

AGROTÓXICOS NO RESÍDUO INDUSTRIAL DE TOMATE E CONSEQÜENTE RISCO NA NUTRIÇÃO ANIMAL

Warley Efrem Campos¹, Marília Martins Melo², Ana Luiza Costa Cruz Borges²,
Helton Mattana Saturnino², Eliana Hooper Amara³, Paulo Gabriel P. Silva Júnior⁴,
Durval Verçosa Júnior⁴, Mariana Longuinhos Pinto⁵

RESUMO

Quatro amostras de resíduo industrial de tomate (RIT) foram examinadas pelos métodos de cromatografia em camada delgada e cromatografia gasosa (método de multiresíduos) para a detecção de agrotóxicos utilizados na cultura do tomate. Detectaram-se clorfenapir em todas as amostras (0,13 a 0,28mg/kg) e clorpirifós em duas delas (0,05 e 0,1mg/kg). Determinou-se o consumo dos agrotóxicos detectados utilizando-se 108 bovinos alimentados com 51% de RIT na dieta. Os animais consumiram em média 9,2kg de RIT por dia resultando em provável consumo total de 68mg de clorfenapir e 27mg de clorpirifós em 38 dias de confinamento. Estimou-se que esse consumo pode resultar em concentrações muito pequenas de agrotóxicos na carcaça dos animais que podem variar de 1,86 a 3,98mg/kg de clorfenapir e 0,73 a 1,57mg/kg de clorpirifós. Tais quantidades são inofensivas a saúde humana. Concluiu-se que as amostras de RIT estudadas continham inseticida clorofosforado (clorpirifós) e inseticida do grupo pirrol (clorfenapir).

Palavras-chave: Agrotóxicos, resíduo industrial de tomate, clorpirifós, clorfenapir.

INTRODUÇÃO

Entre as grandes mudanças que ocorreram na modernização da agricultura nas duas últimas décadas destacam-se a irrigação, mecanização,

aplicação de fertilizantes e o uso de agrotóxicos destinados a combater pragas, doenças e ervas daninhas. Tem-se evidenciado no mundo moderno grande preocupação dos consumidores quanto a qualidade do alimento ingerido, havendo crescente rejeição a produtos que apresentem substâncias nocivas a saúde, sendo os agrotóxicos os mais rejeitados. Preocupações com a saúde são as principais motivações para a compra de alimentos orgânicos, ou seja, livres de agrotóxicos (BORGUINI, 2002).

Esta nova tendência de mercado exige do horticultor e dos setores que dependem dos mesmos, disciplina na aplicação e detecção de agrotóxicos, pois, caso contrário, esses podem perder importante fatia do mercado. Aspectos quantitativos e qualitativos deverão ser observados, como respeito ao período de carência dos inseticidas, a utilização de produtos seletivos e a adoção de técnicas de controle fitossanitárias que diminuam os resíduos de agrotóxicos nos alimentos. Os alimentos produzidos têm sido diferenciados no mercado através de selos de certificação fornecidos por órgãos oficiais de fiscalização, que atestam os métodos de produção e a qualidade do produto fornecido (PESSINI, 2003).

Os agrotóxicos são responsáveis por mais de 20.000 mortes não intencionais por ano, sendo que a maioria ocorre no "Terceiro Mundo", onde se estima que 25 milhões de trabalhadores agrícolas sejam intoxicados de forma aguda anualmente. Cerca de 70% dos agrotóxicos produzidos por ano são consumidos em países considerados

¹ Pós-doutorando da Escola de Veterinária da UFMG (EV-UFMG) – Av. Contagem, 1840; Bairro: Santa Inês; Belo Horizonte – MG; CEP: 31080-000. wecampos2@yahoo.com.br

² Professor(a) da EV-UFMG

³ Supervisora do Laboratório de Resíduos e Agrotóxico do Instituto Mineiro de Agropecuária

⁴ Doutorando em Ciência Animal

⁵ Bolsista de iniciação científica – Fundação Mendes Pimentel

desenvolvidos. No entanto, a maior quantidade de mortes decorrentes da exposição humana a esses agentes é observada nos países em desenvolvimento (ARAÚJO et al., 2000).

Nos alimentos, os agrotóxicos podem vir de uma aplicação direta em uma das fases da produção, do transporte ou do armazenamento (ARAÚJO et al., 2000) ou de forma indireta, via a ingestão de produtos oriundos de animais que consumiram alimentos contaminados. O desconhecimento dos agrotóxicos empregados e a incerteza de que sua utilização tenha sido correta resultam na necessidade de se analisar um grande número de princípios ativos, o que torna essas pesquisas mais trabalhosas e onerosas.

Os fatores capazes de afetar as concentrações de resíduos finais dos agrotóxicos nos alimentos podem ser resumidos em três categorias: uma relacionada às técnicas de aplicação, tais como número de aplicações, tipos de equipamentos utilizados na pulverização e períodos de carência; a segunda, a fatores ambientais, e a terceira, às características moleculares dos princípios ativos (ZAVATTI; ABAKERLI, 1999). Por definição, segundo a lei federal 7.802/89 (CORDEIRO, 2006), agrotóxicos são *produtos e os componentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção das florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, desseccantes, estimuladores e inibidores do crescimento*. As demais substâncias químicas utilizadas são os fertilizantes e os corretivos de acidez do solo.

Tendo em vista que a cultura do tomate requer muitos cuidados, inclusive com aplicação intensa de herbicidas (ZAVATTI; ABAKERLI, 1999), que esse fruto tem sido apontado com um dos mais contaminados por agrotóxicos e que o resíduo industrial de tomate (RIT) vem sendo utilizado intensamente na alimentação de ruminantes, o presente estudo visou avaliar a presença de resíduos de agrotóxicos nesse alimento.

MATERIAL E MÉTODOS

O RIT (4kg), procedente da cidade de Patos de Minas (MG) foi congelado e enviado ao

Laboratório de Toxicologia da Escola de Veterinária da UFMG, Laboratório Hidrocepe em Betim (MG) e Laboratório de Resíduos e Agrotóxicos (LARA) / Laboratório de Química Agrícola do Instituto Mineiro de Agropecuária (IMA) em Contagem (MG).

Usando-se a cromatografia em camada delgada (CCD) (LARINI, 1979) pesquisou-se a presença de organoclorados (aldrin, dieldrin, andrin, BHC, DDT, HCB, endossulfano, heptacloro epóxido, lindano metoxicloro, mirex e dicofol), organofosforados (malation, paration etílico e paration metílico), clorofosforados (clorpirifós) e piretróides (betaciflurina, bifentrina, cipermetrina, deltametrina, fenpropatina, fenvalerato e permetrina) nos laboratórios de Toxicologia da UFMG e Hidrocepe.

No LARA/LQA/IMA foi realizada a pesquisa de organofosforados (acefato, azinfós etil, azinfós metil, clorfenvinfós, clorpirifós, diazinon, diclorvós, dimetoato, dissulfoton, etion, etoprofós, etrinfós, fenitrothion, fentoato, forate, malation, metamidofós, metidation, mevinfós, monocrotofós, paration etil, paration metil, pririmifós metil, profenofós, terbufós, triazofós e triclorfon). A detecção foi realizada por cromatografia gasosa (CG) com detectores termiônico específico e fotométrico de chama pulsado. Os fungicidas (captan, chlorotalonil e folpet) e o inseticida e acaricida do grupo Pirrol (clorfenapir) foram realizadas por CG com detector captura de elétrons. Os fungicidas ditiocarbamatos (mancozeb, maneb, metiran, propineb, tiram, zineb, ziram (determinados em dissulfeto de carbono) foi realizada por espectrometria de UV-Vis. A metodologia utilizada para análises cromatográficas foi de múltiplos resíduos (NMPH, 1996)

Para avaliar o consumo do RIT foram utilizados 108 bovinos machos da raça nelore, com peso médio de 420kg, divididos em sete lotes e alimentados cinco vezes ao dia em sistema de confinamento. Foram pesadas as quantidades oferecidas em cada fornecimento, sendo as sobras avaliadas antes da primeira alimentação do dia seguinte. Por se tratar de um sistema de produção comercial, as dietas variaram ao longo do período experimental, sendo as composições registradas para o cálculo da ingestão diária de RIT de cada lote.

Os animais foram pesados ao início e ao final do período de confinamento que teve duração de 28 dias para 74 animais e 38 dias para 34 animais. Essa diferença ocorreu em função da necessidade de um tempo maior para que esses animais atingissem o peso e a cobertura de gordura ideais para abate.

RESULTADOS

O RIT foi considerado livre de resíduos de organoclorados e piretróides em todas amostras pesquisadas. Porém, duas das quatro amostras avaliadas demonstraram a presença de organofosforados (clorpirifós) pela técnica de cromatografia em camada delgada.

tografia em camada delgada.

A presença do inseticida organofosforado detectado pela CCD foi confirmada pelo método de MR que evidenciou além do clorpirifós ($C_9H_{11}C_{113}NO_3PS$) o clofenapir ($C_{15}H_{11}BrClF_3N_2O$), sendo as concentrações encontradas demonstradas na tabela 1.

Tabela 1. Concentrações de clofenapir e clorpirifós verificadas em amostras de resíduo industrial de tomate determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (método de multiresíduos)

Amostra	Princípio ativo	Quantidade mg/kg
1	Clorfenapir	0,28
	Clorpirifós	0,05
2	Clorfenapir	0,21
	Clorpirifós	0,10
3	Clorfenapir	0,14
4	Clorfenapir	0,13

O peso médio dos animais ao final do experimento foi de 474kg tendo sido registrado ganho diário de 1,56kg/dia. A proporção de RIT nas dietas fornecidas foi de 51%, o que resultou em consumo diário de 9,2kg de RIT/animal/dia. A

partir desses dados e das concentrações de agrotóxicos reportadas na tabela 1, foram calculadas as quantidades ingeridas diariamente por cada lote, sendo as médias exibidas na tabela 2.

Tabela 2. Estimativa das quantidades (mg ou µg) de clofenapir ou clorpirifós ingeridas por bovinos confinados ingerindo 51% de resíduo industrial de tomate na dieta durante 38 dias de confinamento

	Clorfenapir	Clorpirifós
Consumo total ¹ (mg)	67,90	26,80
Acumulado no corpo ² (mg/kg)	0,14	0,06
Acumulado no corpo ³ (µg/kg)	1,00 a 2,15	0,40 a 0,85
Acumulado na carcaça ⁴ (mg/kg)	0,27	0,10
Acumulado na carcaça ⁵ (µg/kg)	1,86 a 3,98	0,73 a 1,57

¹ Consumo total do produto durante a fase de confinamento

² Foi considerado que 100% do produto distribuiu-se por todo o corpo.

³ Foi considerado que 0,7 a 1,5% do produto foi retido (FAO, 2002) e distribuiu -se por todo o corpo.

⁴ Foi considerado que 100% do produto se concentrou na carcaça (54% de rendimento)

⁵ Foi considerado que 0,7 a 1,5% do produto foi retido (FAO, 2002) e se concentrou na carcaça (54% de rendimento)

DISCUSSÃO

A ausência de organoclorados e piretróides pode ter sido decorrente da não utilização dessas bases, ao cumprimento do período de carência adequado ou a destruição das mesmas pelo processamento térmico que o tomate sofre ao chegar a indústria.

Verificou-se a presença de clofenapir em todas as amostras avaliadas, sendo que duas (amostras 1 e 2) apresentaram concentrações superiores às permitidas (0,2mg/kg) pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2005a) no tomate para consumo humano. Tal fato pode ter se devido a dosagens excessivas ou ao desrespeito ao período de carência, que é de sete dias para o

clorfenapir (POLACK; MITIDIERI, 2002). Nessas mesmas amostras foram detectados resíduos de clorpirifós, que pela alta toxicidade, não pode ser utilizado na cultura do tomate nem em ambientes coletivos, estando os infratores sujeitos as punições de acordo com a Lei nº 6.437/77, que vão de notificação a multas (ANVISA, 2005b). As concentrações encontradas variaram de 0,05 a 0,1mg/kg, sendo tais valores semelhantes aos reportados pela ANVISA (2005a) (0,06 a 0,17mg/kg) em um levantamento envolvendo 189 amostras e superiores às encontradas em 16 amostras avaliadas pelo FDA (2005) (0,0001 a 0,02mg/kg).

Evidencia-se nesses resultados a utilização indiscriminada de agrotóxicos na cultura do tomate, reafirmando as conclusões de Araújo et al. (2000) que ao fazerem um levantamento sobre o impacto dos agrotóxicos na saúde, relataram que no Brasil existem normas regulamentando o uso de agrotóxicos na agricultura, mas, salvo em alguns estados que dispõe de fiscalização efetiva, a obediência às leis ainda esbarra em questões socioculturais particulares de cada realidade. Deve-se ressaltar que a utilização de organofosforados, como o clorpirifós, e piretróides já foram rotina na cultura do tomate durante a fase de desenvolvimento vegetativo das plantas (ZAVATTI; ABAKERLI, 1999). A presença de resíduos no RIT possivelmente se deva a falta de adoção de tecnologias adequadas na fase de cultivo, uma vez que a cultura do tomate se dá principalmente em pequenas propriedades (SOARES et al., 2003), onde se utilizam grandes volumes de agrotóxicos com desperdício superior a 60% (RAMOS, 2002).

Os resíduos de agrotóxicos verificados no RIT deveram-se provavelmente ao desrespeito do período de carência, que é mais curto no clorfenapir do que no clorpirifós (7 x 21 dias respectivamente), tendo em vista que essa última droga apresenta persistência curta no ambiente (ZAVATTI; ABAKERLI, 1999 e POLACK; MITIDIERI, 2002). Ressalta-se que o período de carência citado para o clorpirifós foi normatizado quando sua utilização era permitida.

Avaliando as condições de trabalho de plantadores de tomate em Minas Gerais, Soares et al. (2003) verificaram que somente 26,7% dos agricultores possuíam orientação profissional e que 61,2% não respeitavam o período de carência dos agrotóxicos, o que reforça a hipótese citada anteriormente. Corroborando com essas informações, Zavatti; Abakerli (1999) reportaram que detecção de resíduos de agrotóxicos no tomate está mais relacionada com a utilização desses na fase de

maturação dos frutos, não tendo sido detectada a presença do clorpirifós em frutos oriundos de propriedades que utilizaram esse praguicida apenas até a fase de frutificação e evitaram o uso na fase de maturação.

Avaliando as possíveis situações postuladas na tabela 2, verificou-se que a concentração de resíduos na carne dos animais que consumiram RIT somente ultrapassaria o limite máximo permitido pela ANVISA (2005a) (0,2mg/kg) caso os animais absorvessem e depositassem na carcaça 100% do clorfenapir, situação pouco provável. Em um relatório emitido pela FAO (2002) verificou-se que os fatores de transferência do clorpirifós para a gordura de bovinos que ingeriram 10mg/kg do praguicida na dieta variaram de 0,7% a 1,5%, sendo esses valores utilizados como referência para a elaboração da tabela 2. As concentrações calculadas indicaram que a concentração do clorfenapir tende a se manter muito abaixo do limite máximo permitido pela vigilância sanitária, indicando que o risco a saúde humana por acúmulo desse praguicida na carne é praticamente inexistente.

Quanto ao clorpirifós, avaliando-se o manual de informações de segurança de um produto proibido, mas possivelmente utilizado nas culturas de tomate verificou-se que o clorpirifós pode ser absorvido pelas vias cutânea ou oral, sendo a DL_{50} via oral de 205mg/kg para ratos (CHEMINOVA, 2003). Já o clorfenapir apresenta DL_{50} via oral de 315mg/kg para ratos (BASF, 2005). Esses valores são muito superiores a quantidade total ingerida pelos bovinos durante todo o período de confinamento (tabela 2), portanto, o risco de intoxicação dos bovinos é praticamente nulo. Entretanto, parte desse produto provavelmente é absorvida pelos animais podendo ser metabolizado ou não, acumulando-se na carcaça e comprometendo a comercialização das mesmas. Mais estudos são necessários para a confirmação dessa hipótese uma vez que o clorpirifós é degradado por bactérias do solo (ATSDR, 2005), podendo o mesmo processo ocorrer no rúmen dos animais, reduzindo o risco de deposição na carcaça.

O clorpirifós possui efeito neurotóxico (REYS, 2001) e atua inibindo a colinesterase, sendo possível, em uma pessoa intoxicada, a observação dos seguintes sintomas: lacrimejamento, miose, dores de cabeça, visão embaçada, salivação, broncoespasmo, dispnéia, tremores musculares, diarreia, convulsão, arritmia, coma e morte (ATSDR, 2005 e CHEMINOVA, 2003). Já o clorfenapir atua como desacoplador, inibindo a fosforilação oxidativa, ou seja, impede a formação de adenosina tri-

fosfato (ATP), não havendo descrição de sintomatologia específica para a intoxicação por essa droga (WARE; WHITACRE, 2005).

CONCLUSÃO

As amostras de resíduo industrial de tomate estudadas contêm inseticida organofosforado (clorpirifós) e inseticida do grupo pirrol (clorfenapir).

Pesticides residues in tomato by-product and consequence risk in the animal nutrition

ABSTRACT

Four samples of tomato by-product (TBP) were evaluated by thin layer chromatography and higher performance liquid chromatography (multiresidues method) for detection of pesticides that are used in tomato tillage. Chlorfenapir residues were detected in all samples (0,13 to 0,28mg/kg) and chlorpyrifos in two of them (0,05 and 0,1mg/kg). The pesticides intakes were evaluated in 108 steers fed with 51% of TBP in the diet. The animals ate a mean of 9,2kg of TBP per day resulting in a possible total consumption of 68mg of chlorfenapir and 27mg of chlorpyrifos in 38d confinement. It was estimated that this intake could result in very low pesticides concentration in carcass, ranging from 1,86 to 3,98mg/kg for chlorfenapir and 0,73 to 1,57mg/kg for chlorpyrifos. These amounts are inoffensive to human health. It was concluded that TBP analyzed was contaminated by chlorpyrifos and a pirrol group pesticide (chlorfenapir).

Keywords: Pesticides, tomato by-product, chlorpyrifos, chlorfenapir.

AGRADECIMENTOS

A equipe de trabalho responsável pela execução, ao CNPQ e a Equipe Prodap pelo financiamento deste projeto

REFERÊNCIAS

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANIÁTRIA. **Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos – PARA – Resultados Analíticos de 2002**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 06 jan. 2005a.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANIÁTRIA. **Suspensos inseticidas que trazem risco à saúde**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 06 jan.2005b.

ARAÚJO; A.C.P.; NOGUEIRA; D.P.; AUGUSTO, L.G.S. Impacto dos praguicidas na saúde: estudo da cultura de tomate. **Rev. Saúde Pública**, v.3, p.309-313, 2000.

ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Clorpirifos – Encarte técnico**. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/es>>. Acesso em: 06 jan. 2005.

BASF. **The chemical company – Hoja de datos de seguridad**. Disponível em: <http://www.basf.cl/agro/info/pdf_seguridad/cyren48ec.pdf>. Acesso em: 06 jan. 2005.

BORGUINI, R.G. **Tomate (Lycopersicon esculentum Mill) orgânico: o conteúdo nutricional e a opinião do consumidor**. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2002. 127p. Dissertação (Mestrado).

CHEMINOVA BRASIL. **Manual técnico Nufós 480 CE**. 7p. 2003.

CORDEIRO, Z.J.M. **Sistema de produção de banana para o Estado do Pará**. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br>>. Acesso em: 17 jan. 2006.

FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. Pesticide residues in food. In: Panel of Experts on Pesticide Residues in Food and the Environment and the WHO Core Assessment Group on Pesticide Residues. Roma. In: REPORT OF THE JOINT MEETING, Roma, 2002. **Proceedings...** Roma: FAO, 2002.

FDA – FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Total diet study, summary of residues found**. Disponível em: <<http://www.fda.com>>. Acesso em: 15 jan. 2005.

LARINI, L. **Toxicologia dos inseticidas**. São Paulo: Sarvier, 1979. 172p.

NMPH – NETHERLANDS, MINISTRY OF PUBLIC HEALTH. **Welfare and Sport Analytical Methods for Pesticide Residues in Foodstuffs**. 6 ed., 1996.

PESSINI, M.M.O. **Resíduos de acetamiprid e thiamethoxam em tomate estaqueado (*Lycopersicon esculentum mill.*), em diferentes modalidades de aplicação.** Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2003. 88p. (Dissertação Mestrado)

POLACK, A.; MITIDIARI, M. Producción de tomate diferenciado, protocolo preliminar de manejo integrado de plagas y enfermedades. **Protección vegetal**, n.20, p.1-18, 2002.

RAMOS, H.H. As perdas ligadas à má aplicação de agrotóxicos. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA DE APLICAÇÃO DE AGROTÓXICOS: EFICIÊNCIA, ECONOMIA E PRESERVAÇÃO DA SAÚDE HUMANA E DO AMBIENTE, 2, Jundiaí, 2002. **Anais...** Jundiaí: IAC, 2002.

REYS, L.L. Tóxicos ambientais desreguladores do sistema endócrino. **RFML**, v.6, p. 213-225, 2001.

SOARES, W.; ALMEIDA, R.M.V.R.; MORO, S. Trabalho rural e fatores de risco associados ao regime de uso de agrotóxicos em Minas Gerais, Brasil. **Cad. Saúde Pública**, v.19, p.1117-1127, 2003.

WARE, G.W.; WHITACRE, D.M. **An introduction to insecticides.** Disponível em: <<http://ipmworld.umn.edu/chapters/ware.htm>>. Acesso em: 06 jan. 2005.

ZAVATTI, L.M.S.; ABAKERLI, R.B. Resíduos de agrotóxicos em frutos de tomate. **Pesq. Agropec. Bras.**, v.34, p.473-480, 1999.