



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA**

CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA ANIMAL
MESTRADO EM SANIDADE ANIMAL

LIVIA CAVALETTI CORRÊA DA SILVA

**RESÍDUOS DE ORGANOCLORADOS,
ORGANOFOSFORADOS E CARBAMATOS EM LEITE,
ÁGUA E ALIMENTAÇÃO ANIMAL.**

Londrina
2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

LIVIA CAVALETTI CORRÊA DA SILVA

**RESÍDUOS DE ORGANOCLORADOS,
ORGANOFOSFORADOS E CARBAMATOS EM LEITE,
ÁGUA E ALIMENTAÇÃO ANIMAL.**

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

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Vanerli Beloti

**Londrina
2008**

**Catálogo na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina.**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

S586r Silva, Livia Cavaletti Corrêa da.
Resíduos de organoclorados, organofosforados e carbamatos em leite, água e
alimentação animal / Livia Cavaletti Corrêa da Silva. – Londrina, 2008.
62f. : il.

Orientador: Vanerli Beloti.
Dissertação (Mestrado em Ciência Animal) – Universidade Estadual de Londrina,
Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência Animal,
2008.

Inclui bibliografia.

1. Água – Teor de pesticidas – Teses. 2. Leite – Teor de pesticidas – Teses.
3. Pesticidas – Resíduos em alimentos – Teses. 4. Pesticidas – Contaminação –
Teses. I. Beloti, Vanerli. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de

Título: **RESÍDUOS DE ORGANOCLORADOS, ORGANOFOSFORADOS E CARBAMATOS EM LEITE, ÁGUA E ALIMENTAÇÃO ANIMAL.**

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Vanerli Beloti

Orientadora
Departamento de Medicina
Veterinária Preventiva –
*Universidade Estadual de
Londrina*

Prof^a. Dr^a. Daisy Pontes Netto

Departamento de Medicina
Veterinária Preventiva –
*Universidade Estadual de
Londrina*

Prof. Dr. Miguel Machinski Junior

Departamento de Patologia
Clínica – *Universidade
Estadual de Maringá*

Londrina

2008

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Inspeção de Produtos de Origem Animal, no Laboratório de Toxicologia Veterinária do Departamento de Medicina Veterinária Preventiva, do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Londrina e no Centro de Assistência Toxicológica - CEATOX do Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista - UNESP em Botucatu, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Ciência Animal, sob a orientação da Professora Doutora Vanerli Beloti.

Os recursos financeiros para a realização do projeto foram obtidos junto às agências e órgãos de fomento à pesquisa, abaixo relacionadas:

1. CNPq: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e tecnológico - Bolsa de Mestrado.

Candidata:

Livia Cavaletti Corrêa da Silva

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Jusmar e Flávia, que sempre me apoiaram em tudo e a quem eu devo tudo que conquistei até agora.

À minha irmã Luciana que antes de tudo é minha melhor amiga, por fazer parte da minha vida.

Aos meus amigos do coração, Carioca e Kledir, pelos happy-hours, desabafos, risadas, almoços de domingo, enfim por tudo.

À minha orientadora Neli, que se tornou uma amiga nesses 7 anos de LIPOA, por ter acreditado em mim, por tudo que me ensinou e também pelos shows da Banda Boa!

À Márcia que foi quem primeiro me recebeu no laboratório, pela amizade, pelos ensinamentos e pelas broncas também.

A todos que fazem parte da grande família LIPOA, Ronaldo, Alexandre, Ana Paula, Rafael, Marcelo, Henrique e todos que já fizeram parte algum dia e que sempre ajudaram, nas coletas, no laboratório ou fazendo um churrasco no final de um dia daqueles...

À Professora Daisy que me acolheu no seu laboratório e me apresentou ao mundo da toxicologia.

À Dona Cidinha e à Márcia, pela atenção, paciência e disposição em ajudar.

Ao Professor Amauri e à Professora Denise do CEATOX, Botucatu que colaboraram para a conclusão desse trabalho.

À todos os amigos da graduação que estiveram comigo ao longo desses anos de UEL.

À todos os professores e funcionários do Departamento de Medicina Veterinária Preventiva.

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

RESUMO

O leite e seus derivados são alimentos completos que representam uma importante fração da dieta humana. O Brasil é o sexto maior produtor de leite no mundo e também o terceiro maior consumidor de praguicidas. Grande parte dos praguicidas utilizados na agricultura é transportada para o meio ambiente, podendo contaminar a água, a alimentação animal e, conseqüentemente, o leite e outros produtos de origem animal. Além desta contaminação há o uso de medicamentos veterinários que possuem praguicidas na sua formulação. A exposição crônica a esses compostos tem sido relacionada a diversos efeitos deletérios à saúde humana, entre eles o câncer. Com o objetivo de pesquisar e quantificar os praguicidas pertencentes aos grupos químicos dos organoclorados (OC), organofosforados (OF) e carbamatos (CB) no leite, na água e na alimentação fornecida aos animais em lactação e, estimar o risco à saúde do consumidor pela ingestão diária provável (IDP), foram coletadas amostras de leite (30), água (30) e alimentação animal (98) de 30 propriedades leiteiras no Paraná (24) e em São Paulo (6), totalizando 158 amostras. A pesquisa de OC, OF e CB foi realizada por Cromatografia em Camada Delgada (CCD) e a confirmação e quantificação por Cromatografia Gasosa (CG). Resíduos de OF foram detectados em 5 (16,67%) das 30 amostras de leite. As médias de contaminação encontradas no leite foram: 0,53 ng/mL para coumafós, 0,15 ng/mL para dimetoato, 1,44 ng/mL para fention e 1,04 ng/mL para malation. Não foram detectados resíduos de OC ou CB no leite. A IDP de resíduos de coumafós, dimetoato, fention e malation permaneceu dentro dos limites da Ingestão Máxima Aceitável para crianças e adultos. Em nenhuma das amostras de água foram detectados resíduos de praguicidas. Na alimentação animal foram detectados 12 princípios ativos diferentes, os mais freqüentes foram fention, aldicarb, malation e dimetoato. Foram detectados resíduos em 47 (47,96%) do total de 98 amostras de alimentação animal. Em 28 (28,57%) amostras foram detectados resíduos de OF, em 18 (18,37%) CB e em 1 amostra (1,02%) ambos. Em 3 propriedades foram detectados os mesmos resíduos de OF no leite e na alimentação animal, confirmando a transferência desses através da ingestão de alimento. A grande ocorrência de resíduos na alimentação animal chama a atenção para ausência de controle desses produtos que são determinantes para qualidade final do leite e para segurança alimentar.

Palavras chave: leite, resíduos, praguicidas, contaminação, ingestão diária.

CAVALETTI, L. C. S. **Organochlorine, organophosphorus and carbamate residues in milk, water and animal feed.** 2008. 62 f. Dissertation (Animal Science Master Degree) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2008.

ABSTRACT

Milk and milk products are complete food and an important fraction of human diet. Brazil is the sixth major milk producer and also the third major pesticide consumer. Most part of pesticide used in agriculture is carried out to environment and may contaminate water, animal feed and, consequently, milk and other food of animal origin. Chronic exposure to these substances has been related several negative health effects in man, such as cancer. Aiming to research and quantify pesticides from chemical group of organochlorine (OC), organophosphorus (OP) and carbamate (CB) in milk, water and animal feed consumed by lactating animals and estimate consumer's health risk through Probable Daily Intake (PDI), samples of milk (30), water (30) and animal feed (98) were collected from milk farms on Paraná (24) and São Paulo (6), totaling up 158 samples. To detect OC, OP and CB Thin Layer Chromatography (TLC) were applied and confirmed by Gas Chromatography (GC). Pesticide residues of OP were detected in 5 (16,67%) from 30 milk samples. Contamination means detected in milk were: 0,53 ng/mL to coumaphos, 0,15 ng/mL to dimethoate, 1,44 ng/mL to fenthion and 1,04 ng/mL to malathion. Neither OC nor CB residues were detected in milk. PDI of coumaphos, dimethoate, fenthion and malathion residues were inferior to ADI values for children and adults. In none of the water samples pesticide residues were detected. In animal feed 12 different active substances were detected, more frequently: fenthion, aldicarb, malathion e dimethoate. Pesticide residues were detected in 47 (47,96%) of 98 samples from animal feed. OP were detected in 28 (28,57%) samples, CB in 18 (18,37%) and in 1 sample (1,02%) both groups were detected. In 3 milk farms the same residues of OP were detected in both milk and animal feed, confirming transference through ingestion. High levels of animal feed contamination points to deficiency in control of products that are determinant to milk quality and safety.

Key words: milk, residues, pesticide, contamination, daily intake.

LISTA DE FIGURAS

REVISÃO

Quadro 1 - Resíduos de praguicidas organoclorados, organofosforados e carbamatos encontrados em leite e derivados em pesquisas realizadas em diferentes países de 1993 a 2007 22

ARTIGO PARA PUBLICAÇÃO

Quadro 1 - Distribuição de amostras de leite cru, água e alimentação animal, colhidas nos municípios de Rolândia (8), Londrina (12) e Tamarana (4), no Estado do Paraná e Presidente Prudente (6) em São Paulo, em 30 propriedades leiteiras, no período de abril a agosto de 2007..... 42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Médias de resíduos de praguicidas carbamatos detectados em 19 amostras de alimentação animal de 30 propriedades leiteiras localizadas nos municípios de Rolândia-PR, Londrina-PR, Tamarana-PR, e Presidente Prudente-SP no período de abril a agosto de 2007 47

Tabela 2 - Médias de resíduos de praguicidas organofosforados detectados em 29 amostras de alimentação animal de 30 propriedades leiteiras localizadas nos municípios de Rolândia-PR, Londrina-PR, Tamarana-PR, e Presidente Prudente-SP no período de abril a agosto de 2007..... 48

Tabela 3 - Comparação entre resíduos de praguicidas detectados utilizando Cromatografia Gasosa no leite e em alimentos fornecidos aos animais em lactação em 5 propriedades leiteiras de Londrina - PR, no período de abril a agosto de 2007. 50

Tabela 4 - Resíduos de organofosforados em amostras de leite de propriedades leiteiras da cidade de Londrina-PR, no período de abril a agosto de 2007, por Cromatografia Gasosa. 51

Tabela 5 - Ingestão Máxima Aceitável de praguicidas organofosforados para crianças e adultos, e respectivos pesos conforme recomendações da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 2007)..... 52

Tabela 6 - Ingestão Diária Provável (IDP) de resíduos de praguicidas organofosforados detectados no leite de 5 propriedades leiteiras no Paraná, no período de abril a agosto de 2007, e porcentagem da Ingestão Máxima Aceitável representada pelo consumo, de acordo com consumo *per capita* de 70,8 L (EMBRAPA, 2005). 53

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	7
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
RESUMO	13
ABSTRACT	14
1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Produção e consumo de leite no Brasil	15
1.2. Praguicidas.....	15
1.3. Intoxicação por praguicidas.....	16
1.4. Segurança alimentar	18
1.5. Controle de resíduos de praguicidas.....	19
1.6. Contaminação do leite por praguicidas	20
1.7. Alimentação animal como fonte de contaminação do leite por praguicidas ..	25
2. CONSIDERAÇÕES FINAIS	27
3. REFERÊNCIAS	28
4. OBJETIVOS	35
4.1. Objetivo geral	35
4.2. Objetivos específicos	35

ARTIGO PARA PUBLICAÇÃO.	36
RESUMO	37
ABSTRACT	38
1. INTRODUÇÃO	39
2. MATERIAL E MÉTODOS	41
2.1. Amostragem	41
2.2. Triagem para organoclorados, organofosforados e carbamatos	42
2.3. Quantificação de organoclorados, organofosforados e carbamatos	43
2.4. Cálculo da ingestão máxima aceitável para crianças e adultos	43
2.5. Cálculo da ingestão diária provável de resíduos de praguicidas através do leite	44
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4. CONCLUSÕES	55
5. REFERÊNCIAS	56
6. APÊNDICES	62
6.1. Questionário	62

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

RESUMO

O leite e seus derivados são alimentos completos que representam uma importante fração da dieta, especialmente para grupos mais vulneráveis como crianças e idosos. O uso de praguicidas é ainda a principal estratégia no campo para o combate e a prevenção de pragas agrícolas, no entanto, essas substâncias podem contaminar os alimentos. Grande parte dos praguicidas utilizados na agricultura é transportada para o meio ambiente, podendo ser absorvida pelos vegetais, como as gramíneas e os cereais utilizados na alimentação animal. Os alimentos com resíduos de praguicidas são ingeridos pelos animais em produção e, mais tarde, podem ser detectados no leite. As medidas para impedir essa contaminação devem ser, portanto, direcionadas para eliminação dos resíduos de praguicidas dos alimentos, da água e do ambiente dos animais em produção. Diversos estudos relatam a presença de praguicidas organoclorados, organofosforados e carbamatos no leite, na água e no meio ambiente. Existe uma crescente preocupação em relação à exposição contínua aos resíduos de praguicidas em alimentos e água, devido à possibilidade de desenvolvimento de efeitos deletérios na saúde da população. A exposição crônica a esses compostos tem sido relacionada ao câncer, efeitos teratogênicos, toxicidade reprodutiva, deficiência cognitiva, alterações comportamentais e funcionais, problemas endócrinos e imunológicos. No Brasil, os estudos sobre a qualidade do leite se restringem à avaliação da qualidade microbiológica, sendo escassos os dados sobre a contaminação por resíduos de praguicidas, além disso, a legislação vigente é falha em determinar limites e medidas de controle para esses tóxicos, o que traz um risco significativo para a saúde pública.

Palavras chave: leite, resíduos, praguicidas, contaminação

ABSTRACT

Milk and milk products are complete food and represent an important fraction of diet, especially to more vulnerable groups as children and elderly. Pesticide usage is until now the main strategy in the field for combating and preventing agriculture pests, however these substances may contaminate food. Most part of pesticide used in agriculture is carried out to environment, absorbed by plants like forage and cereals employed in animal feed. Food contaminated with pesticide residues are then ingested by producing animals and can be later detected in milk. Therefore actions to prevent this contamination must aim the elimination of pesticide residues from animal feed, water and environment where the producing animals are kept. Several studies relate occurrence of organochlorine, organophosphorus and carbamate pesticides in milk, water and environment. There has been a growing concern about chronic exposure to pesticide residues through food as it might pose as risk of manifestation of negative effects on public health. Chronic exposure has been related to cancer, teratogenic effects, reproductive toxicity, cognitive deficiency, behavior and functional alterations, endocrine and immunologic problems. On Brazil researches about milk quality are restrict to microbiological quality. Pesticide contamination data is rare, in addition, the current legislation fails to determine limits and control measures to these toxics, increasing public health risks.

Key words: milk, residues, pesticide, contamination, daily intake

1. INTRODUÇÃO

A combinação de aproximadamente 55 nutrientes essenciais para o homem entre eles proteínas, ácidos graxos, vitaminas, minerais e compostos bioativos, tornam o leite um produto completo, representando uma importante fração da dieta, especialmente para grupos mais vulneráveis como crianças e idosos (HAUG et al., 2007). Além disso, esses produtos representam a principal fonte de cálcio da alimentação, nutriente fundamental para formação e manutenção da massa óssea (BRASIL, 2005a).

1.1. Produção e consumo de leite no Brasil

O Brasil é o sexto maior produtor de leite no mundo (FAO, 2008). A produção de leite nacional cresceu aproximadamente 70% desde 1990. Em 2006 o país produziu 25,4 bilhões de litros de leite. (IBGE, 2008; PARANÁ, 2007).

O consumo de leite *per capita* no Brasil, em 2005, foi de aproximadamente 70,8 litros (EMBRAPA, 2005). A recomendação de ingestão diária é de três porções diárias de leite e derivados. Para crianças de 2 a 8 anos aconselha-se ingestão de 2 copos de leite ou o equivalente em produtos lácteos e 3 copos para crianças com 9 anos ou mais, o que resultaria num consumo de 150 a 220 litros/pessoa/ano (BRASIL, 2005a; USDA, 2005)

1.2. Praguicidas

Praguicidas podem ser definidos como qualquer substância ou mistura de substâncias utilizadas com intenção de prevenir, destruir ou repelir qualquer praga, e não se refere apenas a inseticidas, mas também a herbicidas, fungicidas e outras substâncias usadas para controle de pragas (EPA, 2007). Seu uso é ainda a principal estratégia no campo para o combate e a prevenção de pragas agrícolas (CALDAS, SOUZA, 2000).

O consumo mundial de praguicidas ultrapassou 2,27 milhões de toneladas no ano de 2000 (EPA, 2001). Aproximadamente três quartos são utilizados em países desenvolvidos, especialmente América do Norte, Europa Ocidental e Japão, onde predomina o uso de herbicidas. Nos países em desenvolvimento o uso de inseticidas é maior e, geralmente, são usados princípios ativos de amplo espectro de ação, pertencentes aos grupos dos organofosforados e carbamatos (WRI, 1995?).

Devido ao uso indiscriminado e as suas propriedades de lipofilicidade e persistência, os praguicidas organoclorados tornaram-se uma das principais fontes de resíduos em alimentos, especialmente, os de origem animal (SANTOS et al., 2005). Suas características negativas fizeram com que fossem substituídos gradativamente pelos organofosforados e carbamatos, mais eficazes no combate às pragas e menos persistentes no meio ambiente (STOPELLI; MAGALHÃES, 2005).

O Brasil é o terceiro maior consumidor de praguicidas no mundo, primeiro na América Latina, e oitavo maior em uso por área cultivada (ANVISA, 2005; BRASIL, 2005b; SINDAG, 2003). O consumo anual de praguicidas no Brasil é superior a 300 mil toneladas, o que representa um aumento de 700% desde 1976, enquanto a área cultivada no mesmo período aumentou 78% (SPADOTTO, 2006). O emprego anual de praguicidas no Brasil é de 1,5 Kg por hectare cultivado (BRASIL, 2005b).

Na agroindústria brasileira, em 2007, o setor de defensivos agropecuários (inseticidas, herbicidas e outros) apresentou um aumento de 22,6% em função, principalmente, do seu maior uso nas lavouras de soja, cana-de-açúcar, milho e algodão, que tiveram aumento de safra (IBGE, 2008).

Embora o objetivo da aplicação dessas substâncias seja proteger os alimentos contra pragas, o que é desejável, sua utilização pode trazer conseqüências indesejáveis como a permanência de resíduos nos produtos agrícolas e também no meio ambiente (TIEYU et al., 2005).

1.3. Intoxicação por praguicidas

A exposição de pessoas aos praguicidas pode ser atribuída ao consumo de alimentos oriundos da produção agropecuária onde estes são usados, pelo contato direto, no caso dos trabalhadores rurais, ou ainda por contato indireto, como no caso

de populações sujeitas à aplicação de praguicidas para controle de vetores nas endemias (ANVISA, 2005).

Uma vez que sua eficácia é baseada na capacidade em afetar determinadas reações bioquímicas nos insetos, microrganismos, animais e plantas que se pretende controlar ou eliminar, e que, alguns desses processos são comuns a outros seres vivos, os praguicidas podem atingir outros organismos além dos seus alvos primários (SPADOTTO, 2006).

De acordo com o grupo químico ao qual pertencem, os praguicidas provocam diferentes efeitos no homem. Os organoclorados possuem ação neurotóxica, alteram a cinética dos canais de sódio das células nervosas, inibem a ligação do neurotransmissor GABA e produzem intensa estimulação nervosa. São absorvidos pelo intestino, biotransformados pelo fígado e excretados na urina, fezes e leite. O principal sintoma na intoxicação por organoclorados é convulsão, podendo haver outras manifestações clínicas como cefaléia, tontura, sudorese, náusea, vômitos, tremor, alterações visuais e ataxia (ESCÁMEZ et al., 1998). Esses compostos apresentam ainda ação carcinogênica, mutagênica e teratogênica, além de causar problemas reprodutivos, endócrinos e imunológicos (VITAL, 2002).

Nas décadas de 40 a 70 a descoberta de que os praguicidas organoclorados se acumulavam indefinidamente nos tecidos humanos, no meio ambiente e em outros seres vivos, fez com que a maioria dos países proibisse seu uso (ESCÁMEZ et al., 1998), e os substituíssem pelos organofosforados e carbamatos.

Os organofosforados e carbamatos fazem parte do grupo de agentes anticolinesterásicos, sendo que o primeiro inibe a enzima acetilcolinesterase de modo irreversível e o segundo é um inibidor reversível (VITAL, 2002).

Ao contrário dos organoclorados, os organofosforados e carbamatos não se acumulam no organismo. Porém seus efeitos são cumulativos e, alguns organofosforados podem gerar efeitos neurotóxicos tardios que se estendem por dias ou semanas, como paralisia e alterações da musculatura cardíaca (RUBÍ et al., 1998).

Os sintomas de intoxicação aguda por esses praguicidas são suor excessivo, sialorréia, lacrimejamento, fraqueza, tontura, dores abdominais, visão turva e embaçada, seguidos por miose, vômito, dispnéia, colapso, tremores musculares e convulsão (RUBÍ et al., 1998). Já a exposição crônica a esses compostos pode ser

relacionada ao câncer, efeitos teratogênicos, toxicidade reprodutiva, deficiência cognitiva e alterações comportamentais e funcionais (ECOBICHON, 1996)

1.4. Segurança alimentar

Os alimentos de origem animal vêm sendo alvo de discussão em relação à segurança alimentar, especialmente nos últimos anos com a divulgação de eventos de grande impacto para a saúde pública, tais como os casos de Encefalopatia Espongiforme Bovina na Inglaterra, toxinfecção alimentar por *Escherichia coli* O157H7 na Escócia e contaminação por dioxinas na Bélgica (MC EVOY, 2002).

Considerando a importância do leite na nutrição humana, sua qualidade e inocuidade, tanto microbiológica quanto química, são fundamentais. As toxinfecções causadas por microrganismos presentes nos alimentos despertam apreensão nos consumidores e são extensivamente estudadas (MEAD et al., 1999). No entanto, a contaminação química é muitas vezes ignorada e os resíduos químicos aos quais os animais em produção são expostos, com origem em diferentes fontes, são incorporados ao leite (ROTHWELL et al., 2001).

Devido à natureza crônica da exposição aos praguicidas pela dieta (ANVISA, 2005), seus efeitos se manifestam tardiamente, dificultando a detecção de sua origem. Enquanto os efeitos tóxicos agudos dos praguicidas são bem documentados, os efeitos da exposição crônica ainda são pouco estudados (DE SILVA, 2006).

A qualidade do leite deve, portanto, ser considerada de forma mais abrangente. Tornadijo et al. (1998) recomendam cinco parâmetros para avaliar o leite: ausência absoluta de substâncias prejudiciais para a saúde do consumidor (como resíduos de praguicidas, de medicamentos e toxinas microbianas); capacidade normal de acidificação, ou seja, ausência de substâncias capazes de inibir a flora ácido-lática (como antibióticos); baixa carga microbiana; características organolépticas normais e escasso conteúdo celular. Contudo, no Brasil, as atividades de controle da qualidade do leite têm se restringido, basicamente, ao controle microbiológico do produto e a pesquisa de antibióticos.

1.5. Controle de resíduos de praguicidas

A legislação busca assegurar, pelo estabelecimento de limites máximos de resíduos (LMR), que os consumidores não sejam expostos aos praguicidas em concentrações potencialmente perigosas à sua saúde (KENNEDY et al., 2000).

O uso de praguicidas organoclorados, no Brasil, foi proibido em 1985 pela Portaria 329. Sua utilização, contudo, ainda é permitida em campanhas de saúde pública no combate de vetores de doenças e pode ser liberada em caráter emergencial por órgãos competentes (BRASIL, 1985).

Programas de monitoramento de resíduos foram criados recentemente no Brasil. A Instrução Normativa número 42, de 1999, criou o Programa de Controle de Resíduos em Leite (PCRL), que faz parte de um programa mais amplo, o Programa Nacional de Controle de Resíduos em Produtos de Origem Animal. O programa institui LMR para antimicrobianos, aflatoxina, ivermectina e praguicidas organoclorados, mas não menciona praguicidas organofosforados ou carbamatos (BRASIL, 1999).

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

Em relação aos produtos de origem animal foi implantado, também em 2003, o PAMVet, Programa de Análises de Resíduos de Medicamentos Veterinários em Alimentos, objetivando a avaliação da presença de resíduos de medicamentos de uso veterinário inicialmente no leite e posteriormente em outros produtos de origem animal (ANVISA, 2003a).

A legislação internacional (CODEX ALIMENTARIUS, 2008) determina LMR para diversos princípios ativos em diferentes produtos servindo de referência para substâncias não contempladas pela legislação nacional.

1.6. Contaminação do leite por praguicidas

O leite é originado do sangue pelo fornecimento de substâncias que passam inalteradas para o leite ou que são utilizadas como precursores para sua síntese no endotélio aveolar. No interior da glândula mamária, a base das células secretórias é separada da corrente sanguínea por uma membrana basal, conseqüentemente, o fluxo de metabólitos passa pelas células responsáveis pela síntese do leite (PRATA, 2001; SWAISGOOD, 1996).

Estima-se que em um animal em lactação pesando 500 Kg aproximadamente 100 kg de sangue passem pelo úbere por hora e, 0,5% seriam utilizados para síntese do leite. Existe então uma relação direta entre o leite produzido, a nutrição animal e seus processos digestivos (PRATA, 2001).

O leite é uma das vias de excreção dos praguicidas e, sendo o leite a matéria-prima de vários produtos, esses também podem ser contaminados com resíduos dessas substâncias (COSTABEBER; EMANUELLI, 2002), por isso, a administração de medicamentos nos animais em produção vem acompanhada da prescrição de um tempo de carência adequado, período que compreende desde a administração da substância até o final da sua excreção pelo organismo do animal (KAN; MEIJER, 2007).

Agentes tóxicos podem ser excretados pelo leite por difusão simples (ROZNAN, KLAASSEN, 1996). A natureza lipossolúvel e a habilidade que os organofosforados possuem em se ligar à caseína pode levar à sua persistência no leite, aumentando as chances de contaminação para os consumidores (XAVIER; SPINOSA, 2008; DEIANA; FATICHENTI, 1992 apud PAGLIUCA et al., 2006).

No quadro 1 encontram-se levantamentos nacionais e internacionais sobre a contaminação do leite por praguicidas. A maior parte dos estudos pesquisa praguicidas organoclorados. Dados sobre organofosforados e especialmente carbamatos são raros.

País	Produto	Amostras	Amostras com pelo menos um resíduo	Resíduos de Praguicidas encontrados	Referência e Metodologia utilizada*
Brasil	leite cru	18	100%	Hexaclorobenzeno p,p'DDE	HECK et al., 2007 CG
	leite pasteurizado	13			
	leite UHT	10			
Espanha	leite cru	242	21(8,7%)	Diclorvós Coumafós Metilparation	SANTAEUFEMIA et al., 2006 CG
Brasil	queijo	18	18 (100%)	DDT e metabólitos, Lindano, Aldrin, α -hexaclorohexano	SANTOS et al., 2006 CG
Itália	leite cru	135	47 (34%)	Acefato Clorpirifós	PAGLIUCA et al., 2006 CG
Brasil	leite cru	89	55 (61,8%) 57 (64%) 38 (42,7%)	Organofosforados Carbamatos Ambos	MORAES, 2005 CCD
Brasil	leite esterilizado	(?)	100%	Lindano Hexaclorobenzeno p,p'DDE	SANTOS et al., 2005 CG

País	Produto	Amostras	Amostras com pelo menos um resíduo	Resíduos de Praguicidas encontrados	Referência e Metodologia utilizada*
Índia	leite	65	65 (100%)	Hexaclorohexano (isômeros) DDT e metabólitos	KUMAR et al., 2005 CG
	manteiga	46	46 (100%)		
EUA	leite	746	738 (99%)	Bifenthrin, Carbaril Cialotrin total p,p'DDE, Dieldrin, Dimetoato Difenilamina Sulfato de endosulfano 3-hidroxicarbofuram Permethrin total	USDA, 2005 HPLC
Brasil	leite cru	309	157 (75,1%)	organofosforados carbamatos	NERO et al., 2004 CCD
			154 (73,7%)		
Brasil	leite cru orgânico	30	27 (90%)	organofosforados	CAMPOS, 2004 CCD
	leite cru	30	18 (60%)	organofosforados	
EUA	leite	739	739 (100%)	3-hidroxicarbofuram, Bifenthrin, Ciflutrin, Cialotrin, Cipermetrina, p,p'DDE, Dieldrin, Dimetoato, Difenilamina, Sulfato de endosulfano, Fluvalinato, Permethrin	USDA, 2004 HPLC
Índia	leite cru	92	55 (59,8%)	DDT Lindano	BATTU et al., 2004 CGL

País	Produto	Amostras	Amostras com pelo menos um resíduo	Resíduos de Praguicidas encontrados	Referência e Metodologia utilizada*
México	leite pasteurizado	96	38 (39,6%)	Diclorvós, Mevinfós, Forato, Dimetoato, Diazinon, Dissulfoton, Metilparation, Malation, Fention, Clorpirifós, Clorfenvinfós, Etion	SALAS et al., 2003 CG
Índia	leite cru e leite de búfala	75	75 (100%)	DDT e metabólitos Hexacloro hexano Hepatocloro Epoxi-hepatocloro Aldrin	JOHN et al., 2001 CG
Eslovênia	leite cru	174	10,0% 14,0% 91,3%	Hexacloro hexano Lindano DDT	CERKVENIK et al., 2000 CG
Espanha	leite pasteurizado	97	42,3% 72,2% 51,5% 73,5%	Lindano Dieldrin Hepatocloro DDT e metabólitos	MARTÍNEZ et al., 1997 CG
Grécia	leite queijo	38 28	11 (28,9%) 12 (42,9%)	Lindano p,p´DDE α-hexaclorobenzeno Metilparation	MALLATOU et al., 1997 CG

País	Produto	Amostras	Amostras com pelo menos um resíduo	Resíduos de Praguicidas encontrados	Referência e Metodologia utilizada*
Espanha	leite cru	39	66,7% 43,6% 23,1% 77,0%	Lindano α-hexaclorohexano Aldrin DDT e metabólitos	LOSADA et al., 1996 CG
EUA	leite pasteurizado	806	398 (49,4%)	Clorpirifós p,p´DDE Dieldrin Lindano Hexaclorobenzeno Hepatocloro Endrin Metoxicloro	TROTTER; DICKERSON, 1993 CG

*CG= Cromatografia gasosa, HPLC= Cromatografia líquida de alta performance, CGL= Cromatografia líquida gasosa, CCD= Cromatografia em camada delgada.

Quadro 1 - Resíduos de praguicidas organoclorados, organofosforados e carbamatos encontrados em leite e derivados em pesquisas realizadas em diferentes países de 1993 a 2007.

Os resíduos de organoclorados são mais elevados em alimentos com alta concentração de gordura e proteína, como os alimentos de origem animal. Os maiores resíduos de organoclorados são encontrados no leite humano, seguidos pelos alimentos de origem animal, o solo, alimentos de origem vegetal, água e sedimento. A lipofilicidade e alta persistência permitem que baixos níveis dessas substâncias sofram grande aumento pelo fenômeno chamado de biomagnificação dentro da cadeia alimentar, onde o homem aparece no topo (TIEYU et al., 2005).

A frequência de detecção de organoclorados no leite, no entanto, é cada vez menor o que se deve a uma redução no seu uso e substituição por praguicidas de eficácia semelhante e menor persistência (ESCÁMEZ et al., 1998).

Estudos destinados à pesquisa de resíduos de organofosforados e carbamatos no leite são menos frequentes, mas sua importância vem aumentando a cada ano com o aumento da sua utilização. Nos Estados Unidos, por exemplo, os

organofosforados representam 70% dos inseticidas utilizados, número que vem aumentando desde 1980 (EPA, 2001).

Dados nacionais demonstram a importância da pesquisa e do controle de organofosforados e carbamatos no leite, Nero et al. (2004) estudaram a qualidade de 309 amostras de leite cru em quatro estados brasileiros (Rio Grande do Sul, Paraná, São Paulo e Minas Gerais) e constataram uma elevada ocorrência de amostras contendo resíduos de organofosforados (75,1%) e carbamatos (73,7%).

Moraes (2005) pesquisando resíduos de organofosforados e carbamatos em 89 amostras de leite cru nas regiões de Londrina (PR) e Pelotas (RS) verificou que 61,8% das amostras foram positivas para organofosforados e 64% para carbamatos e, destas amostras, 42,7% apresentaram simultaneamente os dois princípios. Campos (2004) encontrou em Botucatu (SP) uma alta ocorrência de resíduos de organofosforados em leite cru (60%) e também no leite cru orgânico (90%).

1.7. Alimentação animal como fonte de contaminação do leite por praguicidas

A contaminação da alimentação animal pode gerar efeitos deletérios tanto nos animais que a ingerem quanto nas pessoas que consumirão os produtos originados desses animais (MCEVOY, 2002). A alimentação animal pode representar entre 40 a 60% do custo total de produção e a avaliação de sua qualidade deve incluir além do conteúdo nutricional, a garantia de que não produzirá efeitos negativos nos animais que a consomem, no meio ambiente ou nos consumidores de produtos finais (HARTOG, 2003).

A maioria dos componentes presentes na alimentação animal é digerida e absorvida durante sua passagem pelo trato gastrointestinal. A nutrição animal é baseada nos componentes que possuem valor nutritivo ou positivo para o animal e para seu desempenho zootécnico, no entanto, o processo digestivo é freqüentemente desconsiderado para substâncias tóxicas como dioxinas, micotoxinas, metais pesados, medicamentos veterinários e praguicidas (KAN, MEIJER, 2007).

Cerca de 80% dos praguicidas utilizados na agricultura são transportados para o meio ambiente por volatilização, infiltração, transporte pela cadeia alimentar entre outros (TIEYU et al., 2005). Muitos estudos destacam a presença de resíduos

de praguicidas organoclorados, organofosforados e carbamatos no meio ambiente contaminando a água e o solo (AHMED et al., 1998; CEREJEIRA et al., 2003, DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 2001, GARCIA DE LLASERA; BERNAL-GONZÁLEZ, 2001; NTOW, 2001; PARREIRA et al., 2001, ROVEDATTI et al., 2001; SANKARARAMAKRISHNAN et al., 2005; TIEYU et al., 2005).

Os vegetais podem absorver praguicidas presentes no solo e compostos voláteis dispersos na atmosfera (PATERSON et al., 1994). Assim, através da ingestão de gramíneas utilizadas na pastagem os resíduos presentes nos vegetais, são ingeridos pelos herbívoros e eventualmente, são detectados na carne e no leite (WHO, 1990).

Assim sendo, as medidas para impedir o aparecimento de resíduos de praguicidas no leite devem ser direcionadas para eliminação dos resíduos nos alimentos, na água e no ambiente dos animais em produção (TORNADIJO et al., 1998). Os métodos para controlar a contaminação oriunda dessas fontes são conhecidos e compreendidos tecnicamente, mas sua implantação pode ser difícil (HINTON, 2000).

A fonte da água fornecida aos animais deve, preferencialmente, estar afastada de culturas agrícolas que utilizam pulverização com praguicidas, pois existe a possibilidade de que concentrações altas ocorram após chuvas fortes, especialmente quando as áreas ao redor tenham sido recentemente tratadas com inseticidas (DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 2001).

Em 2003, nos EUA, 438 amostras de alimentação animal (forragens, feno, concentrados comerciais e suplementos) foram analisadas para pesquisa de resíduos de praguicidas. Foram quantificados resíduos de malation em 62 (14,15%) amostras, clorpirifós-metil em 13 (2,97%), clorpirifós em 11 (2,51%) e diazinon em 11 (2,51%) além de resíduos de organoclorados, totalizando 136 (31,05%) amostras com resíduos quantificáveis e 70 (15,98%) com traços dos mesmos (FDA, 2003), o que demonstra a importância do controle desses produtos.

2. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A avaliação da presença de resíduos de praguicidas no leite é extremamente importante para a saúde pública, uma vez que esses apresentam efeitos prejudiciais sobre a saúde da população.

A existência de relação entre o manejo alimentar dos animais com a segurança dos produtos desta origem faz necessário o aprofundamento dos estudos nessa área.

Somente através da determinação das principais fontes de contaminação do leite pelos praguicidas será possível criar e implantar programas de controle de resíduos nos produtos de origem animal e também nos produtos utilizados na alimentação desses animais, além de conscientizar o trabalhador rural, na utilização responsável desses produtos.

3. REFERÊNCIAS

AHMED, M. T.; ISMAIL, S. M. M.; MABROUK, S. S. Residues of some chlorinated hydrocarbon pesticides in rain water, soil and ground water, and their influence on some soil microorganisms. **Environmental International**, New York, v.24. n.5/6. p.665-670. 1998.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Controlando agrotóxicos nos alimentos**. Relatório de atividades 2001 – 2004. Brasília, 2005. Disponível em: <www.anvisa.gov.br/toxicologia/residuos/rel_anual_2004.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2006.

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

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

_____. **Nota técnica sobre livre comércio de agrotóxicos e impactos à saúde humana**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2005/270705_nota.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2008.

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

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

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa Nº 42. Altera o Plano Nacional de Controle de Resíduos em Produtos de Origem Animal - PNCR e os Programas de Controle de Resíduos em Carne - PCRC, Mel – PCRM, Leite – PCRL e Pescado – PCRP. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, seção 1, p. 213, dez. 1999.

_____. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à saúde, Coordenação Geral da Política de Alimentação e Nutrição. **Guia alimentar para a população brasileira**. 2005a. Disponível em: <http://www.materiasespeciais.com.br/saúde/guia/guia_alimentar.doc>. Acesso em: 11 de fevereiro de 2008.

_____. Ministério do Desenvolvimento Agrário. Departamento de Assistência Técnica e Extensão Rural. **O uso de agrotóxicos no Brasil: dimensões e conseqüências**. 2005b. Disponível em: <<http://www.pronaf.gov.br/dater/index.php?dmnid=61&scant=94&scid=458>>. Acesso em: 12 fev. 2008.

CALDAS, E. D.; SOUZA, L. C. K. R. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v.34, n.5, p.529-37, 2000.

CAMPOS, E. P. **Qualidade microbiológica, físico-química e pesquisa de resíduos de antibióticos e pesticidas no leite bovino produzido pelo sistema convencional e pelo sistema orgânico**. 2004. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia. Universidade Estadual Paulista, UNESP. Botucatu.

CEREJEIRA, M.J. P.; BATISTA, VIANA S.; PEREIRA, T.; SILVA, E.; VALIERIO, M.J.; SILVA, A.; FERREIRA, M.; SILVA-FERNANDES, A. M. Pesticides in Portuguese surface and ground waters. **Water Research**, New York, v.37, p.1055-1063, 2003.

CERKVENIK, V.; DOGANOC, D. Z.; JAN, J. Evidence of some trace elements, organochlorine pesticides and PCBs in Slovenian cow's milk. **Food technology and biotechnology**, [S.l.], v.38, n.2, p.155-160, 2000.

CODEX ALIMENTARIUS. FAO/ WHO Food Standards. **Pesticide Residues in Food**. Maximum Residues Limits MRLs. Disponível em: <http://www.codexalimentarius.net/mrls/pestdes/jsp/pest_q-e.jsp>. Acesso em: 15 jan. 2008.

COSTABEBER, I.; EMANUELLI, T. Influencia de habitos alimentarios sobre las concentraciones de pesticidas organoclorados en tejido adiposo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.22, n.1, p.54-59, jan./abr. 2002.

DE SILVA, H. J.; SAMARAWICKREMAB, N. A., WICKREMASINGHEC, A. R. Toxicity due to organophosphorus compounds: what about chronic exposure? **Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene**, London, v. 100, p. 803-806, 2006.

DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M.; Contaminação do ambiente aquático por pesticidas - Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso - Análise Preliminar. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 27-36, 2001.

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

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Consumo per capita mundial de leite fluido 2000/2006**. 2005. Disponível em: <<http://www.cnpqgl.embrapa.br/produção/consumo.php>>. Acesso em: 13 fev. 2008.

EPA. Environmental Protection Agency. **About Pesticides**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/pesticides/about/>>. Acesso em: 12 jun. 2007.

_____. **World and U.S. Pesticide Amount Used**. 2001. Disponível em: <http://www.epa.gov/oppbead1/pestsales/01pestsales/market_estimates2001.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2008.

ESCÁMEZ, J. C.; Rubí, J. C. M.; Rodríguez, F. Y. Intoxicación por Organoclorados, Carbamatos y Herbicidas In: CEBRIÁN, J. G.; ROSETY, R. D. A.; COMA, M. J.; BELLO, D. G. **Principios de Urgencias, Emergencias y Cuidados Críticos**. 1998. Disponível em: <<http://tratado.uninet.edu/c1006i.html>>. Acesso em: jan. 2008.

FAO. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Disponível em <<http://www.fao.org/es/ess/top/>>. Acesso em: 12 fev. 2008.

FDA. Food and Drug Administration. **Pesticide Program - Residue Monitoring 2003**. Disponível em: <<http://www.cfsan.fda.gov/~acrobat/pes03rep.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2008.

GARCIA DE LLASERA, M. P.; BERNAL-GONZÁLEZ, M. Presence of carbamate pesticides in environmental waters from the northwest of Mexico: determination by liquid chromatography. **Water Research**, New York, v.35, n.8, p.1933-1940, 2001.

HARTOG, J. D. Feed for Food: HACCP in the animal feed industry. **Food Control**, Guildford, England, v.14, p.95–99, 2003.

HAUG, A.; HOSTMARK, A. T.; HARSTAD, O. M.; Bovine milk in human nutrition – a review. **Lipids in Health and Disease**, v.6, n. 25, 2007. Disponível em: <<http://www.lipidworld.com/content/6/1/25/>>. Acesso em: 12 fev. 2008.

HECK, M. C.; SANTOS, J. S.; BOGUSZ JUNIOR, S.; COSTABEBER, I.; EMANUELLI, T. Estimation of children exposure to organochlorine compounds through milk in Rio Grande do Sul, Brazil. **Food Chemistry**, London, v.102, p.288–294, 2007.

HINTON, M. H. Infections and Intoxications Associated with Animal Feed and Forage which may Present a Hazard to Human Health. **The Veterinary Journal**, London, v.159, p.124-138, 2000.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 12 fev. 2008.

JOHN, P. J.; BAKORE, N.; BHATNAGAR, P. Assessment of organochlorine pesticide residue levels in dairy milk and buffalo milk from Jaipur City, Rajasthan, India. **Environment International**, New York, v.26, p.231-236, 2001

KAN, C. A.; MEIJER, G. A. L. The risk of contamination of food with toxic substances present in animal feed. **Animal Feed Science and Technology**, [S.l.], v.133, p. 84-108, 2007.

KENNEDY, D. G.; CANNAVAN, A.; MCCRACKEN, R. J. Regulatory problems caused by contamination, a frequently overlooked cause of veterinary drug residues. **Journal of Chromatography A**, Amsterdã, v. 882, p.37-52, 2000.

KUMAR, A.; DAYAL, P.; SINGH, G.; PRASAD, F. M.; JOSEPH, P. E. Persistent Organochlorine Pesticide Residues in Milk and Butter in Agra City, India: A Case Study. **Bulletin of Environment Contamination and Toxicology**, [S.l.], v. 75, p. 175-179, 2005.

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

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

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

MCEVOY, J.D.G. Contamination of animal feedingstuffs as a cause of residues in food: a review of regulatory aspects, incidence and control. *Analytica Chimica Acta*, [S.l.], v.473, p.3-26, 2002.

MEAD, P. S.; SLUTSKER, L.; DIETZ, V.; McCAIG, L. F.; BRESSE, J. S.; SHAPIRO, C.; GRIFFIN, P. M.; TAUXE, R. V. Food-related illness and death in the United States. **Emerging Infectious Diseases**, v.5, n.5, p.607-625, 1999.

MORAES, L. B. **Estafilococos coagulase positivos, microrganismos indicadores e resíduos químicos em leite de propriedades leiteiras da microrregião de Londrina/PR e Pelotas/RS**. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciência Animal) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina 2005.

NERO, L. A.; MATTOS, M. R.; BELOTI, V.; BARROS, M. A. F.; NETTO, D. P.; PINTO, J. P. A. N.; ANDRADE, N. J.; SILVA, W. P.; FRANCO, B. D.G.M. Hazards in non-pasteurized milk on retail sale in Brazil: prevalence of Salmonella spp, Listeria monocytogenes and chemical residues. **Brazilian Journal of Microbiology**, São Paulo, v.35, p.211-215, 2004.

PAGLIUCA, G.; SERRAINO, A.; GAZZOTTI, T.; ZIRONI, E. ; BORSARI, A.; ROSMINI, R. Organophosphorus pesticides residues in Italian raw milk. **Journal of Dairy Research**, Cambridge, p.1-5, 2006.

PARANÁ. Agência Estadual de Notícias. **Paraná sobe no ranking e já é o segundo maior produtor de leite.** 2007. Disponível em: <<http://www.aenoticias.pr.gov.br/modules/news/article.php?storyid=33910>>. Acesso em: 04 jan. 2008.

PARREIRA, F. V.; PANIAGO, E. B.; CARVALHO, C. R.; AFONSO, R. J. C. F. Avaliação da presença de pesticidas n-metilcarbamatos e seus produtos de degradação nas águas da região de Pará de Minas (MG) Brasil. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.11, p.77-92, jan/dez 2001.

PATERSON, S.; MACKAY, D.; MCFARLANE, C. A model of organic chemical uptake by plants from soil and the atmosphere. **Environmental Science and Technology**, v.28, p.2259–2266, 1994.

PRATA, L. F. Glândula mamária: lactogênese e lactopoiese. In: _____. **Fundamentos da Ciência do Leite.** Jaboticabal: FUNEP-UNESP, 2001. p. 23-33.

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

ROVEDATTI, M. G.; CASTAÑÉ, P. M.; TOPALIÁN, M. L.; SALIBIÁN, A. Monitoring of organochlorine and organophosphorus pesticides in the water of the Reconquista River (Buenos Aires, Argentina). **Water Research**, New York, v.35, n.14, p.3457–3461, 2001.

ROZMAN, K. K.; KLAASSEN, C. D. Absorption, distribution and excretion of toxicants. In: AMDUR M. O.; DOULL J.; KLAASSEN C. D. **Casarett and Doll's toxicology: the basic science of poisons.** 4 ed. New York: Mc Graw Hill; 1996. p. 91-112.

RUBÍ, J. C. M.; RODRÍGUES, F. Y.; BRETONES, F. L.; ESCÁMEZ, J. C. Intoxicaciones por organofosforados. In: CEBRIÁN, J. G.; ROSETY, R. D. A.; COMA, M. J.; BELLO, D. G. **Principios de Urgencias, Emergencias y Cuidados Críticos.** 1998. Disponível em: <<http://www.univet.edu/tratado/>>. Acesso em: 15 jan. 2008.

SALAS, J. H.; GONZÁLEZ, M. M.; NOA, M.; PÉREZ, N. A.; DÍAZ, G.; GUTIÉRREZ, R.; ZAZUETA, H.; OSUNA, I. Organophosphorus Pesticide Residues in Mexican Commercial Pasteurized Milk. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, [S.l.], v. 51, p. 4468-4471, 2003.

SANKARARAMAKRISHNAN, N.; SHARMA, A. K.; SANGHI, R. Organochlorine and organophosphorous pesticide residues in ground water and surface waters of Kanpur, Uttar Pradesh, India. **Environment International**, New York, v.31, p.113-120, 2005.

SANTAEUFEMIA, M.; MELGAR, M. J.; CEPEDA, A.; GARCÍA, M. A. Estudio de la contaminación por plaguicidas organofosforados y triazinas em leche procedente de diversas rutas de recogida. **Revista de toxicología**, [S.I.], v.23, p.7-10, 2006.

SANTOS, J. S.; HECK, M. C.; COSTABEBER, I. H.; BOGUSZ JÚNIOR, S.; EMANUELLI, T. Ingesta diária dos organoclorados lindano, hexaclorobenzeno e p,p'-diclorodifenil dicloroetileno a partir de leite esterilizado. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.15, p.85-92, jan./dez. 2005.

SANTOS, J. S.; XAVIER, A. A. O.; RIES, E. F.; COSTABEBER, I. H.; EMANUELLI, T. Níveis de organoclorados em queijos produzidos no Estado do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.36, n.2, p.630-635, mar./abr. 2006.

SINDAG. Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola.

Informações do setor: consumo mundial em 2003. Disponível em:

<http://www.sindag.com.br/new/upload/inforsetor/consumo_mundial.xls>. Acesso em: 14 mar. 2006.

SPADOTTO, C. A. Abordagem interdisciplinar na avaliação ambiental de agrotóxicos. **Revista Núcleo de Pesquisa Interdisciplinar**, São Manoel, 2006. Disponível em: <<http://www.fmr.edu.br/npi/003.pdf>>. Acesso em: 04 jan. 2008.

STOPELLI, M. B. S.; MAGALHÃES, C. P. Saúde e segurança alimentar: a questão dos agrotóxicos. **Ciência e Saúde Coletiva**, [S.I.], v.10, p. 91-100, abr. 2005.

SWAISGOOD, H. E. Characteristics of milk. In: FENNEMA, O. R. **Food chemistry**. 3 ed. New York: Marcel Dekker, 1996. p.841-878.

TIEYU, W.; YONGLONG, L.; HONG, Z.; YAJUAN, S. Contamination of persistent organic pollutants (POPs) and relevant management in China. **Environment International**, New York, v.31, p.813-821, 2005.

TORNADIJO, M. E.; MARRA, A.; GARCÍA FONTÁN, M. C.; PRIETO, B.; CARBALLO, J. La calidad de la leche destinada a la fabricación de queso: calidad química. **Ciencia y Tecnología de los Alimentos**, Asociación de Licenciados en Ciencia y Tecnología de los Alimentos de Galicia (ALTAGA), v.2, n.2, p.79-91, 1998.

TROTTER, W. J.; DICKERSON, R. Pesticide residues in composited milk collected through the U.S. pasteurized milk network. **Journal of AOAC International**, [S.I.], v.76, n.6, p.1220-1225, 1993.

USDA. United States Department of Agriculture. **Pesticide Data Program - Annual Summary Calendar Year 2004.** Disponível em: <<http://www.ams.usda.gov/pdp>>. Acesso em: 03 jul. 2007.

_____. **Pesticide Data Program - Annual Summary Calendar Year 2005.**

Disponível em: <<http://www.ams.usda.gov/pdp>>. Acesso em: 03 jul. 2007.

_____. Center of Nutrition Policy and Promotion. **Dietary guidelines for Americans. 2005.** Disponível em: <<http://www.cnpp.usda.gov/DietaryGuidelines.htm>>. Acesso em: 11 fev. 2008.

VITAL, M. A. B. F. Agonistas e antagonistas colinérgicos. In: SPINOSA, H. S.; GÓRNIK, S. L.; BERNARDI, M. M. **Farmacologia aplicada à Medicina Veterinária.** 3.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2002. p. 59-70.

XAVIER, F. G.; SPINOSA, H. S. Toxicologia dos praguicidas anticolinesterásicos: organofosforados e carbamatos. In: SPINOSA, H. S.; GÓRNIK, S. L., PALERMONETO, J. **Toxicologia aplicada à Medicina Veterinária.** São Paulo: Manole, 2008. p. 291-309.

WHO. World Health Organization. **Public health impact of pesticides used in agriculture.** WHO in Collaboration with the UNEP, Geneva. 1990.

WRI. World Resources Institute. **World pesticide use.** [1995?]. Disponível em: <<http://www.wri.org/publication/content/8660>>. Acesso em: 15 jan. 2008.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo geral

Verificar a presença de resíduos de praguicidas pertencentes aos grupos químicos dos organoclorados, organofosforados e carbamatos no leite cru de propriedades leiteiras e rastrear a contaminação, visando determinar sua origem.

4.2. Objetivos específicos

- Verificar a presença de resíduos de praguicidas pertencentes aos grupos químicos dos organoclorados, organofosforados e carbamatos por Cromatografia em Camada Delgada (CCD) no leite cru, nos diversos produtos destinados à alimentação dos animais em lactação e na água consumida pelos animais em lactação.
- Quantificar a contaminação por praguicidas pertencentes aos grupos químicos dos organoclorados, organofosforados e carbamatos por Cromatografia Gasosa (CG) no leite cru, na água e na alimentação animal.
- Verificar se existe relação entre a contaminação encontrada na água e na alimentação animal com a contaminação no leite.
- Determinar as fontes de contaminação do leite pelos praguicidas estudados.
- Estimar a ingestão diária provável de praguicidas pertencentes aos grupos químicos dos organoclorados, organofosforados e carbamatos pelo leite.

ARTIGO PRA PUBLICAÇÃO:

***RESÍDUOS DE ORGANOCLORADOS, ORGANOFOSFORADOS E
CARBAMATOS EM LEITE, ÁGUA E ALIMENTAÇÃO ANIMAL.***

Resíduos de organoclorados, organofosforados e carbamatos em leite, água e alimentação animal.

RESUMO

No Brasil, o controle da qualidade do leite se restringe basicamente ao controle microbiológico do produto e à pesquisa de antimicrobianos. Contudo, substâncias como os praguicidas podem ser detectadas no leite devido à exposição dos animais de produção a esses agentes. O controle da contaminação do leite pelos praguicidas deve ser direcionado para eliminação dos resíduos de praguicidas dos alimentos, da água e do ambiente dos animais em produção. Com o objetivo de pesquisar e quantificar os praguicidas pertencentes aos grupos químicos dos organoclorados (OC), organofosforados (OF) e carbamatos (CB) no leite, na água e na alimentação fornecida aos animais em lactação e, estimar o risco à saúde do consumidor pela ingestão diária provável (IDP), foram coletadas amostras de leite (30), água (30) e alimentação animal (98) de 30 propriedades leiteiras no Paraná (24) e em São Paulo (6), totalizando 158 amostras. A pesquisa de OC, OF e CB foi realizada por Cromatografia em Camada Delgada (CCD) e a confirmação e quantificação por Cromatografia Gasosa (CG). Resíduos de OF foram detectados em 5 (16,67%) das 30 amostras de leite. As médias de contaminação encontradas no leite foram: 0,53 ng/mL para coumafós, 0,15 ng/mL para dimetoato, 1,44 ng/mL para fention e 1,04 ng/mL para malation. Não foram detectados resíduos de OF ou CB no leite. A IDP de resíduos de coumafós, dimetoato, fention e malation permaneceu dentro dos limites da Ingestão Diária Aceitável para crianças e adultos. Em nenhuma das amostras de água foram detectados resíduos de praguicidas. Na alimentação animal foram detectados 12 princípios ativos diferentes, os mais freqüentes foram fention, aldicarb, malation e dimetoato. Foram detectados resíduos em 47 (47,96%) do total de 98 amostras de alimentação animal. Em 28 (28,57%) amostras foram detectados resíduos de OF, em 18 (18,37%) CB e em 1 amostra (1,02%) ambos. Em 3 propriedades foram detectados os mesmos resíduos de OF no leite e na alimentação animal, confirmando a transferência desses através da ingestão de alimento. A grande ocorrência de resíduos na alimentação animal chama a atenção para ausência de controle desses produtos que são determinantes para qualidade final do leite e para segurança alimentar.

Palavras chave: leite, resíduos, praguicidas, contaminação, ingestão diária.

Organochlorine, organophosphorus and carbamate residues in milk, water and animal feed.

ABSTRACT

Milk quality control in Brazil is mainly focused on microbiologic contamination and antimicrobial research. However, substances such as pesticides can be detected in milk due to exposure of producing animals to these agents. Control of milk contamination with pesticides must object elimination of pesticide residues from food, water and environment of producing animals. Aiming to research and quantify pesticides from chemical group of organochlorine (OC), organophosphorus (OP) and carbamate (CB) in milk, water and animal feed consumed by lactating animals and estimate consumer's health risk through Probable Daily Intake (PDI), samples of milk (30), water (30) and animal feed (98) were collected from milk farms on Paraná (24) and São Paulo (6), totaling up 158 samples. To detect OC, OP and CB Thin Layer Chromatography (TLC) were applied and confirmed by Gas Chromatography (GC). Pesticide residues of OP were detected in 5 (16,67%) from 30 milk samples. Contamination means detected in milk were: 0,53 ng/mL to coumaphos, 0,15 ng/mL to dimethoate, 1,44 ng/mL to fenthion and 1,04 ng/mL to malathion. Neither OC nor CB residues were detected in milk. PDI of coumaphos, dimethoate, fenthion and malathion residues were inferior to ADI values for children and adults. In none of the water samples pesticide residues were detected. In animal feed 12 different active substances were detected, more frequently: fenthion, aldicarb, malathion e dimethoate. Pesticide residues were detected in 47 (47,96%) of 98 samples from animal feed. OP were detected in 28 (28,57%) samples, CB in 18 (18,37%) and in 1 sample (1,02%) both groups were detected. In 3 milk farms the same residues of OP were detected in both milk and animal feed, confirming transference through ingestion. High levels of animal feed contamination points to deficiency in control of products that are determinant to milk quality and safety.

Key words: milk, residues, pesticide, contamination, daily intake.

1. INTRODUÇÃO

O leite e seus derivados são alimentos completos que representam uma importante fração da dieta humana (CISCATO et al., 2004). O Brasil é o sexto maior produtor de leite no mundo (FAO, 2008) e, em 2006, produziu 25,4 bilhões de litros de leite (PARANÁ, 2007). No entanto, o consumo de leite no Brasil, é de aproximadamente 70,8 litros *per capita* bem menor que a recomendação de ingestão diária de 150 a 220 litros/pessoa/ano, que equivale ao consumo de dois a três copos de leite diariamente (BRASIL, 2005; EMBRAPA, 2005; USDA, 2005).

Considerando a importância do leite na nutrição humana, sua qualidade e inocuidade devem ser motivo de constante preocupação. As toxinfecções causadas por microrganismos presentes nos alimentos despertam apreensão nos consumidores e são extensivamente estudadas (MEAD et al., 1999). Entretanto, a contaminação química é muitas vezes ignorada e os resíduos de praguicidas aos quais os animais em produção estão expostos são incorporados ao leite (ROTHWELL et al., 2001).

O uso de praguicidas é ainda a principal estratégia no campo para o combate e a prevenção de pragas agrícolas (CALDAS, SOUZA, 2000). O Brasil é o terceiro maior consumidor mundial de praguicidas e o primeiro na América Latina (ANVISA, 2005?).

Resíduos de praguicidas são encontrados contaminando a água (DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 2001, GARCIA DE LLASERA; BERNAL-GONZÁLEZ, 2001), a alimentação animal (FDA, 1997; 2003; MARCO; KISHIMBA, 2005) e os vegetais que podem absorver essas substâncias do solo e da atmosfera (PATERSON et al., 1994). Assim, por meio da ingestão pelos animais em produção, os resíduos de praguicidas presentes na água e nos alimentos, podem ser detectados na carne e no leite (WHO, 1990).

Outra fonte de contaminação por praguicidas seria a administração terapêutica destas substâncias aos animais em produção. A legislação busca assegurar, pelo estabelecimento de limites máximos de resíduos (LMR), que os consumidores não sejam expostos a esses resíduos em concentrações potencialmente perigosas à sua saúde (KENNEDY et al., 2000).

Entretanto, atualmente, é crescente a preocupação em relação à exposição crônica aos resíduos de praguicidas em alimentos e água, relacionando essa exposição a um aumento no risco de desenvolvimento de câncer (MANSOUR, 2004).

Efeitos neurotóxicos, carcinogênicos, mutagênicos, teratogênicos, reprodutivos, endócrinos e imunológicos têm sido relacionados aos organoclorados (TIEYU et al., 2005; COSTABEBER; EMANUELLI, 2002). A exposição crônica a organofosforados também tem sido relacionada ao câncer, teratogenicidade e toxicidade reprodutiva, além de gerar deficiência cognitiva, alterações comportamentais e efeitos neurotóxicos tardios (ECOBICHON, 1996).

Devido ao risco representado pela contaminação do leite com resíduos de praguicidas à saúde pública, esse estudo teve como objetivo a identificação e quantificação da presença de resíduos de praguicidas organoclorados, organofosforados e carbamatos no leite cru, nos diversos produtos destinados à alimentação dos animais em produção e na água consumida por esses animais, assim como a estimativa da ingestão diária provável desses resíduos pelos consumidores de leite.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Amostragem

No período de abril a agosto de 2007 amostras do leite de conjunto de todos os animais da propriedade (30), da água (30) e da alimentação fornecida aos animais em lactação (98) foram coletadas em 30 propriedades leiteiras nos municípios de Rolândia (8), Londrina (12) e Tamarana (4), no Estado do Paraná e Presidente Prudente (6) em São Paulo, totalizando 158 amostras (quadro 1).

Em cada propriedade foram investigados através de um questionário (apêndice 1) quais os medicamentos utilizados nos animais em lactação, a composição da alimentação e a origem da água fornecida a esses animais. A maioria das amostras de água provinha de poço artesiano ou mina, exceto duas amostras colhidas de açudes e uma da rede de abastecimento local.

Todas as amostras foram colhidas em duplicata, sendo uma amostra destinada à pesquisa de praguicidas pertencentes aos grupos químicos dos organoclorados, organofosforados e carbamatos por Cromatografia em Camada Delgada e a outra para quantificação e confirmação por Cromatografia Gasosa. As amostras foram mantidas em refrigeração até a chegada ao Laboratório de Inspeção de Produtos de Origem Animal da Universidade Estadual de Londrina, onde foram congeladas a - 18°C e assim mantidas até o momento da análise.

Amostras	n	Londrina/PR	Rolândia/PR	Tamarana/PR	P. Prudente/SP
Propriedades estudadas	30	12	8	4	6
Leite	30	12	8	4	6
Água	30	12	8	4	6
Silagem	21	13	1	5	2
Pasto	19	4	8	3	4
Concentrado comercial	12	3	4	2	3
Mistura de alimentos ¹	12	4	6	2	0
Soja	9	3	6	0	0
Milho	7	4	0	0	3
Cevada	4	4	0	0	0
Caroço de algodão	3	3	0	0	0
Sal mineral	3	2	1	0	0
Trigo	2	0	2	0	0
Uréia	2	2	0	0	0
Aveia	2	2	0	0	0
Feno	1	1	0	0	0
Sal comum	1	0	1	0	0
TOTAL	158	69	45	20	24

1. Alimentos fornecidos no cocho dos animais previamente misturados. Inclui pasto, soja, milho, trigo, algodão, aveia, cana-de-açúcar e cama de frango.

Quadro 1 - Distribuição de amostras de leite cru, água e alimentação animal, colhidas nos municípios de Rolândia (8), Londrina (12) e Tamarana (4), no Estado do Paraná e Presidente Prudente (6) em São Paulo, em 30 propriedades leiteiras, no período de abril a agosto de 2007.

2.2. Triagem para organoclorados, organofosforados e carbamatos

A triagem para a pesquisa de organoclorados, organofosforados e carbamatos foi realizada por Cromatografia em Camada Delgada (CCD) (AOAC, 1995; MIDIO, 1971; ELIAKIS; COUTSELINIS, 1968) no Laboratório de Toxicologia Veterinária da Universidade Estadual de Londrina. Para extração foram utilizados sulfato de sódio 30%, ácido fórmico e acetona e para limpeza éter de petróleo e sulfato de sódio anidro. A fase móvel utilizada foi uma solução de clorofórmio e acetona (7:3). A leitura foi feita em placas de vidro preparadas com sílica gel 60G (Merck®) 0,25mm de espessura. Os padrões utilizados foram DDT [2,2bis(p-clorofenil)1,1,1-tricloroetano], Dimetoato [fosforoditioato de S-(N-metilcarbamoil-metil)-O,O-

dimetilditiofosforilacetico] e Aldicarb [2-metil-2-(metiltio)] propionaldeido O-(metilcarbamoil)oxima] (Sigma - Aldrich®). Para coloração das placas foi utilizada rodamina para organoclorados e organofosforados e nitroanilina e hidróxido de sódio 40% para carbamatos. A sensibilidade dessa técnica de detecção para os três praguicidas foi de 0,1 ng.mL⁻¹.

2.3. Quantificação de organoclorados, organofosforados e carbamatos

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

2.4. Cálculo da ingestão máxima aceitável para crianças e adultos.

O cálculo foi feito através da multiplicação da Ingestão Diária Aceitável (IDA) fornecida em mg/kg/dia pelo peso das diferentes idades. Foram considerados as IDA de 0,0005 mg/kg/dia para coumafós, 0,002 mg/kg/dia para dimetoato, 0,007 mg/kg/dia para fention e 0,3 mg/kg/dia, para malation (IPCS, 2008), o peso das

crianças de diferentes faixas etárias foram obtidos pela Pesquisa de Orçamento Familiar do IBGE 2002-2003 na região sul do Brasil (IBGE, 2003) e, para adultos foi considerado peso de 60 Kg (WHO, 1997). Segundo a EPA (2008), a margem de segurança de ingestão de resíduos para crianças deve ser 10 vezes maior que a estabelecida para adultos, portanto a IDA considerada para crianças foi 10 vezes menor.

2.5. Cálculo da ingestão diária provável de resíduos de praguicidas através do leite.

Foi considerada a quantificação média de cada praguicida encontrada no leite analisado, obtida em ng/mL. A ingestão diária de leite foi calculada considerando ingestão anual de leite no Brasil de 70,8 L/habitante/ano (EMBRAPA, 2005), dividida por 365 dias e expressa em mL/dia. Resultando na Ingestão Diária Provável (IDP) de cada princípio em ng/dia. A IDP foi então comparada à IDA calculada para cada idade separadamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resíduos de praguicidas foram detectados na triagem por Cromatografia em Camada Delgada (CCD) em 27 (90%) das 30 amostras de leite analisadas, sendo 12 (40%) amostras positivas para organofosforados e 15 (50%) para carbamatos. Nenhuma amostra apresentou os dois grupos de praguicidas simultaneamente. Não foi detectada a presença de organoclorados nas amostras analisadas, por esse motivo esses resíduos não foram pesquisados nas amostras de água ou de alimentação animal. A CG, no entanto, detectou resíduos de organofosforados em apenas 5 (16,67%) amostras de leite, enquanto resíduos de carbamatos não foram detectados.

Apesar dos inseticidas organoclorados terem sido proibidos na década de 70, seus resíduos continuam sendo detectados no leite (BRASIL, 1985). Diversos estudos relatam a presença desses resíduos no leite em diferentes países (BATTU et al., 2004; CERKVENIK et al., 2000; JOHN et al., 2001; KUMAR et al., 2005) inclusive no Brasil (HECK et al., 2007; SANTOS et al., 2006, SANTOS et al., 2005). Sua frequência é, no entanto, cada vez menor devido à redução no seu uso e substituição por praguicidas de eficácia semelhante e menor persistência (ESCÁMEZ et al., 1998).

Os organofosforados, por outro lado, estão entre os principais fármacos utilizados no rebanho leiteiro no estado do Paraná. De acordo com levantamento realizado (NETTO et al., 2005) eles aparecem em terceiro lugar representando uma frequência de 21,04%, depois das avermectinas e dos piretróides que corresponderam a 29,62% e 21,49%, respectivamente.

Não surpreende que o grupo dos organofosforados seja também um dos mais frequentemente encontrados contaminando o leite. SANTAUEFEMIA et al. (2006) pesquisaram 242 amostras de leite cru na Espanha e encontraram resíduos de praguicidas organofosforados diclorvós, coumafós e metilparation em 21(8,7%) amostras, embora a contaminação tenha sido inferior a detectada neste estudo.

PAGLIUCA et al. (2006) analisaram 135 amostras de leite cru na Itália, das quais 47 (34%) continham resíduos de acefato ou clorpirifós e, no México, SALAS et al. (2003) detectaram resíduos de praguicidas organofosforados diclorvós, forato,

clorpirifós e clorfenvifós em 38 (39,6%) de 96 amostras de leite pasteurizado, demonstrando uma contaminação superior a encontrada neste estudo.

No presente estudo, a utilização de ectoparasiticidas que continham este princípio ativo, foi constatada em algumas das propriedades pesquisadas. Das 30 propriedades estudadas 11 (36,7%) utilizavam organofosforados para o tratamento contra ectoparasitas nos animais em lactação, 8 (26,7%) utilizavam ivermectina, 5 (16,7%) fluazuron, 4 (13,3%) piretróides e 2 (6,6%) amitraz. No entanto, nesse estudo isoladamente, não foi possível relacionar a utilização dessas substâncias nos animais em produção com aqueles detectados no leite, pois, embora duas das propriedades com resíduos de praguicidas no leite utilizassem organofosforados, os princípios ativos eram diferentes.

O uso de grandes quantidades de praguicidas nas atividades agrícolas é uma das principais causas de poluição da água (GARCIA DE LLASERA; BERNAL-GONZÁLEZ, 2001). A legislação brasileira que determina a qualidade da água potável não estabelece parâmetros para a contaminação por praguicidas organofosforados e carbamatos (BRASIL, 2004). Entretanto, de acordo com a Comissão Econômica Européia, na água potável a concentração máxima da somatória de praguicidas encontrados não deve exceder 0.5 µg /L e 0.1 µg/L para praguicidas considerados individualmente (EEC, 1980). Nas amostras de água destinada aos animais analisadas por CCD, 9 (30%) continham resíduos, sendo 4 (13%) positivas para organofosforados e 5 (17%) para carbamatos, contudo, na CG nenhuma das amostras apresentou resíduos.

Os resultados obtidos são coerentes com a literatura, que descreve que a concentração da maioria dos praguicidas na água é baixa, devido à sua baixa solubilidade na água e ao efeito de diluição, além disso, a alta lipossolubilidade dos organofosforados e rápida hidrólise no meio diminuem sua permanência na água (XAVIER; SPINOSA, 2008).

Resultados semelhantes foram encontrados por ROVEDATTI et al. (2001), que não detectaram resíduos de organofosforados em 60 amostras de água em Buenos Aires. Porém outros estudos confirmam a contaminação da água por praguicidas. GARCÍA DE LLASERA e BERNAL-GONZÁLEZ (2001) encontraram traços dos carbamatos metiocarb e 3-hidroxicarbofuram em amostras de águas superficial e subterrâneas no México. PARREIRA et al. (2001) analisaram 42 amostras de água em diferentes estações do ano, no estado de Minas Gerais e

obtiveram 8 amostras com presença de resíduos de carbofuram, hidroxicarbofuram e metonil.

Na triagem das 98 amostras de componentes da alimentação fornecida aos animais em lactação por CCD, resíduos de praguicidas foram detectados em 67 (68,36%) amostras, dessas 35 (35, 71%) continham resíduos de organofosforados, 31 (31,63%) continham carbamatos e 1 (1,02%) amostra continha ambos praguicidas. A CG detectou e quantificou resíduos de praguicidas em 47 (47,96%) amostras, dessas, em 28 (28,57%) foram quantificados organofosforados, em 18 (18,37%) foram quantificados carbamatos e em 1(1,02%) ambos foram quantificados. Os resíduos detectados através da CG e as médias de quantificação encontram-se nas tabelas 1 e 2.

Tabela 1 - Médias de resíduos de praguicidas carbamatos detectados em 19 amostras de alimentação animal de 30 propriedades leiteiras localizadas nos municípios de Rolândia-PR, Londrina-PR, Tamarana-PR, e Presidente Prudente-SP no período de abril a agosto de 2007.

	Princípio ativo	Alimento contaminado	n**	Positivos	Média ppb	Desvio padrão	Município de origem
CARBAMATOS		caroço de algodão	3	1	0,18	-	L(1)
		concentrado comercial	12	2	0,12	0,01	PP (2)
	Aldicarb	milho	7	2	0,08	0,05	PP (1) L (1)
		mistura de alimentos	12	1	0,12	-	L (1)
		silagem	21	4	0,19	0,12	L (3) PP (1)
		soja	9	2	0,20	0,17	R (2)
		concentrado comercial	12	1	0,15	-	R (1)
	Carbaril	soja	9	1	0,21	-	R (1)
		cevada	4	2	0,25	0,04	L (2)
	Cabofuram	mistura de alimentos	12	1	0,11	-	R (1)
		silagem	21	1	0,38	-	T (1)
		uréia	2	1	0,18	-	L (1)

*PP = Presidente Prudente - SP, L= Londrina - PR, R= Rolândia - PR, T=Tamarana - PR.

** n= número de amostras

Tabela 2 - Médias de resíduos de praguicidas organofosforados detectados em 29 amostras de alimentação animal de 30 propriedades leiteiras localizadas nos municípios de Rolândia-PR, Londrina-PR, Tamarana-PR, e Presidente Prudente-SP no período de abril a agosto de 2007.

	ORGANOFOSFORADOS						
	Princípio ativo	Alimento contaminado	n**	Positivos	Média ppb	Desvio padrão	Município de origem
	Coumafós	feno	1	1	1,53	-	L (1)
		concentrado comercial	12	1	1,70	-	L (1)
	DDVP	mistura de alimentos	12	1	0,78	-	T (1)
		pasto	19	1	0,22	-	R (1)
		silagem	21	3	4,67	6,11	L (1), T (2)
	Diazinon	concentrado comercial	12	1	3,15	-	L (1)
		concentrado comercial	12	2	0,22	0,06	L (1), R (1)
		farelo de trigo	2	1	0,15	-	R (1)
		feno	1	1	0,10	-	L (1)
	Dimetoato	milho	7	1	1,60	-	PP (1)
		mistura de alimentos	12	1	0,25	-	T (1)
		silagem	21	1	0,02	-	L (1)
		soja	9	1	0,20	-	L (1)
	Etion	farelo de trigo	2	1	1,54	-	R (1)
		caroço de algodão	3	1	1,54	-	L (1)
		cevada	4	1	2,80	-	L (1)
		concentrado comercial	12	1	1,33	-	R (1)
		farelo de trigo	2	2	2,92	0,52	R (2)
	Fention	feno	1	1	2,60	-	L (1)
		milho	7	1	3,70	-	L (1)
		mistura de alimentos	12	2	1,74	0,08	L (1), R (1)
		pasto	19	2	0,78	0,29	R (2)
		sal mineral	3	1	3,30	-	L (1)
		silagem	21	5	4,16	6,74	L (4), T (1)
		caroço de algodão	3	1	0,35	-	L (1)
		concentrado comercial	12	1	3,74	-	R (1)
	Malation	farelo de trigo	2	1	3,53	-	R (1)
		mistura de alimentos	12	2	1,12	0,43	L (2)
		silagem	21	3	2,98	0,78	T (3)
		soja	19	2	1,79	0,55	L (1), R (1)
		concentrado comercial	12	1	11,84	-	R (1)
	Metilparation	mistura de alimentos	12	1	2,18	-	R (1)
		pasto	19	1	5,71	-	R (1)
		silagem	21	2	3,70	1,77	T (2)
	Phosalone	feno	1	1	3,45	-	L (1)

*PP = Presidente Prudente - SP, L= Londrina - PR, R= Rolândia - PR, T=Tamarana - PR.

** n= número de amostras

Esses resultados demonstram uma contaminação maior do que a relatada na literatura. Nos EUA em 2003 438 amostras de alimentação animal que incluíam forragens, feno, concentrado comercial e suplementos, foram analisadas para pesquisa de resíduos de praguicidas, foram quantificados resíduos de malation em 62 (14,15%) amostras, clorpirifós-metil em 13(2,97%), clorpirifós em 11 (2,51%) e diazinon em 11 (2,51%), totalizando 136 (31,05%) amostras com resíduos quantificáveis e 70 (15,98%) com traços de resíduos (FDA, 2003).

Em outro levantamento realizado com 462 amostras de alimentação animal, um ou mais praguicidas foram detectados em 174 (37,66%) amostras, os resíduos mais freqüentemente encontrados foram malation, metilclorpirifós e diazinon (FDA, 1997).

Nas amostras analisadas nesse estudo, os resíduos mais freqüentemente encontrados foram fention, aldicarb, malation e dimetoato. Mais de um princípio foi quantificado em 15 amostras, sendo que 9 amostras (farelo de trigo, farelo de soja, caroço de algodão, concentrado comercial, farelo de algodão e trigo e 4 amostras de silagem) apresentaram 2 princípios simultaneamente, 5 (concentrado comercial, pasto, farelo de trigo e 2 amostras de silagem) apresentaram 3 princípios e 1 amostra de feno apresentou 4 princípios.

Entre os alimentos mais comumente contaminados estão a silagem, o concentrado comercial e alimentos contendo soja e milho. O pasto foi o alimento menos contaminado, apenas 2 (10,52%) em 19 amostras continham resíduos de praguicidas.

Em apenas 4 das 30 propriedades estudadas não foram detectados resíduos de praguicidas no leite, água ou alimentação fornecida aos animais. Em 21 propriedades foram detectados resíduos apenas nas amostras de alimentação animal. Nas 5 propriedades restantes os resíduos estavam presentes tanto no leite como na alimentação fornecida aos animais em lactação, sendo que em 3 dessas os resíduos presentes no leite e na alimentação animal foram os mesmos, confirmando que resíduos de praguicidas podem ser transferidos da alimentação animal para os produtos originados desses animais (tabela 3).

Tabela 3 - Comparação entre resíduos de praguicidas detectados utilizando Cromatografia Gasosa no leite e em alimentos fornecidos aos animais em lactação em 5 propriedades leiteiras de Londrina - PR, no período de abril a agosto de 2007.

Amostra de Leite	Resíduos detectados	ppm	Alimento contaminado	Resíduos detectados	ppm
89	<i>Fention</i>	0,0028	Milho	<i>Fention</i>	0,0037
106	<i>Fention</i>	0,0010	Farelo de milho/ soja	<i>Fention</i>	0,0017
	Dimetoato	0,0001	-	-	-
110	<i>Dimetoato</i>	0,0002	Farelo de soja	<i>Dimetoato</i>	0,0002
	<i>Malation</i>	0,0006		<i>Malation</i>	0,0022
			Milho	Aldicarb	0,0001
			Silagem de milho	Aldicarb	0,0003
				Fention	0,0012
		Cevada	Carbofuram	0,0003	
116	Fention	0,0005	Farelo de milho/ soja/ algodão	Malation	0,0081
	Coumafós	0,0005			
124	Malation	0,0015	Silagem de milho	Aldicarb	0,0002

Os métodos para controlar a contaminação oriunda da alimentação animal são conhecidos e compreendidos tecnicamente, mas sua implantação pode ser difícil (HINTON, 2000). Nem sempre os alimentos fornecidos aos animais são produzidos na propriedade, o que impede o controle sobre os praguicidas utilizados na sua produção. A grande ocorrência de resíduos de praguicidas detectados na alimentação animal nesse estudo chama a atenção para a ausência de controle desses produtos, determinantes da qualidade final dos produtos de origem animal neste caso, do leite, além de representar um risco potencial para os consumidores.

Um animal em lactação pode ingerir até 1 Kg de concentrado para cada 2,5kg de leite produzidos (CARVALHO, 2008), se considerando uma produção média de 10 litros/dia, a ingestão pode alcançar 4 Kg de concentrado por dia. A contaminação detectada no milho (tabela 3) de 0,0037 mg/Kg de fention resultaria numa ingestão diária de 0,0148 mg/dia/vaca. A contaminação dos volumosos, como silagem e pasto é ainda mais grave, já que a ingestão desses alimentos é maior, podendo representar de 40 a 70% da dieta animal, quando há suplementação com concentrado e, em alguns casos, ser o único alimento disponível (CARVALHO, 2008).

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

Na tabela 4 estão listados os praguicidas detectados no leite e suas respectivas quantificações. A avaliação de risco da ingestão de praguicidas é o processo no qual a exposição humana é comparada a um parâmetro toxicologicamente seguro. O risco existe quando a exposição ultrapassa esse parâmetro (WHO, 1997). A Ingestão Diária Aceitável (IDA) representa a quantidade de uma substância que pode ser ingerida diariamente, durante toda a vida, sem que ocorra risco apreciável ao consumidor, enquanto o Limite Máximo de Resíduos (LMR) consiste na concentração máxima permitida de um resíduo no alimento, baseado na utilização de praguicidas obedecendo às Boas Práticas Agrícolas (CODEX ALIMENTARIUS, 2008).

Tabela 4 - Resíduos de organofosforados em amostras de leite de propriedades leiteiras da cidade de Londrina-PR, no período de abril a agosto de 2007, por Cromatografia Gasosa.

Nº. da amostra	Princípio Ativo	Quantificação ng/mL
89	Fention	2,77
106	Fention	1,02
	Dimetoato	0,14
110	Dimetoato	0,15
	Malation	0,61
116	Fention	0,54
	Coumafós	0,53
124	Malation	1,46

A legislação nacional não determina limites para praguicidas organofosforados no leite. No entanto, os resíduos quantificados se encontraram abaixo do Limite Máximo de Resíduos (LMR) estabelecido pela legislação internacional, que para leite de vaca é de 0,05mg/L para dimetoato e para o fention e de 0,5 mg/L coumafós (CODEX ALIMENTARIUS, 2008). Para princípios com LMR ainda não estabelecido, como é o caso do malation, a União Européia considera 0,01 mg/kg como limite (EEC, 2008).

Tabela 5 - Ingestão Máxima Aceitável de praguicidas organofosforados para crianças e adultos, e respectivos pesos conforme recomendações da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 2007).

Idade (anos)	Peso (Kg)*	Ingestão Máxima Aceitável por idade (ng/dia)			
		Coumafós	Dimetoato	Fention	Malation
1	10,7	0,5	2,1	7,5	321
5	19,05	1,0	3,8	13,3	571
10	34,2	1,7	6,8	23,9	1026
Adultos	60,0	30	120	420	18000

* Fonte: IBGE, 2003

A Ingestão Máxima Aceitável calculada para crianças e adultos encontra-se na tabela 5. A Ingestão Diária Provável (IDP) de resíduos de coumafós, dimetoato, fention e malation permaneceu abaixo da Ingestão Máxima Aceitável estabelecida para cada princípio, para as diferentes faixas etárias, de acordo com o consumo *per capita* de 70,8 L (tabela 6).

Tabela 6 - Ingestão Diária Provável (IDP) de resíduos de praguicidas organofosforados detectados no leite de 5 propriedades leiteiras no Paraná, no período de abril a agosto de 2007, e porcentagem da Ingestão Máxima Aceitável representada pelo consumo, de acordo com consumo *per capita* de 70,8 L (EMBRAPA, 2005).

Praguicidas	Média ng/mL	IDP ng/mL	% Ingestão Máxima Aceitável*			
			1 ano	5 anos	10 anos	adultos
Coumafós	0,53	0,097	19,40	9,70	5,71	0,32
Dimetoato	0,15	0,019	0,90	0,50	0,28	0,02
Fention	1,44	0,272	3,63	2,05	1,14	0,06
Malation	1,04	0,194	0,06	0,03	0,02	0,00

*calculada para cada faixa etária com base no peso corpóreo.

Contudo, ainda que dentro dos limites estabelecidos pela legislação, a contaminação encontrada no leite é preocupante, especialmente para as crianças, que não apresentam desenvolvimento completo do sistema de defesa a xenobióticos (ECOBICHON, 1996). Além disso, consomem uma variedade menor de alimentos e possuem a taxa de ingestão por peso corpóreo proporcionalmente maior que os adultos. A IDP de coumafós (tabela 6), por exemplo, já representaria 19,40% da quantidade máxima que uma criança de 1 ano poderia consumir durante um dia, considerando a IDP calculada pelo consumo *per capita* de leite, que corresponde a 194 mL, ou seja, menos que um copo de leite. A recomendação de ingestão de leite é de três copos diariamente para crianças e adultos (BRASIL, 2005; USDA, 2005).

A presença de resíduos no leite assume importância ainda maior quando se considera o leite como matéria-prima, uma vez que os resíduos não serão eliminados por nenhum tratamento térmico, permanecendo nos produtos beneficiados destinados ao consumo.

Um indivíduo pode ser exposto diariamente a um grande número de substâncias e, para conhecer a extensão da resposta no organismo é necessário considerar como as diferentes substâncias podem interagir (EATON, KLAASSEN, 1996). A interação entre diferentes praguicidas presentes no leite pode gerar um efeito deletério maior no organismo quando comparada com a ingestão de apenas uma substância (EL-MASRI et al., 2003). Nesse estudo, os resíduos de praguicidas organofosforados foram considerados individualmente, no entanto, três amostras

apresentaram simultaneamente dois resíduos diferentes, o que aumentaria o risco ao consumidor (XAVIER, SPINOSA, 2008).

Deve ser considerada também a ingestão de praguicidas por outros alimentos presentes na dieta. CALDAS e SOUZA (2000) estimaram o risco de ingestão crônica de praguicidas pela dieta brasileira e encontraram o arroz, o feijão, as frutas cítricas e o tomate como os principais responsáveis, sendo que dos 281 compostos pesquisados, 18 ultrapassaram o parâmetro toxicológico seguro em pelo menos uma região metropolitana.

O Programa de Análise de Resíduos em Alimentos (PARA) analisou amostras de alface, banana, batata, cenoura, laranja, maçã, mamão, morango e tomate em 16 estados brasileiros. A alface, o morango e o tomate foram os alimentos mais freqüentemente contaminados com resíduos de praguicidas. A porcentagem de amostras que apresentaram resíduos de praguicidas não autorizados para a cultura, ou níveis de resíduos acima do LMR, foi de 40% para a alface, 43,62% para o morango e 44,72% para o tomate (ANVISA, 2008).

Esse trabalho aponta a responsabilidade da alimentação animal na contaminação do leite por praguicidas, comprovando a importância do controle na produção desses alimentos que são determinantes para a segurança alimentar não apenas do leite, mas também de seus derivados. Os dados aqui apresentados confirmam a necessidade de implantação de monitoramento de resíduos em leite e de campanhas de conscientização dos produtores rurais.

4. CONCLUSÕES

Há presença de resíduos de praguicidas organofosforados no leite produzido nas propriedades leiteiras do município de Londrina, no Paraná. Não foram detectados resíduos de organoclorados ou carbamatos nas amostras de leite.

O leite, quando analisado isoladamente na dieta humana, permaneceu abaixo da Ingestão Diária Aceitável para crianças e adultos quanto à contaminação por organofosforados.

Os alimentos fornecidos aos animais se encontram contaminados com resíduos de praguicidas organofosforados e carbamatos que podem vir a contaminar o leite, representando risco para seus consumidores. Foi observada relação entre a ingestão de alimentos contaminados com praguicidas pelos animais em lactação e a contaminação do leite por esses resíduos.

Existe a necessidade de implantação de controle de resíduos de praguicidas no leite, nas matérias-primas empregadas nas rações fornecidas aos animais em lactação e de controle no uso de medicamentos veterinários.

5. REFERÊNCIAS

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

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Nota técnica sobre livre comércio de agrotóxicos e impactos à saúde humana**. [2005?]. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2005/270705_nota.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2008.

_____. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos – PARA. Brasília 10 de abril de 2008. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/residuos/resultados_PARA.pdf>. Acesso em: 25 abr. 2008.

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

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

_____. Ministério da Saúde. **Portaria 518/ GM, de 25 de março de 2004**. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências. Disponível em: <<http://portal.saude.gov.br/saude>> Acesso em: 24 novembro de 2007.

_____. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à saúde, Coordenação Geral da Política de Alimentação e Nutrição. **Guia alimentar para a população brasileira**. 2005. Disponível em: <http://www.materiasespeciais.com.br/saude/guia/guia_alimentar.doc>. Acesso em: 11 de fevereiro de 2008.

CALDAS, E. D.; SOUZA, L. C. K. R. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v.34, n.5, p.529-37, 2000.

CARVALHO, L. A.; NOVAES, L. P.; GOMES, A. T.; MIRANDA, J. E. C.; RIBEIRO, A. C. C. L. Agência de Informação Embrapa. Agronegócio do leite: Alimentação. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br>>. Acesso em: 5 maio 2008.

CERKVENIK, V.; DOGANOC, D. Z.; JAN, J. Evidence of some trace elements, organochlorine pesticides and PCBs in Slovenian cow's milk. **Food technology and biotechnology**, [S.l.], v.38, n.2, p.155-160, 2000.

CISCATO, C. C. H. P.; GEBARA, A. B.; SPINOSA, H. S. Resíduos de pesticidas em leites bovino e humano. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.14, p.25-38, jan./dez. 2004.

CODEX ALIMENTARIUS. **FAO/WHO Food Standards**. Disponível em: <<http://www.codexalimentarius.net>>. Acesso em: 15 jan. 2008.

COSTABEBER, I.; EMANUELLI, T. Influencia de habitos alimentarios sobre las concentraciones de pesticidas organoclorados en tejido adiposo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.22, n.1, p.54-59, jan./abr. 2002.

DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M.; Contaminação do ambiente aquático por pesticidas - Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso - Análise Preliminar. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 27-36, 2001.

EATON, D. L.; KLAASSEN, C. D. Principles of toxicology. In: AMDUR M. O.; DOULL J.; KLAASSEN C. D. **Casarett and Doll's toxicology: the basic science of poisons**. 4 ed. New York: Mc Graw Hill; 1996. p. 13-34.

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

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

_____. **Council Directive 80/778/EEC**. Official Journal of European Communities, v. L.229; p. 11, ago.1980.

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

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

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Consumo per capita mundial de leite fluido 2000/2006**.2005. Disponível em: <<http://www.cnpqgl.embrapa.br/produção/consumo.php>>. Acesso em: 13 fev. 2008.

EPA. Environmental Protection Agency. **FQPA safety factor recommendations for the organophosphates**. Disponível em: <<http://www.epa.gov>>. Acesso em: 15 fev. 2008.

ESCÁMEZ, J. C.; Rubí, J. C. M.; Rodríguez, F. Y. Intoxicación por Organoclorados, Carbamatos y Herbicidas In: CEBRIÁN, J. G.; ROSETY, R. D. A.; COMA, M. J.; BELLO, D. G. **Principios de Urgencias, Emergencias y Cuidados Críticos**. 1998. Disponível em: <<http://tratado.uninet.edu/c1006i.html>>. Acesso em: jan. 2008.

FAO. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Disponível em <<http://www.fao.org/es/ess/top/>>. Acesso em: 12 fev. 2008.

FDA. Food and Drug Administration. **Pesticide Program - Residue Monitoring 1997**. Disponível em: <<http://www.cfsan.fda.gov/~acrobat/pes03rep.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2008.

_____. **Pesticide Program - Residue Monitoring 2003**. Disponível em: <<http://www.cfsan.fda.gov/~acrobat/pes03rep.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2008.

GARCIA DE LLASERA, M. P.; BERNAL-GONZÁLEZ, M. Presence of carbamate pesticides in environmental waters from the northwest of Mexico: determination by liquid chromatography. **Water Research**, New York, v.35, n.8, p.1933-1940, 2001.

HECK, M. C.; SANTOS, J. S.; BOGUSZ JUNIOR, S.; COSTABEBER, I.; EMANUELLI, T. Estimation of children exposure to organochlorine compounds through milk in Rio Grande do Sul, Brazil. **Food Chemistry**, London, v.102, p.288–294, 2007.

HINTON, M. H. Infections and Intoxications Associated with Animal Feed and Forage which may Present a Hazard to Human Health. **The Veterinary Journal**, London, v.159, p.124-138, 2000.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa de Orçamentos Familiares – POF. 2003**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pof/2002/pof2002.pdf>>. Acesso em: 22 nov. 2006.

IPCS. **International Programme on Chemical Safety**. Disponível em: <<http://www.inchem.org>>. Acesso em: 15 jan. 2008.

JOHN, P. J.; BAKORE, N.; BHATNAGAR, P. Assessment of organochlorine pesticide residue levels in dairy milk and buffalo milk from Jaipur City, Rajasthan, India. **Environment International**, New York, v.26, p.231-236, 2001.

KAN, C. A.; MEIJER, G. A. L. The risk of contamination of food with toxic substances present in animal feed. *Animal Feed Science and Technology*, [S.l.], v.133, p. 84-108, 2007.

KENNEDY, D. G.; CANNAVAN, A.; MCCRACKEN, R. J. Regulatory problems caused by contamination, a frequently overlooked cause of veterinary drug residues. **Journal of Chromatography A**, Amsterdã, v. 882, p.37-52, 2000.

KUMAR, A.; DAYAL, P.; SINGH, G.; PRASAD, F. M.; JOSEPH, P. E. Persistent Organochlorine Pesticide Residues in Milk and Butter in Agra City, India: A Case Study. **Bulletin of Environment Contamination and Toxicology**, [S.l.], v. 75, p. 175-179, 2005.

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

MARCO, J. A. M.; KISHIMBA, M. A. Concentrations of pesticide residues in grasses and sedges due to point source contamination and the indications for public health risks, Vikuge, Tanzania. **Chemosphere**, Oxford, Inglaterra, v.61, p.1293–1298, mar. 2005.

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

MEAD, P. S.; SLUTSKER, L.; DIETZ, V.; McCAIG, L. F.; BRESSE, J. S.; SHAPIRO, C.; GRIFFIN, P. M.; TAUXE, R. V. Food-related illness and death in the United States. **Emerging Infectious Diseases**, v.5, n.5, p.607-625, 1999.

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

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

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

NETTO, D. P.; LOPES, M. O.; OLIVEIRA, M. C. S.; NUNES, M. P.; MACHINSKI JUNIOR, M.; BOSQUIROLI, S. L.; BENATTO, A.; BENINI, A.; BOMBARDELLI, A. L. C.; VEDOVELLO FILHO, D.; MACHADO, E.; BELMONTE, I. L.; ALBERTON, M.; PEDROSO, P.; SCUCATO, E. S. Levantamento dos principais fármacos utilizados no rebanho leiteiro do Estado do Paraná. **Acta Scientiarum. Animal Sciences Maringá**, Maringá, v. 27, n. 1, p. 145-151, jan./mar., 2005.

NUNES, M. J.; CAMÕES, M. F.; FOURNIER, J. Analysis of organophosphorus, organochlorine and pyrethroid insecticides in medical plants. **Chromatographia**. v.44, p. 9-10, set./out. 1997.

PAGLIUCA, G.; SERRAINO, A.; GAZZOTTI, T.; ZIRONI, E.; BORSARI, A.; ROSMINI, R. Organophosphorus pesticides residues in Italian raw milk. **Journal of Dairy Research**, Cambridge, p.1-5, 2006.

PARANÁ. Agência Estadual de Notícias. **Paraná sobe no ranking e já é o segundo maior produtor de leite.** 2007. Disponível em: <<http://www.aenoticias.pr.gov.br/modules/news/article.php?storyid=33910>>. Acesso em: 04 jan. 2008.

PARREIRA, F. V.; PANIAGO, E. B.; CARVALHO, C. R.; AFONSO, R. J. C. F. Avaliação da presença de pesticidas n-metilcarbamatos e seus produtos de degradação nas águas da região de Pará de Minas (MG) Brasil. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.11, p.77-92, jan/dez 2001.

PATERSON, S.; MACKAY, D.; MCFARLANE, C. A model of organic chemical uptake by plants from soil and the atmosphere. **Environmental Science and Technology**, v.28, p.2259–2266, 1994.

ROSELL, M. G.; OBIOLS, J.; BERENQUER, M. J.; GUARDINO, X.; LOPEZ, F.; BROSA, J. Determination of chlorinated insecticides in blood samples of agricultural workers. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v. 655, n.1, p.151-154, 1993.

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

ROVEDATTI, M. G.; CASTAÑÉ, P. M.; TOPALIÁN, M. L.; SALIBIÁN, A. Monitoring of organochlorine and organophosphorus pesticides in the water of the Reconquista River (Buenos Aires, Argentina). **Water Research**, New York, v.35, n.14, p.3457–3461, 2001.

SALAS, J. H.; GONZÁLEZ, M. M.; NOA, M.; PÉREZ, N. A.; DÍAZ, G.; GUTIÉRREZ, R.; ZAZUETA, H.; OSUNA, I. Organophosphorus Pesticide Residues in Mexican Commercial Pasteurized Milk. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, [S.l.], v. 51, p. 4468-4471, 2003.

SANTAEUFEMIA, M.; MELGAR, M. J.; CEPEDA, A.; GARCÍA, M. A. Estudio de la contaminación por plaguicidas organofosforados y triazinas em leche procedente de diversas rutas de recogida. **Revista de toxicologia**, [S.l.], v.23, p.7-10, 2006.

SANTOS, J. S.; HECK, M. C.; COSTABEBER, I. H.; BOGUSZ JÚNIOR, S.; EMANUELLI, T. Ingesta diária dos organoclorados lindano, hexaclorobenzeno e p,p'-diclorodifenil dicloroetileno a partir de leite esterilizado. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.15, p.85-92, jan./dez. 2005.

SANTOS, J. S.; XAVIER, A. A. O.; RIES, E. F.; COSTABEBER, I. H.; EMANUELLI, T. Níveis de organoclorados em queijos produzidos no Estado do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.36, n.2, p.630-635, mar. /abr. 2006.

TIEYU, W.; YONGLONG, L.; HONG, Z.; YAJUAN, S. Contamination of persistent organic pollutants (POPs) and relevant management in China. **Environment International**, New York, v.31, p.813-821, 2005.

USDA. United States Department of Agriculture. Center of Nutrition Policy and Promotion. **Dietary guidelines for Americans. 2005.** Disponível em: <<http://www.cnpp.usda.gov/DietaryGuidelines.htm>>. Acesso em: 11 fev. 2008.

WHO. World Health Organization. **Public health impact of pesticides used in agriculture.** WHO in Collaboration with the UNEP, Geneva. 1990.

_____. **Guidelines for predicting dietary intake of pesticides residues.**

Programme of food Safety and Food Aid. 1997. Disponível em:

<<http://www.who.int/foodsafety/publications/chem/pesticides/en>>. Acesso em: 18 jan. 2007

XAVIER, F. G.; SPINOSA, H. S. Toxicologia dos praguicidas anticolinesterásicos: organofosforados e carbamatos. In: SPINOSA, H. S.; GÓRNIK, S. L., PALERMO-NETO, J. Toxicologia aplicada à Medicina Veterinária. São Paulo: Manole, 2008. p. 291-309.

6. APÊNDICE

6.1. Questionário

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

Nº da amostra: _____

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

I) Dados da produção:

Numero de animais da propriedade:	Raça:
Numero de animais em lactação:	Volume diário:

II) Alimentação:

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

III) Água de consumo dos animais:

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

3) Presença de culturas próximas à fonte	4) Pulverizações na lavoura
() Sim () Não	() Sim () Não
Qual: _____	Qual: _____

IV) Sanidade animal:

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

3) Controle de ectoparasitas:	Observações:
() Sim	
() Não	
Qual: _____	
Freqüência: _____	

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)