato de endosulfan	0,0016	0,005	n. a.
Batata			
Clorotalonil	0,0006	0,002	0,10
Aldrin	0,0006	0,002	n. a.
Dieldrin	0,0008	0,003	n. a.
Heptacloro	0,0006	0,002	n. a.
Heptacloro epóxido	0,0007	0,003	n. a.
Endosulfan alfa	0,0008	0,003	n. a.
Endosulfan beta	0,0009	0,003	n. a.
Sulfato de endosulfan	0,0016	0,005	n. a.

LD=Limite de detecção

LQ=Limite de quantificação

LMR=Limite Máximo de Resíduo, Legislação Brasileira (1999)

n.a. =não autorizado

3.2 Recuperação dos agrotóxicos organoclorados

No estudo de recuperação dos agrotóxicos, a coluna cromatográfica recheada com florisil p.r. foi eluída com 3 misturas de solventes percoladas em ordem crescente de polaridade. No eluente I (hexano: diclorometano 99:1 v:v) foram recuperados o heptacloro e aldrin, no eluente II (hexano:diclorometano 80:20 v:v) o heptacloro epóxido, endosulfan alfa e dieldrin, e no eluente III (hexano:diclorometano:acetonitrila 49:25:50,0:0,75 v:v) o clorotalonil, endosulfan beta e sulfato de endosulfan.

Os valores de recuperação encontrados nas diferentes hortaliças estão apresentados na Tabela 3. A recuperação média variou de 76,0 a 97,0% em repolho, de 90,0 a 103,0% em tomate e de 81,0 a 106,0% em batata. Estes resultados indicam que os valores de recuperação obtidos nas amostras analisadas, com exceção de clorotalonil em repolho, encontram-se dentro do limite de 80-110% recomendado pelo *Pesticide Analytical Manual* (PAM, 1994) e dentro do intervalo de 70-120%, citado por PARKER (1991). Os coeficientes de variação (CV) oscilaram de 2,3 a 13,2%, atendendo, portanto, ao valor limite de 16% aceito para análises de contaminantes em níveis de mg/kg (HORWITZ, 1980).

Tabela 3. Recuperação dos agrotóxicos organoclorados em repolho, tomate e batata.

Agrotóxicos	R E P O L H O			T O M A T E			B A T A T A		
	Recuperação* (%)	Estimativa do DP ($\pm$)	CV (%)	Recuperação* (%)	Estimativa do DP ($\pm$)	CV (%)	Recuperação* (%)	Estimativa do DP ($\pm$)	CV (%)
Clorotalonil	76,0	10,0	13,2	93,0	12,0	12,9	85,0	9,0	10,6
Aldrin	82,0	10,0	12,2	90,0	4,0	4,4	81,0	9,0	11,1
Dieldrin	95,0	11,0	11,6	99,0	3,0	3,0	99,0	11,0	11,1
Heptacloro	83,0	8,0	9,6	90,0	5,0	5,6	86,0	2,0	2,3
Heptacloro epóxido	81,0	8,0	9,8	95,0	12,0	12,6	87,0	9,0	10,3
Endosulfan alfa	88,0	9,0	10,2	98,0	10,0	10,2	97,0	11,0	11,3
Endosulfan beta	94,0	10,0	10,6	103,0	7,0	6,8	100,0	9,0	9,0
Sulfato de Endosulfan	97,0	11,0	11,3	103,0	9,0	8,7	106,0	12,0	11,3

*Médias das recuperações correspondentes aos níveis de fortificação: 0,02; 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20 mg/kg (2 repetições). DP=Desvio Padrão; CV=Coefficiente de variação.

3.3 Determinação de agrotóxicos organoclorados em hortaliças

A Tabela 4 mostra os níveis de resíduos de clorotalonil, aldrin, dieldrin, heptacloro, heptacloro epóxido, endosulfan alfa, endosulfan beta e sulfato de endosulfan determinados em diferentes hortaliças servidas nos restaurantes da UNICAMP. Em todas as amostras (n=101), os níveis dos agrotóxicos foram inferiores aos respectivos limites de detecção.

Estes dados concordam com os resultados do monitoramento de resíduos de agrotóxicos organoclorados conduzido por BARRETO et al. (1996) em 242 amostras de cereais, legumes e vegetais comercializados no estado de São Paulo no ano de 1994. Com exceção de uma amostra de tomate, que continha 0,01 mg/kg de endosulfan, os demais alimentos pesquisados apresentaram níveis de agrotóxicos abaixo do limite de detecção analítica dos organoclorados analisados (0,01 mg/kg). Estes resultados evidenciaram o uso inadequado do endosulfan em tomate e o cumprimento das boas práticas agrícolas e da Legislação em vigor para as demais culturas.

Para obter informações adicionais sobre a origem das hortaliças analisadas, consultou-se o responsável pelo seu suprimento ao restaurante da UNICAMP. Conforme informações fornecidas, as hortaliças que estavam sendo vendidas à Universidade eram provenientes de 3 agricultores privados das regiões de Salto, Guapiara e Sousas, os quais não mais utilizam agrotóxicos em suas lavouras. Esta prática foi substituída pela rotação de culturas, além de cuidados especiais na limpeza das hortas e aplicação de adubo orgânico, quando necessário.

Em vista destas observações, procurou-se obter dados quanto à utilização de agrotóxicos organoclorados em hortaliças produzidas por outros agricultores. Foram então analisadas amostras de alface, acelga, chicória, repolho, tomate,

chuchu, batata, cenoura, mandioca e mandioquinha comercializadas nas Centrais de Abastecimento de Campinas (CEASA), coletadas mensalmente por 5 meses consecutivos. Novamente não foram detectados resíduos de clorotalonil, aldrin, dieldrin, heptacloro, heptacloro epóxido, endosulfan alfa, endosulfan beta e sulfato de endosulfan nas amostras analisadas. Apenas para uma amostra de cenoura e uma amostra de chuchu obteve-se para o eluente III cromatogramas com perfil diferente, evidenciando um pico no tempo de retenção do sulfato de endosulfan. Entretanto, esta suspeita não foi confirmada analiticamente.

Embora tenham-se passado 6 anos desde o monitoramento conduzido por BARRETO et al. (1996), os resultados obtidos no presente estudo indicam que a legislação vigente ainda está sendo cumprida e que as boas práticas agrícolas continuam sendo adotadas.

Tabela 4. Resíduos de agrotóxicos organoclorados em hortaliças servidas nos restaurantes da UNICAMP no período de Abril/1998 a Abril/2001.

Hortaliças	n	A G R O T Ó X I C O S (mg/kg)							Sulfato de endosulfan
		Clorotalonil	Aldrin	Dieldrin	Heptacloro	Heptacloro epóxido	Endosulfan alfa	Endosulfan beta	
Alface	11	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0008	< 0,0006	< 0,0007	< 0,0008	< 0,0009	< 0,0016
Acelga	10	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0008	< 0,0006	< 0,0007	< 0,0008	< 0,0009	< 0,0016
Chicória	10	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0008	< 0,0006	< 0,0007	< 0,0008	< 0,0009	< 0,0016
Repolho	11	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0008	< 0,0006	< 0,0007	< 0,0008	< 0,0009	< 0,0016
Tomate	14	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0008	< 0,0006	< 0,0007	< 0,0008	< 0,0009	< 0,0016
Chuchu	8	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0008	< 0,0006	< 0,0007	< 0,0008	< 0,0009	< 0,0016
Batata	12	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0008	< 0,0006	< 0,0007	< 0,0008	< 0,0009	< 0,0016
Cenoura	10	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0008	< 0,0006	< 0,0007	< 0,0008	< 0,0009	< 0,0016
Mandioca	7	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0008	< 0,0006	< 0,0007	< 0,0008	< 0,0009	< 0,0016
Mandioquinha	8	< 0,0006	< 0,0006	< 0,0008	< 0,0006	< 0,0007	< 0,0008	< 0,0009	< 0,0016

n=número de amostras; Limite de detecção= 0,0006 mg/kg para clorotalonil, aldrin e heptacloro, 0,0008 mg/kg para dieldrin e endosulfan alfa, 0,0007 mg/kg para heptacloro epóxido, 0,0009 mg/kg para endosulfan beta e 0,0016 mg/kg para sulfato de endosulfan.

4. CONCLUSÕES

O método multirresíduo de Luke apresentou recuperações médias na faixa de 70% a 120% dos valores aceitos internacionalmente e precisão $CV < 16\%$. Os limites de detecção e quantificação foram adequados aos níveis dos agrotóxicos avaliados. A linearidade de resposta também foi considerada satisfatória para a faixa de concentração estudada.

Os resultados obtidos permitem afirmar que as hortaliças servidas nos restaurantes Universitários da UNICAMP, no período de abril/1998 a abril/2001, e aquelas comercializadas nas Centrais de Abastecimento de Campinas (CEASA), de abril a agosto de 2001, atendiam à legislação brasileira para resíduos de agrotóxicos organoclorados e sua produção seguia as boas práticas agrícolas com relação ao uso dos agrotóxicos analisados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **C18-Clorotalonil**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/alimentos/tox/mono/c18.htm>>. Acesso em: 17 jun. 2002a.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **E-02-Endosulfan**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/alimentos/tox/mono/e-02.htm>>. Acesso em: 17 jun. 2002b.

BARRETO, H. C. C.; INOMATA, O. N.; LEMES, V. R. R.; KUSSUMI, T. A.; SCORSAFAVA, M. A.; ROCHA, S. O. R. Monitoramento de resíduos de pesticidas em alimentos comercializados no estado de São Paulo em 1994. **Pesticidas, Revista Técnico Científica**, Curitiba, v. 6, p.1-12, jan./dez., 1996.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Portaria n. 329 de 02 de setembro de 1985. Proíbe em todo o território nacional a comercialização, o uso e a distribuição de produtos agrotóxicos organoclorados destinados à agropecuária. **Diário Oficial da União**. Brasília, 03.09.1985, Seção I, p. 12941.

FILLION, J.; HINDLE, R.; LACROIX, M.; SELWYN, J. Multiresidue determination of pesticides in fruit and vegetables by gas chromatography-mass-selective detection and liquid chromatography with fluorescence detection. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists International**, Arlington, v. 78, n.5, p. 1252-1266, Sept./Oct. 1995.

HORWITZ, W.; KAMPS, L. R.; BOYER, K. W. Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, Arlington, v. 63, n. 6, p. 1344-1454, Nov., 1980.

LEITE, F. Sensibilidade, seletividade e limites de determinação e detecção. In: LEITE, F. **Validação em Análise Química**. 3ed., Campinas: Átomo, 1998, cap. 13, p. 67-69.

LONG, G. L.; WINEFORDNER, J. D. Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 55, p. 712-724A, 1983.

LUKE, M. A.; FROBERG, J. E.; MASUMOTO, H. T. Extraction and cleanup of organochlorine, organophosphate, organonitrogen and hidrocarbon pesticides in produce for determination by gas-liquid chromatography. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, Washington, v. 58, n. 5, p. 1020-1026, 1975.

MILLS, P. A.; BONG, B. A.; KAMPS, L. R.; BURKE, J. A. Elution solvent system for florisol column in organochlorine pesticide residue analyses. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, Washington, v. 55, n. 1, p. 39-43, 1972.

MILLER, J. C.; MILLER, J. N. Error in instrumental analysis; regression and correlation. In: MILLER, J. C.; MILLER, J. N. **Statistic for Analytical Chemistry**, 3.ed., Chichester: Ellis Horwood, 1993. Chapter 5, p. 101-141.

OLIVEIRA, J. J. V.; TOLEDO, M. C. F. Resíduos de agrotóxicos em morangos. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**. Curitiba, v. 5, p. 95-109, jan./dez., 1995.

PAM. PESTICIDE ANALYTICAL MANUAL, Multiresidue methods. In: Food and Drug Administration. 3.ed., Washington, 1994. v.1, p.103-302-b.

PARKER, G. A. Validation of methods used in the Florida departament of agriculture and consumer services chemical residue laboratory. **Journal of Association of Official Analytical Chemists**, Arlington, v, 74, n. 5, p.868-871, Sept./Oct., 1991.

UNGARO, M. T. S.; PIGATI, P.; GUINDANI, C. M. A.; FERREIRA, M. S.; GEBARA, A. B.; ISHIZAKI, T. Resíduos de inseticidas clorados e fosforados em frutas e hortaliças (II). **Biológico**, São Paulo, v. 49, n. 1, p.1-8, jan., 1983.

UNGARO, M. T. S.; GUINDANI, C. M. A.; FERREIRA, M. S.; BAGDONAS, M. Resíduos de inseticidas clorados e fosforados em frutas e hortaliças (III). **Biológico**, São Paulo, v. 52, n. 7/12, p.51-56, jul./dez. 1987.

YOKOMIZO, Y.; LARA, W. H.; PUGA, F.; BATISTA, G. C.; CARVALHO, P. R. N.; BARRETO, H. H. C.; MALTONE, C. A.; DOEGE, M. In: **Resíduos de pesticidas em alimentos**, Campinas: ITAL, 1984. 227 p.

ZANDONÁ, M. S.; ZAPPIA, V. R. S. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: Resultado de cinco anos de monitoramento realizado pela secretaria de saúde do Paraná. **Pesticidas: Revista Técnico Científica**, v.3, n.3, jan./dez., p. 49-95, 1993.

Agradecimentos: À FAPESP, pela concessão de bolsa de doutorado no país, Proc.97/09620-7, e reserva técnica correspondente, Proc.97/11887-1. Ao Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL) de Campinas, pelo apoio e suporte técnico.

CAPÍTULO 3

RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS PIRETRÓIDES EM HORTALIÇAS

**ARTIGO A SER SUBMETIDO PARA PUBLICAÇÃO NA REVISTA:
" PESTICIDAS: REVISTA DE ECOTOXICOLOGIA E MEIO AMBIENTE"**

RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS PIRETRÓIDES EM HORTALIÇAS

RESUMO: Foram analisados resíduos de cipermetrina, deltametrina e permetrina nas seguintes hortaliças: alface, acelga, chicória, repolho, tomate, chuchu, batata, cenoura, mandioca e mandioquinha, coletadas no restaurante da Universidade Estadual de Campinas, no período de outubro/1998 a abril/2001 e em amostras comercializadas nas Centrais de Abastecimento de Campinas, no período de outubro/2000 a agosto/2001. Os resíduos dos agrotóxicos piretróides foram determinados por cromatografia a gás com um detector de captura de elétrons (CG-DCE-⁶³Ni) e a confirmação da identidade dos picos foi realizada por cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM). Os resultados evidenciaram o uso inadequado desses piretróides em algumas hortaliças. Em duas amostras de alface foram detectadas resíduos de permetrina (2,0 mg/kg) e, em tomate, resíduos de permetrina (8,6 mg/kg-18,8 mg/kg) foram confirmados em três amostras e de cipermetrina (3,0 mg/kg) em uma amostra. Em relação à permetrina, os níveis encontrados em alface e tomate estão acima dos limites máximos de resíduos (LMR) permitidos pela legislação vigente (0,1 mg/kg em alface e 0,3 mg/kg em tomate). Quanto à cipermetrina, sua presença foi detectada em tomate, embora seu uso esteja autorizado somente para as culturas de amendoim, cebola e fumo. Resíduos de deltametrina não foram encontradas nas amostras analisadas. Estes resultados indicam que as boas práticas agrícolas não estão sendo cumpridas por alguns produtores, sugerindo a necessidade de implementação de um programa de monitoramento de piretróides em alface e tomate.

PALAVRAS-CHAVE: resíduos, agrotóxicos, piretróides, hortaliças.

PYRETHROID RESIDUES IN VEGETABLES

SUMMARY: Samples of vegetables: lettuce, swiss chad, chicory, cabbage, tomato, chayote, potato, carrot, cassava and cassava specy, collected at the restaurant of the University of Campinas (UNICAMP), from October/1998 to April/2001, and the “Centrais de Abastecimento de Campinas (CEASA)” from October/2000 to August/2001, were analyzed for residues of cypermethrin, deltamethrin and permethrin. The pyrethroid residues were determined by gas chromatography with an electron capture detector (ECD-⁶³Ni) and the pesticide identities confirmed by gas chromatography coupled to a mass spectrometer (CG-MS). The results showed that the pyrethroid pesticides were inappropriately used in some vegetables. Permethrin residues (2.0 mg/kg) were detected in two samples of lettuce. In tomato, residues of permethrin (8.6 mg/kg – 18.8 mg/kg) were confirmed in three samples and of cypermethrin (3.0 m/kg) in one sample. The levels of permethrin found in lettuce and tomato were above the maximum levels permitted (LMR) by the legislation (0.1 mg/kg in lettuce and 0.3 mg/kg in tomato). Cypermethrin residues were detected in tomato, although its use is only allowed in peanut, onion and tobacco. No deltamethrin residues were detected in the samples analyzed. These results show that the good agricultural practices were not followed by some producers, suggesting the need to implement a monitoring program for the presence of pirethroides in tomato and lettuce.

Keywords: residues, pesticides, pyrethroid, vegetables.

1. INTRODUÇÃO

Os piretróides têm sido considerados uma das classes de inseticidas com maior potencial na agricultura por sua curta persistência no meio ambiente, alta atividade para insetos e baixa toxicidade em mamíferos.

Entre os compostos sintéticos comercialmente disponíveis pertencentes a esta classe, destacam-se pela sua utilização na agricultura os seguintes: bifenato, cipermetrina, deltametrina, fenpropatrina, fenvalerato e permetrina (MIDIO & MARTINS, 2000).

A cipermetrina tem aplicação em partes aéreas de culturas de fumo, cebola e amendoim. A deltametrina, é permitida em bulbos, cereais, frutas, hortaliças folhosas e não folhosas, leguminosas, raízes e tubérculos, sementes de oleaginosas, outros produtos como grãos armazenados e emprego domissanitário, e a permetrina, tem aplicação em culturas de cereais, hortaliças folhosas e não folhosas, sementes de oleaginosas, grãos armazenados e emprego domissanitário (ANVISA, 2002).

De acordo com informações fornecidas pelo Instituto Biológico-São Paulo, Seção de Resíduos de Pesticidas, e pela Coordenadoria de Assistência Técnica Integral de Campinas, existem poucos dados disponíveis na literatura sobre a presença de resíduos de piretróides em alimentos, embora sejam bastante utilizados em hortaliças. Ainda, segundo as mesmas fontes de informação, a pouca disponibilidade de dados de resíduos de piretróides em alimentos se deve a não inclusão de sua análise em programas de monitoramento conduzidos por diferentes instituições, inclusive o próprio Instituto Biológico. Embora este Instituto tenha realizado algumas pesquisas que demonstram a presença de piretróides em alimentos, os dados gerados não podem ser publicados por estarem vinculados a projetos privados de pesquisa.

Considerando-se que a presença de resíduos de agrotóxicos acima dos limites autorizados ou em culturas não autorizadas pode originar não somente problemas de saúde pública e de ordem ecológica, como também uma barreira comercial, tanto no mercado interno como no externo, a presente pesquisa teve como objetivos:

1. Determinar os níveis residuais de cipermetrina, deltametrina e permetrina em amostras de hortaliças cruas servidas com maior frequência nos restaurantes universitários da UNICAMP, e em amostras comercializadas nas Centrais de Abastecimento de Campinas (CEASA);
2. Comparar os resultados obtidos com os níveis especificados pela legislação brasileira para cada cultura.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostras, coleta e armazenamento

Foram coletadas no restaurante da UNICAMP amostras de 2 kg de cada uma das seguintes hortaliças *in natura*: alface, acelga, chicória, repolho, tomate e mandioquinha, e amostras de 5 kg de chuchu, batata, cenoura e mandioca. Segundo YOKOMIZO et al. (1984), esta é a amostragem mínima necessária para a análise de resíduos de agrotóxicos em vegetais *in natura*. A coleta foi efetuada no período de outubro/1998 a abril/2001. As amostras foram acondicionadas em sacos de polietileno e transportadas em caixa de isopor com gelo, devidamente rotuladas e enviadas ao laboratório de análises. Após homogeneização em multiprocessador de alimentos (Walita), as amostras foram acondicionadas em frascos de vidro de 500 mL fechados com tampas envolvidas com papel de alumínio e armazenados em congelador à $-18^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ até o momento da

análise. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

Foram também analisadas amostras de hortaliças comercializadas nas Centrais de Abastecimento de Campinas no período de outubro/2000 a agosto de 2001 (10 coletas consecutivas).

2.2 Padrões e Reagentes

Foram preparados em acetona grau pesticida (Mallinckrodt) soluções de 200 mg/L dos padrões de cipermetrina, deltametrina e permetrina (Agrevo Hoechs do Brasil) com 92,6, 98,8 e 93,5% de pureza, respectivamente. A partir destas soluções foram obtidas, por diluição em hexano (p.r. Mallinckrodt), soluções contendo 5,15mg/L e 25,75 mg/L de cipermetrina, 5,22 mg/L e 26,1 mg/L de deltametrina e 5,77 mg/L e 25,96 mg/L de permetrina. Os demais reagentes utilizados foram Na_2SO_4 , NaCl e florisil (p.r. Mallinckrodt), tratados previamente em mufla durante 6 horas à 600°C, peneirados, guardados em frasco âmbar e conservados em dessecador com sílica gel até o momento da análise.

2.3 Método de Análise

Os resíduos de inseticidas piretróides foram determinados pelo método de multirresíduo da AOAC 970.52, (1995) modificado por PANG et al. (1995) para determinação de resíduos piretróides em frutas, vegetais e grãos. O procedimento empregado envolveu as etapas de extração e partição com acetonitrila, seguidas de limpeza em coluna de florisil.

2.3.1 Método 970.52 da AOAC modificado por PANG et al. (1995)

a) Extração da amostra

Aproximadamente 50 gramas de amostra, previamente homogeneizadas, foram extraídas com 150 mL de acetonitrila p.r. e agitadas por 30 minutos. O extrato foi filtrado em funil Büchner com papel de filtro Whatman N°5 (tratado com acetona p.a. em Soxhlet durante 8 horas) e recolhido em kitasato acoplado à bomba de vácuo. Todo o material usado na filtragem foi enxaguado 2 vezes com 25 mL de acetonitrila p.r. O filtrado foi transferido para um funil de separação de 1000 mL e o kitasato foi lavado 2 vezes com 10 mL de acetonitrila p.r., que foram transferidos para o mesmo funil de separação. Foram adicionados 60 mL de hexano p. r., agitando-se o funil vigorosamente por 2 minutos, seguidos de 200 mL de solução aquosa de NaCl 3% (p/v) e agitação vigorosa por 30 segundos. Depois da separação das fases foi descartada a fase aquosa, sendo a de hexano filtrada em um funil contendo 15 g de Na₂SO₄ (previamente tratado durante 8 horas à 600°C). O extrato foi coletado em um balão de evaporação de fundo redondo de 250 mL e o funil de separação enxaguado 2 vezes com 20 mL de hexano, filtrados a seguir no mesmo funil contendo Na₂SO₄.

b) Partição com acetonitrila

O extrato foi evaporado em rotavapor à 40°C até secura completa e o resíduo foi redissolvido com 10 mL de hexano e transferido para um funil de separação de 125 mL. O balão de evaporação de fundo redondo foi enxaguado 2 vezes com 10 mL de hexano p.r. e a solução transferida ao mesmo funil de separação de 125 mL. Adicionaram-se 30 mL de acetonitrila saturada com hexano p. r. (300:100 v:v) ao funil de separação, sendo a solução agitada vigorosamente por 5 minutos. Depois da separação das fases, a fase de acetonitrila foi transferida para outro balão de evaporação de fundo redondo de

250 mL. A fase de hexano foi extraída por 2 vezes com 30 mL de acetonitrila saturada com hexano p.r. e agitada vigorosamente a cada 5 minutos. As 2 fases de acetonitrila foram combinadas dentro do mesmo balão de evaporação de fundo redondo de 250 mL. A seguir, os extratos foram combinados e evaporados em rotavapor à 50°C. Os resíduos foram redissolvidos em 5 mL de hexano p.r.

c) Coluna aberta de florisil

Foi preparada uma coluna cromatográfica de 2 cm de diâmetro interno e 30 cm de comprimento, empacotada com 1 cm de Na_2SO_4 e 12 gramas de florisil p. r. 100-120 mesh (tratado previamente em mufla à 600°C durante 6 horas e desativado com 5% de água desmineralizada em sistema Milli Q - Millipore v/m). Após adição de mais 1 cm de Na_2SO_4 previamente tratado, passaram-se pela coluna 50 mL de hexano. Sem deixar secar a coluna, transferiu-se com pipeta Pasteur o extrato diluído em 20 mL de hexano. A eluição foi feita com 170 mL do eluente a 6% (éter etílico:éter de petróleo 6:94, v/v) sendo o eluato recolhido em balão de 250 mL (aproximadamente 3 mL/minuto). Após concentração em rotavapor, no máximo à 40°C, o resíduo foi diluído em volume adequado de hexano. Um volume de 3 μL foi injetado em cromatógrafo a gás.

2.3.2 Análise cromatográfica

As análises foram realizadas em cromatógrafo a gás VARIAN, modelo 3400, equipado com detector de captura de elétrons (CG-DCE- ^{63}Ni) e coluna megabore VA-608 (30m de comprimento, 0,53mm de diâmetro interno, 0,83 μm de filme, fase estacionária de fenil metil silicone). O integrador-processador utilizado foi o Instrumento Científico Ltda, modelo CG-300. Injetou-se 3 μL da amostra no modo *on-column*. Programação de temperatura 245°C (15 minutos), primeiro gradiente de 5°C/min até 260°C (15 minutos), gás de arraste nitrogênio (20 mL/minuto), injetor à 250°C e detector à 300°C. O tempo de duração de cada

análise foi de 33 minutos. Os tempos de retenção dos padrões injetados foram: permetrina 4,64 min., cipermetrina 6,59 min. e deltametrina 13,35 min.

A identificação da cipermetrina, deltametrina e permetrina foi feita pela comparação dos tempos de retenção dos picos obtidos nas amostras e nos respectivos padrões analíticos, e a quantificação foi feita pelo método de padronização externa. Foram preparadas diluições em hexano p.r. nas seguintes concentrações de cada um dos piretróides: 0,01; 0,02; 0,04; 0,08 e 0,2 mg/L e construídas curvas padrão analíticas relacionando a área do pico com a concentração das soluções de mistura dos padrões. Os coeficientes de correlação para cipermetrina, deltametrina e permetrina, foram 0,9990, 0,9997 e 0,9992, respectivamente (Anexo 2).

2.3.3 Confirmação da identidade

Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM)

A confirmação da identidade dos piretróides permetrina e cipermetrina foi realizada por CG-EM, utilizando um cromatógrafo a gás modelo HP 6890, amostrador automático HP 7683 acoplado a um detector de massas HP 5973, operando com uma energia de impacto de elétrons de 70eV. A coluna utilizada foi capilar HP-50+ (30m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno, 0,25µm de filme, com 50% de fenil e 50% de metilpolisiloxano) e o gás de arraste foi o hélio com vazão constante de 1,3 mL/min. As injeções foram feitas no injetor de temperatura programável (PTV), operando no modo *splitless*, mantido à 70°C por 0,05 minuto e programado até 300°C com uma razão de 700°C/min, permanecendo nesta temperatura por 0,7 min. Após 0,7 minutos da injeção, foi aberta a válvula de purga do injetor por 1 minuto, com uma vazão de 500 mL/min. O volume injetado foi de 1µL. A coluna foi mantida à 70°C por 1 minuto, primeiro gradiente de 50°C/minuto até 250°C, segundo gradiente de 5°C/minuto até 300°C, por 10 minutos e a temperatura do detector foi mantida em 285°C. O tempo da

análise foi de 16 minutos.

Para a identificação dos piretróides nas amostras, estas foram injetadas inicialmente no modo SCAN (Varredura). Porém, devido à grande quantidade de interferentes, a análise foi repetida no modo SIM (*Single Ion Monitoring*), que permitiu uma maior seletividade e, por conseguinte, aumentou a sensibilidade da análise. Alternativamente, a confirmação dos piretróides nas amostras foi feita pela comparação dos espectros de massas no modo (SCAN) com os espectros dos padrões e com os espectros da biblioteca NIST 98. Este procedimento só foi possível nos casos onde a concentração dos piretróides era suficiente para a obtenção de cromatogramas e espectros com boa relação sinal/ruído. Os parâmetros de aquisição de dados no espectrômetro de massas, utilizados para a confirmação dos agrotóxicos, estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Dados adquiridos por CG-EM referentes aos agrotóxicos piretróides.

Agrotóxicos	Tempo de retenção (min)	Íons monitorados (SIM)*
Cis-permetrina	9,65	163, 165, 183
Trans-permetrina	9,78	163, 165, 183
Cipermetrina-1	10,66	165, 181
Cipermetrina-2	10,77	165, 181
Cipermetrina-3	10,87	165, 181
Cipermetrina-4	10,90	165, 181

* Coluna HP-50+ (30m x 0,25mm di e 0,25µm de filme) gás de arraste hélio, com vazão constante de 1,3 mL/min. Espectrômetro de massas operando em modo SIM-70eV. *De acordo com o estabelecido por FILLION et al. (1995).

2.4 Validação do método 970.52 da AOAC modificado por PANG et al. (1995)

2.4.1 Amostras, coleta e armazenamento

Foram coletadas no restaurante da UNICAMP três amostras de 2 kg de repolho, tomate e batata, todos *in natura*, sem lavar. Estas hortaliças foram escolhidas por representar aquelas consumidas com mais frequência nos restaurantes da Universidade. As amostras foram homogeneizadas em multiprocessador de alimentos (Walita), acondicionadas em frascos de vidro e armazenadas em congelador à -18°C, até o momento da análise. As análises foram realizadas em duplicata.

2.4.2 Recuperação do método

Para os testes de recuperação, amostras de repolho, tomate e batata foram fortificadas com 1 e 2 mL da mistura de soluções padrões preparadas em hexano com 4 níveis de fortificação (0,10; 0,20; 0,50 e 1,0 mg/kg) dos inseticidas piretróides cipermetrina, deltametrina e permetrina. Os agrotóxicos foram identificados no cromatograma pela comparação dos tempos de retenção dos picos obtidos nas amostras fortificadas e não fortificadas com os tempos de retenção dos padrões analíticos submetidos às mesmas condições de análise. A porcentagem de recuperação foi calculada pela diferença entre as áreas do pico com o mesmo tempo de retenção encontrado na amostra fortificada e amostra não fortificada, dividida pela área correspondente ao pico do agrotóxico padrão considerado e multiplicando-se por cem. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

2.4.3 Limites de detecção e quantificação do método

Os limites de detecção do método (LD) foram calculados conforme proposto por LONG & WINEFORDNER (1983) e LEITE (1998). Segundo estes autores, o

limite de detecção é calculado a partir de 3 vezes o desvio do sinal da linha de base ou ruído do detector. Os limites de quantificação do método (LQ) foram calculados como 10 vezes o desvio do sinal produzido pela linha de base ou ruído, obtido a partir das respectivas curvas de calibração de cada um dos padrões (MILLER & MILLER, 1993).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Limites de detecção e quantificação do método

A Tabela 2 mostra os limites de detecção e os limites de quantificação do método para repolho, tomate e batata. Para efeitos de comparação, são também apresentados os limites máximos de resíduos destes agrotóxicos autorizados nas diferentes hortaliças.

Conforme pode ser observado, o (LQ) obtido para deltametrina foi inferior ao LMR em repolho, tomate e batata. No caso da permetrina, o LQ foi inferior ao LMR em repolho e inferior em tomate. Este resultado evidencia a aplicabilidade do método da AOAC (1995) nas culturas pesquisadas.

Tabela 2. Limites de detecção e quantificação dos agrotóxicos piretróides em repolho, tomate e batata.

Agrotóxicos	LD (mg/kg)	LQ (mg/kg)	LMR (mg/kg)
Repolho			
Cipermetrina	0,005	0,020	n.a.
Deltametrina	0,003	0,007	0,01
Permetrina	0,009	0,030	0,10
Tomate			
Cipermetrina	0,005	0,020	n. a.
Deltametrina	0,003	0,007	0,03
Permetrina	0,009	0,030	0,30
Batata			
Cipermetrina	0,005	0,020	n.a.
Deltametrina	0,003	0,007	0,01
Permetrina	0,009	0,030	n.a.

LD=Limites de detecção

LQ=Limites de quantificação

LMR=Limite Máximo de Resíduo, Legislação Brasileira (2001)

n.a. =não autorizado

3.2 Recuperações dos agrotóxicos piretróides

No estudo de recuperação dos agrotóxicos piretróides, os solventes foram eluídos em coluna cromatográfica com florisil p.r., sendo que em um único eluente (éter etílico: éter de petróleo 6:94 v:v) foram recuperados a permetrina, cipermetrina e deltametrina.

A Tabela 3 apresenta os valores de recuperação dos piretróides em repolho, tomate e batata. A recuperação média variou de 90,0 a 97,0% em

repolho, de 84,0 a 90% em tomate e de 82,0% a 95,0% em batata, com coeficientes de variação (CV) na faixa de 6,5 a 13,2%. Conforme definição do *Pesticide Analytical Manual* (PAM, 1994), as recuperações médias em repolho, tomate e batata podem ser consideradas completas (>80%). O coeficiente de variação foi inferior a 16%, atendendo portanto ao recomendado para análises de resíduos de pesticidas em alimentos em níveis de mg/kg (HORWITZ, 1980).

Embora o método utilizado por PANG et al. (1995) para determinação de resíduos de piretróides em frutas, vegetais e grãos recomendasse o uso de 4% (p/v) de NaCl na etapa de extração, a utilização desta concentração resultou na obtenção de 3 fases ao invés de 2 e, conseqüentemente, em baixa recuperação dos agrotóxicos piretróides (22% a 63%). Em vista disto, a quantidade de NaCl foi reduzida para 3%, o que aumentou a recuperação para valores acima de 80%.

Tabela 3. Recuperação dos agrotóxicos piretróides em repolho, tomate e batata.

Agrotóxicos	Amostras	Recuperação* (%)	Estimativa do DP ($\pm$)	Coefficiente de Variação (%)
Cipermetrina	Repolho	92,0	12,1	13,2
Deltametrina		90,0	9,0	10,0
Permetrina		97,0	9,0	9,3
Cipermetrina	Tomate	84,0	11,0	13,0
Deltametrina		90,0	8,0	8,9
Permetrina		89,0	9,0	10,1
Cipermetrina	Batata	95,0	11,0	11,6
Deltametrina		82,0	5,3	6,5
Permetrina		94,0	10,0	10,1

*Médias das recuperações correspondentes aos níveis de fortificação: 0,10; 0,20; 0,50 e 1,0 mg/kg (2 repetições). DP=Desvio Padrão.

3.3 Determinação de agrotóxicos piretróides em hortaliças

A Tabela 4 mostra os resíduos de cipermetrina, deltametrina e permetrina determinados em diferentes hortaliças servidas nos restaurantes da UNICAMP. Em todas as amostras (n=51), os níveis dos agrotóxicos foram inferiores aos respectivos limites de detecção (LD). Estes resultados sugerem a utilização, por parte dos agricultores que fornecem as hortaliças ao restaurante da UNICAMP, de manejo integrado de pragas, cultura orgânica ou cuidados especiais na aplicação dos agrotóxicos, o que resultaria na ausência ou em níveis muito baixos de resíduos.

Estes resultados são semelhantes aos obtidos em monitoramento de resíduos de piretróides, entre os quais a deltametrina, realizado em 523 amostras de produtos de hortifrutigranjeiros comercializados no Estado de Paraná (ZANDONÁ & ZAPPIA, 1993), nas quais não foram detectados resíduos do inseticida.

Tabela 4. Resíduos de agrotóxicos piretróides em hortaliças servidas nos restaurantes da UNICAMP no período de outubro/1998 a abril/2001.

Hortaliças	n	AGROTÓXICOS (mg/kg)		
		Cipermetrina	Deltametrina	Permetrina
Alface	6	<0,005	<0,003	<0,009
Acelga	5	<0,005	<0,003	<0,009
Chicória	5	<0,005	<0,003	<0,009
Repolho	6	<0,005	<0,003	<0,009
Tomate	9	<0,005	<0,003	<0,009
Chuchu	3	<0,005	<0,003	<0,009
Batata	7	<0,005	<0,003	<0,009
Cenoura	5	<0,005	<0,003	<0,009
Mandioca	2	<0,005	<0,003	<0,009
Mandioquinha	3	<0,005	<0,003	<0,009

n=número de amostras; Limite de detecção=0,005 mg/kg para cipermetrina, 0,003 mg/kg para deltametrina e 0,009 para permetrina.

Em vista da não detecção dos piretróides nas culturas analisadas, procurou-se analisar amostras de hortaliças produzidas por outros agricultores. Para tanto, durante 10 meses consecutivos foram coletadas mensalmente nas Centrais de Abastecimento de Campinas (CEASA) amostras de alface, acelga, chicória, repolho, tomate, chuchu, batata, cenoura, mandioca e mandioquinha.

A Tabela 5 mostra os níveis de resíduos de piretróides determinados nas diferentes hortaliças. Conforme pode ser observado, não foram detectados resíduos de deltametrina em qualquer das amostras analisadas. Em alface foram encontrados resíduos de permetrina e em tomate, resíduos de cipermetrina e permetrina, todos em níveis superiores aos LMR estabelecidos para estas culturas. As Figuras 1 a 4 do Anexo 2 ilustram, respectivamente, os cromatogramas da mistura de padrões (permetrina, cipermetrina e deltametrina), e das amostras de alface e tomate, onde estão assinalados os picos da permetrina e da cipermetrina. Os cromatogramas e espectros de massas característicos obtidos por CG-EM, referentes à mistura de padrões permetrina e cipermetrina, e aqueles correspondentes às amostras de alface e tomate, encontram-se nas Figuras 5 a 16, respectivamente (Anexo 2).

No caso da permetrina, cujo LMR em tomate é 0,3 mg/kg, os níveis detectados e confirmados em três amostras (8,6 a 18,8 mg/kg) foram aproximadamente 30 a 63 vezes superiores ao limite máximo autorizado. Níveis elevados de permetrina, correspondentes a 20 vezes o LMR (0,1 mg/kg), também foram detectados em alface. A cipermetrina, cujo uso não é autorizado em hortaliças, foi detectada em tomate, no nível de 3,0 mg/kg. Conforme legislação vigente, o uso de cipermetrina está autorizado somente para as culturas de fumo, cebola e amendoim. Quanto à deltametrina, embora não tenha sido encontrada nas amostras analisadas, sua aplicação é autorizada para hortaliças folhosas e não folhosas. Os resultados obtidos evidenciam, portanto, duas situações irregulares: 1) a presença de resíduos de agrotóxicos acima dos limites máximos permitidos e 2) seu uso em culturas não autorizadas.

Tabela 5. Resíduos de agrotóxicos piretróides em hortaliças coletadas na Centrais de Abastecimento de Campinas (CEASA) no período de outubro/2000 a agosto/2001.

Hortaliças	n	AGROTÓXICOS (mg/kg)		Permetrina
		Cipermetrina	Deltametrina	
Alface	8	n.d.	n.d.	n.d.
	2	n.d.	n.d.	2,0
Acelga	10	n.d.	n.d.	n.d.
Chicória	10	n.d.	n.d.	n.d.
Repolho	10	n.d.	n.d.	n.d.
Tomate	8	n.d.	n.d.	n.d.
	1	n.d.	n.d.	17,0
	1	3,0	n.d.	18,8
	1	n.d.	n.d.	8,6
Chuchu	7	n.d.	n.d.	n.d.
Batata	7	n.d.	n.d.	n.d.
Cenoura	7	n.d.	n.d.	n.d.
Mandioca	3	n.d.	n.d.	n.d.
Mandioquinha	3	n.d.	n.d.	n.d.

n=número de amostras; n.d.= não detectado: < limite de detecção=0,005 mg/kg para cipermetrina, 0,003 mg/kg para deltametrina e 0,009 para permetrina.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicam que o método multirresíduo da AOAC e modificado por PANG et al. (1995) é adequado para o monitoramento dos agrotóxicos piretróides cipermetrina, deltametrina e permetrina nos alimentos estudados, já que os limites de quantificação obtidos são inferiores ao limite máximo de resíduo estabelecidos pela Legislação Brasileira.

As hortaliças oferecidas nos restaurantes da UNICAMP no período de outubro/1998 a abril/2001 apresentaram resíduos de inseticidas piretróides em níveis inferiores aos limites de detecção. Quanto às hortaliças disponíveis na CEASA-Campinas no período de outubro/2000 a agosto/2001, constatou-se tanto a presença de resíduos em níveis superiores ao limite máximo permitido, como a aplicação de inseticida não autorizado para a cultura. Este panorama indica que as boas práticas agrícolas não estão sendo cumpridas por alguns produtores, evidenciando assim a necessidade de implantação de um programa de monitoramento de resíduos de piretróides em alimentos, particularmente em alface e tomate, que podem representar maior risco por serem as hortaliças de maior consumo pela população brasileira.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/legislacao.htm>>. Acesso em: 19 jan. 2002.

AOAC. Association Official of Analytical Chemists. **Official methods of analysis**. 15 ed., Gaithersburg, 1995. (Method 970.52).

FILLION, J.; HINDLE, R.; LACROIX, M.; SELWYN, J. Multiresidue determination of pesticides in fruit and vegetables by gas chromatography-mass-selective detection and liquid chromatography with fluorescence detection. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists International**, Arlington, v. 78, n.5, p. 1252-1266, Sept./Oct. 1995.

HORWITZ, W.; KAMPS, L. R.; BOYER, K. W. Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, Arlington, v. 63, n. 6, p. 1344-1454, Nov., 1980.

LEITE, F. Sensibilidade, seletividade e limites de determinação e detecção. In: LEITE, F. **Validação em Análise Química**. 3ed., Campinas: Átomo, 1998, cap. 13, p.67-69.

LONG, G. L.; WINEFORDNER, J. D. Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 55, p. 712-724A, 1983.

MIDIO, A. F.; MARTINS, D. I. Agentes tóxicos contaminantes indiretos de alimentos. In: **Toxicologia de Alimentos**. São Paulo, Varela, 2000, cap. 4, p.163-252.

MILLER, J. C.; MILLER, J. N. Error in instrumental analysis; regression and correlation. In: MILLER, J. C.; MILLER, J. N. **Statistic for Analytical Chemistry**, 3.ed., Chichester: Ellis Horwood, 1993. Chapter 5, p. 101-141.

PAM. PESTICIDE ANALYTICAL MANUAL, Multiresidue methods. In: Food and Drug Administration. 3.ed., Washington, 1994. v.1, p.103-302-b.

PANG, G. F.; CHAO, Y. Z.; FAN, C. L.; ZHANG, J. J.; LI, X. M. Modification of AOAC multiresidue method for determination of synthetic pyrethroid residues in fruits, vegetables, and grains. Part I: Acetonitrile extraction system and optimization of florisil cleanup and gas chromatography. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists International**, Arlington, v. 78, n.6, p.1481-1488, Nov./Dec., 1995.

YOKOMIZO, Y.; LARA, W. H.; PUGA, F.; BATISTA, G. C.; CARVALHO, P. R. N.; BARRETO, H. H. C.; MALTONE, C. A.; DOEGE, M. **Resíduos de pesticidas em alimentos**, Campinas: ITAL, 1984. 227p.

ZANDONÁ, M. S.; ZAPPIA, V. R. S. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: Resultado de cinco anos de monitoramento realizado pela secretaria de saúde do Paraná. **Pesticidas: Revista Técnico Científica**, Curitiba, v.3, n.3, p. 49-95, jan./dez., 1993.

Agradecimentos: À FAPESP, pela concessão de bolsa de doutorado no país, Proc.97/09620-7, e reserva técnica correspondente, Proc.97/11887-1. Ao Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL) de Campinas, pelo apoio e suporte técnico.

CONCLUSÕES GERAIS

As metodologias de análises utilizadas apresentaram limites de detecção e quantificação adequados para determinar agrotóxicos organoclorados (clorotalonil, aldrin, dieldrin, heptaclor, heptaclor epóxido, endosulfan alfa, endosulfan beta e endosulfan sulfato) e piretróides (cipermetrina, deltametrina e permetrina) nas hortaliças pesquisadas, com recuperações médias dentro dos limites aceitos internacionalmente.

As hortaliças servidas nos restaurantes Universitários da UNICAMP no período de abril/1998 a abril/2001 apresentaram resíduos de agrotóxicos organoclorados e piretróides dentro do estabelecido pela legislação brasileira, indicando que sua produção seguiu as boas práticas agrícolas.

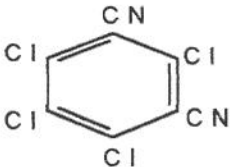
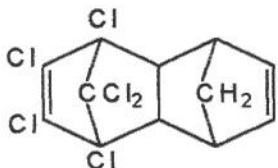
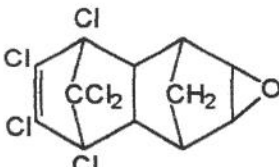
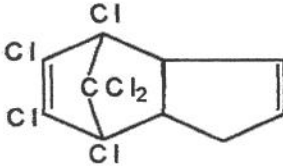
Quanto às hortaliças disponíveis nas Centrais de Abastecimento de Campinas (CEASA), embora os resíduos de agrotóxicos organoclorados estivessem abaixo do limite de detecção, o mesmo não ocorreu com os piretróides. Em amostras de tomate e de alface foi comprovada tanto a presença de resíduos em níveis bastante superiores ao limite máximo permitido, como a aplicação de inseticida não autorizado para a cultura. Estes dados evidenciam o não cumprimento das boas práticas agrícolas por parte de alguns produtores de hortaliças, demonstrando a necessidade de um programa de controle de resíduos de piretróides em alimentos.

Ainda, tendo conhecimento da recente troca dos fornecedores de hortaliças aos restaurantes universitários (Julho de 2002), recomenda-se que a UNICAMP inicie um programa interno de monitoramento de resíduos de agrotóxicos, particularmente para piretróides em alface e tomate, que são as hortaliças servidas com maior frequência nos cardápios de seus restaurantes.

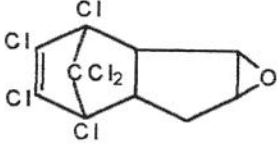
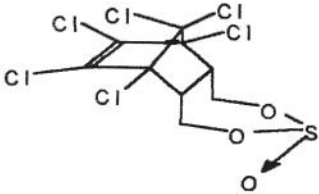
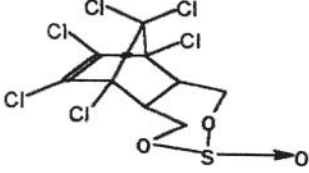
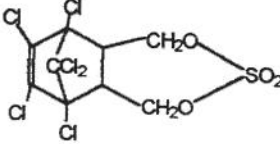
ANEXO 1

REFERENTE AO CAPÍTULO 2

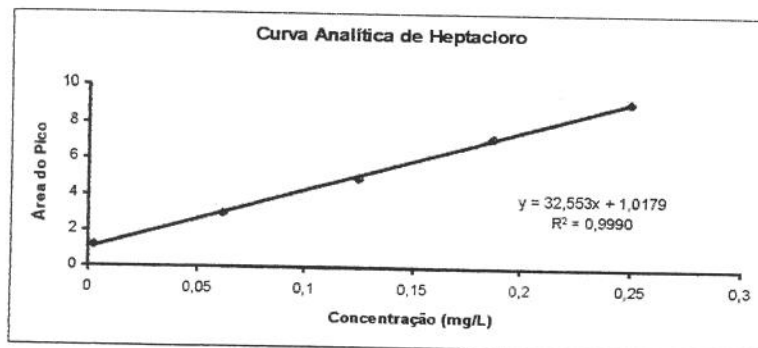
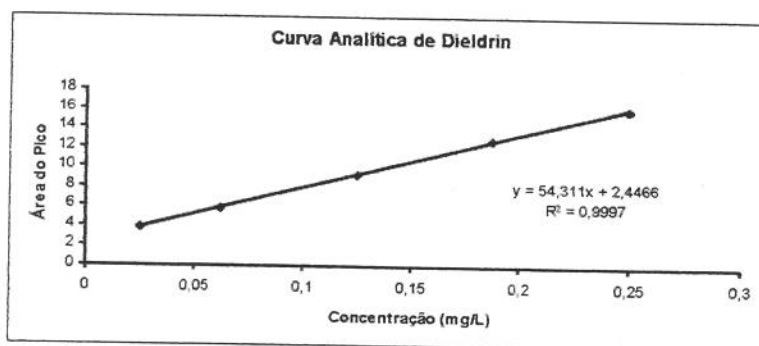
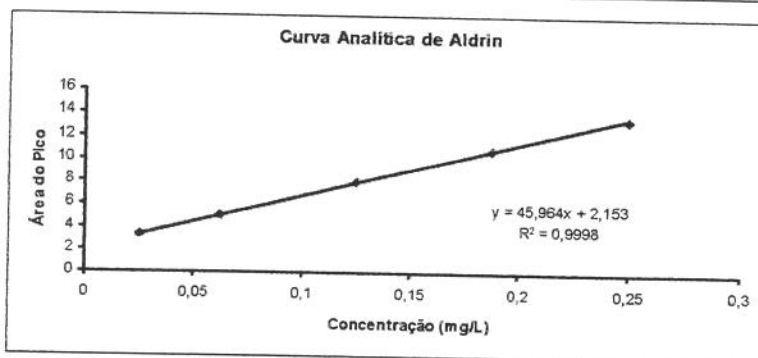
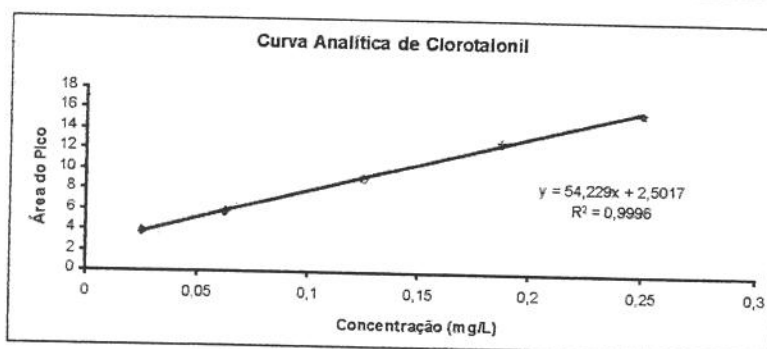
Anexo 1A. Estrutura molecular dos agrotóxicos analisados.

ESTRUTURA (Nome IUPAC)	Nome comum
 2,4,5,6-tetracloro-1,3-benzenodicarbonitrila	Clorotalonil
 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahidro- exo-1,4-endo-5,8-dimetanonaftaleno	Aldrin
 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidro- 6,7-epoxy-1,4:5,8-dimetanonaftaleno	Dieldrin
 1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7- metanoideno	Heptacloro

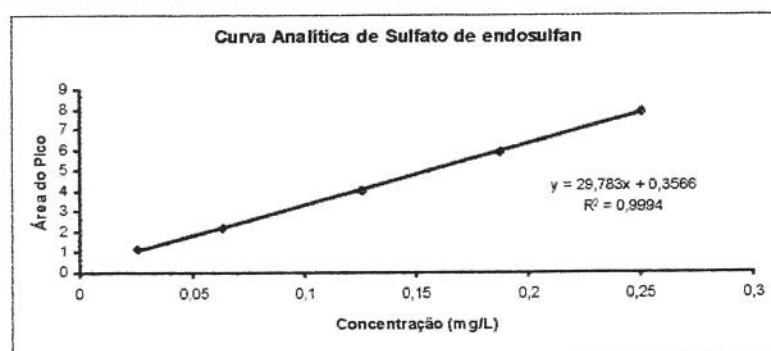
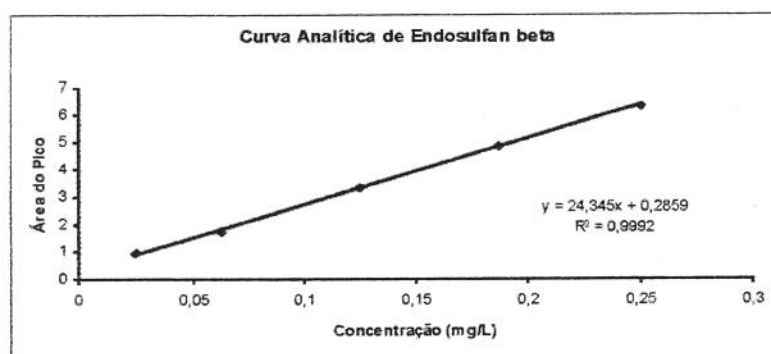
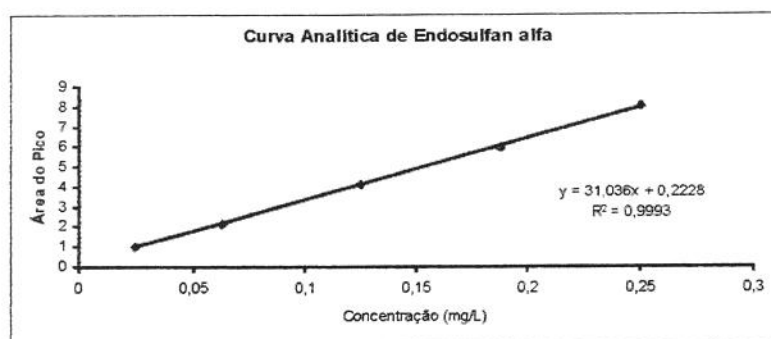
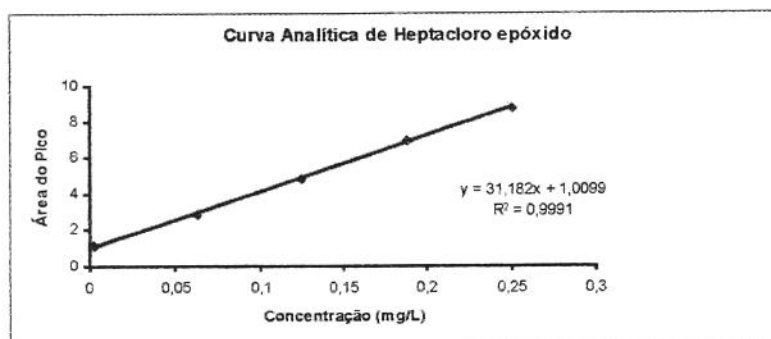
Anexo 1A. Estrutura molecular dos agrotóxicos analisados.

ESTRUTURA (Nome IUPAC)	Nome comum
 1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoideno	Heptacloro epóxido
 6, 7, 8, 9, 10, 10-hexacloro-1, 5, 5a, 6, 9, 9a-hexahidro-6, 9, metano-2, 4, 3-benzo dioxatiepin-3-óxido	Endosulfan alfa
 6,7,8, 9, 10, 10-hexacloro-1, 5, 5a, 6, 9, 9a-hexahidro-6, 9, metano-2,4,3-benzo dioxatiepin-3-óxido.	Endosulfan beta
 6,7,8, 9, 10, 10-hexacloro-1, 5, 5a, 6, 9, 9a-hexahidro-6, 9, metano-2,4,3-benzo dioxatiepin-3-óxido.	Sulfato de endosulfan

Anexo 1B. Curvas analíticas dos agrotóxicos analisados.



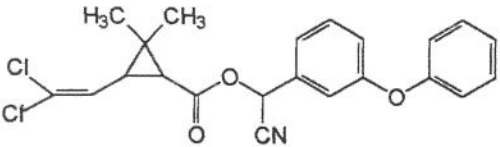
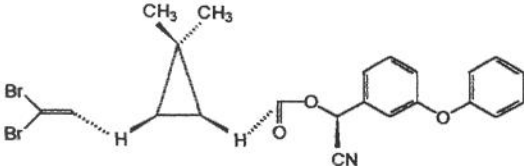
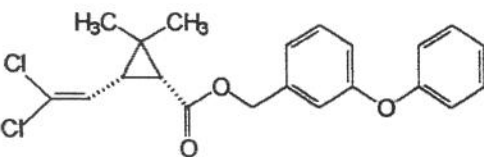
Anexo 1B. Curvas analíticas dos agrotóxicos analisados.



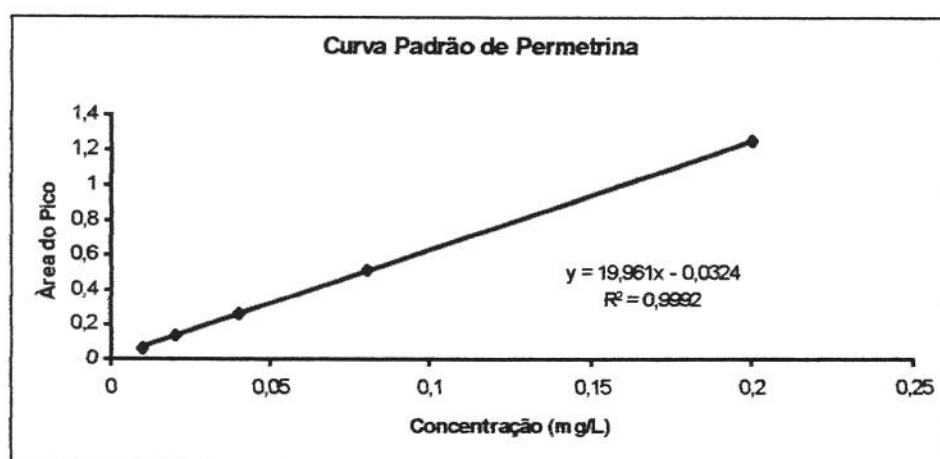
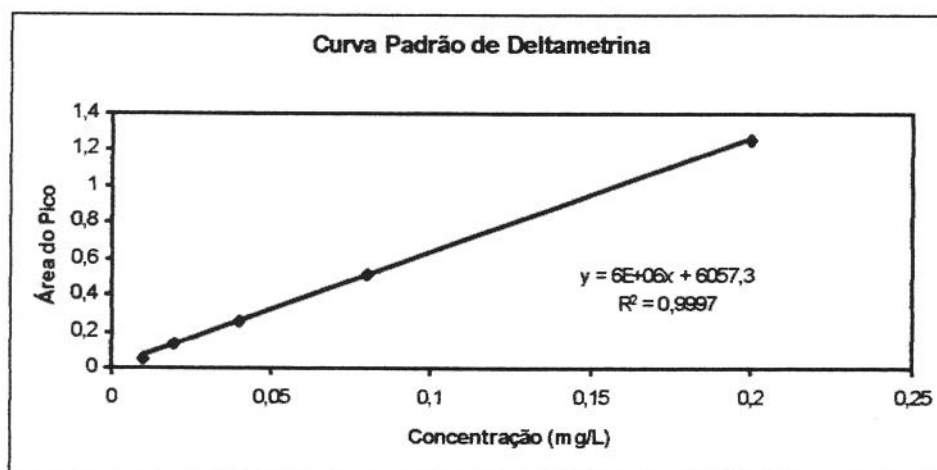
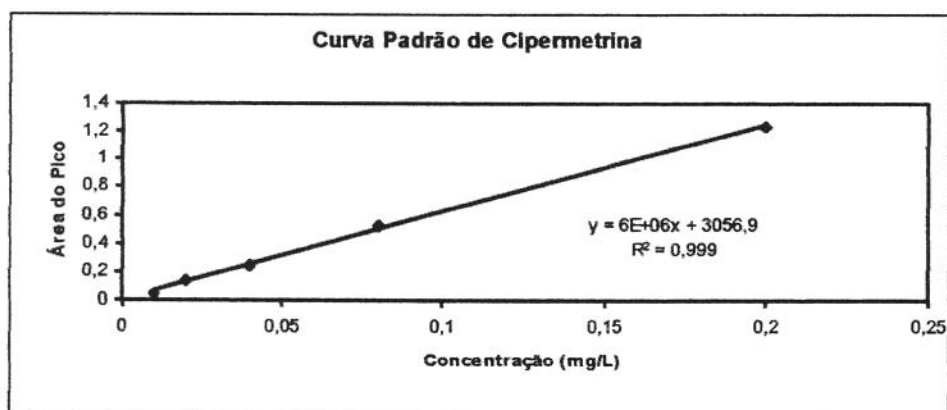
ANEXO 2

REFERENTE AO CAPÍTULO 3

Anexo 2A. Estrutura molecular dos agrotóxicos analisados.

ESTRUTURA (Nome IUPAC)	Nome comum
 (RS)-α-ciano-3-fenoxibenzil(1RS,3RS;1RS,3SR)-3-(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato	Cipermetrina
 (S)- α-ciano-3-fenoxibenzil(1R,3R)-3-(2,2-dibromovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato	Deltametrina
 3-fenoxibenzil(1RS,3RS;1RS,3SR)-3-(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato	Permetrina

Anexo 2B. Curvas analíticas dos agrotóxicos analisados



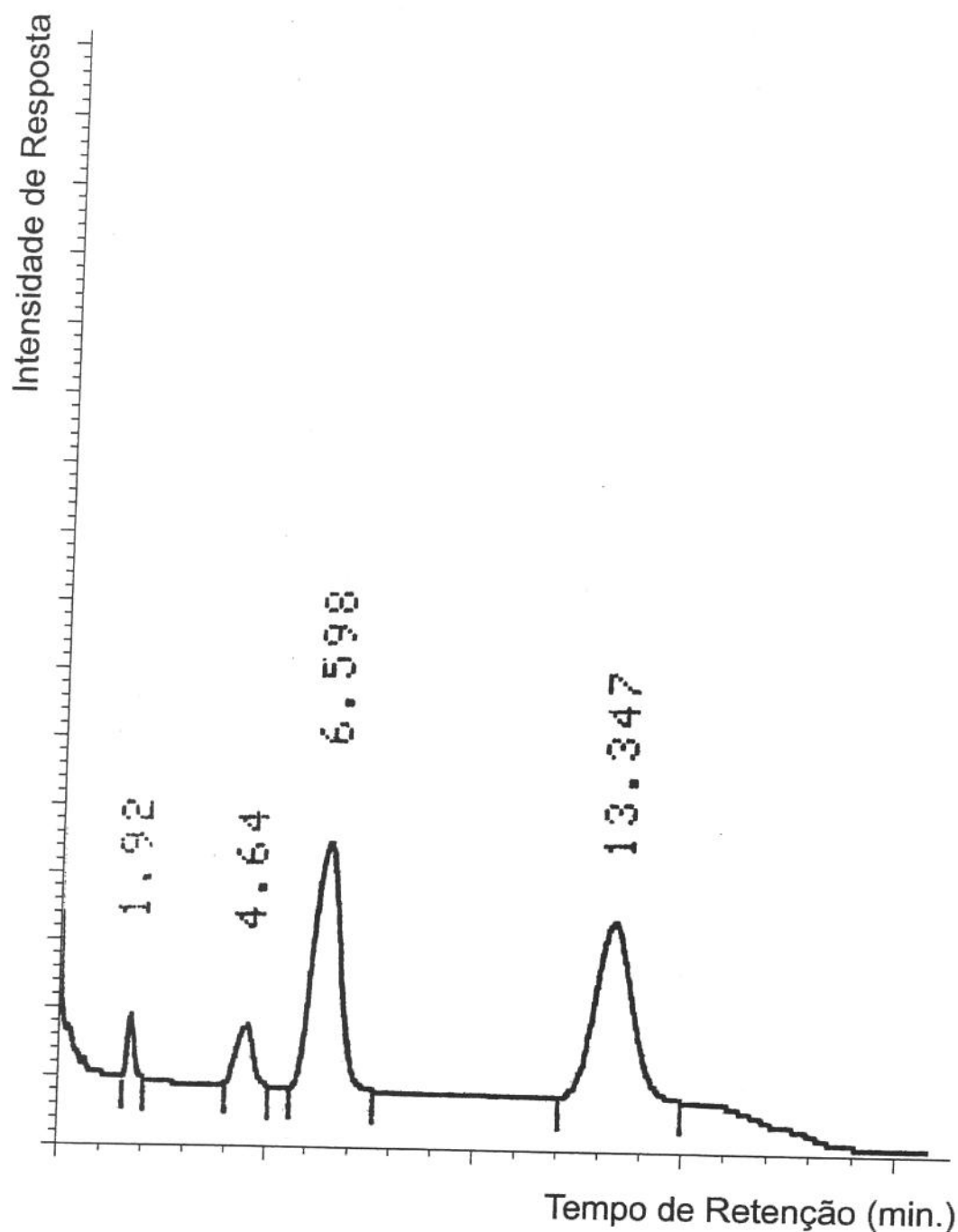


Figura 1. Cromatograma obtido por CG-DCE, referente à mistura de padrões de agrotóxicos piretróides 0,1µg/mL: permetrina (4,64 min.), cipermetrina (6,59 min.) e deltametrina (13,35 min.). Condições cromatográficas: coluna VA-608 (30m x 0,53mm di x 0,83µm de filme, fase estacionária de fenil metil silicone); gás de arraste nitrogênio (20 mL/min); com programação de temperatura a 245°C (15 min.), primeiro gradiente de 5°C/min. até 260°C (15 min.); injetor à 250°C e detector à 300°C; volume de injeção 3µL.

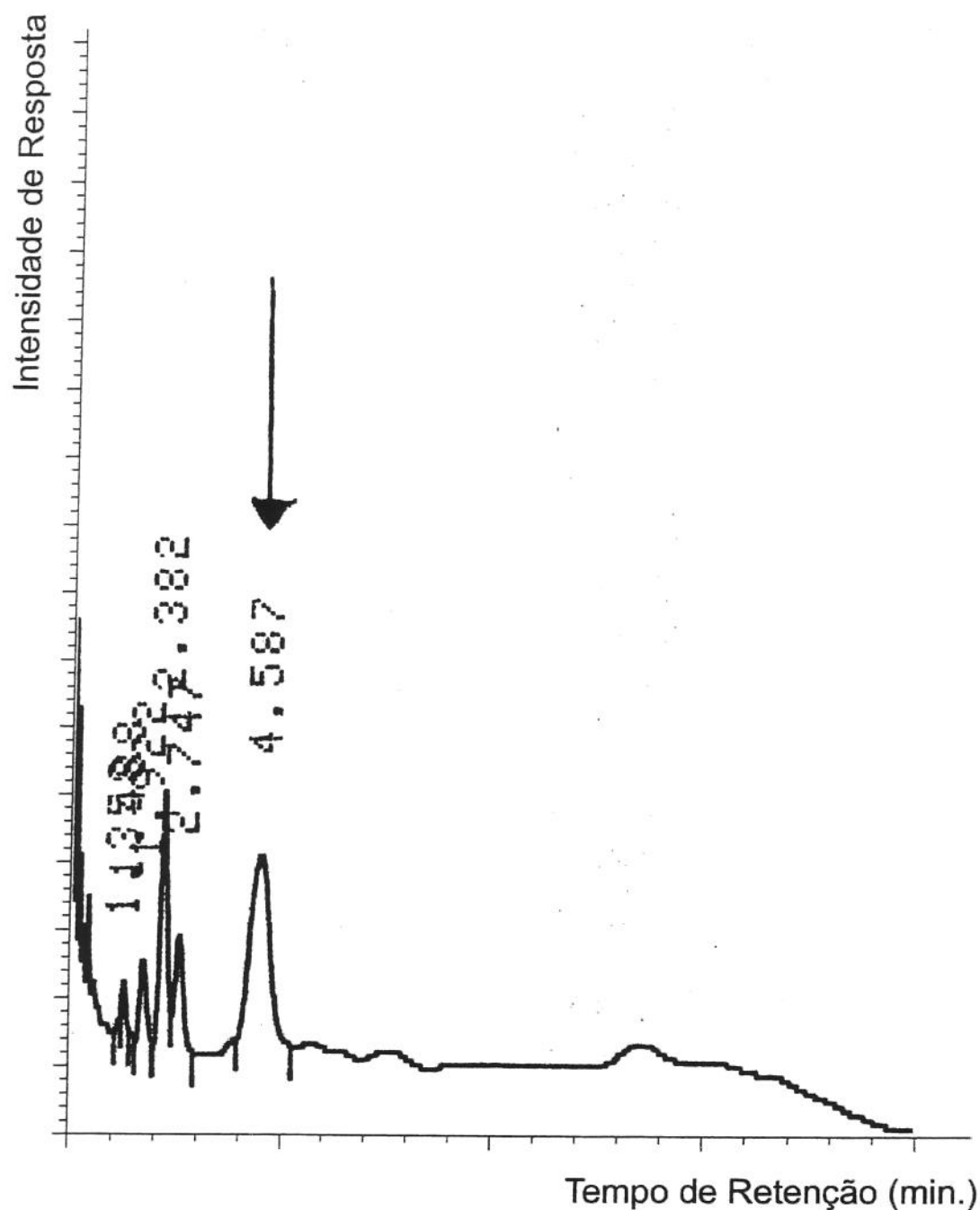


Figura 2. Cromatograma obtido por CG-DCE, referente à amostra de alface de contendo permetrina (4,59 min.). Eluente (éter etílico:éter de petróleo 6:94, v/v). Condições cromatográficas: coluna VA-608 (30m x 0,53mm di x 0,83µm de filme, fase estacionária de fenil metil silicone); gás de arraste nitrogênio (20 mL/min); com programação de temperatura a 245°C (15 min.), primeiro gradiente de 5°C/min. até 260°C (15 min.); injetor à 250°C e detector à 300°C; volume de injeção 3µL.

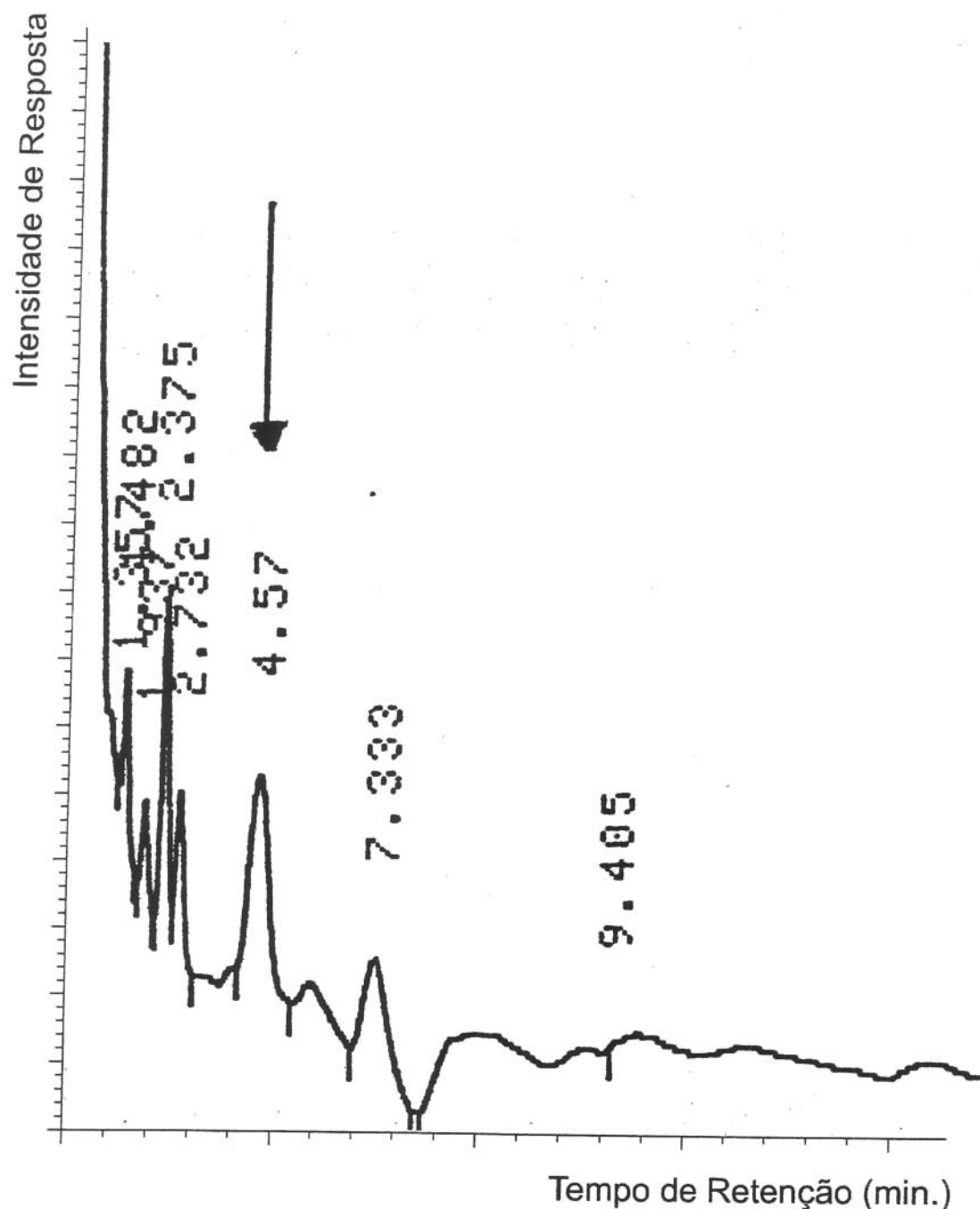


Figura 3. Cromatograma obtido por CG-DCE, referente à amostra de tomate contendo permetrina (4,57 min.). Eluente (éter etílico:éter de petróleo 6:94, v/v). Condições cromatográficas: coluna VA-608 (30m x 0,53mm di x 0,83µm de filme, fase estacionária de fenil metil silicone); gás de arraste nitrogênio (20 mL/min); com programação de temperatura a 245°C (15 min.), primeiro gradiente de 5°C/min. até 260°C (15 min.); injetor à 250°C e detector à 300°C; volume de injeção 3µL.

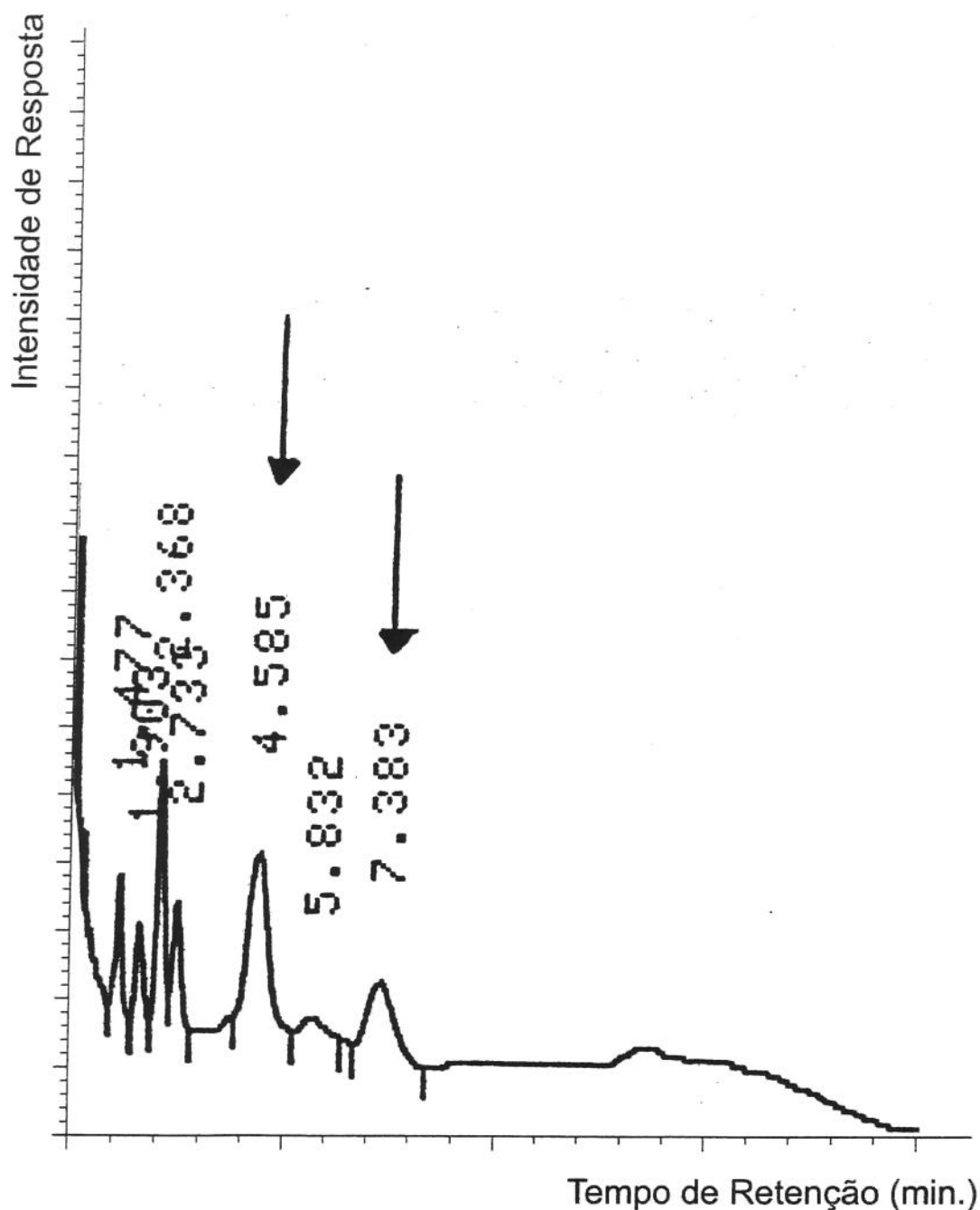


Figura 4. Cromatograma obtido por CG-DCE, referente à amostra de tomate contendo permetrina (4,59 min.) e cipermetrina (7,38 min.). Eluente (éter etílico:éter de petróleo 6:94, v/v). Condições cromatográficas: coluna VA-608 (30m x 0,53mm di x 0,83µm de filme, fase estacionária de fenil metil silicone); gás de arraste nitrogênio (20 mL/min); com programação de temperatura à 245°C (15 min.), primeiro gradiente de 5°C/min. até 260°C (15 min.); injetor à 250°C e detector à 300°C; volume de injeção 3µL.

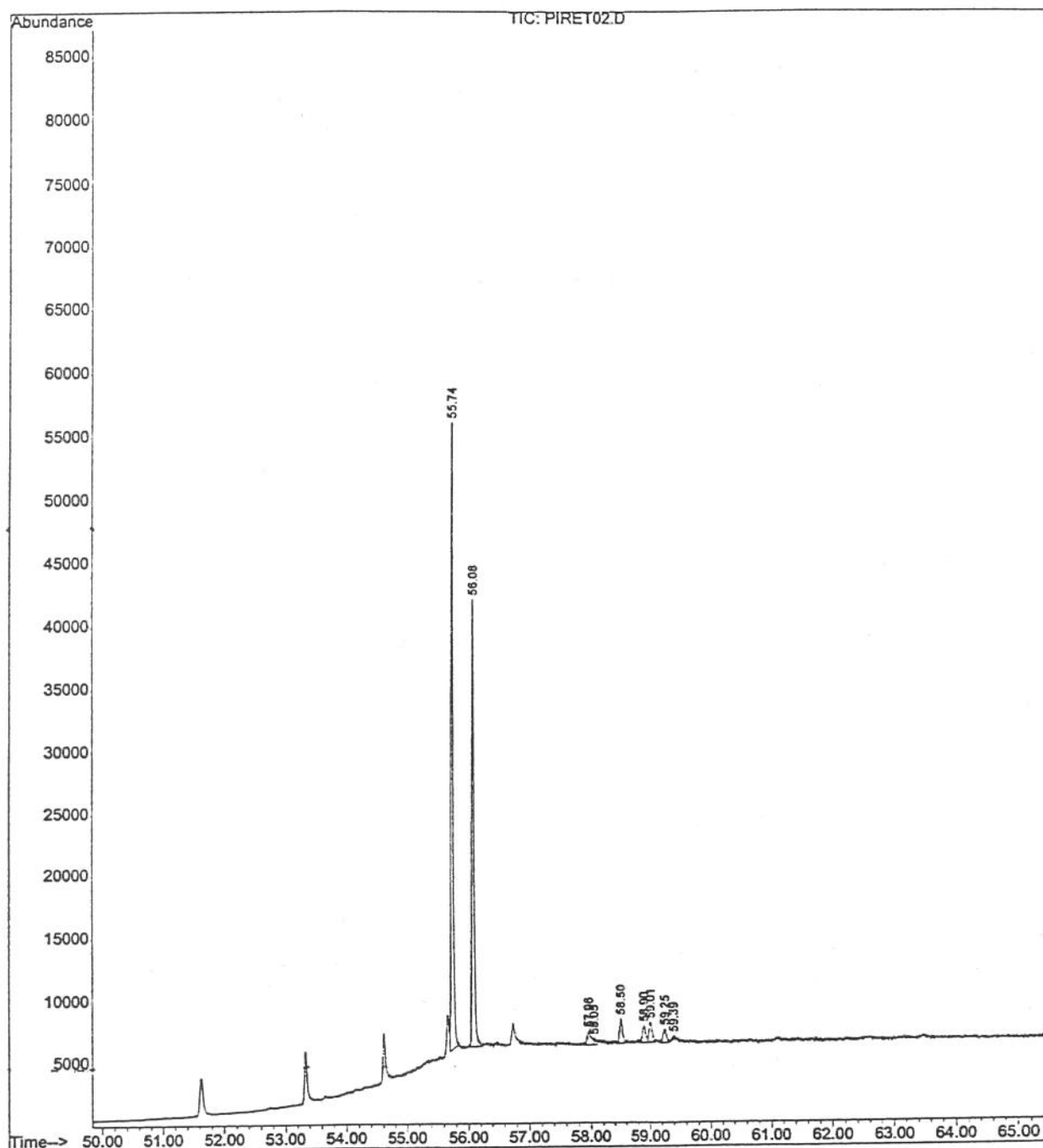


Figura 5. Cromatograma obtido por CG-EM, referente à mistura de padrões de agrotóxicos piretróides 0,1µg/mL: cis-permetrina (55,74 min), trans-permetrina (56,08 min), cipermetrina-1 (58,50 min.), cipermetrina-2 (58,90 min.), cipermetrina-3 (59,01 min) e cipermetrina-4 (59,25 min.). Condições cromatográficas: coluna HP-1701 (30m x 0,25 mm di, 0,25 µm de filme, fase estacionária com 14% de cianopropilfenil metil polissiloxano); gás de arraste hélio com vazão constante de 0,9 mL/min.; com programação de temperatura a 70°C (2 min.), primeiro gradiente de 25°C/min. até 130°C, segundo gradiente de 2°C/min. até 220°C e terceiro gradiente de 10°C/min. até 280°C por 10 minutos; injetor à 250°C e detector à 285°C; volume de injeção 2µL. Espectrômetro de massas operado em modo SIM - 70eV, monitorando os íons 163 e 183.

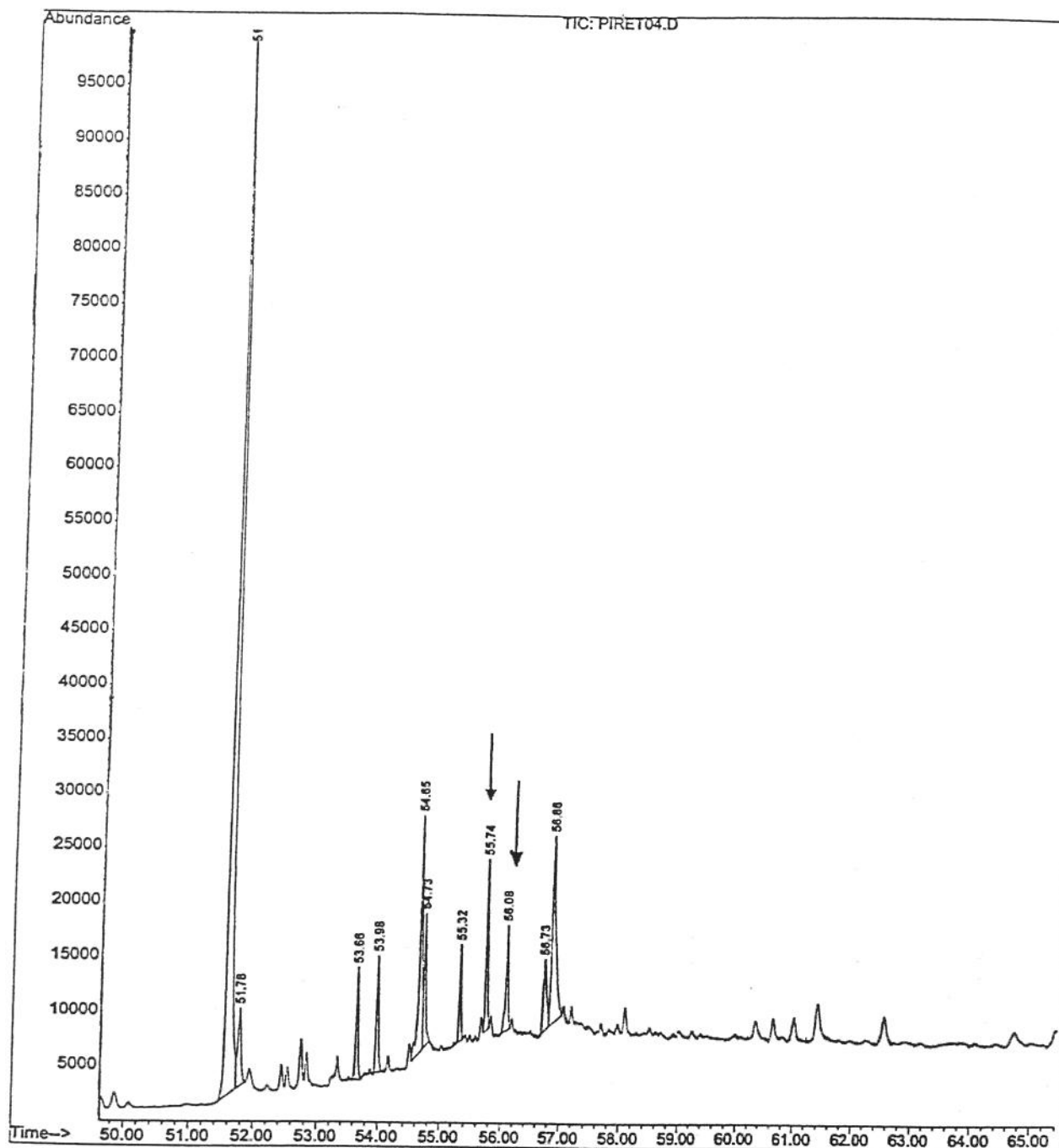


Figura 6. Cromatograma obtido por CG-EM, referente à amostra de alface contendo cis-permetrina (55,74 min) e trans-permetrina (56,08 min.). Condições cromatográficas: coluna HP-1701 (30m x 0,25 mm di, 0,25 μ m de filme, fase estacionária com 14% de cianopropilfenil metil polissiloxano); gás de arraste hélio com vazão constante de 0,9 mL/min.; com programação de temperatura a 70°C (2 min.), primeiro gradiente de 25°C/min. até 130°C, segundo gradiente de 2°C/min. até 220°C e terceiro gradiente de 10°C/min. até 280°C por 10 minutos; injetor à 250°C e detector à 285°C; volume de injeção 2 μ L. Espectrômetro de massas operado em modo SIM - 70eV, monitorando os íons 163 e 183.

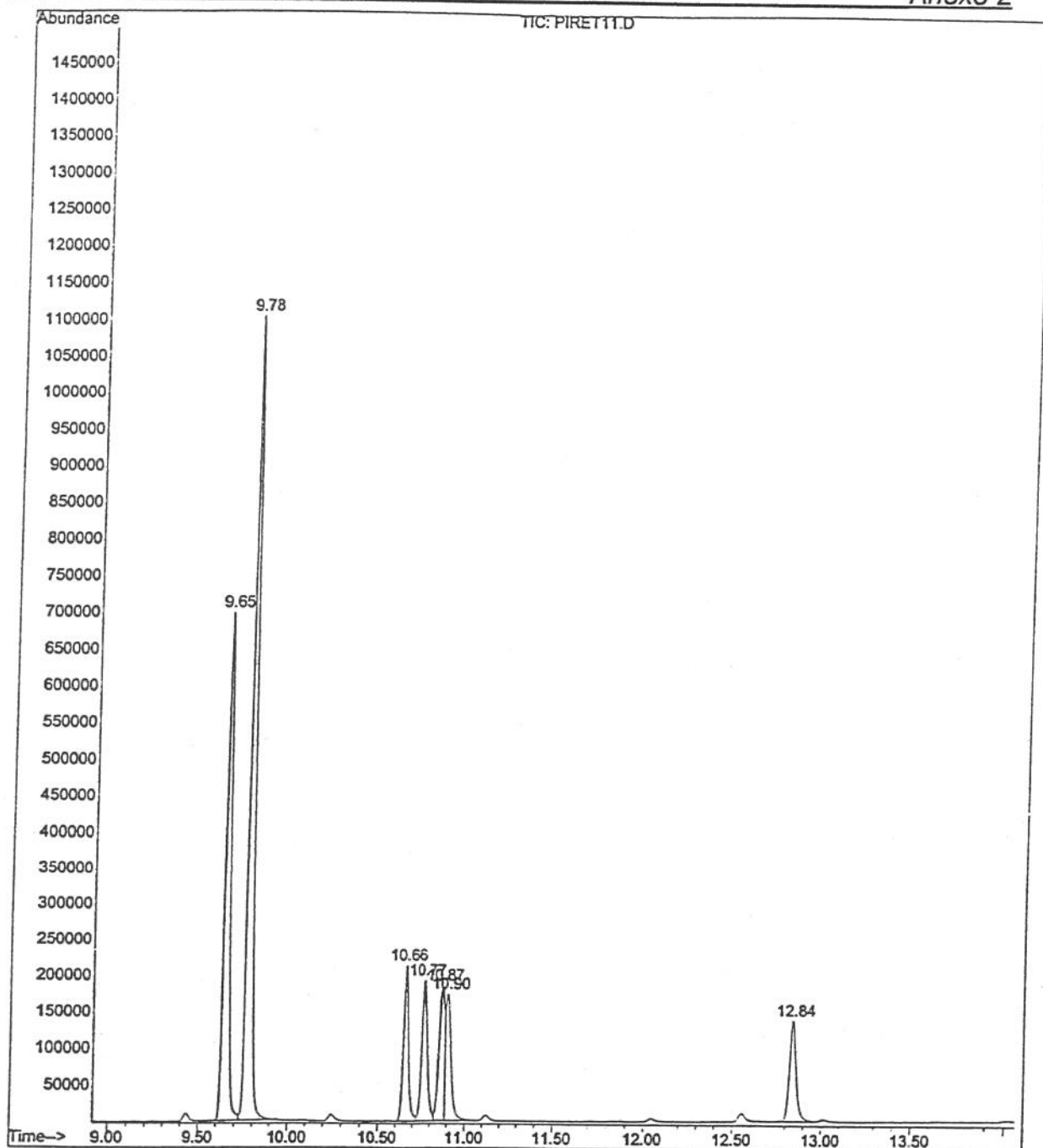


Figura 7. Cromatograma obtido por CG-EM, referente à mistura de padrões de agrotóxicos piretróides 1,0 µg/mL: cis-permetrina (9,65 min), trans-permetrina (9,78 min.), cipermetrina-1 (10,66 min.), cipermetrina-2 (10,77 min.), cipermetrina-3 (10,87 min), cipermetrina-4 (10,90 min.) e deltametrina (12,84 min.). Condições cromatográficas: coluna HP-50+ (30m x 0,25 mm di, 0,25 µm de filme, fase estacionária com 50% de fenil e 50% de metilpolisiloxano); gás de arraste hélio com vazão constante de 1,3 mL/min.; com programação de temperatura a 70°C (1 min.), primeiro gradiente de 50°C/min. até 250°C, segundo gradiente de 5°C/min. até 300°C por 10 minutos; com programação de temperatura no injetor e detector a 285°C; volume de injeção 1µL. Espectrômetro de massas operado em modo SIM - 70eV, monitorando os íons 163 e 183 para cis-permetrina e trans-permetrina e 165 e 181 para cipermetrina-1 e cipermetrina-4.

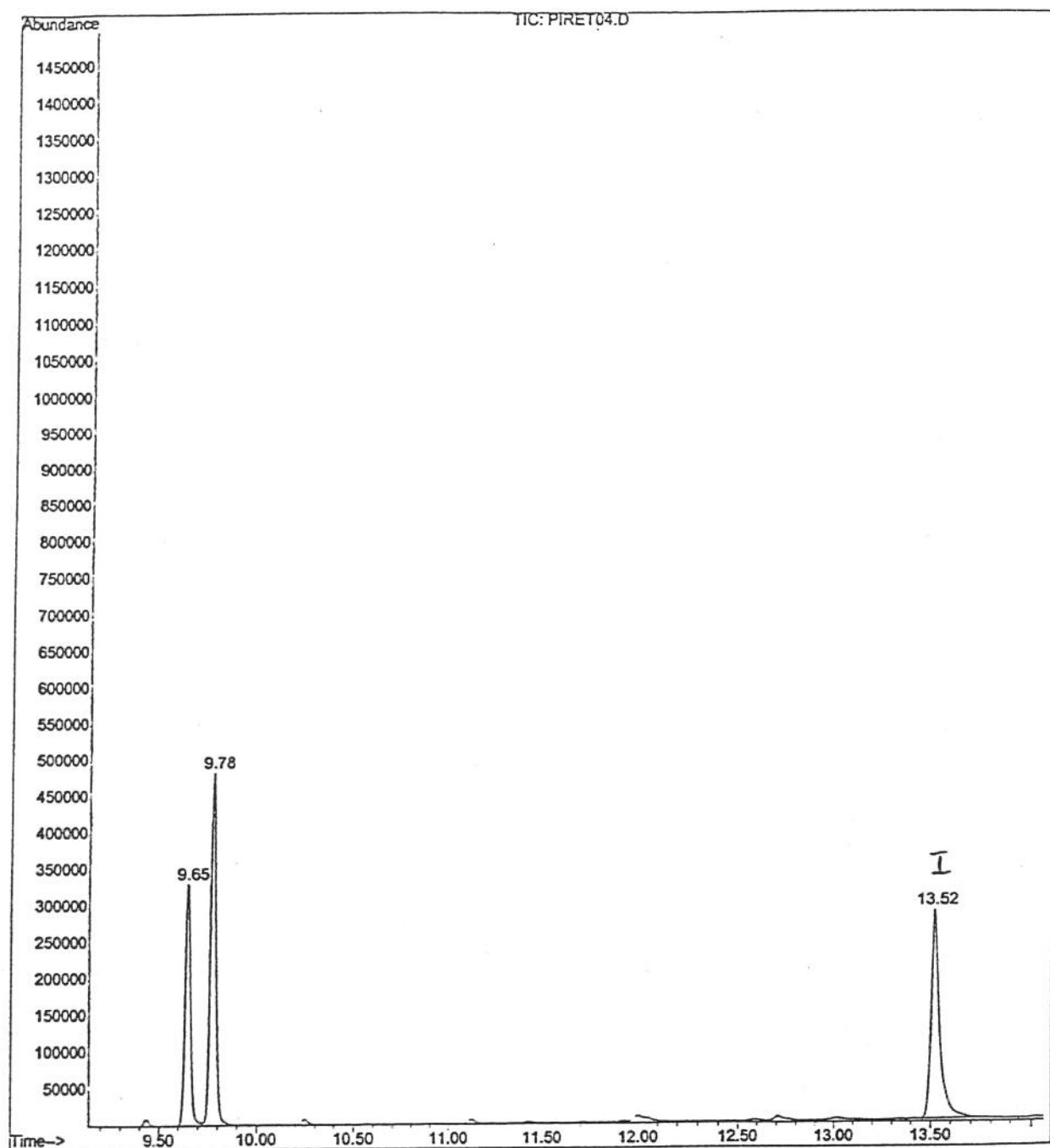


Figura 8. Cromatograma obtido por CG-EM, referente à amostra de tomate, contendo: cis-permetrina (9,65 min), trans-permetrina (9,78 min.), e I-pico identificado como interferente na matriz de tomate. Condições cromatográficas: coluna HP-50+ (30m x 0,25 mm di, 0,25 μ m de filme, fase estacionária com 50% de fenil e 50% de metilpolisiloxano); gás de arraste hélio com vazão constante de 1,3 mL/min.; com programação de temperatura a 70°C (1 min.), primeiro gradiente de 50°C/min. até 250°C, segundo gradiente de 5°C/min. até 300°C por 10 minutos; com programação de temperatura no injetor e detector a 285°C; volume de injeção 1 μ L. Espectrômetro de massas operado em modo SIM-70eV, monitorando os íons 163 e 183 para cis-permetrina e trans-permetrina.

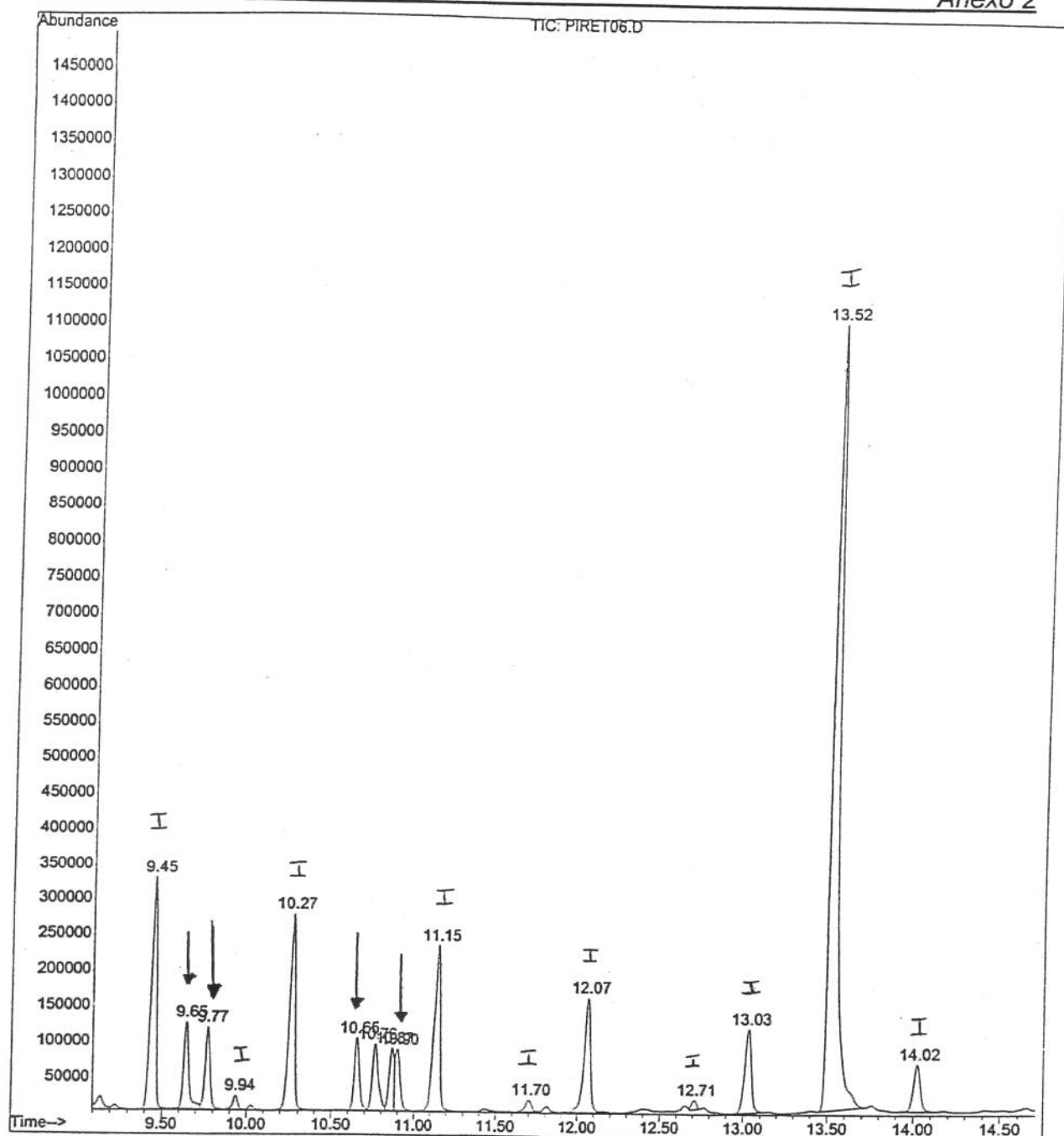


Figura 9. Cromatograma obtido por CG-EM, referente à amostra de tomate, contendo: cis-permetrina (9,65 min), trans-permetrina (9,77 min.), cipermetrina-1 (10,65 min), cipermetrina-4 (10,90 min.) e I-picos identificados como interferentes na matriz de tomate. Condições cromatográficas: coluna HP-50+ (30m x 0,25 mm di, 0,25 μ m de filme, fase estacionária com 50% de fenil e 50% de metilpolisiloxano); gás de arraste hélio com vazão constante de 1,3 mL/min.; com programação de temperatura a 70°C (1 min.), primeiro gradiente de 50°C/min. até 250°C, segundo gradiente de 5°C/min. até 300°C por 10 minutos; com programação de temperatura no injetor e detector a 285°C; volume de injeção 1 μ L. Espectrômetro de massas operado em modo SIM-70eV, monitorando os íons 163 e 183 para cis-permetrina e trans-permetrina e 165 e 181 para cipermetrina-1 e cipermetrina-4.

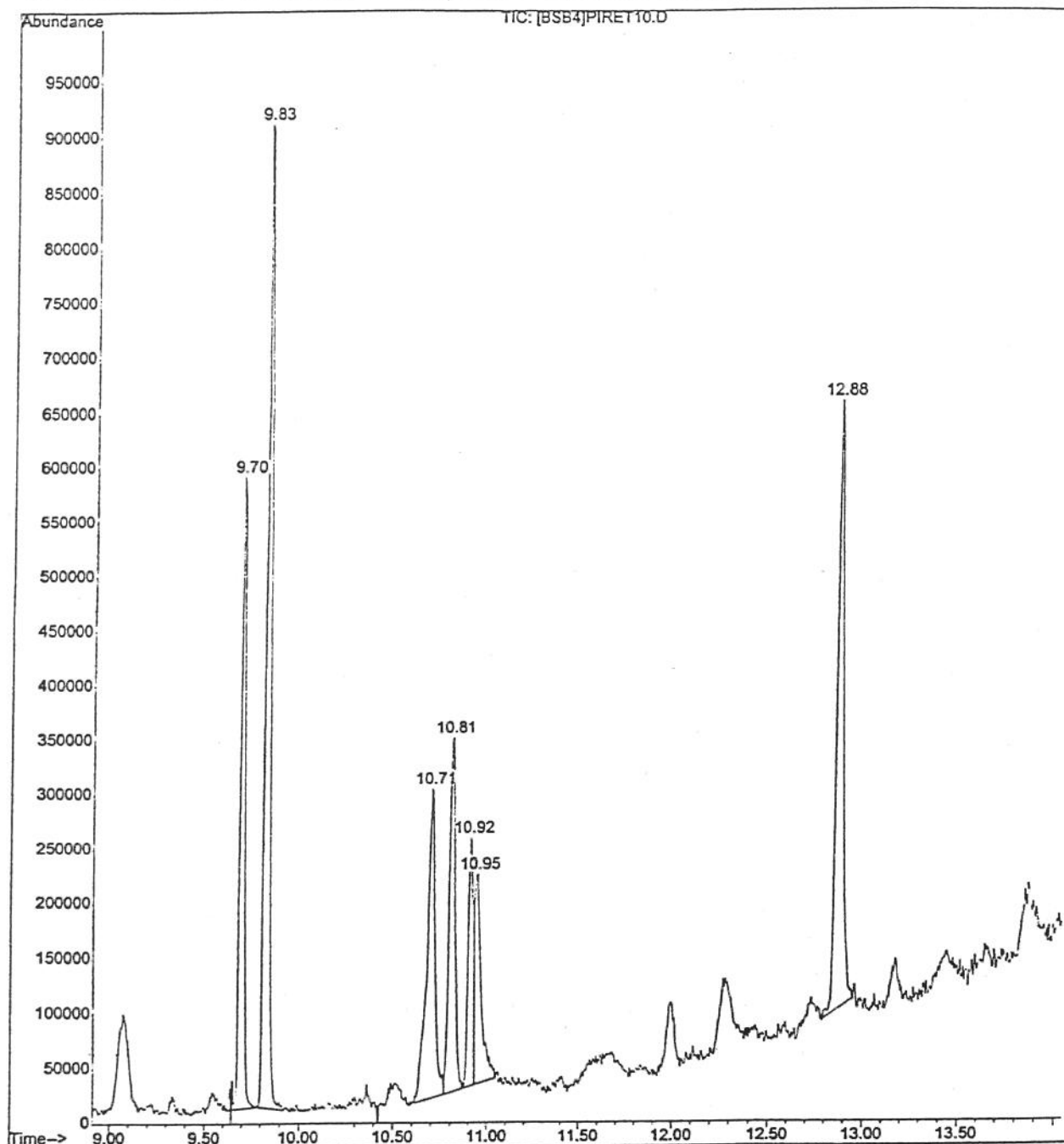


Figura 10. Cromatograma obtido por CG-EM, referente à mistura de padrões de agrotóxicos piretróides 1,0 $\mu\text{g/mL}$: cis-permetrina (9,70 min), trans-permetrina (9,83 min.), cipermetrina-1 (10,71 min), cipermetrina-2 (10,81 min.), cipermetrina-3 (10,92 min.), cipermetrina-4 (10,95 min.) e deltametrina (12,88 min.) Condições cromatográficas: coluna HP-50+ (30m x 0,25 mm di, 0,25 μm de filme, fase estacionária com 50% de fenil e 50% de metilpolisiloxano); gás de arraste hélio com vazão constante de 1,3 mL/min.; com programação de temperatura a 70°C (1 min.), primeiro gradiente de 50°C/min. até 250°C, segundo gradiente de 5°C/min. até 300°C por 10 minutos; com programação de temperatura no injetor e detector a 285°C; volume de injeção 1 μL . Espectrômetro de massas operado em modo SCAN-70eV, monitorando os íons 163 e 183 para cis-permetrina e trans-permetrina e 165 e 181 para cipermetrina-1 e cipermetrina-4.

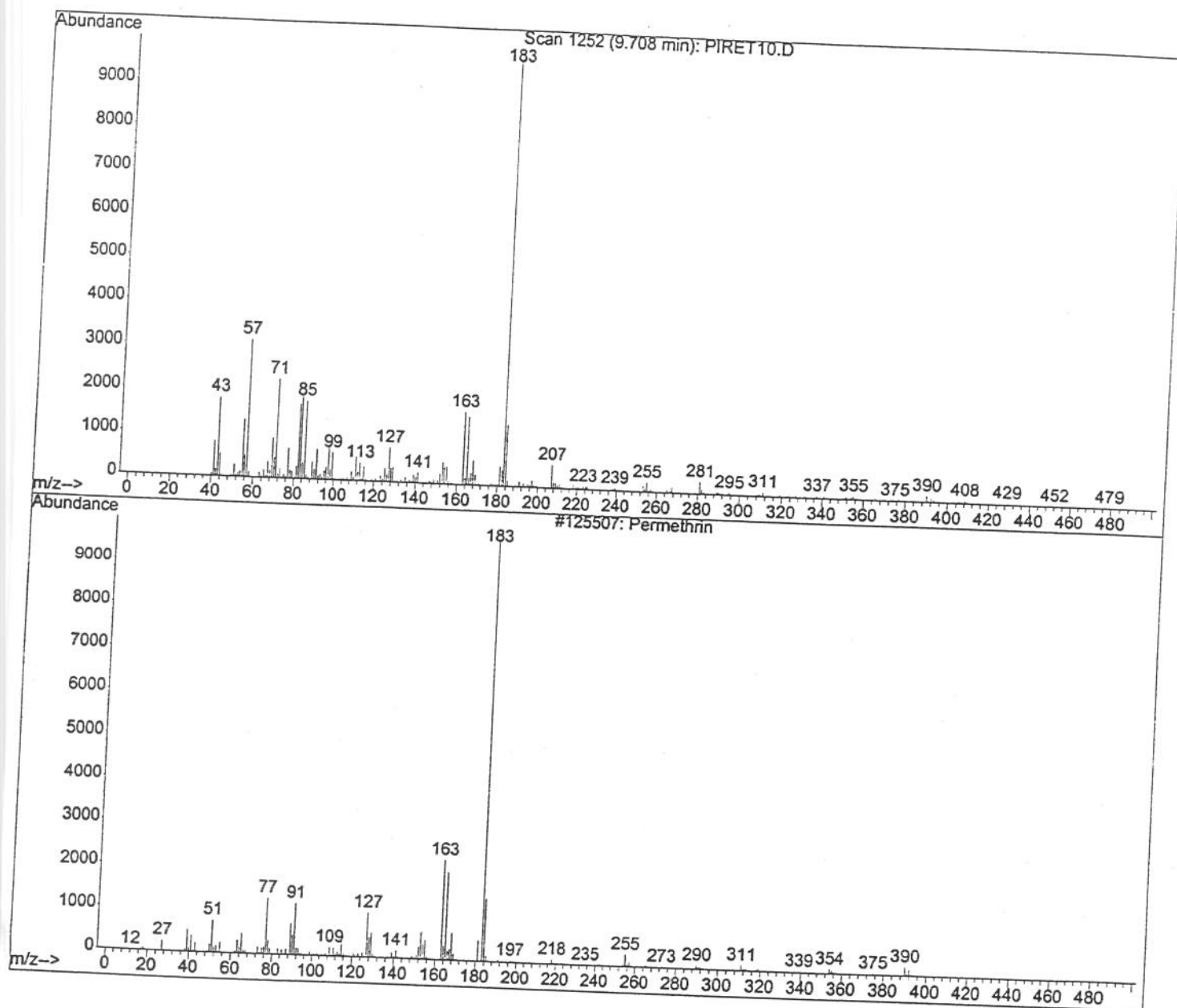


Figura 11. Espectro de massas no modo SCAN 70eV, referente ao pico com o tempo de retenção (9,71 min.), do cromatograma de alface, identificado como cis-permetrina e o correspondente espectro da biblioteca NIST98.

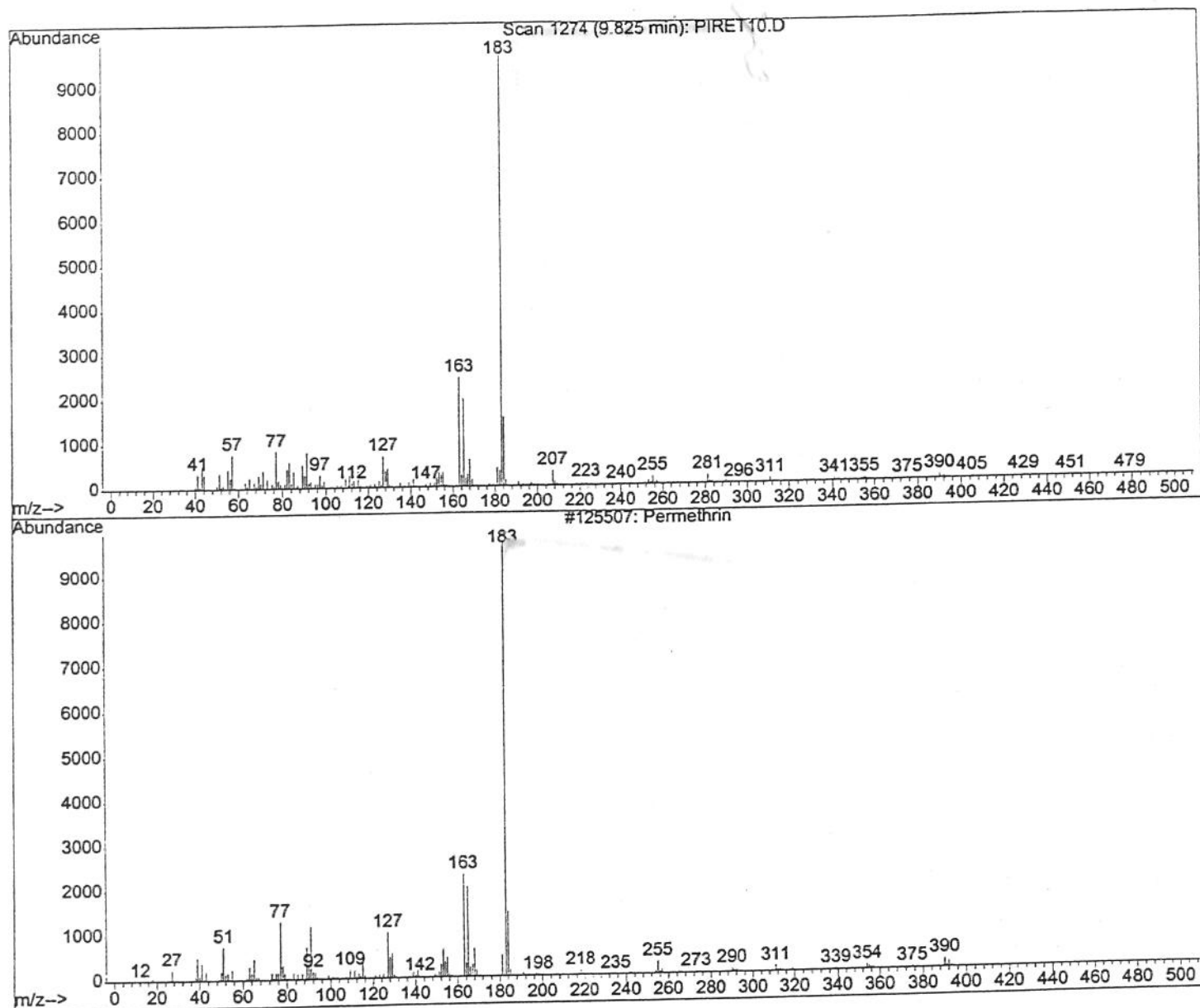


Figura 12. Espectro de massas no modo SCAN 70eV, referente ao pico com o tempo de retenção (9,83 min.), do cromatograma de alface, identificado como trans-permetrina e o correspondente espectro da biblioteca NIST98.

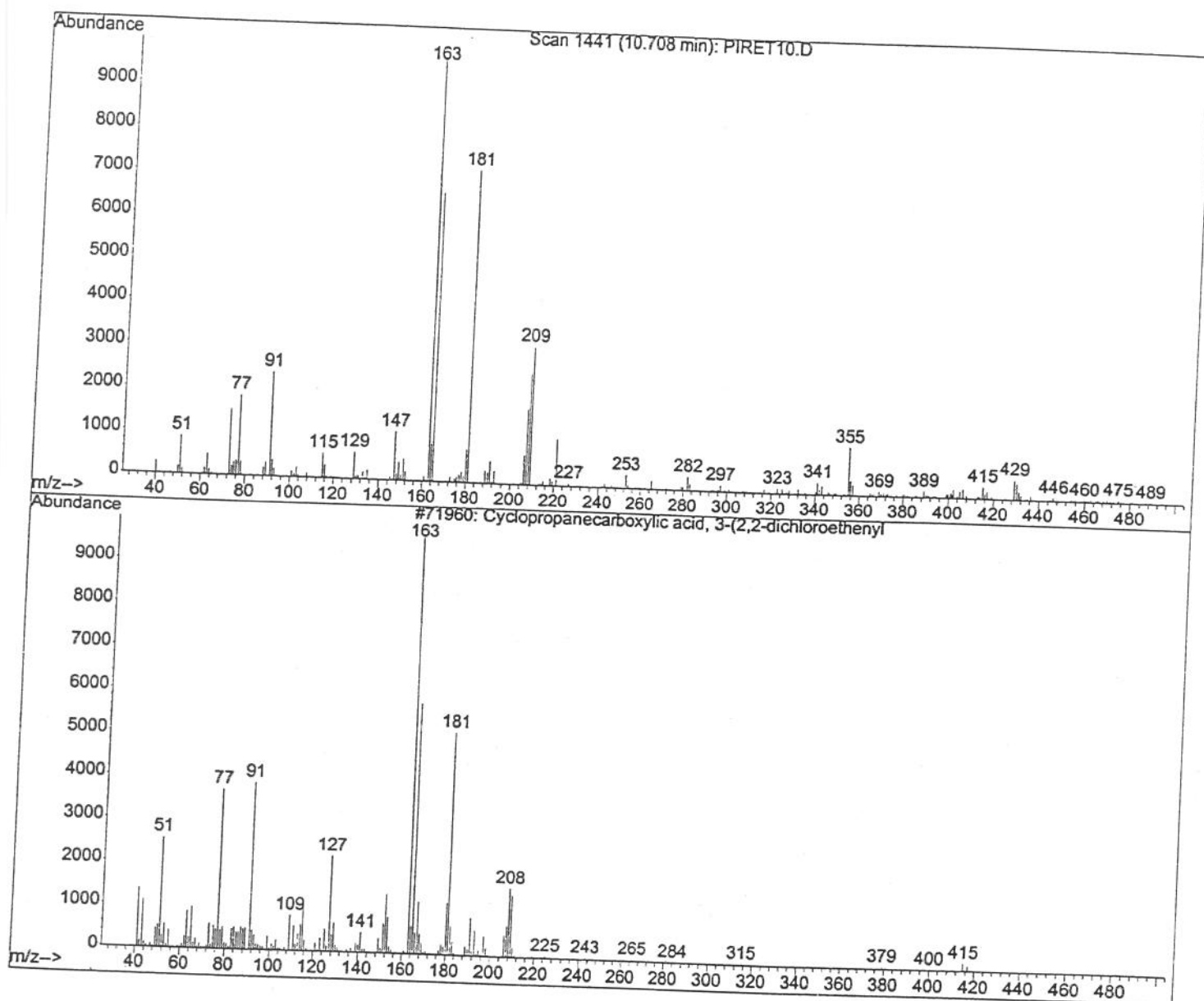


Figura 13. Espectro de massas no modo SCAN 70eV, referente ao pico com o tempo de retenção (10,71 min.), do cromatograma de tomate, identificado como cipermetrina-1 e o correspondente espectro da biblioteca NIST98.

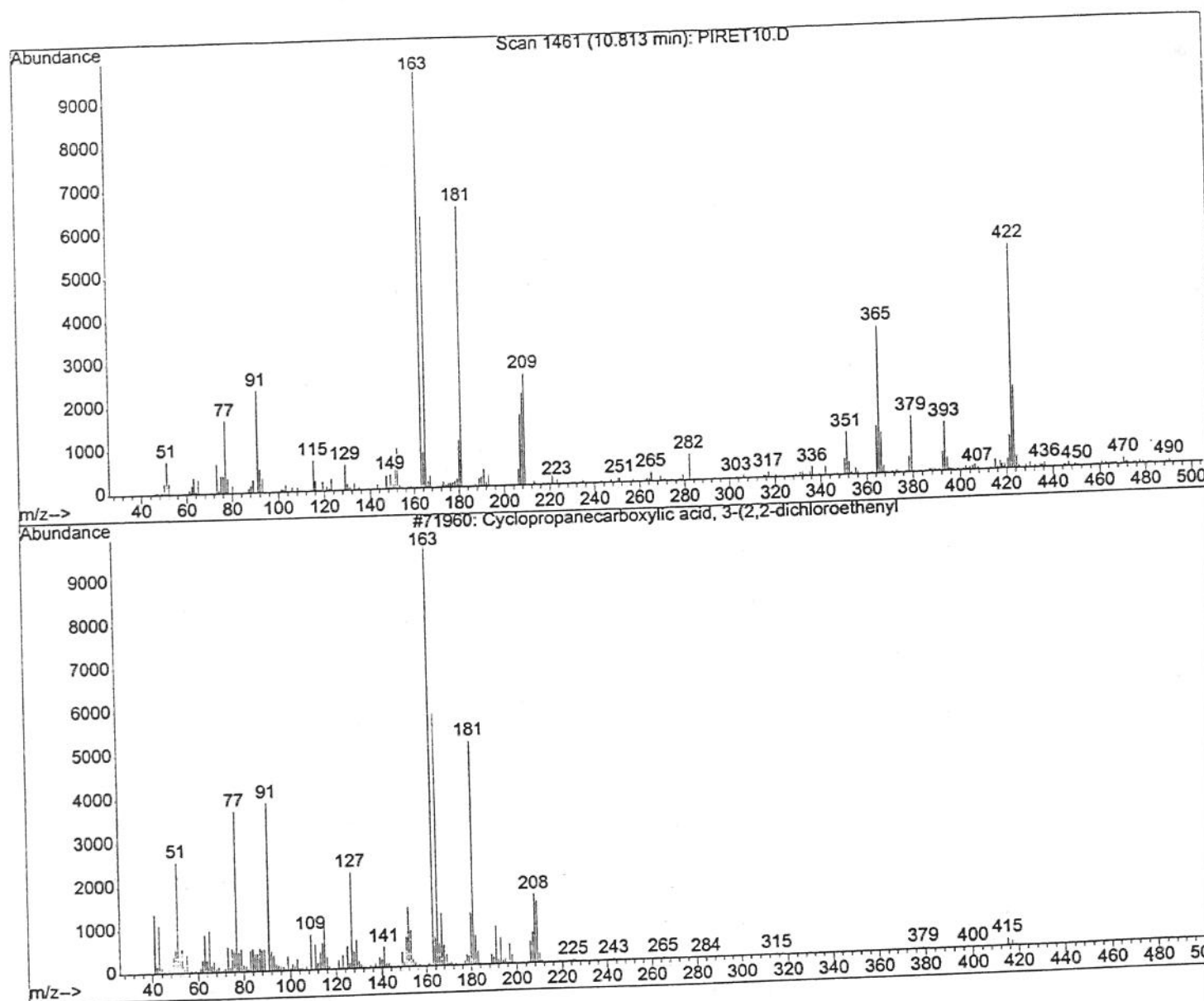


Figura 14. Espectro de massas no modo SCAN 70eV, referente ao pico com o tempo de retenção (10,81 min.), do cromatograma de tomate, identificado como cipermetrina-2 e o correspondente espectro da biblioteca NIST98.

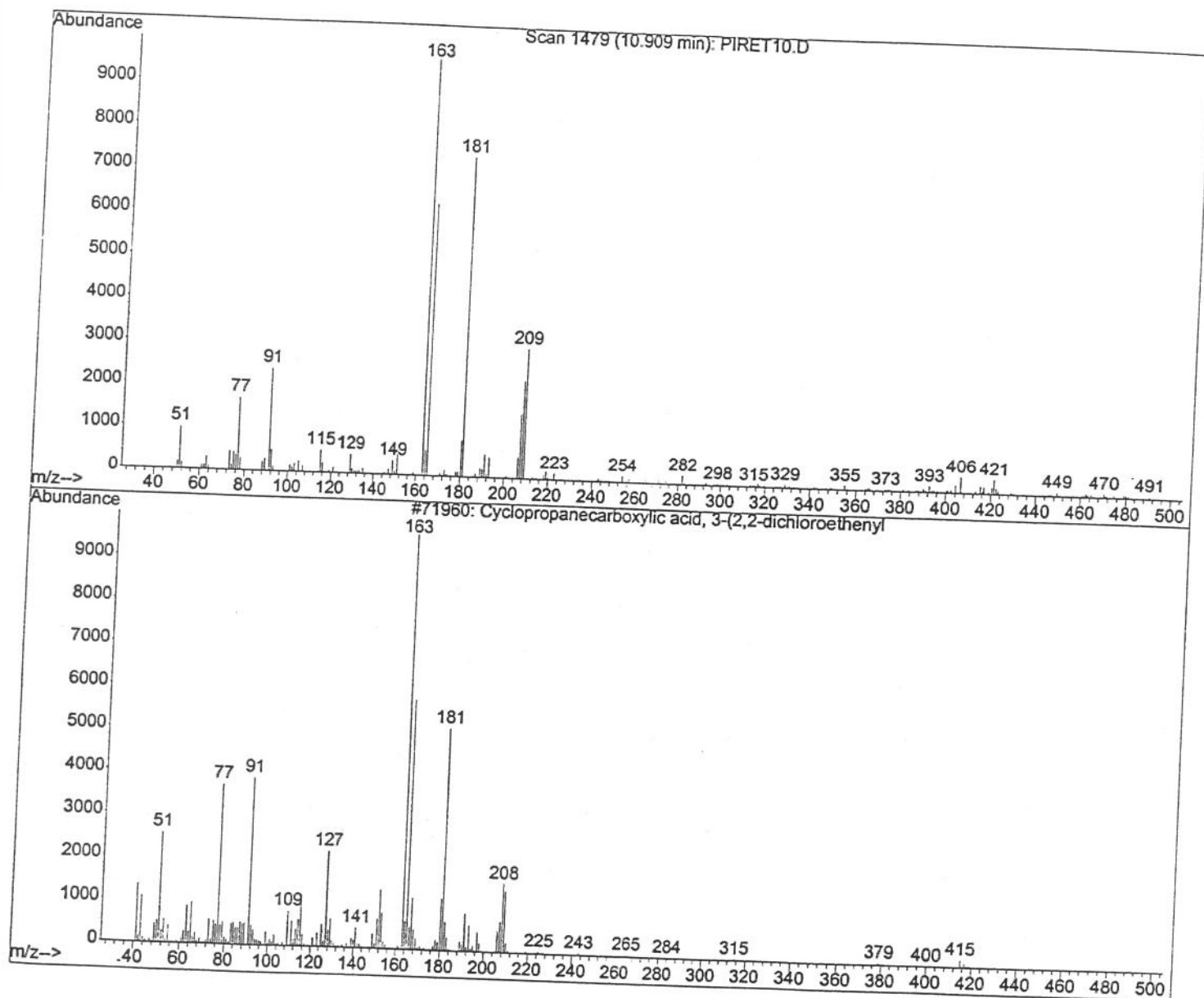


Figura 15. Espectro de massas no modo SCAN 70eV, referente ao pico com o tempo de retenção (10,91 min.), do cromatograma de tomate, identificado como cipermetrina-3 e o correspondente espectro da biblioteca NIST98.

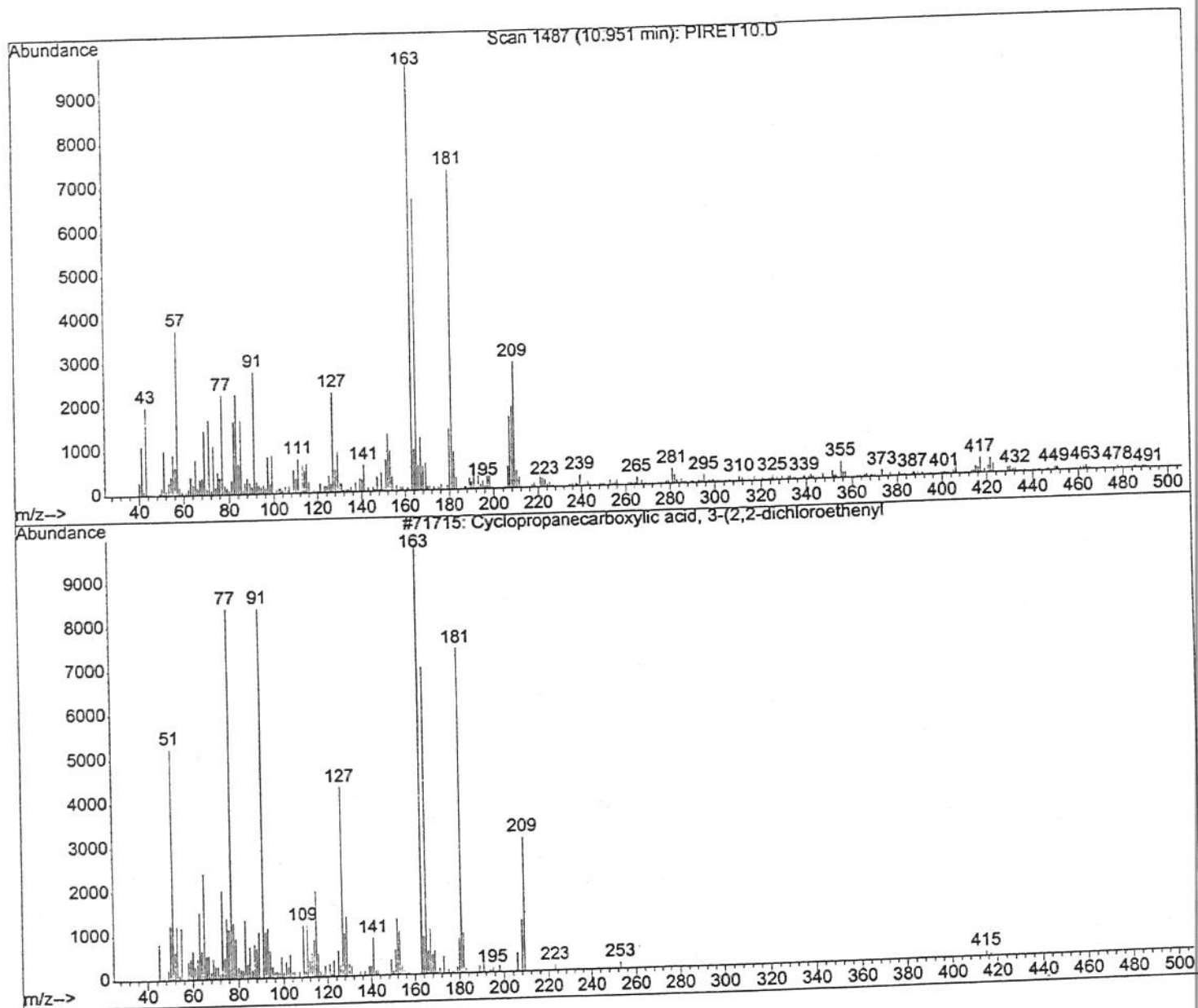


Figura 16. Espectro de massas no modo SCAN 70eV, referente ao pico com o tempo de retenção (10,95 min.), do cromatograma de tomate, identificado como cipermetrina-4 e o correspondente espectro da biblioteca NIST98.