

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
MESTRADO EM AGROECOLOGIA

**USO DE INSETICIDAS ORGANOFOSFORADOS NOS PÓLOS DE
PRODUÇÃO NA ILHA DE SÃO LUÍS - MA: CONDIÇÕES DE
TRABALHO E CONTAMINAÇÃO DE HORTALIÇAS**

SORAYA MARIA MENDONÇA ARAÚJO

**Dissertação apresentada à Universidade
Estadual do Maranhão, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Mestre em Agroecologia.**

PESQUISA
Uso exclusivo na Biblioteca

SÃO LUÍS - MA
Novembro - 2000

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
MESTRADO EM AGROECOLOGIA

**USO DE INSETICIDAS ORGANOFOSFORADOS NOS PÓLOS DE
PRODUÇÃO NA ILHA DE SÃO LUÍS - MA: CONDIÇÕES DE
TRABALHO E CONTAMINAÇÃO DE HORTALIÇAS.**

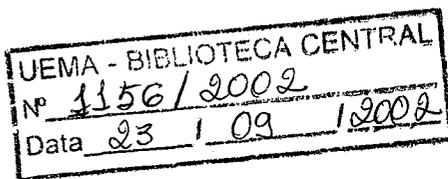
SORAYA MARIA MENDONÇA ARAÚJO

Orientadora: Prof^a. Dra. Raimunda Nonata Santos de Lemos

**Dissertação apresentada à Universidade
Estadual do Maranhão, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Mestre em Agroecologia.**

SÃO LUÍS - MA
Novembro - 2000

Autor - ARAÚJO, Soraya Maria Mendonça
Título - Uso de inseticidas organofosforados nos pólos de produção na ilha de São Luís-Ma : condições de trabalho e...
Nº Chamada - Registro: 10376 - CONSULTA
CDU: D635.1/.8-295.024(812.1)
Cutter: A658u



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO
DIRETORIA DE SERVIÇO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - UEMA - São Luís - MA.

Araújo, Soraya Maria Mendonça
Uso de inseticidas organofosforados nos pólos de produção na Ilha de São Luís - MA: condições de trabalho e contaminação de hortaliças/
Soraya Maria Mendonça Araújo. -- São Luís, 2000.
xiv, 73 f. : il. color.; 28 cm

Dissertação (mestrado) -- Universidade Estadual do Maranhão,
Centro de Ciências Agárias, São Luís, 2000.
Orientadora: Raimunda Nonata Santos de Lemos
Bibliografia: f. 58-65

1. Inseticidas - Hortaliças - Utilização - Resíduos - São Luís.
2. Metamidofos - Paration metílico - Hortaliças - Resíduos.
3. Inseticidas - organofosforados - aspectos ambientais I. Título

CDU.632.95.024:635.1/.8(812.1)

Palavras-chave: Inseticidas; Resíduos; Utilização; Hortaliças
São Luís; pólos de produção.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
MESTRADO EM AGROECOLOGIA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: USO DE INSETICIDAS ORGANOFOSFORADOS NOS PÓLOS DE PRODUÇÃO NA ILHA DE SÃO LUÍS - MA: CONDIÇÕES DE TRABALHO E CONTAMINAÇÃO DE HORTALIÇAS.

AUTORA: SORAYA MARIA MENDONÇA ARAÚJO

ORIENTADORA: RAIMUNDA NONATA SANTOS DE LEMOS

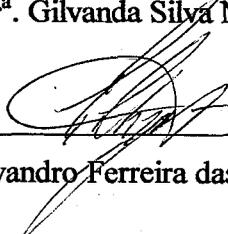
Aprovado pela Comissão Examinadora



Prof.^a. Dr.^a. Raimunda Nonata Santos de Lemos



Prof.^a. Dr.^a. Gilvanda Silva Nunes



Prof. Dr. Evandro Ferreira das Chagas

Data da Realização: 01 de novembro de 2000

A meus pais, **Antônio Santos Araújo e
Marlene de Jesus Mendonça Araújo**
por terem sempre me apoiado em todos
os momentos difíceis da minha vida,
Ofereço

A DEUS,
Por está sempre presente em minha vida,
Agradeço

Às minhas filhas **Sorálya e Maria
José,** por todo amor e carinho sincero,
Dedico.

AGRADECIMENTOS

À prof^a Raimunda Lemos, por ter acreditado na minha capacidade, ter me incentivado a começar tudo de novo, apoiado o desenvolvimento desse trabalho, pela orientação, dedicação, carinho e compreensão, o meu mais sincero agradecimento;

À prof^a Gilvanda Silva Nunes, pela co-orientação, dedicação e importante colaboração na realização deste trabalho, o que tornou possível as análises cromatográficas;

À Universidade Estadual do Maranhão – UEMA, pelo Curso de Agronomia e pela criação do Mestrado em Agroecologia;

Aos professores do Mestrado em Agroecologia, pelos ensinamentos;

À FAPEMA pela concessão das bolsas dos professores e alunos da primeira turma, o que tornou possível a realização e continuação do Curso de Mestrado em Agroecologia;

À Associação Agroecológica Tijupá, pelo apoio para a conclusão desta pesquisa;

Aos meus amigos Francisco Cláudio Muniz Leão e Sérgio Murilo Rodrigues Bastos, pela grande ajuda no trabalho de campo;

Aos trabalhadores e trabalhadoras rurais dos pólos de produção visitados, pela generosa ajuda nas respostas ao roteiro de entrevista, que subsidiaram a elaboração desta dissertação;

A todos os colegas do curso de mestrado, pelos momentos de companheirismo e alegria que passamos;

Ao meu colega Jucivan Ribeiro Lopes, pela generosa colaboração na elaboração das figuras;

Aos meus colegas de profissão Alfredo e Luís Carlos da Gerência de Planejamento pelo apoio no levantamento das informações;

Ao Instituto Municipal de Produção e Renda pelas informações prestadas;

A Claudionor Alexandre Barbosa da Silva, pelo apoio, carinho, confiança e incentivo demonstrados;

À minha irmã Rosana Maria Mendonça Araújo, pela ajuda nos contatos com a UFMA;

À minha grande amiga e companheira de todos os momentos Kátia Marinho Veras, pela sua amizade, carinho e dedicação;

E a todos que contribuíram, de alguma forma, na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE QUADROS	VIII
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE ANEXOS	XI
RESUMO	XII
SUMMARY	XIV
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. Mudanças na agricultura brasileira.....	3
2.2. Definição e classificação dos agrotóxicos.....	5
2.3. Evolução e consumo de agrotóxicos no Brasil.....	6
2.4. Comercialização e consumo de agrotóxicos no Maranhão.....	9
2.5. Principais grupos de inseticidas.....	10
2.5.1. Inseticidas Organoclorados.....	10
2.5.2. Inseticidas Organofosforados.....	11
2.5.2.1 Toxicidade do inseticida metamidofos.....	12
2.5.2.2 Toxicidade do inseticida paration metílico.....	15
2.5.3. Inseticidas Carbamatos.....	15
2.5.4. Inseticidas Piretróides.....	16
2.6. Impacto dos agrotóxicos no meio ambiente.....	17
2.7. Impacto dos agrotóxicos sobre os seres humanos.....	18
2.7.1. Intoxicação por exposição ocupacional.....	20
2.7.2. Intoxicação por ingestão de alimentos contaminados.....	21

2.8. Resíduos de agrotóxicos em alimentos e segurança alimentar.....	23
2.9. Resíduos de inseticidas em produtos hortícolas.....	26
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	29
3.1. Caracterização ambiental da ilha de São Luís – MA.....	29
3.2. Pólos de produção.....	30
3.3. Estruturação do roteiro de entrevista.....	31
3.4. Aplicação do roteiro de entrevista nos polos de produção.....	32
3.5. Coleta de hortaliças produzidas nos polos de produção.....	32
3.6. Análises cromatográficas das amostras vegetais.....	35
3.6.1. Limpeza do material.....	35
3.6.2. Soluções e reagentes.....	35
3.6.3. Preparação dos extratos cromatográficos.....	37
3.6.3.1. Preparação do extrato para análise do metamidofos.....	37
3.6.3.2. Preparação do extrato para análise do paration metílico.....	39
3.6.3.3. Ensaio de recuperação.....	41
3.6.3.4. Determinações cromatográficas.....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1. Perfil tecnológico do produtor.....	43
4.2. Principais inseticidas utilizados.....	44
4.3. Dosagem de inseticidas.....	45
4.4. Período de carência.....	46
4.5. Utilização de equipamentos de proteção e segurança.....	47
4.6. Destino das embalagens.....	48
4.7. Resultados das análises de resíduos de pesticidas.....	49
4.7.1 Parâmetros cromatográficos.....	49

4.7.2 Eficiência da metodologia analítica.....	50
4.7.3 Presença dos pesticidas nas amostras.....	51
4.8. Considerações finais.....	55
5. CONCLUSÕES.....	57
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58
7. ANEXOS.....	66

LISTA DE QUADROS

Quadro		Página
1	Comercialização de herbicidas, inseticidas e fungicidas no mercado brasileiro, por cultura em 1998.....	8
2	Toxicidade de produtos organofosforados para ratos e moscas domésticas.....	13
3	Limites de tolerância para inseticidas organofosforados.....	13
4	Dinâmica e destino de agrotóxicos no ambiente.....	19
5	As principais doenças causadas aos seres humanos pela exposição e uso de agrotóxicos.....	20
6	Limite máximo de resíduos de alguns inseticidas permitidos para frutas frescas no Brasil e nos principais países importadores.....	25
7	Número de produtores entrevistados nos pólos de produção na Ilha de São Luís (MA), 2000.....	34
8	Hortaliças coletadas dos produtores rurais na feira livre da COHAB, São Luís (MA), 2000	34
9	Frequência dos principais inseticidas utilizados nos pólos de produção da Ilha de São Luís (MA), 2000.....	45
10	Frequência de produtores que observam o período de carência dos inseticidas utilizados nos pólos de produção da Ilha de São Luís (MA), 2000.....	46
11	Frequência de produtores que observam o período de carência dos inseticidas utilizados nos pólos de produção da Ilha de São Luís (MA), 2000.....	47

12	Frequência de produtores que utilizam equipamentos de proteção individual (EPIs) durante a aplicação de inseticidas nos pólos de produção. São Luís (MA), 2000.....	48
13	Frequência percentual do destino dado às embalagens vazias pelos produtores nos pólos de produção da Ilha de São Luís (MA), 2000.....	49
14	Resultados de recuperação do método de extração dos pesticidas, seguida de purificação dos extratos.....	51
15	Resultados das análises de resíduos dos pesticidas.....	52

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Localização dos pólos de produção na Ilha de São Luís (MA), 2000.....	33
2	Curva de calibração para metamidofos.....	36
3	Curva de calibração para o paration metílico.....	36
4	Fluxograma de preparação dos extratos para análise do metamidofos.....	38
5	Fluxograma de preparação dos extratos para análise do paration metílico.....	40
6	Cromatogramas obtidos na análise do paration metílico. (A) na solução padrão de concentração de 5mg.L^{-1} e (B) em uma amostra de couve fortificada com 5mg.Kg^{-1} do pesticida.....	53
7	Cromatogramas obtidos na análise do metamidofos. (A) na solução padrão de concentração de $0,176\text{mg.L}^{-1}$ e (B) em uma amostra de pimentão não-fortificada.....	54

LISTA DE ANEXOS

Anexo		Página
1	Cultivo de folhosas no pólo de produção São João da Boa Vista. São Luís (MA), 2000.....	67
2	Entrevista no pólo de produção de Pedrinhas. São Luís (MA), 2000.....	67
3	Preparação do coquetel (inseticida + fungicida) sem utilização de Equipamentos de Proteção Individual (EPIs). São Luís (MA), 2000.....	68
4	Pulverização do coquetel (inseticida + fungicida) na cultura do quiabo, sem utilização de EPIs.....	69
5	Embalagens vazias armazenadas no local da horta.....	70
6	Embalagens de agrotóxicos armazenadas em uma bancada localizada no lado externo do depósito.....	71
7	Questionário aplicado aos produtores dos Pólos de Produção. São Luís, MA.....	72

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo avaliar a forma de utilização e os níveis de contaminação de hortaliças por inseticidas organofosforados à base de metamidofos e paration metílico, aplicados com frequência nas culturas de tomate (*Lycopersicum esculentum* Mill.), pimentão (*Capsicum annum*, L.), couve (*Brassica oleracea* L.) e coentro (*Coriandrum sativum* L.), produzidas e comercializadas na Ilha de São Luís (MA). A primeira etapa da pesquisa, constou da aplicação de um questionário nos pólos de produção situados nos municípios de São Luís, Paço do Lumiar, Raposa e São José de Ribamar, abordando informações sobre o perfil tecnológico do produtor e sobre o processo de utilização de agrotóxicos. A segunda etapa, consistiu da coleta aleatória de quatro hortaliças, oriundas de seis pólos de produção, entre os catorze entrevistados. As coletas foram realizadas na feira livre da COHAB, sendo que as amostras foram padronizadas em 500 g de tomate e pimentão, e quatro maços de couve e de coentro, com 4 repetições cada, totalizando 16 amostras. As hortaliças coletadas foram levadas para o Departamento de Tecnologia Química da Universidade Federal do Maranhão, para preparação dos extratos, que posteriormente, foram enviados para Universidade Federal de Viçosa, para as determinações cromatográficas. De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que: os produtores entrevistados não recebem nenhum tipo de assistência técnica; utilizam com frequência, diversos agroquímicos para o controle de pragas, destacando-se o Tameron BR e o Folidol 600; na maioria dos pólos de produção, os inseticidas são aplicados de forma inadequada, com relação à dose recomendada no rótulo do produto, ao período de carência, a utilização de equipamentos de proteção e segurança,

e ao descarte das embalagens; as amostras de tomate, pimentão e coentro apresentaram níveis médios de resíduos de metamidofos, iguais a 0,041, 0,113 e 0,031 mg.Kg⁻¹, respectivamente, e que não foram detectados resíduos do inseticida paration metílico nas amostras vegetais analisadas. Conclui-se que possíveis causas de contaminação por pesticidas em alimentos vegetais estão associadas principalmente à falta de informação básica por parte dos pequenos agricultores.

USE OF ORGANOPHOSPHATES INSECTICIDES AT THE PRODUCTION POLES OF SÃO LUIS ISLAND, STATE OF MARANHÃO: CONDITIONS OF WORK AND CONTAMINATION OF VEGETABLES. São Luís, 2000. 70p. Dissertação (Mestrado em Agroecologia) – Centro de Ciências Agrárias, Curso de Agronomia, Universidade Estadual do Maranhão.

Author: Soraya Maria Mendonça Araújo

Adviser: Raimunda Nonata Santos de Lemos

SUMMARY

The present research aimed to evaluate the way of utilization and the vegetables contamination levels by organophosphates insecticides having as active ingredient methamidophos and parathion-methyl, applied regularly on the crops of tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.), green pepper (*Capsicum annum*, L.), kale (*Brassica oleracea* L.) and coriander (*Coriandrum sativum* L.), produced and commercialized at São Luis Island, State of Maranhão, Brazil. In the first step of research, it was applied a questionnaire at the production poles, located in São Luis, Paço do Lumiar, Raposa and São José de Ribamar counties, regarding informations about the technologic profile of horticulturists and the process of agrochemical utilization. The second stage consisted in a random collect of four vegetables from six production poles of fourteen interviewed. The collects were taken in free fair of Cohab, being the samples formed of 500g tomato and green pepper, and four packets of kale and coriander, with four replications per vegetable, totaled 16 samples. After collecting, vegetable samples were taken to the Universidade Federal do Maranhão for the chromatographic extract preparation, while the chromatographic analysis were performed at the Universidade Federal de Viçosa. According obtained results, it was verified that: interviewed horticulturists have not been receiving any type of technical official support; they use regularly several agrochemicals to pest control, with prevalence of Tamaron BR and Folidol 600; in the most of production poles, the insecticides are applied of inadequate way, regarding recommended dose in label of product, application gap, utilization of protection and safety equipment's and discard of packings; samples of tomato, green pepper and coriander presented medium levels of

methamidophos residues around 0.041, 0.113 and 0.031mg.Kg⁻¹, in this order, and that none of the analyzed vegetable samples showed to have residues of parathion-methyl insecticide. It could be concluded that, among the main causes of pesticide contamination in foodstuffs, the lack of basic information of the farmers is the major problem.

1. INTRODUÇÃO

As pragas, doenças e ervas invasoras constituem-se em fatores limitantes da produção de alimentos, nos agroecossistemas que apresentam desequilíbrio ambiental. Na tentativa de resolver esses problemas, os seres humanos têm-se aliado aos avanços tecnológicos, destacando-se o uso de agrotóxicos que, em função das próprias características culturais do trabalhador rural, da falta de capacitação profissional, assistência técnica, propaganda enganosa, entre outros, é feito de forma indiscriminada.

A generalização do uso de agrotóxicos, após a II Guerra Mundial, gerou aumento na produção de alimentos e, conseqüentemente, problemas de intoxicação, contaminação do solo, da água, do ar e presença de resíduos nos alimentos, além da bioacumulação e efeitos adversos no ecossistema, que dificilmente são detectados a curto prazo (Adissi & Sobreira, 1999).

Todas essas alterações de ordem física, química e biológica no meio ambiente, decorrentes das atividades antrópicas e que atingem de forma direta ou indireta a saúde e a segurança da população, e a qualidade do meio em que vivem, são denominadas de impactos ambientais.

Os impactos ambientais da utilização dos agrotóxicos na agricultura passaram a ser discutidos não só pelo movimento ambientalista, mas também pela população interessada em uma alimentação mais saudável. No caso das hortaliças, importantes fornecedoras de vitaminas, fibras e sais minerais, essenciais para a manutenção da saúde humana, empregam-se nos seus sistemas de produção, quantidades indiscriminadas de agrotóxicos, pois são culturas de ciclo curto e vulneráveis à ação de

pragas e doenças, acarretando em problemas de intoxicação dos produtores rurais, resíduos nos vegetais e contaminação da água e do solo.

O Brasil é o quinto maior consumidor de agrotóxicos no mundo (ANDEF, 1999), e ainda hoje utiliza em suas lavouras, produtos químicos proibidos em outros países, como é o caso de alguns inseticidas organoclorados. A preocupação com os efeitos que esses produtos causam aos ecossistemas e agroecossistemas e aos seres humanos é urgente e prioritária na definição de políticas públicas que levem em consideração não só a questão econômica, mais principalmente as questões ambiental e social, incluindo, neste contexto, a saúde da população.

Dessa forma, a realização deste trabalho objetivou avaliar a forma de utilização e os níveis de contaminação por inseticidas organofosforados à base de metamidofos e paration metílico, largamente aplicados em hortaliças produzidas e comercializadas em São Luís, MA.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Mudanças na agricultura brasileira

O sistema de produção agropecuário que anterior, às grandes guerras, era predominantemente orgânico e conservacionista, passou a um modelo de desenvolvimento baseado na utilização de técnicas chamadas “modernas” - mecanização, fertilização química, sementes híbridas, agrotóxicos e, mais recentemente, com o surgimento das biotecnologias - as sementes transgênicas (organismos geneticamente modificados).

Segundo Altieri (1989), os governos dos países do primeiro mundo estavam preocupados com a produção de alimentos para resolver os problemas de pobreza e alimentação da população mundial em crescimento. E a solução encontrada foi aumentar a produção de alimentos *per capita*, que ficou conhecido como Revolução Verde, que foi disseminada pelo mundo após a Segunda Guerra Mundial.

A Revolução Verde teve um impacto considerável sobre o terceiro mundo, particularmente em termos de aumento dos rendimentos dos cereais – trigo, arroz e milho. No entanto, apesar dos resultados impressionantes, ela também se fez acompanhar dos problemas de equidade e dos fracassos no sentido de se conseguir a estabilidade e a sustentabilidade da produção, pois as novas tecnologias são menos adequadas aos ambientes de recursos escassos, e os agricultores com propriedades pequenas ou marginais, em geral, são menos beneficiados do que aqueles com propriedades mais extensas. A

monocultura intensiva também provoca maior suscetibilidade das culturas às pragas e doenças e maiores impactos ambientais (Conway & Barbier, 1990).

No Brasil, o processo de modernização da agricultura que incentiva a monocultura e a utilização de insumos químicos, começou nos anos 50, com o crescimento e a instalação no país de indústrias produtoras de fertilizantes nitrogenados, sementes híbridas, agrotóxicos, máquinas e equipamentos agrícolas. De acordo com Bull & Hathaway (1986), a industrialização do país que impulsionou o desenvolvimento do modelo de agricultura atual foi implementada, na época, pelo regime militar, através de incentivos fiscais e cambiais que favoreceram a importação dos agroquímicos e a implantação de várias indústrias produtoras de insumos.

O modelo de agricultura atual foi, e continua sendo, produto de um conjunto de desenvolvimentos teóricos no campo da economia. A agricultura passou a funcionar como provedora de alimentos, transferência de mão de obra para as indústrias, fornecedora de matéria prima para o desenvolvimento industrial, criação de mercados, receitas de exportação e cooperação internacional (Navarro, 1994).

O modelo de desenvolvimento, imposto pelos países desenvolvidos e sustentado pelos governos dos países menos desenvolvidos, funcionou bem para a classe dos grandes produtores rurais (Agricultura Patronal), mas não à categoria dos pequenos produtores rurais (Agricultura Familiar), ocasionando sérias conseqüências: sociais, como a desorganização das comunidades rurais; econômicas, como o crescente endividamento; e ecológicas, como desmatamento, degradação do solo, poluição das fontes d'água, do solo, erosão genética das espécies agrícolas, entre outras.

Para Primavesi (1988), a Revolução Verde, com todo o seu pacote mecânico-químico, ocasionou o surgimento das agroindústrias, da produção em grande escala de colheitas comerciais, e uma agricultura dependente de insumos, ocasionando aumento dos custos de produção, descapitalização e endividamento nos bancos financeiros, com conseqüente perda de terras pelos pequenos e médios agricultores.

No Brasil, apesar das políticas agrícola e agrária privilegiarem a agricultura patronal, estas não impediram que a agricultura familiar continuasse como principal empregadora da mão-de-obra no campo e como responsável pelo dinamismo econômico e social da maior parte dos municípios e das regiões do país. Das poucas medidas que vêm sendo tomadas para o atendimento de pressões sociais, temos a criação

do PRONAF (Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar) e a política de assentamentos da reforma agrária (Armani, 1998).

2.2 Definição e classificação dos agrotóxicos

Os agrotóxicos apresentam várias terminologias, de acordo com o país e a fonte citada: praguicidas, pesticidas, produtos fitossanitários, defensivos agrícolas, agroquímicos, biocidas e agrotóxicos.

Segundo Günter (1980), o conceito de praguicida engloba todos os produtos químicos empregados no combate às pragas das plantas e, de modo geral, todos os agentes químicos de proteção. A ANDEF (1984) denomina defensivos agrícolas, como o nome geral usado para o grupo de produtos químicos agrícolas.

Bull & Hathaway (1986), definem agrotóxico como qualquer produto químico de ação tóxica empregado na agricultura, geralmente para matar pragas, ervas invasoras ou doenças fúngicas; defensivo agrícola, como sinônimo de agrotóxico, adotado nos anos 70 pelas entidades governamentais e pela indústria para referir-se a estes produtos, omitindo-se, na acepção, as suas características tóxicas e sua capacidade de agredir o meio ambiente agrícola; e biocida, como qualquer produto com ação letal sobre plantas e animais.

Hotchkiss (1992), define pesticidas como produtos químicos tóxicos que apresentam riscos à saúde e ao ambiente. Para Frighetto (1997), pesticidas, também conhecidos como agrotóxicos, são defensivos agrícolas com ação tóxica, que têm como ingrediente ativo compostos químicos formulados para controlar ou erradicar doenças e pragas de plantas e animais, bem como os vetores transmissores de doenças no ser humano.

Andrei (1999), define agrotóxicos e afins como produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e no beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas, e também de ambientes urbanos, hídricos e indústrias, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos. Estão incluídos também, nesta definição, substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimulantes e inibidores de crescimento.

Os agrotóxicos receberam pelos órgãos competentes as seguintes classificações:

- a) Segundo a sua finalidade de uso no combate a agentes nocivos: inseticidas (insetos), fungicidas (doenças), herbicidas (ervas invasoras), formicidas (formiga), acaricidas (ácaro), nematocidas (nematóides), bactericidas (bactérias), rodenticidas (roedores), desfolhantes, reguladores do crescimento, algicidas (algas) e outros.
- b) Referente ao potencial de periculosidade ambiental dado pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA: extremamente perigoso, altamente perigoso, muito perigoso, perigoso e pouco perigoso.
- c) O Ministério da Saúde classificou os agrotóxicos segundo a classe toxicológica e podem ser identificados de acordo com a cor da tarjeta na embalagem do produto em: extremamente tóxico (faixa vermelha); altamente tóxico (faixa amarela), medianamente tóxico (faixa azul) e pouco tóxico (faixa verde).

No Brasil, a Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde e a Secretaria de Defesa Vegetal do Ministério da Agricultura e do Abastecimento (MAA), mediante dispositivos legais, regulamentam a distribuição e a comercialização dos agrotóxicos, baseados principalmente na sua classificação toxicológica, período de carência e dados residuais de cada produto (Tiboni, 1991). Dados sobre monografias dos pesticidas liberados para uso, bem como portarias do MAA, podem ser encontradas no levantamento do International Life Science Institute - ILSI (1995).

2.3 Evolução e consumo de agrotóxicos no Brasil

A história da produção de agrotóxicos no Brasil começou no século passado, quando predominavam as formulações caseiras, à base de sabão, querosene, barrilha, alcatrão de carvão mineral ou vegetal, breu, soda cáustica e azeite de peixe, entre outras, de acordo com a região. Já neste século, até a década de 40, foram usados os produtos botânicos (piretro, rotenona, nicotina) e os produtos inorgânicos (sulfato de tálio, cianeto de cálcio e carbonato de bário, inseticidas arsenicais, o formicida bissulfeto de carbono e o fungicida sulfato de cobre). A partir da 2ª grande guerra, os agrotóxicos

orgânicos começaram a tomar conta do mercado mundial. Primeiramente, foram sintetizados os organoclorados, como DDT, BHC e paration etílico. Na década de 50, iniciou-se o desenvolvimento da indústria agroquímica no Brasil, que atingiu o auge de expansão nos anos 70, devido aos incentivos dados pelo governo federal. A partir da década de 80, começou a ocorrer uma reorganização do setor em nível mundial (Ferrari, 1985; Pinheiro et al., 1985 e Bull & Hathaway, 1986).

O Brasil é considerado um mercado com grandes potencialidades para o desenvolvimento da indústria agroquímica. Segundo Bull & Hathaway (1986), a indústria de agrotóxicos não veio sozinha, mas integrando um pacote, que inclui diversos produtos químicos, mecânicos e tecnológicos, que chegaram, nos últimos 40 anos, nos países do terceiro mundo, para transformar as estruturas produtivas, sociais e ecológicas do campo.

Atualmente, o Brasil representa o quinto mercado consumidor mundial de pesticidas, com cerca de 250 ingredientes ativos registrados no Ministério da Agricultura e do Abastecimento (Monteiro, 1997), constituindo-se no maior produtor e consumidor de agrotóxicos do terceiro mundo (Bull & Hathaway, 1986).

No primeiro trimestre de 1999, a comercialização de agrotóxicos em nosso país foi equivalente a US\$ 242,5 milhões, e a estimativa de vendas para esse mesmo ano foi da ordem de US\$ 2,6 bilhões, valor que representa um acréscimo de 1% do total de produtos fitossanitários vendidos em 1998. No campo das importações, o Brasil gastou, somente em 1998, o montante de US\$ 1,3 bilhão, com uma dependência de 50% do mercado externo que, segundo a ANDEF (1999), é decorrente do rápido desenvolvimento de novas composições moleculares, produzidas em poucas fábricas no mundo.

Dos produtos fitossanitários, os herbicidas são os mais utilizados em todo o mundo, tanto em volume, como em área tratada. O uso desses produtos em cereais, soja, beterraba e cana-de-açúcar, correspondem a 78% do total comercializado no mundo. O restante corresponde a inseticidas, fungicidas, nematicidas, acaricidas, moluscicidas, rodenticidas e outros (Frighetto, 1997).

Os herbicidas também são os mais utilizados nas lavouras brasileiras, seguidos dos inseticidas e fungicidas, sendo empregados, principalmente, nas culturas de soja, de cana-de-açúcar e de milho (Quadro 1).

Quadro 1. Comercialização de herbicidas, inseticidas e fungicidas no mercado brasileiro, por cultura em 1998.

CULTURAS	HERBICIDAS			INSETICIDAS			FUNGICIDAS		
	Produto comercial (t)	Ingrediente ativo (t)	Valor US\$ 1.000	Produto comercial (t)	Ingrediente ativo (t)	Valor US\$ 1.000	Produto comercial (t)	Ingrediente ativo (t)	Valor US\$ 1.000
Total Geral	151.095	69.177	1.368.723	79.398	20.390	581.693	47.154	19.993	436.235
Algodão	3.639	1.663	32.707	8.992	2.972	97.293	16	8	312
Alho	10	5	140	5	1	255	14	7	176
Amendoim	198	87	1.030	170	79	1.252	94	29	2.014
Arroz	8.693	4.296	79.758	1.079	175	5.200	593	311	10.454
Batata Inglesa	444	116	4.285	8.368	1.121	32.315	5.907	3.826	55.925
Café	7.838	3.799	42.933	12.302	2.082	54.348	15.831	2.826	90.403
Cana-de-açúcar	18.951	9.138	173.253	2.585	410	19.944	---	---	---
Cebola	83	20	1.823	73	32	943	231	103	3.196
Citros	4.030	1.935	21.857	7.875	1.356	26.994	4.131	2.158	18.809
Feijão	3.652	1.360	41.191	3.505	1.371	25.449	2.270	1.233	37.299
Fumo	170	58	3.253	707	591	27.832	140	92	1.442
Maça	109	38	647	548	364	2.346	1.553	923	11.698
Milho	27.460	13.487	145.093	3.285	1.143	36.709	39	19	1.541
Soja	63.451	27.887	727.760	11.972	4.773	105.803	1.803	858	31.926
Tomate	92	30	1.255	2.362	628	26.597	4.555	2.652	35.554
Trigo	2.646	1.336	19.263	397	173	4.210	1.334	305	41.657
Uva	196	58	1.253	15	8	161	743	501	7.091
Frutas Tropicais	948	402	5.691	753	373	4.772	1.267	741	13.549
Hortaliças+morango	795	235	7.152	1.911	553	20.306	3.448	2.049	28.702
Reflorestamento	976	620	8.752	404	6	1.179	---	---	0
Grãos armazenados	---	---	---	791	387	8.275	---	---	0
Outras*	6.714	2.607	49.627	11.299	1.792	79.510	3.185	1.352	44.487

* pêssego, cacau, áreas não cultivadas e tratamento de sementes

Fonte: Modificado de ANDEF (1999).

2.4 Comercialização e consumo de agrotóxicos no Maranhão

No Estado do Maranhão, segundo a Associação Agroecológica Tijupá (1993), a difusão de agrotóxicos é feita principalmente pelos órgãos do Sistema de Agricultura (como por exemplo as extintas EMATER e CODAGRO), pelas Cooperativas Agrícolas, pelos comércios de venda de produtos agropecuários, pelos meios de comunicação, e através de conversas entre os próprios agricultores.

Os produtos comerciais mais utilizados no Maranhão, com o agravante de que são aplicados sem a menor segurança, e que alguns deles são proibidos no Brasil, são: Endrex, Folidol, Aldrin, Folisuper, Enterex, Malagran, Formicidol, Forfine, Dithane M45, Cupravit Azul, Mansat, Benlate, Ambush, Malatol, Shelgran, Diazinon, Dipterex, Mirex granulado, Paration, Thordon 2,4-D, Gramoxone, Arrozan, Propanin, Furadan, Abridion, Ratac, Mil gato, Blastocidina S, DMA 720, Tamaron, Hinosan, Heptacloro, Carbaril, Captan, DDH, BHC e Machete (Associação Agroecológica Tijupá, 1993).

De acordo com dados da CODEA (1998), o consumo de agrotóxicos no Maranhão, até o ano de 1998, correspondeu a cerca de: 1,11 toneladas e 592 mil litros de herbicidas, principalmente nos municípios de Balsas, Imperatriz, Santa Inês, Açailândia, Bacabal e Presidente Dutra; 34,5 toneladas e 165 mil litros de inseticidas, nos municípios de Balsas, Imperatriz, Presidente Dutra, Açailândia, Bacabal, Colinas e Gonçalves Dias; 34,3 toneladas e 22,3 mil litros de fungicidas, em Balsas, Imperatriz, Presidente Dutra e Dom Pedro; e 40,5 mil litros de espalhante adesivo em Balsas, Açailândia e Imperatriz.

Anteriormente, o procedimento geral para cadastro de agrotóxicos no Maranhão era realizado pela CODEA; hoje, é feito pela Gerência de Planejamento - GEPLAN, consistindo no cadastro das empresas e produtos junto ao estado, porém sem nenhuma fiscalização do comércio de agrotóxicos. Até novembro de 1999, estavam cadastradas no Maranhão 53 empresas e 733 produtos. Atualmente, o cadastro das empresas e produtos não precisam mais ser renovados. Antes, a renovação de dois em dois anos era obrigatória por lei.

Para cadastramento da empresa, é necessário apenas um memorial descritivo e o recolhimento da taxa de cadastro no valor de 239,62 UFIR; no caso do produto, os seguintes requisitos são exigidos: certificado de registro expedido pelo

Ministério da Agricultura, informe de avaliação toxicológica expedido pelo Ministério da Saúde, informe de avaliação do potencial de periculosidade ambiental emitido pelo Ministério do Meio Ambiente, bula e rótulo dos produtos aprovados pelos Ministérios da Agricultura, Saúde e Meio Ambiente, e recolhimento da taxa de cadastro no valor de 239,62 UFIR por produto.

2.5 Principais grupos de inseticidas

Os inseticidas são produtos, na maioria sintéticos orgânicos, de grande importância na agricultura, nos produtos dominissanitários e nas campanhas de prevenção de doenças, mas extremamente tóxicos aos seres humanos e aos animais, principalmente quando o seu uso se dá de forma não-orientada (Vassilieff, 1984).

Do ponto de vista de intoxicação, para fins de tratamento, e em virtude da grande variedade de inseticidas organossintéticos existentes, estes são classificados conforme a sua estrutura química em: organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretróides (Vassilieff, 1984 e Hassal, 1990).

2.5.1 Inseticidas Organoclorados

Os inseticidas organoclorados possuem, em sua molécula, carbono, hidrogênio e cloro, podendo, às vezes, ter átomos de enxofre e de oxigênio. São geralmente mais tóxicos e mais persistentes em relação aos demais inseticidas. Têm baixa solubilidade em água, baixa pressão de vapor e baixa reatividade química. São lipossolúveis, bioacumulativos, possuem biomagnificância e não são sistêmicos (Batista, 1988).

Os organoclorados são altamente persistentes no ambiente, concentram-se na cadeia alimentar, formando resíduos que podem permanecer por mais de 20 anos na natureza, principalmente em solos ácidos. Nos animais e seres humanos, acumulam-se no tecido adiposo e no sangue. Assim, podem ocorrer intoxicações pela ingestão de alimentos (carnes e vegetais) que contenham quantidades excessivas de resíduos, acima dos limites de tolerância (Mehta, 1983 e Vassilieff, 1984).

Desde 1982, o Rio Grande do Sul proibiu o uso de organoclorados. Nos países do hemisfério Norte, foram proibidos na década de 60, quando detectaram um surto de câncer na população. A toxicidade dos organoclorados é tão elevada, que algumas gotas sobre a conjuntiva ocular do ser humano é suficiente para causar envenenamento grave ou até a morte (Mehta, 1983).

A atuação desses inseticidas se processa no sistema nervoso dos insetos, mais especificamente, na transmissão axônica (elétrica), o que interfere na troca iônica necessária para o impulso ao longo dos nervos. Evidências recentes indicam que alguns compostos são capazes de alterar o transporte dos íons sódio e potássio, por meio de membranas do axônio do nervo (Cremlyn, 1990). Os principais compostos organoclorados com atividade inseticida estão incluídos nos grupos: a) Hexaclorocicloexano e isômeros; b) DDT e análogos; c) Ciclodienos; d) Dodecacloro e clordecone (Larini, 1996).

2.5.2 Inseticidas Organofosforados

Os inseticidas organofosforados são ésteres fosfóricos, sendo os de maior uso na atividade agropecuária. São absorvidos pelo organismo humano através das vias oral, dérmica e respiratória, inclusive membranas mucosas. Apesar de serem muito tóxicos, apresentam vantagem em relação aos demais inseticidas por não se acumularem nos tecidos adiposos e serem facilmente degradados e excretados, principalmente através da urina, quase sempre nas primeiras vinte e quatro horas, devido às reações químicas de oxidação, redução, clivagem hidrolítica e conjugação, que formam produtos facilmente excretáveis (Larini, 1987 e Larini, 1996).

O mecanismo de ação tóxica nos vertebrados ocorre pela inibição da enzima acetilcolinesterase, cujo substrato natural é a acetilcolina, um neurotransmissor do sistema nervoso autônomo que, por hidrólise, forma dois compostos importantes: a colina e o ácido acético. Esta reação é catalizada pela enzima acetilcolinesterase, que pode ser inibida pelos inseticidas organofosforados, desencadeando a síndrome colinérgica, que consiste em respostas repetitivas e descontroladas após um único estímulo nervoso (Tiboni, 1991; Nunes et al., 1998b e Nunes et al., 1999a).

Segundo Vassilieff (1984), os organofosforados são classificados pelo grau de toxicidade em menos tóxicos, quando a DL_{50} (dose letal, isto é, a dose que

leva à morte de 50% dos ratos) é superior a 300 mg/kg de peso; intermediários, quando a DL_{50} está entre 10 e 300 mg/kg de peso; e mais tóxico, quando a DL_{50} é menor que 10 mg/kg de peso. Trabalhos realizados por Cremlyn (1990) revelaram a toxicidade de alguns produtos organofosforados para ratos e moscas domésticas (Quadro 2).

De acordo com Bull & Hathaway (1986), a maioria dos casos de envenenamento profissional e acidental no Brasil é causada por inseticidas organofosforados. Segundo Brasil (1980), os sintomas de intoxicação apresentados pelos seres humanos são náuseas, suores, compressão do tórax, contrações abdominais, salivação excessiva, lacrimejamento, tremores musculares, convulsões, dores de cabeça, diarreia, contração da pupila, edema pulmonar e coma. Os limites de tolerância (resíduo máximo permitido) para inseticidas organofosforados estão indicados no Quadro 3.

2.5.2.1 Toxicidade do inseticida metamidofos

O metamidofos é um inseticida e acaricida sistêmico de largo espectro de ação que age por contato e ingestão, apresentando efeito residual de 10 a 12 dias, boa fitocompatibilidade e período de carência de 21 dias para hortaliças. De acordo com Andrei (1999) e AGROFIT (1998), o metamidofos é o ingrediente ativo dos seguintes produtos: Tamaron BR, Metafos, Metamidofos 600, Ortho Hamidop 600 e Stron. Estes produtos comerciais são indicados para diversas culturas agrícolas, destacando-se tomate, pimentão, couve, couve-flor, brócolis e repolho.

Devido à sua larga utilização, o metamidofos pode apresentar sérios riscos à saúde de seres humanos e animais, sobretudo estando presente em quantidades acima da tolerada por estes organismos, seja na água, no ar, no solo ou nos alimentos.

Sintomas iniciais mais comuns, no caso de envenenamento por inalação, são caracterizados por dores no tórax, difícil respiração, dores de cabeça, aliadas à visão borrada e lacrimejante. Se o pesticida for ingerido, náuseas, vômitos, diarreias e câibras são os efeitos iniciais mais comuns de envenenamento. Contrações e suor na pele são sintomas observados quando ocorre contato do produto com partes do corpo.

Quadro 2. Toxicidade de Produtos organofosforados para ratos e moscas domésticas.

Inseticidas	Ratos (DL₅₀ mg/kg)	Mosca (DL₅₀ mg/kg)
Fenthion	200	27
Demeton	180	0,1
Malation	134	20
Dimetoato	56	280
Diazinon	48	25
Metamidofós	20	--
Paration	3	25
Paraxon	3	3
Phorate	2	0,4

Fonte: Cremllyn (1991)

Quadro 3. Limites de Tolerância para inseticidas organofosforados

Compostos	Limites de Tolerância (mg/kg)
Mevinfós	0,09
Paration etílico	0,1
Diazinon	0,1
Paration metílico	0,2
Monocrotofós	0,25
Azinfós metílico	0,2
Fencloρφós	10,0
Malation	10,0

Fonte: Larini (1996)

O metamidofos é eliminado do organismo de mamíferos, predominantemente pela urina. É altamente tóxico por via oral, cutânea ou até mesmo por exposição à rotas de inalação. Sua dose letal (DL₅₀) oral em ratos machos é de 21 mg/kg e de 16 mg/kg em fêmeas e de 10-30 mg/kg em coelhos, gatos e cachorros. Valores para DL₅₀ de inalação incluem 9 mg/kg em ratos e 19mg/kg em camundongos. É considerado muito tóxico para abelhas (Gary & Lorenzen, 1989) e pássaros, com valores de DL₅₀ oral entre 8-11mg/kg em codornas (Tomlin, 1994). A concentração letal do metamidofos (CL₅₀) é de 25-51 mg/L em trutas, 46 mg/L em peixes do tipo guppies e 100 mg/L para carpas. Crustáceos são extremamente sensíveis ao metamidofos. Concentrações em torno de $2,2 \times 10^{-7}$ mg/L são letais às larvas destes animais (Juarez & Sanchez, 1989).

Alguns casos de envenenamento têm sido observados e relatados na literatura. Em 1992, 47 incidentes de envenenamento por metamidofos afetaram 329 pessoas em Hong Kong (Vet, 1996); no período de junho a julho de 1987, 548 casos foram relatados na Nicarágua (Garet, 1993). No Sri Lanka, pacientes contaminados por metamidofos apresentaram paralisação dos membros, pescoço e de alguns músculos relacionados com o sistema respiratório por mais de 24 horas após expostos ao pesticida (Senanayake & Karalliedde, 1987 e Senanayake & Johnson, 1982). Apesar da sua baixa toxicidade oral aguda, este pesticida apresenta efeitos mutagênicos e teratogênicos. Testes têm indicado um fraco efeito genotóxico, com capacidade de indução de alterações em cromossomos, e algumas mudanças em fígados de fetos têm sido relatadas quando coelhas grávidas foram expostas ao metamidofos. No caso de efeitos carcinogênicos, ainda não foi exposta nenhuma evidência em testes com ratos e camundongos. Efeitos na reprodução foram estudados em duas gerações de ratos, observando um decréscimo na porcentagem de fêmeas obtidas nas proles (0,15; 0,5 e 1,65 mg/kg/dia) (Senanayake & Johnson, 1982).

Dessa forma, é de grande importância o conhecimento do nível de resíduos deste e de outros pesticidas em qualquer das matrizes já apresentadas e principalmente nos alimentos básicos empregados na dieta usual, a fim de se levar informação precisa aos órgãos competentes para adoção de medidas de correção cabíveis e para a conscientização de todos.

2.5.2.2 Toxicidade do inseticida paration metílico

O paration metílico é um inseticida do grupo dos organofosforados, conhecido comercialmente como Folidol 600 e Folisuper 600 BR. Foi introduzido pela primeira vez nos EUA, em 1952, e tem sido amplamente utilizado na proteção contra insetos (Buckingham, 1982 e Mariconi, 1988). Apresenta modo de ação por contato, ingestão, fumigação e profundidade, e período de carência de 15 dias para hortaliças, sendo indicado para diversas culturas, destacando-se: tomate, berinjela, pimentão, brócolis, couve, couve-flor, repolho e alface.

É um potente inibidor da enzima acetilcolinesterase, apresentando toxicidade elevada a mamíferos, com valores de DL_{50} (para ratos) iguais a 6, 34 e 63 $mg.Kg^{-1}$ em relação à ingestão oral, inalação e absorção pela pele, respectivamente (Sax, 1984).

Este composto afeta o sistema nervoso central, sendo seu efeito semelhante ao “gás do nervo”, usado na segunda guerra mundial. Exposição a níveis altos de paration metílico, por um curto tempo, pode provocar perda de consciência, vertigem, dores de cabeça, dificuldade respiratória, rigidez torácica, visão embaçada, transpiração e, em alguns casos, a morte (Sax, 1984; USEPA, 1984). Mudanças comportamentais (depressão, irritabilidade) podem ser verificadas no decorrer de uma exposição gradual, mesmo em pequenas quantidades do veneno (USEPA, 1986). Estudos em animais expostos por um longo período ao paration metílico indicaram que estes perdem a sua capacidade de recuperação, frente a infecções, além de apresentarem distúrbios no sistema nervoso central e decréscimo na pressão sanguínea.

A Agência Internacional de Pesquisa sobre o câncer atesta que o produto não apresenta propriedades carcinogênicas. Contudo, o inseticida é classificado como mutagênico e teratogênico (Clansky, 1990).

2.5.3 Inseticidas Carbamatos

São compostos derivados do ácido carbâmico, mais particularmente do ácido N-metilcarbâmico (Larini, 1987 e Hassal, 1990). Os inseticidas carbamatos mais utilizados são: carbaril, aldicarb, carbofuran, propoxur e metomil.

São inseticidas que facilmente sofrem hidrólise, principalmente em meio alcalino, mas são estáveis também em meio ácido. A porta de entrada e a sintomatologia de intoxicação são semelhantes às dos organofosforados, porém mais brandas, dependendo também do tempo de contato e da concentração de exposição. São altamente tóxicos, como exemplo o Furadan (carbofuran), que tem DL₅₀ de 8 mg/kg (Vassilieff, 1984).

Vários estudos com o inseticida Sevin (carbaril) indicaram que este pesticida causa diversos efeitos neurotóxicos e, quando reage com o nitrito (substância que pode ser encontrada na saliva ou como aditivo em alimentos), sob certas condições, pode dar origem ao nitrosocarbaril, um composto altamente cancerígeno (Nunes et al., 1998d e Nunes et al., 1999a). Além disso, os produtos de degradação, tanto do carbaril (1-naftol), quanto do aldicarb (aldicarb sulfona e aldicarb sulfóxido), apresentam toxicidade a mamíferos maior que o pesticida original. As rotas de degradação do aldicarb, no ambiente, foram convenientemente esclarecidas por Nunes et al., (2000).

2.5.4 Inseticidas Piretróides

São substâncias que apresentam estruturas semelhantes à Piretrina I, composto existente nas flores do *Crysanthemum cinerariaefolium*. O extrato do piretro é um dos mais antigos inseticidas conhecidos pelo homem, sendo já usado na Mesopotâmia, muitos anos antes da era cristã. A Piretrina I é o éster da piretrolona com o ácido crisantemomonocarboxílico. A Piretrina II, também presente nas flores do crisântemo, é o éster da piretrolona com o ácido crisantemodicarboxílico. Os inseticidas piretróides são facilmente absorvidos através das vias digestiva e respiratória, sendo pouco absorvidos por via dérmica (Larini, 1987).

Os inseticidas piretróides agem no sistema nervoso central dos insetos com efeitos característicos de paralisia. A rota principal do metabolismo dos piretróides se faz pela hidrólise do grupo éster e pela hidroxilação. Tal reação regenera o ácido e ceto-álcool que dão origem ao éster, sendo a enzima lipase responsável pelo processo químico (Tiboni, 1991).

Segundo Larini (1987), são facilmente absorvidos através do trato digestivo e pela via respiratória, sendo pouco absorvidos pela via dérmica; a hidrólise

destes compostos é a responsável pela baixa toxicidade dos mesmos para mamíferos. Para o entendimento de sua ação tóxica, os piretróides podem ser incluídos em dois grupos distintos:

- Classe I: Aletrina, Resmetrina e a Permetrina;
- Classe II: Decametrina, Cipermetrina e o Fenpropanato.

2.6 Impacto dos agrotóxicos no meio ambiente

A livre disponibilidade de produtos altamente tóxicos e até proibidos pelo governo federal continua sendo uma das causas mais frequentes de acidentes que atingem os seres humanos e o meio ambiente, aliada a outros fatores como: a falta de fiscalização efetiva para comercialização; o despreparo das pessoas responsáveis pelo manuseio, seja no transporte, armazenamento ou aplicação; a falta de laboratórios adequados para verificar a natureza e a qualidade desses produtos, bem como resíduos em alimentos e pesquisas que analisem o comportamento dos agrotóxicos em condições climáticas específicas.

Embora o aumento do consumo de agrotóxicos na agricultura esteja relacionado com o aumento e/ou manutenção da produção de determinadas culturas, que são severamente atacadas por pragas e doenças, compete às indústrias sintetizar produtos mais seletivos e menos tóxicos, e pesquisar formas alternativas de controle e facilmente adotáveis entre os (as) agricultores (as), de maneira a minimizar os impactos indesejáveis aos agroecossistemas e ao meio ambiente em geral.

A poluição ambiental decorrente da utilização de agrotóxicos é função das características de cada produto, tais como grau de adsorção, degradação físico-química, degradação microbiológica, persistência, toxicidade a pássaros e peixes, potencial de bioacumulação, lixiviação, contaminação de águas subterrâneas e superficiais, e efeitos sobre os organismos do solo e aquáticos (Goellner, 1988). A poluição dos recursos hídricos é uma das principais conseqüências do uso indiscriminado de agrotóxicos na agricultura, pois a presença de substâncias químicas tóxicas na água acarretam sérios problemas de contaminação da vida aquática e da população que, direta ou indiretamente, dependem desse recurso natural para sobrevivência, inclusive da água para consumo humano.

Em sistemas agrícolas, o solo representa o destino final de muitos agrotóxicos aplicados diretamente ou na parte aérea das plantas. No solo, esses produtos podem atuar sobre a comunidade microbiana, que constituem-se em importantes agentes degradantes e destoxicantes desses produtos químicos.

Segundo Madhun & Freed (1990), os organoclorados persistem no solo por muito tempo (1 a 30 anos), podendo ser lavados através da água das chuvas para outras áreas e rios, ocasionando efeitos variáveis sobre fungos, actinomicetos e bactérias, em função da dose, clima e teor de matéria orgânica no solo.

Weber (1994), citado por Monteiro (1997), relacionou as propriedades e comportamento dos pesticidas no solo, e concluiu que os metabólitos de inseticidas organofosforados, entre outros grupos, são fortemente adsorvidos pelos colóides do solo, e são relativamente imóveis.

Defensivos do grupo dos carbamatos, quando aplicados no solo em altas concentrações, reduzem a atividade respiratória dos microorganismos. Os fosforados, em geral, são rapidamente degradados, por serem menos persistentes no solo. Pesquisas recentes mostram aumento significativo no número de bactérias, na presença desses produtos, que podem ser utilizados como fonte de carbono por esses microorganismos; com relação à população de fungos, não foram observadas alterações (Martinez-Toledo et al., 1992).

No solo, a dissipação dos agrotóxicos dá-se por volatilização, que leva o pesticida do solo para a atmosfera; lixiviação, pelo movimento de agrotóxicos dissolvidos ou adsorvidos às partículas para a solução do solo, e por *Rumof*, que é o escoamento superficial da água sobre a superfície do solo, um dos principais processos de contaminação de águas subterrâneas (Frighetto, 1997). O Quadro 4 relaciona os processos de transferência e degradação que controlam a dinâmica e o destino de agrotóxicos no meio ambiente.

2.7 Impacto dos agrotóxicos sobre os seres humanos

Os agrotóxicos atuam no comprometimento da saúde humana de duas formas: através da exposição ocupacional, que inclui o manuseio, durante a

fabricação, a aplicação dos produtos e a exposição no meio ambiente, e também através da exposição à ação dos princípios ativos, devido aos resíduos presentes nos alimentos e, em menor escala, na água (Madhun & Freed, 1990).

Quadro 4. Dinâmica e destino de agrotóxicos no ambiente

PROCESSO	CONSEQÜÊNCIA	FATORES
TRANSFERÊNCIA (processo que realoca a molécula sem alterar sua estrutura)		
- Deriva física	Movimento pela ação do vento	Velocidade do vento, tamanho de gotas
- Volatilização	Perda por evaporação do solo, da planta ou do ecossistema aquático	Pressão de vapor, velocidade de vento, temperatura
- Adsorção	Remoção pela interação com plantas, solos e sedimentos	Conteúdo mineral e de matéria orgânica, tipo de mineral, umidade
- Absorção	Absorção pelas raízes ou ingestão pelo Animal	Transporte pela membrana celular, tempo de contato e suscetibilidade
- Erosão	Movimento pela ação da água ou do Vento	Chuva, velocidade do vento, tamanho das partículas do mineral e da matéria orgânica com moléculas absorvidas
DEGRADAÇÃO (processo que altera a estrutura química)		
- Fotoquímica	Quebra da molécula devido à absorção de luz solar	Estrutura química, intensidade e duração da luz solar, exposição
- Microbiana	Degradação microbiana	Fatores ambientais (pH, umidade, temperatura), condições de nutriente, conteúdo de matéria orgânica
- Química	Alteração por processos químicos, como Hidrólise e reações de óxido-redução	Alto ou baixo pH e fatores ambientais
- Metabolismo	Transformação química após absorção pelas plantas e animais	Capacidade de ser absorvido, ser metabolizado e interagir com organismos

Fonte: Sims & Vance, citado por Frighetto (1997)

2.7.1 Intoxicação por exposição ocupacional

Seja de forma direta ou indireta, os agrotóxicos atuam no comprometimento da saúde da população, causando doenças, que ocorrem em virtude da maioria dos princípios ativos, apresentarem toxicidade de média a alta. Em geral, os agrotóxicos afetam os sistemas nervoso e respiratório e possuem propriedades genotóxicas, isto é, atacam, direta ou indiretamente, o patrimônio genético dos seres humanos, dos animais, das plantas e de outras formas de vida, causando alterações permanentes nos genes e no metabolismo (Quadro 5).

Quadro 5. Principais doenças causadas aos seres humanos pela exposição e utilização de agrotóxicos.

DOENÇAS	PRODUTO QUÍMICO
Lesões hepáticas	Inseticidas clorados orgânicos
Lesões renais	Inseticidas clorados orgânicos e fungicidas mercuriais
Diminuição da colinesterase cerebral	Inseticidas carbamatos
Neurite periférica	Herbicidas 2,4 – D e 2,4,5 – T e alguns inseticidas fosforados orgânicos
Ação neurotóxica retardada	Inseticidas fosforados orgânicos e desfolhantes
Atrofia testicular	Tridemorfo
Esterelidade masculina – oligospermia	DBCP = Nemason
Hiperglicemia – diabetes transitórias	Herbicidas 2,4 D e 2,4,5 – T
Hipertemia	Dinitrofenóis e pentaclorofenol
Fibrose pulmonar irreversível	Herbicida Paraquat
Diminuição das defesas orgânicas	Fungicidas trifênil-estânicos
Teratogênese	2,4,5 – T (Dioxina TCDD), paration metílico e alguns inseticidas organoclorados
Mutagênese	Dimetil e sulfato de paraquat e alguns inseticidas organoclorados

Fonte: Ferrari (1985) (modificado).

2.7.2 Intoxicação por ingestão de alimentos contaminados

As fontes de contaminação dos alimentos são muitas: resíduos de agrotóxicos nos vegetais, medicamentos veterinários nos produtos de origem animal, contaminantes ambientais como os metais pesados, entre outras (Klaveren, 1998). Resíduos de inseticidas são substâncias encontradas nos alimentos, incluindo-se todos os seus derivados, os produtos de degradação e de conversão, além dos metabólitos e produtos de reação considerados de insignificância toxicológica (Moreira, 1995).

A contaminação dos alimentos, segundo Ferrari (1985), deve-se a três causas:

- Ao fenômeno da magnificação biológica, que consiste no fato de que os resíduos tóxicos tendem a se concentrar em maior proporção no organismo, através dos vários níveis da cadeia trófica. Vale lembrar que os seres humanos são o último nível da cadeia, e que estão sujeitos a ingerir alimentos com concentrações elevadas de elementos tóxicos.
- Ao processamento industrial das matérias primas de origem animal e vegetal, no qual são agregados diversos produtos químicos (corantes, acidulantes, conservantes, etc.), e contaminantes orgânicos (como, por exemplo, os pesticidas). O processamento industrial não elimina os resíduos de agrotóxicos.
- Ao tratamento dos estoques de matéria prima vegetal ou animal com agrotóxicos durante o armazenamento ou para reduzir a sua perecibilidade.

Mehta (1983), refere-se ao fenômeno da magnificação biológica como a maneira pela qual o seres humanos incorporam significativas quantias de resíduos químicos de agrotóxicos persistentes - como os clorados e os mercuriais - no seu organismo, pois concentrações pequenas no meio físico magnificam-se nas plantas, devido à absorção contínua dos resíduos e à sua metabolização lenta pelo vegetal. Pelas mesmas razões, e também pelo fato da biomassa dos herbívoros ser menor do que a das plantas de que se nutrem, nova magnificação terá lugar quando as plantas forem por eles ingeridas. O mesmo se dá com os carnívoros.

De acordo com Bull & Hathaway (1986), há quatro maneiras pelas quais os resíduos de pesticidas podem alcançar o alimento: primeiro, por consequência do uso indevido dos pesticidas; segundo, pela poluição por pesticidas durante o transporte ou

armazenamento; terceiro, o uso devido dos pesticidas para proteger as plantações de forma inadequada e muito perto da época da colheita, não respeitando os prazos de carência, e quarto, por ingestão desses compostos no alimento colhido em ambientes supercarregados de pesticidas (como exemplo, os peixes criados em arrozais contaminados na Ásia).

O não-cumprimento dos prazos de carência, que é o tempo decorrente entre a última aplicação do produto e a colheita, é uma das principais causas da contaminação dos alimentos, devido ao poder residual dos agrotóxicos, que são os resíduos resultantes nos alimentos após a colheita e/ou beneficiamento. A utilização de forma indiscriminada e inadequada dos agrotóxicos acarreta em maior contaminação dos alimentos.

Dependendo da composição química, do grau de persistência e da biodegradação, os resíduos podem apresentar-se sob diferentes formas no meio ambiente (Moreira, 1995):

- como camadas superficiais depositadas em vegetais, solos e animais, que podem ser removidas facilmente pela água de irrigação e da chuva e pelo vento;
- como material resultante da absorção por tecidos animais e vegetais de forma variável.

Os agrotóxicos, segundo Günter (1980), acumulam-se nos animais e nos seres humanos, principalmente nos tecidos nervosos e adiposos (gorduras). Nos vegetais, eles se acumulam sobretudo nas glândulas oleíferas das folhas e em órgãos próprios para o armazenamento de reservas, justamente porque nestes locais praticamente não existem enzimas que possam degradá-los. Assim, nos pontos terminais de rotas metabólicas, estas substâncias se acumulam até atingirem uma concentração várias vezes maior do que a existente no meio ambiente. A degradação desses produtos no solo, no ar e nos vegetais depende diretamente das condições ambientais, principalmente da população bacteriana do solo, luz ultravioleta, temperatura e umidade (Günter, 1980).

No alimento, o processo de degradação do produto químico depende do tempo que decorre da sua aplicação ao consumo, pois vários fatores interferem neste processo, tais como a toxicidade do produto, a formação de resíduos persistentes após a degradação, o beneficiamento industrial dado ao alimento, entre outros (Günter, 1980).

Segundo Bull & Hathaway (1986), no processo de lavagem e preparação (cozimento) dos alimentos, são removidos apenas cerca de 20 a 25% dos organoclorados e 35 a 65% dos resíduos dos organofosforados. Uma hortaliça pulverizada

com um organofosforado na sexta-feira, colhida no sábado, e ingerida *in natura* no domingo, pode causar a morte por intoxicação; na segunda-feira, pode causar febre e diarreia; na terça-feira, apenas mal-estar ou dor de cabeça. Dificilmente estes sintomas serão atribuídos ao alimento, e será quase impossível identificar, daqui a alguns anos, a origem de outras seqüelas, como câncer, mutações genéticas, entre outros.

2.8 Resíduos de agrotóxicos em alimentos e segurança alimentar

Segundo Hotochkiss (1992), os resíduos efetivos nos alimentos podem ser considerados baixos quando estão dentro dos níveis de tolerância, que é o resíduo máximo aceitável, de acordo com o grau de toxicidade do produto. Contudo, o processo de estabelecimento da tolerância não é baseado em critérios de saúde, e sim no grau de aplicação mínima que demonstra eficácia no controle das pragas. Entretanto, Nunes & Ribeiro (1999), esclarece que os valores de ingestão diária aceitável são baseados em dados toxicológicos e nos modelos de utilização de pesticidas (boas práticas agrícolas).

De acordo com Klaveren (1998), os países europeus, que são os maiores importadores de vários produtos como frutas e grãos, identificaram que a maior parte dos alimentos contaminados, consumidos por eles, são exatamente os importados. Isso pode ser atribuído às peculiaridades de cada local, referentes às condições climáticas, culturais, políticas e sua legislação com relação aos agrotóxicos. A preocupação com a contaminação dos alimentos levou vários países a criarem sistemas de controle de qualidade e monitoramento dos resíduos.

Em países como os EUA, os agrotóxicos, para serem registrados, passam por avaliações dos efeitos dos resíduos nos alimentos (Hayes, 1975). Na Holanda, para autorização de agrotóxicos, a empresa produtora tem que emitir um dossiê com informações sobre os efeitos e os riscos potenciais que o produto possa causar à saúde pública e ao meio ambiente. A decisão para aceitação do produto passa pelas instâncias de quatro ministérios diferentes (Klaveren, 1998).

No Brasil, o Ministério da Agricultura e do Abastecimento, através da Secretaria de Defesa Agropecuária – SDA, é o responsável pelo registro de agrotóxicos. O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA, e o Ministério da Saúde são as entidades que apoiam esse trabalho.

Para que a legislação fosse aplicada de modo uniforme em todos os países, foi criado o *Codex Alimentarius* (Codex Committee on Pesticide Residues), que é uma publicação que atende às recomendações da Junta de Estudos de Resíduos de Praguicidas formada pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e pela Organização de Alimentos e Agricultura (FAO). Estes órgãos determinam os limites de resíduos dos diferentes pesticidas que apresentam resíduos nos produtos essenciais para alimentação da população, e também o padrão internacional que pode ser aplicado em alimentos negociados no mercado mundial. O Brasil é um dos países-membros do Codex (Lavorenti & Giannotti, 1990 e Klaveren, 1998).

O *Codex Alimentarius*, como autoridade internacional responsável pela uniformização global de normas técnicas sobre contaminação e sanidade de alimentos, interfere na legislação de cada país, por estabelecer normas muitas vezes menos rigorosas, que, segundo (Hathaway, 1992), permitem que os alimentos contenham resíduos de agrotóxicos proibidos há muito tempo no Brasil, justamente, por serem fixadas por técnicos oriundos das próprias indústrias química e alimentícia transnacional. As normas do *Codex Alimentarius*, até esta data, são muito falhas, ao tentarem harmonizar as leis de cada país em uma só, aplicável a todos os países-membros, independente da legislação e das condições climáticas e culturais de cada local (Quadro 6).

Em 1984 a Organização Mundial das Nações Unidas, divulgou um relatório contendo uma relação de 113 agrotóxicos proibidos ou restritos em vários países por não terem antídoto (substância que anula a ação de venenos no organismo), e que circulam livremente nos países do terceiro mundo. Destes, vinte e nove agrotóxicos têm uso permitido no Brasil, dentre eles aldicarb, benomil, carbaril, captan, dimetoato, dodecacloro, endossulfan, endrin, paraquat, mancozeb, naled e paration etílico (Ferrari, 1985). Vale ressaltar, que atualmente, os tratamentos para intoxicação com carbamatos e organofosforados (carbaril, aldicarb, dimetoato, paration, etc.) já são conhecidos e incluem o uso de agentes anti-colinérgicos, associados a anti-histamínicos e anti-depressivos (Nunes et al., 2000).

Quadro 6. Limite máximo de resíduos de alguns agrotóxicos permitidos para frutas frescas no Brasil e nos principais países importadores

Cultura / i.a.	Classe	Grupo químico	Lmrp* (ppm)			
			BR	EUA	CODEX	ARG
ABACATE						
Aldrin	Inseticida	Clorado	--	--	0,050	--
Carbaril**	Inseticida	Carbamato	--	10,00R	--	--
Heptacloro	Inseticida	Clorado	--	--	0,010	--
Lindane	Inseticida	Organoclorado	--	1,000	--	--
ABACAXI						
Aldrin	Inseticida	Organoclorado	--	--	0,050	--
Diazinon**	Inseticida	Organofosforado	0,500	--	--	--
Deltametrina	Inseticida	Piretróide	--	--	0,010	--
Etoprofos	Inseticida/Nematicida	Organofosforado	--	0,02N	0,020	--
BANANA						
Aldrin	Inseticida	Clorado	--	--	0,050	--
Carbaril**	Inseticida	Carbamato	5,000	10,000	--	--
Dimetoato	Inseticida	Organofosforado	--	--	1,000	--
Etoprofos**	Inseticida/Nematicida	Organofosforado	0,050	0,02N	0,020	--
CITROS						
Carbaril**	Inseticida	Carbamato	7,000	--	7,000	5,000
Heptacloro	Inseticida	Organoclorado	--	--	0,010	--
Malation**	Inseticida	Organofosforado	4,000	--	4,000	2,000
Mevinfos	Inseticida/Acaricida	Organofosforado	0,500	--	0,200	--
GOIABA						
Triazofos**	Inseticida/Acaricida	Organofosforado	0,002	--	2,000	--
MAÇA						
Aldrin	Inseticida	Clorado	--	--	0,050	--
Dimetoato	Inseticida/Acaricida	Organofosforado	2,000	2,000	--	1,000
Lindano	Inseticida	Organoclorado	--	1,000	0,500	--
Malation	Inseticida	Organofosforado	2,000	8,000	2,000	5,000
MAMÃO						
Azinfos etílico	Inseticida/Acaricida	Organofosforado	0,200	--	0,050	--
MANGA						
Paration	Inseticida/Acaricida	Organofosforado	0,500	1,000	--	--
MARACUJÁ						
Malation	Inseticida	Organofosforado	--	8,000	--	--
MELÃO						
Etion**	Inseticida/Acaricida	Organofosforado	2,000	2,000	2,000	--
UVA						
Dimeton S - metílico	Inseticida/Acaricida	Organoclorado	--	1,250	2,000	0,500

*Limite máximo de resíduo permitido, **produtos registrados no Brasil.

N - tolerância de resíduos insignificante, R - tolerância regional.

Fonte: Carraro & Cunha (1994) (modificado)

Na Califórnia – EUA, o monitoramento de resíduos de praguicidas em alimentos é realizado desde 1926, quando o Departamento de Alimentos e Agricultura analisou 44 amostras de pêra contaminadas com arsênico. Desenvolveram um programa de monitoramento que inclui avaliação e cadastro do praguicida e do fabricante, estudos ambientais, atividades de controle biológico, e um programa multifuncional de monitoramento de resíduo, o maior no país. Esse programa analisa amostras de produtos importados, provenientes das feiras e supermercados, e ainda produtos nas áreas de produção, antes da colheita. Anualmente, apenas 1% das amostras violam padrões estabelecidos, pois os mesmos incluem uma margem de segurança, de acordo com a OMS (Okumura et al., 1991).

Na Suíça, os alimentos são periodicamente analisados em laboratórios oficiais, quanto aos resíduos de praguicidas, e são envolvidos nas análises cerca de 8000 tipos de alimentos. Mais de 6% das amostras investigadas têm um nível de contaminação que excede os limites de tolerância estipulados pela legislação federal. Os inseticidas e os fungicidas são os principais grupos encontrados nas análises, com uma alta frequência em frutas e hortaliças (Maitre et al., 1994).

Em amostras de leite pasteurizado, analisadas na Argentina, foi observado que quase todas estavam contaminadas com resíduos de organoclorados, substâncias muito resistentes ao processo de pasteurização (Corvi & Vogel, 1993).

No Brasil, a contaminação de frutas e verduras tem sido, a partir de 1978, monitorada pelo Instituto Biológico – IB, de São Paulo, em amostras coletadas no CEAGESP. No período de 1978 a 1983, foram detectados resíduos em 11,8 a 34,4% das amostras. Com resíduos de inseticidas não-permitidos em 3,2 a 13% das amostras (Úngaro et al., 1987).

2.9 Resíduos de inseticidas em produtos hortícolas

De acordo com os dados do ILSI (1995), os níveis de tolerância em partes por milhão (ppm ou mg/kg), para inseticidas organofosforados à base de metamidofos em hortaliças são bastante variados. Por exemplo, foram estabelecidos para a cultura da couve de 1,0 mg/kg, para o pimentão de 0,4 mg/kg e para o tomate de 0,3

mg/kg. No caso do paration metílico, em hortaliças folhosas e não folhosas o nível máximo recomendado é de 0,5 mg/kg.

Através da cromatografia gasosa, Batista et al. (1985) detectaram resíduos de fentoato em tomate, após 3 aplicações quinzenais, observando níveis residuais de 2,2 mg/kg 10 dias, após a última aplicação.

Úngaro et al. (1987) verificaram resíduos de inseticidas clorados e fosforados em 137 amostras de frutas e hortaliças, e observaram que 13,1 e 10,7% das respectivas amostras apresentavam resíduos dos pesticidas dicofol, DDT, endrin, endossulfan, malation, dieldrin, dimetoato, paration etílico, lindane, diazinon e etion.

Guindani & Ungaro (1988) encontraram resíduos de acaricida e inseticida em morangos provenientes das principais regiões produtoras de São Paulo. Das amostras analisadas, 71,74% apresentaram resíduos, sendo 28,26% de dicofol, 29,35% de endossulfan e 14,13% de ambos. Os resíduos de dicofol variaram de 0,02 a 2,61 mg/kg e os de endossulfan de 0,01 a 0,50 mg/kg.

Handa et al. (1989) realizaram experimentos onde foram aplicadas doses de 0,05 e 0,1% de fenitrothion para controle de insetos em couve-flor e repolho, e depois foram analisadas amostras para detecção de resíduos. Obtiveram, como resultado, resíduos iniciais de fenitrothion em couve-flor de 4 e 11,2 mg/kg, respectivamente. Depois de 7 dias, os resíduos reduziram-se para 1,6 e 4,05 mg/kg e, após 15 dias, para 0,05 e 0,10 mg/kg. Para o repolho, os resíduos iniciais foram de 3,6 e 8 mg/kg, respectivamente; ocorreu uma redução de 69,4 e 67,5% em 7 dias, e de 99,4 e 97,5 % em 15 dias.

Singh et al. (1990) aplicaram cipermetrina, fenvalerato e deltametrina em couve-flor a taxas de 50, 50 e 12 gramas de princípio ativo/ha, respectivamente. Detectaram depósitos iniciais destes inseticidas, em cabeças e folhas, da ordem de 1, 10 e 0,75; 1, 14 e 0,60; 0,32 e 0,12 mg/kg, respectivamente. Os resíduos de fenvalerato eram menores que o limite máximo de resíduo permitido, que é de 2 mg/kg para esta cultura. O máximo de resíduos iniciais de cipermetrina e deltametrina, em folhas de couve-flor, eram menores que os limites máximos de resíduos permitidos, estimados em 1 e 0,2 mg/kg, respectivamente.

Freitas (1992) verificou níveis decrescentes de metamidofos em tomate, em média 0,78 a 0,34 mg/kg, no período de 1 a 21 dias, após uma única aplicação do produto. No tratamento referente a três aplicações, os níveis residuais foram superiores, decrescendo em média de 2,76 a 1,13 mg/kg, no período de 1 a 21 dias após a última

aplicação. Segundo o autor, os níveis de resíduos mais elevados foram atribuídos à acumulação de metamidofos durante as 3 aplicações.

Raetano & Batista (1995), estudando a degradação e a persistência de resíduos de fentoato em frutos de tomate, e utilizando um método de detecção de até 0,01 mg/kg, obtiveram, como resultados, depósitos do produto nas amostras colhidas no dia seguinte à aplicação de 0,42 - 0,28 a 1,34 - 0,63 mg/kg, para a menor e a maior dosagem, respectivamente. Após quatro dias, os resíduos reduziram-se para cerca de 20%, em média, dos depósitos iniciais e, a partir daí, diminuíram gradativamente até 20 dias após a aplicação. Os valores de meia vida de degradação e de persistência de fentoato são de 1 a 2 e de 3 a 6 dias, respectivamente. Condições climáticas, tais como temperaturas altas e chuvas, favorecem a rápida degradação do produto.

Moreira (1995), analisando 23 amostras de tomates coletadas em propriedades e feiras livres da região agrícola de Viçosa, verificou que a média de resíduos para o inseticida metamidofos foi de $1,15 \pm 0,23$ mg/kg, superior ao permitido que é 0,3 mg/kg.

Nunes e seus colaboradores vêm realizando, nos últimos cinco anos, estudos visando o desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação de resíduos de inibidores de colinesterase, entre eles, alguns organofosforados, seja por técnicas cromatográficas (Nunes et al., 1998a; Nunes et al., 1998b; Nunes & Barceló, 1999 e Nunes et al., 2000), seja por meio de biosensores eletroquímicos (Nunes et al., 1998b; Nunes & Barceló, 1998 e Nunes et al., 1999a), ou imunoensaios (Nunes et al., 1998c; Nunes et al., 1998d; Toscano et al., 1998; Nunes et al., 1999b e Nunes & Barceló, 1999). Em geral, os métodos propostos são rápidos (*on line*), mais baratos, pois envolvem o mínimo de etapas na preparação da amostra, além de serem suficientemente sensíveis para a detecção dos princípios ativos em nível de subnanogramas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Caracterização ambiental da ilha de São Luís – MA

A ilha de São Luís está localizada na parte norte do Estado do Maranhão e limita-se ao norte com o Oceano Atlântico, ao sul com o Estreito dos Mosquitos e Baía do Arraial, a leste com a Baía de São José e a oeste com a Baía de São Marcos. Está situada entre os paralelos 2°24'30'' e 2°47'15'', latitude sul, e os meridianos de 44° 1'30'' e 44° 24'15'' oeste de Greenwich. A ilha ocupa uma área territorial de 1.249 km², sendo constituída pelos municípios de São Luís, com área de 831,7 km², São José de Ribamar, com 232 km², Paço do Lumiar, com 121,4 km² e Raposa, com 63,9 km² (SEMEC, 1993; IBGE, 1997). A população da ilha de São Luís é de 941.431 habitantes, sendo que 789.992 moram na zona urbana e 151.439, na zona rural (IPES, 1998).

O clima da região da ilha é do tipo AW (sistema de Köeppen), apresentando um período chuvoso (janeiro a junho) e outro de estiagem (julho a dezembro). A precipitação pluviométrica anual média é da ordem de 1.950 mm/ano, distribuída por aproximadamente 150 dias, com máximas superiores a 70 mm/dia. Os meses de maior índice pluviométrico situam-se entre janeiro e abril, atingindo em média de 250 mm. A temperatura atinge valores médios entre 26 a 27°C, com máximas absolutas de 34°C e mínimas absolutas de 20°C (MARANHÃO, 1991 e BRASIL, 1992).

Os solos predominantes são argissolo vermelho-amarelo arênico distrófico, associado às areias quartzosas e o concrecionário laterítico. Ambos apresentam textura média, arenosa e argilosa, profundos e medianamente profundos, bem drenados, e

de baixa fertilidade natural. A vegetação atual da ilha caracteriza-se por apresentar florestas secundárias mistas, onde as embaúbas (*Cecropia sp*), os juçarais (*Euterpe oleracea* Mart.), os babaçuais (*Orbignya phalerata* Mart.) são vistos em número significativo, além de manchas de floresta pré-amazônica e formações de restinga, e os manguezais na orla marítima (Maranhão, 1991).

3.2 Pólos de produção

Os pólos de produção da ilha receberam o apoio da Prefeitura de São Luís, através de dois programas: A feira livre e o Programa de Apoio à Produção. A feira livre surgiu da Pró-Horta – Associação dos Pequenos Produtores Hortifrutigranjeiros de São Luís, criada em 1988 por um pequeno grupo de produtores, devido à necessidade de expansão da produção e da eliminação do intermediário no processo de comercialização (Trovão, 1995).

Todos os pólos possuem uma associação de pequenos produtores. Em Tajaçuaba, Pedrinhas, Igarauá e Jardim São Cristovão II, as áreas de plantio são coletivas; nos demais pólos, as áreas e a comercialização são individuais. Há a participação efetiva das mulheres em todo o processo de produção, inclusive na comercialização dos produtos. Em Coquilho, há um grupo de mulheres que trabalha só com o cultivo da acerola (*Malpighia glabra* L.).

Segundo informações do Instituto Municipal de Produção e Renda, atualmente são doze bairros de São Luís beneficiados com as feiras livres, onde o consumidor, entre as classes média à de baixa renda, adquirem produtos com preços 30% mais baratos: Maranhão Novo, Vinhais, Cohab, Bequimão, Praia Grande, Liberdade, Alemanha, Camboa, Monte Castelo, Madre Deus, Cohatrac e Habitacional Turu.

Estão envolvidos, nas feiras livres, vinte e seis povoados da zona rural de São Luís, Paço do Lumiar, São José de Ribamar e Raposa, sendo que, atualmente, os povoados que não pertencem ao município de São Luís não estão recebendo nenhuma ajuda da Prefeitura, por pertencerem a outros municípios. Segundo informações do Instituto Municipal de Produção e Renda, um milhão e quinhentas mil toneladas por ano de hortifrutigranjeiros produzidos e comercializados em São Luís representam apenas 12 a 15% da demanda da população. São comercializados hortaliças, frutas, aves, ovos, peixes,

mariscos e outros gêneros alimentícios. Entre as hortaliças comercializadas, as produzidas nos pólos de produção são: alface, agrião, berinjela, batata doce, coentro, cebolinha, couve, feijão de metro, feijão vagem, feijão verde, João-gome, macaxeira, maxixe, milho verde, pepino, pimenta, pimentão, quiabo, tomate e vinagreira.

O outro programa desenvolvido pela Prefeitura de São Luís, através do Instituto Municipal de Produção e Renda, consiste na implantação de infra-estrutura (sistema de irrigação, poço artesiano e eletrificação rural) para a pequena produção rural de São Luís. Neste programa, estão envolvidos os povoados de Maracanã, São João da Boa Vista (Anexo 1), Jardim São Cristovão II, Pedrinhas (Anexo 2), Quebra-Pote, Mato Grosso, Coquilho, Andiroba, Jacamim, Tajipurú, Tajaçuaba, Igaráú, Cujupe e Maioba.

3.3 Estruturação do roteiro de entrevista

O roteiro de entrevista (Anexo 7) foi dividido em duas partes, estruturadas da seguinte forma: a primeira parte refere-se ao perfil tecnológico do produtor, abordando o sistema de produção utilizado, o tipo de assistência técnica recebida, a utilização de receituário agrônomo para aquisição de agrotóxicos, e o mercado consumidor. A segunda parte do roteiro abordou as informações pertinentes ao processo de aplicação de agrotóxicos, descritas abaixo:

- Produtos aplicados para o controle de pragas → inseticidas mais utilizados pelos produtores.
- Dosagens aplicadas → quantidade do produto aplicado em cada pulverização.
- Equipamentos de proteção individual (EPIs) → utilização de equipamentos de segurança e de proteção individual, durante o processo de preparo da calda e pulverização do produto.
- Período de carência → intervalo em dias que decorrem da última aplicação do agrotóxico à colheita.
- Destino das embalagens → local utilizado pelos produtores para descartar as embalagens vazias.

3.4 Aplicação do roteiro de entrevista nos pólos de produção

A primeira etapa constou do trabalho de campo com a aplicação de um roteiro de entrevista nos pólos de produção nos municípios de São Luís (Anexos 1 e 2), Paço do Lumiar, Raposa e São José de Ribamar localizados na ilha de São Luís - MA (Figura 1). Dos vinte e dois pólos de produção indicados pelo Instituto Municipal de Produção e Renda da Prefeitura Municipal de São Luís, foram pesquisados catorze, que são os mais representativos em termos de produção de hortaliças e comercialização nas feiras livres de pequenos produtores rurais (Quadro 7). Os produtores entrevistados também foram apontados pelo Instituto, por serem as lideranças de cada pólo e conterem as informações necessárias para o preenchimento do questionário de entrevista.

3.5 Coleta de hortaliças produzidas nos pólos de produção

A segunda etapa do trabalho consistiu na coleta de hortaliças. Foram escolhidos, aleatoriamente, 6 pólos de produção, dos 14 entrevistados e, da mesma forma, optou-se pela amostragem de 4 hortaliças (Quadro 8). As coletas foram realizadas na feira livre da COHAB, por ser um local onde a maioria dos produtores entrevistados comercializam os seus produtos, sendo coletadas amostras padronizadas em 500 g de tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill.) e pimentão (*Capsicum annum*, L.), e quatro maços de couve (*Brassica oleracea* L.) e coentro (*Coriãndrum sativum* L.), com 4 repetições cada, totalizando 16 amostras.

As amostras coletadas foram devidamente embaladas em sacos plásticos transparentes com fecho hermético, identificadas e acondicionadas em freezer para fins de conservação. A preparação dos extratos para posterior análise dos resíduos dos inseticidas organofosforados metamidofos e paration metílico, que são, de acordo com os dados das entrevistas, os princípios ativos dos inseticidas mais utilizados nos pólos de produção, foi realizada no Departamento de Tecnologia Química da Universidade Federal do Maranhão. Os extratos foram posteriormente enviados para a Universidade Federal de Viçosa para as determinações cromatográficas.

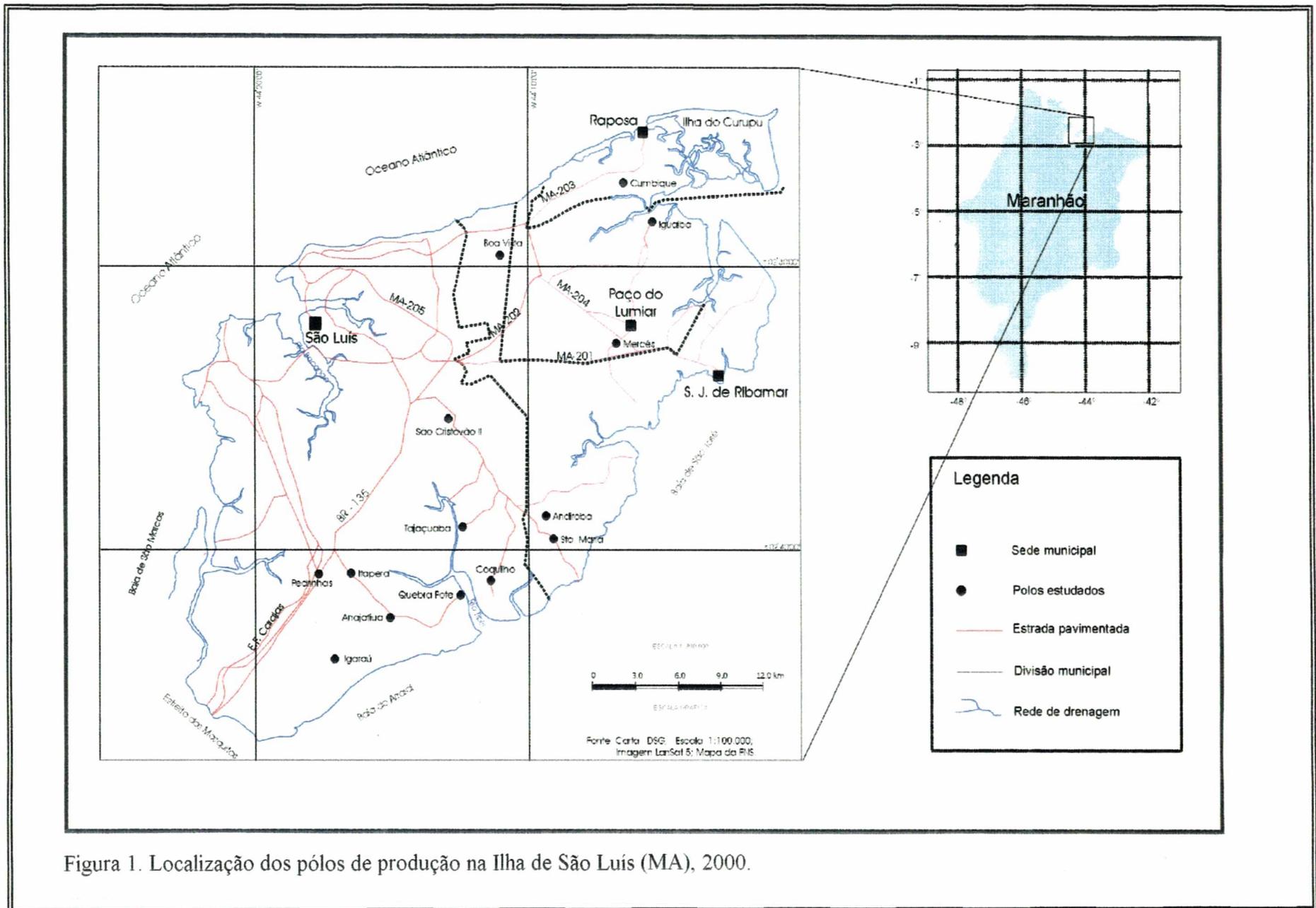


Figura 1. Localização dos pólos de produção na Ilha de São Luís (MA), 2000.

Quadro 7. Número de produtores entrevistados nos pólos de produção na Ilha de São Luís (MA), 2000.

Municípios	Pólos de produção	Número de produtores entrevistados
São Luís	Coquilho	1
	Tajaçuaba	1
	São Cristovão II	1
	Itapera	1
	Anajatiua	1
	Quebra-pote	2
	Pedrinhas	2
	Igarauí	1
Paço do Lumiar	Iguaíba	1
	Mercês	3
	São João da Boa Vista	2
Raposa	Cumbique	2
São José de Ribamar	Santa Maria	1
	Andiroba	1
Total	14	20

Quadro 8. Hortaliças coletadas dos produtores rurais na feira livre da COHAB, São Luís (MA), 2000.

Procedência da amostra	Hortaliças coletadas
São João da Boa Vista e Iguaíba	Couve
São João da Boa Vista, Cumbique e Iguaíba	Coentro
Andiroba	Tomate
Itapera, Iguaíba e Coquilho	Pimentão

3.6 Análises cromatográficas das amostras vegetais

3.6.1 Limpeza do material

Para evitar qualquer tipo de contaminação, toda a vidraria empregada nesta etapa do trabalho foi lavada, seqüencialmente, com solução de Extran alcalino (Merck) a 20%, água potável abundante, água deionizada e, por fim, acetona grau resíduo. Após este procedimento, a vidraria foi seca ao ar, antes do uso.

3.6.2 Soluções e reagentes

Todos os solventes utilizados foram de grau resíduo, redistilados (Merck), e de elevada pureza (> 96%). As soluções dos padrões de pesticidas (metamidofos e paration metílico) foram preparadas da seguinte forma:

- Solução estoque – preparada por dissolução de adequada quantidade do padrão (Dr. Ernstentorfer, Alemanha, pureza > 99%) em um certo volume de metanol, de modo a perfazer uma concentração final de 1000 mg.L^{-1} .
- Soluções de trabalho - preparadas por diluição da solução estoque, em volumes variados do solvente, de modo a perfazer diferentes concentrações ($10, 5, 2 \text{ mg.L}^{-1}$, etc).
- Curvas padrão – preparadas por diluições sucessivas de uma solução de trabalho, de modo a construir-se os pontos de calibração. As concentrações das curvas foram:

Para o metamidofos: 353 – 176 – 88 – 44 – 22 e $0 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$.

Para o paration metílico: 10 – 5 – 2,5 – 1,25 – 0,625 – 0,3125 – 0,15625 e 0 mg.L^{-1} .

Os cálculos das concentrações dos pesticidas, nas amostras analisadas, foram baseados nas curvas de calibração (Figuras 2 e 3). As linearidades foram diferentes para cada caso. Para o metamidofos, a sensibilidade do detector foi maior, como pode ser observado na curva apresentada na Figura 2. No caso do paration metílico, maiores concentrações foram detectadas, e o limite de detecção obtido foi relativamente maior (Figura 3).

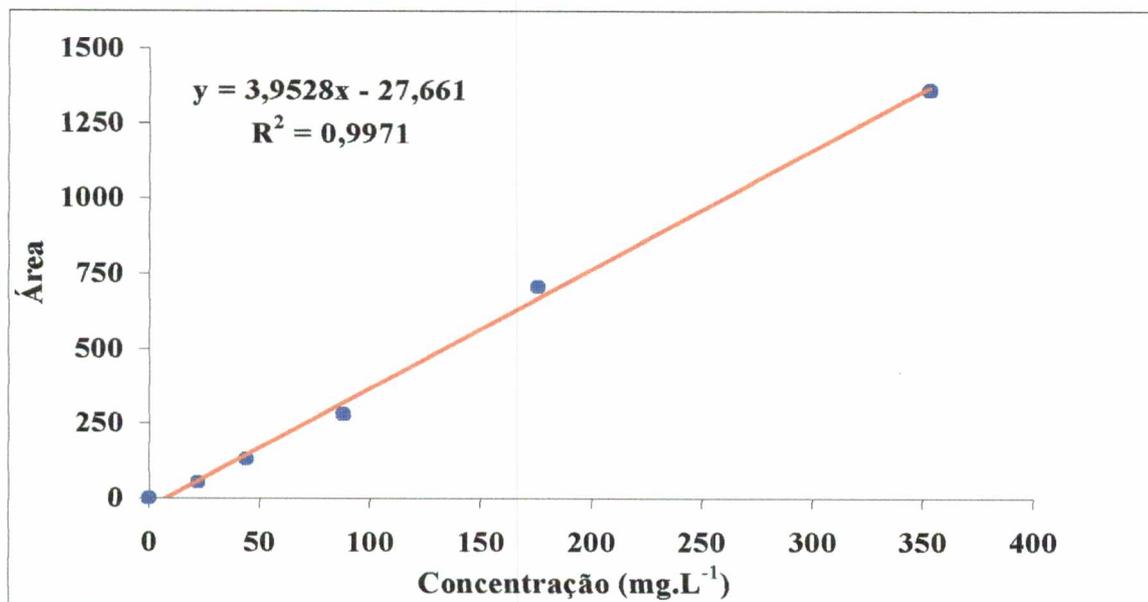


Figura 2. Curva de calibração para o inseticida organofosforado metamidofos

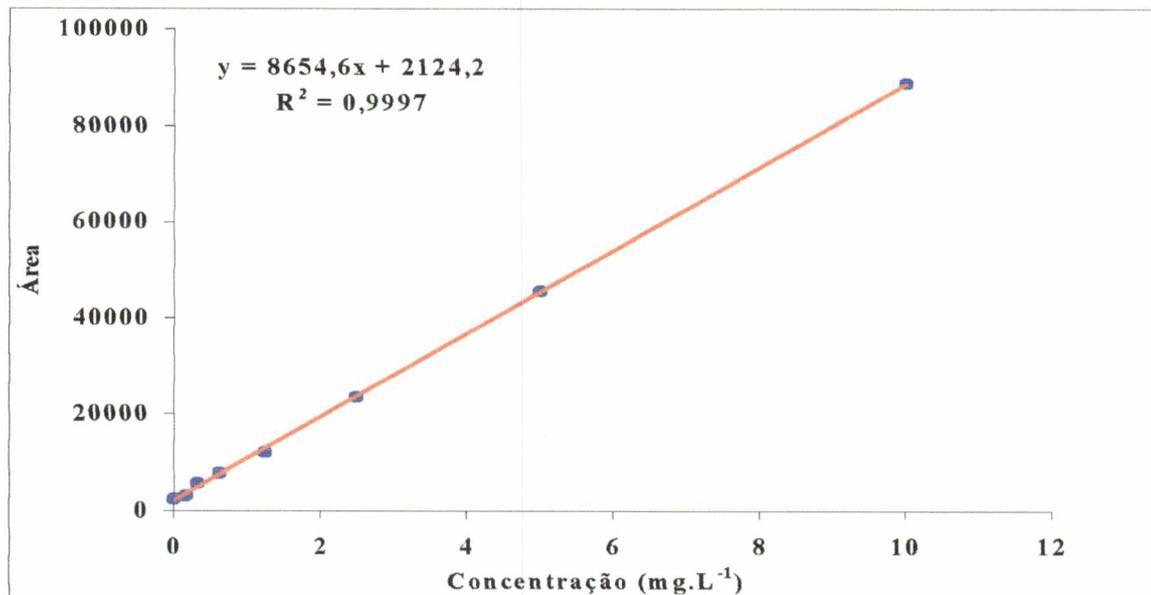


Figura 3. Curva de calibração para o inseticida organofosforado paration metílico

3.6.3 Preparação dos extratos cromatográficos

3.6.3.1 Preparação do extrato para análise do metamidofos

A metodologia empregada para obtenção dos extratos foi baseada nos procedimentos descritos no Pesticide Analytical Manual (PAM), do Food and Drug Administration (FDA, 1999), com algumas modificações.

O fluxograma apresentado na Figura 4 apresenta as etapas de bancada realizadas para a análise do metamidofos. Inicialmente, a 20 g da amostra previamente triturada em liquidificador (com copo de aço inoxidável, Wallita), foram adicionados 20 mL de metanol e seguiu-se à agitação mecânica por 20 min, para a extração do pesticida. Procedeu-se à filtração a vácuo, utilizando-se funil de Buckner, em papel filtro qualitativo, de modo a separar o extrato do bagaço. Durante a filtração, foram efetuadas duas lavagens com 5 mL de acetonitrila. O bagaço foi descartado e o filtrado foi eluído em coluna de vidro (20 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro) contendo 5 g de sulfato de sódio anidro, de modo a retirar-se a água presente no extrato.

Após extração, seguiu-se à etapa de purificação do extrato (*clean up*). Esta foi realizada, passando-se o extrato metanólico através de um cartucho de extração em fase sólida (*Solid Phase Extraction* – SPE, Merck), com 500 mg de capacidade, contendo como fase estacionária a sílica ligada ao grupamento amínico (NH₂). Nesta etapa, foi utilizada, como eluente, a mistura binária acetonitrila/metanol (3:1), em 3 porções de 5 mL, que foram recolhidas em um balão de fundo redondo, de capacidade para 100 mL (Pyrex). Os procedimentos para uso dos cartuchos SPE, destinados à purificação de extratos contendo pesticidas, foram detalhadamente descritos por Nunes et al. (1998a). O eluato final (a combinação das 3 porções do eluente, contendo o resíduo do pesticida e mais alguns co-extrativos) foi evaporado em evaporador rotatório (Jank KI - Tkunkel, Alemanha), a uma temperatura de 35°C, até securo. O resíduo final foi redissolvido em 2 mL de acetato de etila; este volume foi medido com precisão, por meio de uma pipeta automática (Gilson Medical, França). Finalmente, o extrato foi filtrado em filtros Millex (Millipore), de 0,45 µm de diâmetro de poro, antes de ser destinado à análise cromatográfica.

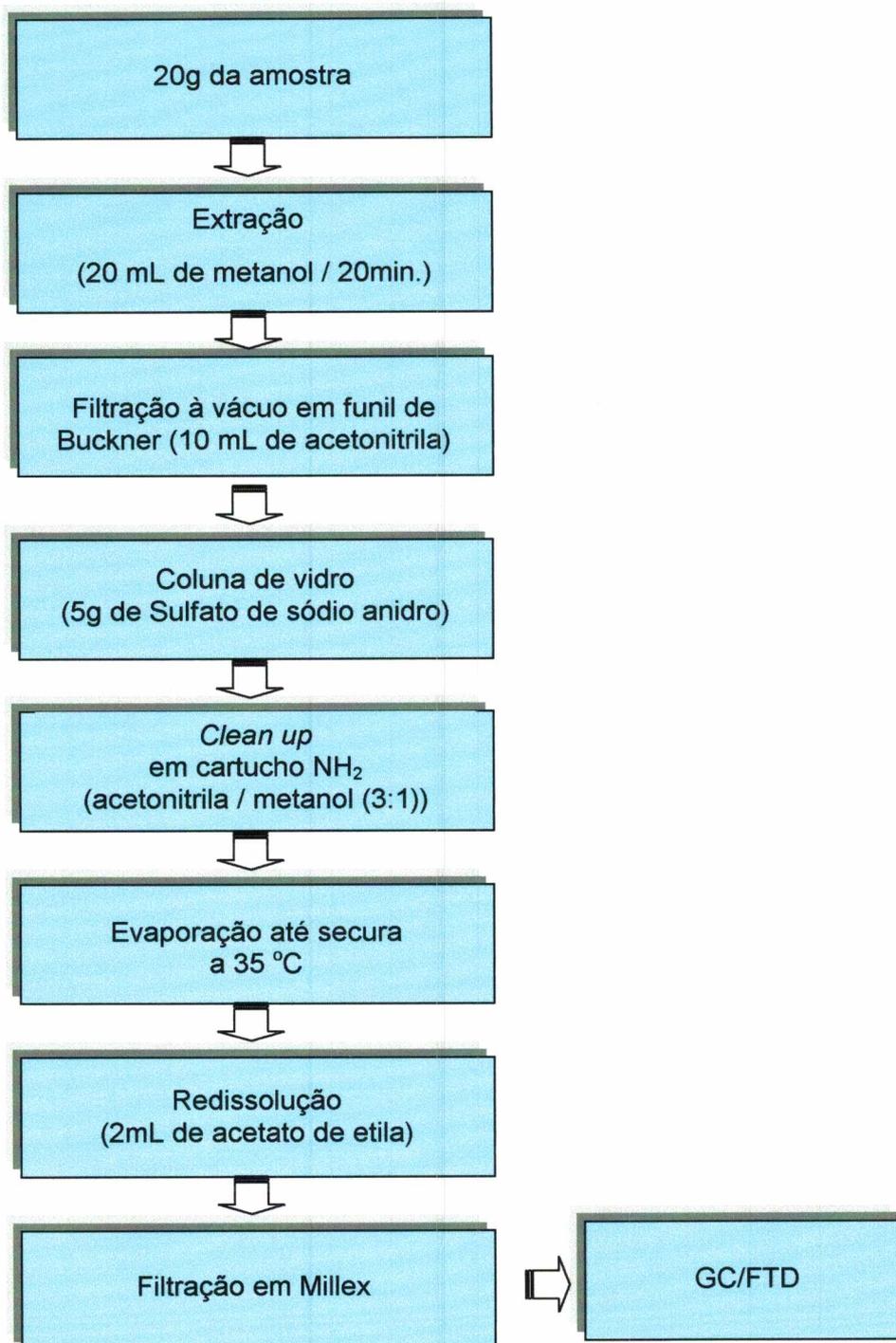


Figura 4. Fluxograma de preparação dos extratos para análise do metamidofos.

3.6.3.2 Preparação do extrato para a análise do paration metílico

O fluxograma apresentado na Figura 5 apresenta as etapas de bancada realizadas para a análise do paration metílico. A metodologia empregada baseou-se nos procedimentos descritos no manual de análise de pesticidas do FDA (1999). Inicialmente, a 20 g da amostra previamente triturada em liquidificador, foram adicionados 100 mL de acetona e seguiu-se à agitação mecânica por 15 minutos, para a extração do pesticida. Procedeu-se à filtração a vácuo, utilizando-se funil de Buckner, em papel de filtro qualitativo, de modo a separar o extrato do bagaço. Durante a filtração, foram efetuadas quatro lavagens com 5 mL de acetonitrila.

O bagaço foi relavado com duas porções de acetonitrila, antes de ser descartado, e o filtrado (combinação de todas as lavagens) foi submetido a uma etapa de partição líquido-líquido (PLL), de modo a separar-se parte dos co-extrativos da amostra (pigmentos, água, açúcares, lipídeos, entre outros). Para isso, o extrato acetônico foi transferido para um funil de decantação de 250 mL de capacidade (Pyrex), e adicionados 100 ml da mistura éter de petróleo/diclorometano (1:1).

Após agitação por cerca de meia hora, as fases foram separadas, depois 10 min de repouso. A porção aquosa foi transferida para um segundo funil de decantação e reparticionada com 50 mL da mistura éter de petróleo/diclorometano (1:1). As fases orgânicas provenientes dos dois funis foram recombinadas e conduzidas à etapa de purificação do extrato (*clean up*). Para esta etapa, foi empregado um cartucho de extração em fase sólida (*Solid Phase Extraction* – SPE, Merck), com 500 mg de capacidade, contendo como fase estacionária a sílica ligada ao grupamento octadecil (C₁₈).

Para a eluição do pesticida, foi utilizado um volume de 20 mL da mistura metanol/diclorometano (1:1), distribuído em 4 porções de 5 mL. O eluato final (a combinação das 4 porções do eluente, contendo o resíduo do pesticida e mais alguns co-extrativos) foi evaporado em evaporador rotatório, a uma temperatura de 35°C, até *secura*. O resíduo final foi redissolvido em 2 mL de acetato de etila; este volume foi medido com precisão por meio de uma pipeta automática (Gilson). Finalmente, o extrato foi filtrado em filtros Millex (Millipore), de 0,45 µm de diâmetro de poro, antes de ser destinado à análise cromatográfica.

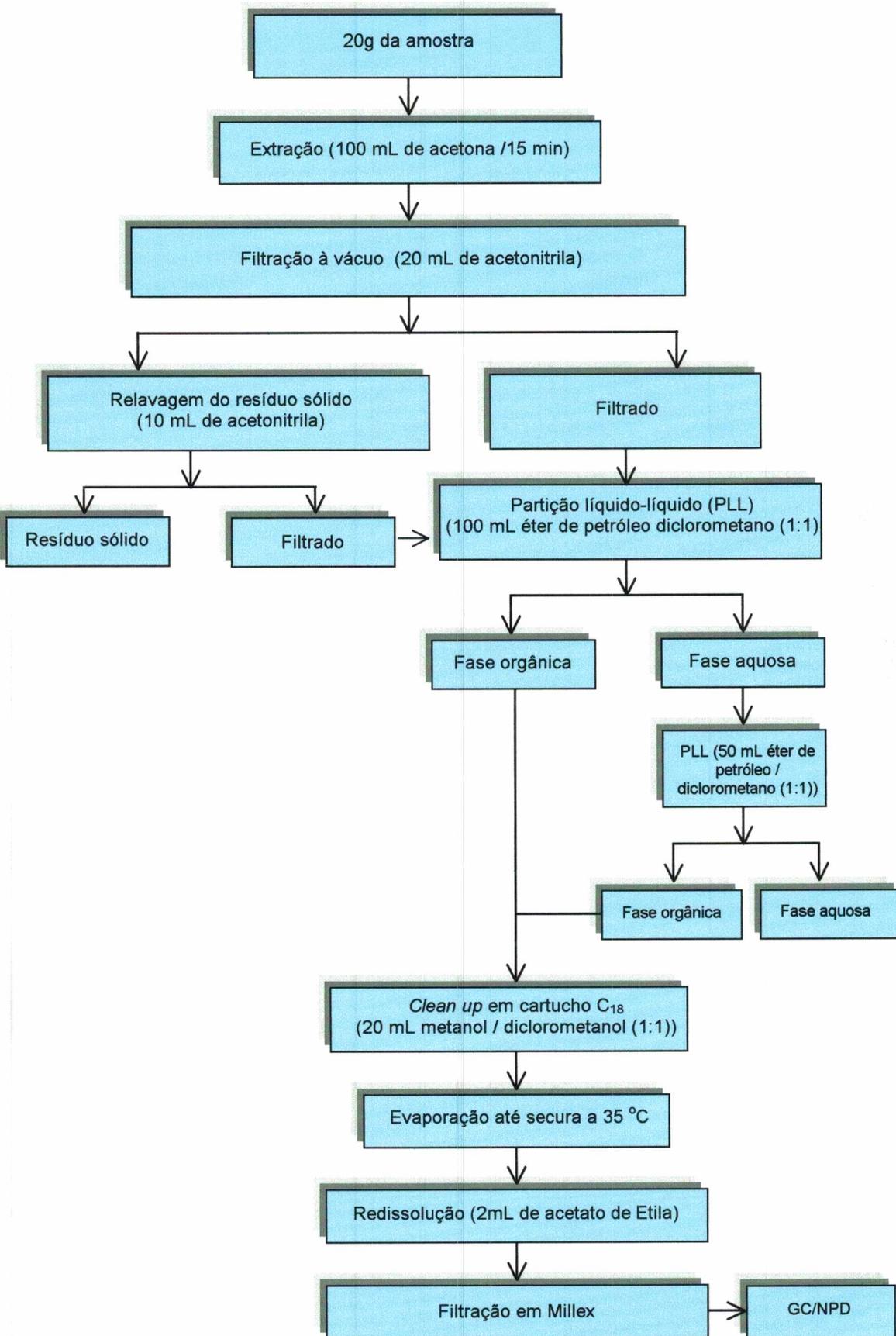


Figura 5. Fluxograma de preparação dos extratos para análise do paration metílico.

3.6.3.3 Ensaios de recuperação

A fim de determinar-se a eficiência da metodologia analítica empregada, amostras de vegetais foram fortificadas em dois níveis de concentração do pesticida metamidofos: 3 mg.Kg^{-1} (tomate) e $50 \text{ } \mu\text{g.Kg}^{-1}$ (pimentão). Para exemplificar, no nível de fortificação 3 mg.Kg^{-1} , o seguinte procedimento foi adotado: a 20 g da amostra de tomate, foram adicionados 600 μL de uma solução de trabalho de 100 mg.L^{-1} em metamidofos, perfazendo uma concentração final, na amostra, de 3 mg.Kg^{-1} (3 ppm). Seguiu-se, então, ao procedimento de preparo dos extratos recomendado no item 3.6.3.1., após um período de repouso de 20 minutos, para acondicionamento da matriz vegetal com o pesticida.

Para o paration metílico, foram realizados dois ensaios de recuperação no mesmo tipo de amostra (couve), tendo sido a concentração final de $40 \text{ } \mu\text{g.Kg}^{-1}$ (40 ppb).

3.6.3.4 Determinações Cromatográficas

Para as análises dos extratos preparados conforme os itens 3.6.3.1 e 3.6.3.2, foi empregado um sistema cromatográfico a gás SHIMADZU, modelo GC 17A, acoplado a dois diferentes detectores: detector por ionização em chama, FTD (para o metamidofos), e o detector seletivo para nitrogênio-fósforo, NPD (para o paration metílico). As condições cromatográficas foram as seguintes:

a) Para o metamidofos:

- T injetor: $250 \text{ } ^\circ\text{C}$

- Coluna Capilar: BP-5 30 m x 0,25 (d.i.) e $1 \text{ } \mu\text{m}$ de espessura de filme

- Fase Estacionária: 95% metilpolisiloxano e 5% fenilsiloxano

- Programação de T: $130 \text{ } ^\circ\text{C}$ $\xrightarrow{10 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}}$ $200 \text{ } ^\circ\text{C}$

- T Detector (FTD): $290 \text{ } ^\circ\text{C}$

- Volume injetado: 1 μL
- Gás de arraste: N_2 ultra puro
- Fluxo do gás: 1,2 mL min^{-1}
- Razão split: 1:1

b) Para o paration metílico:

- T injetor: 230 $^{\circ}\text{C}$
- Coluna Capilar: BP-5 30 m x 0,25 (d.i.) e 1 μm de espessura de filme
- Fase Estacionária: 95% metilpolisiloxano e 5% fenilsiloxano
- Programação de T: 210 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 260 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)
- T Detector (NPD): 250 $^{\circ}\text{C}$
- Volume injetado: 1 μL
- Gás de arraste: N_2 ultra puro
- Fluxo do gás: 1,0 mL min^{-1}
- Razão split: 1:1

Soluções de padrões, de concentrações conhecidas, foram preparadas conforme item 3.6.2 e injetadas, mediante uso de uma seringa de 1 μL de capacidade (Hamilton) no sistema cromatográfico, para a construção das curvas de calibração. O mesmo volume de injeção foi utilizado nas análises dos extratos. O pico relativo ao pesticida estudado foi rastreado segundo o seu tempo de retenção, integrado automaticamente, e a área anotada, para a realização dos cálculos de concentração. Os cálculos foram baseados na curva de calibração, construída diariamente (Figuras 2 e 3). Para cada amostra, foram realizadas três injeções e tomados os valores das médias das áreas dos picos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Perfil tecnológico do produtor

Nos catorze pólos pesquisados, pôde-se verificar que os produtores rurais não recebem, até a presente data, nenhum tipo de assistência técnica. Os insumos utilizados no sistema de produção das hortaliças e frutas são: a) esterco de galinha que é utilizado em todos os pólos; b) em Tajaçuaba, Quebra Pote, Anajatiua, Santa Maria, Jardim São Cristovão II, Cumbique, Mercês, São João da Boa Vista, Coquilho, Itapera e Iguaíba alguns produtores e produtoras aplicam calcário e adubo químico (NPK); c) todos compram sementes selecionadas e, no pólo de Tajaçuaba, os agricultores produzem suas próprias sementes de berinjela, melancia, abóbora, abobrinha, maxixe e quiabo; d) produzem mudas de coco, mamão, maracujá e acerola.

O sistema de produção consiste no preparo manual do solo para o plantio, os tratamentos culturais realizados são o transplante, desbaste, envairamento, amarrio, e a irrigação dá-se através do uso de mangueira, ou micro aspersão, ou gotejamento, ou xique-xique. No caso das frutíferas, a captação de água é feita através de rios, igarapés, brejos, poços cacimbão, e poços semi-artesiano e artesiano. Os produtos são comercializados nas feiras livres dos pequenos produtores rurais, na feira do João Paulo e Coohortifruiti (Cooperativa de Hortifrutigranjeiros).

Todos os produtores entrevistados realizam o controle fitossanitário com o uso de inseticidas e fungicidas. Dentre os fungicidas utilizados, destacam-se Benlate 500, Dithane PM e Cupravit Azul BR. A grande maioria dos produtores preparam a

mistura dos inseticidas e fungicidas, em um só veículo, sendo que a mistura é normalmente denominada de “coquetel”. Pesquisas realizadas por Adissi e Sobreira (1999), na Paraíba, evidenciaram a prática comum do uso de “coquetéis” à base de inseticidas, fungicidas e acaricidas, que semanalmente são alternados com outros agrotóxicos.

São poucos os produtores que fazem uso de formulações caseiras à base de fumo, pimenta e calda bordaleza, ou ainda utilizam iscas preparadas com farelo de trigo, açúcar e inseticida para combater a paquinha. Em Cumbique, alguns trabalhadores rurais, plantam cravo-de-defunto (*Tagetes minuta* L.) nos canteiros para o controle de nematóides. De acordo com estudos realizados pela Associação Agroecológica Tijupá (1993), no Estado do Maranhão os pequenos produtores preferem o controle químico ao alternativo, devido à sua eficácia a curto prazo, utilizando produtos alternativos somente na falta de recursos financeiros para obtenção dos químicos.

Os agrotóxicos são indicados pelo vendedor da loja de produtos agropecuários, ou ainda pelos vizinhos, sem a utilização do receituário agrônomo, uma vez que não recebem assistência técnica de nenhum órgão do governo e não dispõem de condições financeiras para utilizarem os serviços de profissionais da área agrônoma.

4.2. Principais inseticidas utilizados

Os principais inseticidas utilizados nos pólos de produção pertencem ao grupo dos organofosforados, que são ésteres fosfóricos, sendo os de maior uso na atividade agropecuária, destacando-se o Taron BR (metamidofos, classe toxicológica II), Folidol 600 e Folisuper 600 BR (paration metílico, classe toxicológica I) e Diazinon 600 CE (diazinon, classe toxicológica II) (Quadro 9).

De acordo com os dados do Quadro 9, verifica-se que o Taron BR foi o produto utilizado com mais frequência, seguido do Folidol 600 e Folisuper 600 BR, sendo que o Diazinon 600 CE, Agritoato 400 (dimetoato, classe toxicológica I), Nitrosin e Agridion 20 (Malation, classe toxicológica IV) foram os menos utilizados. Situação semelhante foi verificada por Moreira (1995), na região agrícola de Viçosa (MG), onde 92,7 e 32,1% dos tomaticultores entrevistados utilizaram Taron BR e Folidol 600, respectivamente.

Do mesmo modo, Ferro (1999), estudando a situação do uso de agrotóxicos nos municípios de Petrolina e Vitória de Santo Antão (PE), verificou que, entre os inseticidas mais utilizados pelos trabalhadores dessa região, destacam-se Tameron BR e Folidol 600.

Quadro 9. Frequência dos principais inseticidas utilizados nos pólos de produção da Ilha de São Luís (MA), 2000.

Inseticidas	Número de produtores	Frequência (%)
Tameron BR	6	30
Folidol 600	2	10
Tameron BR e Folidol 600	6	30
Folidol 600 e Diazinon	1	5
Folidol 600 e Folisuper	1	5
Tameron BR, Folidol 600 e Folisuper	1	5
Tameron BR, Folisuper e Diazinon	1	5
Outros*	2	10
Total	20	100

*Agritoato, Nitrosin e Agridion.

4.3. Dosagem de inseticidas

No Quadro 10 encontram-se os dados referentes às dosagens de inseticidas, verificando-se que 45% dos produtores utilizam a dosagem recomenda nos rótulos das embalagens dos produtos, enquanto outros 45% aplicam dosagens acima do recomendado, e 10% utilizam dosagens inferiores ao recomendado.

A não-utilização da dosagem recomendada implica em conseqüências negativas ao ambiente, provocando explosão de pragas secundárias pelo desequilíbrio causado com a eliminação dos inimigos naturais, bem como o aumento de resistência das pragas aos produtos utilizados, que acarreta na utilização pelos produtores de dosagens maiores, diminuição do intervalo de aplicação e uso de produtos mais tóxicos. De acordo com observações feitas por Adissi & Sobreira (1999), existe uma grande

distância entre o uso real e o uso recomendado, no que se refere às especificações dos produtos para as culturas, dosagens necessárias e frequência exigida.

Quadro 10. Frequência de produtores que utilizam a dosagem de inseticida recomendada no rótulo. São Luís (MA), 2000.

Dosagem	Número de produtores	Frequência (%)
Dosagem recomendada	9	45
Acima da dosagem recomendada	9	45
Abaixo da dosagem recomendada	2	10
Total	20	100

4.4. Período de carência

Sendo o período de carência o intervalo decorrente entre a última aplicação do pesticida e a colheita do produto agrícola, observa-se no Quadro 11, o número e a frequência percentual de produtores, que observam ou não o período de carência dos inseticidas organofosforados utilizados nos pólos de produção. Do total de produtores entrevistados, 65% não observam o período de carência definido pela legislação nacional sobre o uso, produção, consumo, comércio e armazenamento de agrotóxicos, que prevê a obrigatoriedade do receituário agrônomo para aquisição de agrotóxicos (Quadro 11). Dados obtidos por Moreira (1995), na região agrícola de Viçosa (MG) mostram que 99,4% dos tomaticultores pesquisados não obedecem o período de carência.

O não-cumprimento do período de carência é uma das principais causas da contaminação de hortaliças, devido ao poder residual dos agrotóxicos, que são os resíduos resultantes no alimento após a colheita que podem apresentar-se sob diferentes formas: como camadas depositadas na parte externa dos vegetais; e como material resultante da absorção pelo vegetal.

No alimento o processo de degradação do produto químico depende do período de carência, que para o Metamidofos é de 21 dias e para o Paration Metílico é de 15 dias, pois vários fatores interferem neste processo, tais como a toxicidade do produto, a formação de resíduos persistentes após a degradação, o beneficiamento industrial, o tipo de formulação, que no caso dos dois inseticidas utilizados, apresentam a formulação CE (concentrado emulsionável) que facilita a aderência e a absorção pelo vegetal, e a água da chuva ou de irrigação não retira todo o inseticida da planta.

Os resultados obtidos com relação ao período de carência indicam que os consumidores da Ilha de São Luís (MA) podem estar ingerindo hortaliças contaminadas com resíduos de inseticidas organofosforados, largamente empregados no controle de pragas nos pólos de produção.

Quadro 11. Frequência de produtores que observam o período de carência dos inseticidas utilizados nos pólos de produção da Ilha de São Luís (MA), 2000.

Período de carência	Número de produtores	Frequência (%)
Observam	7	35
Não observam	13	65
Total	20	100

4.5. Utilização de equipamentos de proteção e segurança

Com relação às medidas de segurança durante a preparação e aplicação da calda inseticida, verifica-se que a maioria dos produtores entrevistados (65%) não utiliza nenhum tipo de equipamento de proteção individual (Anexos 3 e 4), ficando os pequenos produtores totalmente expostos aos riscos de intoxicação por via dérmica e respiratória. O restante dos entrevistados utiliza algum tipo de equipamento de proteção e segurança individual como botas de borracha, macacão, máscaras e luvas (Quadro 12).

Dados semelhantes foram obtidos por Moreira (1995), verificando que 62,4% dos tomaticultores da região agrícola de Viçosa não utilizam nenhum equipamento de proteção individual durante o manuseio e aplicação dos produtos químicos.

De acordo com Madhun & Freed (1990), uma das principais formas de contaminação dos trabalhadores rurais é via exposição direta no momento do manuseio e aplicação do produto. A precariedade das condições de trabalho observadas nos pólos de produção, justifica-se em função da falta de informações adequadas, assistência técnica e recursos financeiros para obtenção dos equipamentos de segurança e de proteção individual (Anexos 3 e 4).

Quadro 12. Frequência de produtores que utilizam equipamentos de proteção individual (EPIs) durante a aplicação de inseticidas nos pólos de produção. São Luís (MA), 2000.

EPIs	Número de produtores	Frequência (%)
Avental	0	0
Botas de borracha	6	30
Capa	0	0
Macacão	1	5
Máscara	6	30
Luvras	1	5
Nenhum	13	65
Total *	27	135

*O somatório do número de produtores e frequência percentual de utilização de equipamentos de proteção ultrapassa 20 e 100%, uma vez que, de modo geral, um produtor pode fazer uso de mais de um desses equipamentos.

4.6. Destino das embalagens e armazenamento dos agroquímicos

No quadro 13 são apresentados os dados relativos ao destino dado às embalagens vazias de inseticidas, nos pólos de produção. O descarte de embalagens não

obedece às normas estabelecidas pela legislação em vigor, que prevê a incineração como processo mais eficiente.

Como observado no Quadro 13, a maioria dos produtores dão destinos inadequados às embalagens (Anexos 5 e 6). Apenas 15% das embalagens são queimadas, 25% enterradas, 45% são jogadas a céu aberto, e parte delas são reaproveitadas para fins domésticos (Anexo 5). Moreira (1995), também verificou a não-preocupação dos produtores de tomate em Viçosa, com o descarte das embalagens, sendo que a maior parte destas são deixadas no campo. Do mesmo modo, Adissi & Sobreira (1999) e Ferro (1999), constataram que a prática de deixar embalagens vazias de veneno em qualquer lugar, é comum em todo país, devido a falta de solução nacional para o problema.

A falta de informação tem levado, ainda, os produtores a armazenar, de modo inadequado, os produtos químicos utilizados no controle de pragas e doenças das hortaliças. Em geral, crianças têm fácil acesso a tais produtos, e estes são guardados juntos, sem a observância da separação de marcas cujos princípios ativos podem reagir e provocar a formação de gases e/ou substâncias químicas produtos de tais reações (Anexo 6).

Problemas como esses contribuem para contaminação do ambiente pelos resíduos deixados no solo, que podem poluir os recursos hídricos (lençol freático, águas superficiais e águas de abastecimento), além da flora e da fauna aquáticas.

Quadro 13. Frequência percentual do destino dado às embalagens vazias pelos produtores nos pólos de produção da Ilha de São Luís (MA), 2000.

Destino das embalagens	Número de produtores	Frequência (%)
Queimadas	3	15
Enterradas	5	25
Jogadas a céu aberto	9	45
Reaproveitadas	2	10
Outras	1	5
Total	20	100

4.7 Resultados das análises de resíduos dos pesticidas

4.7.1 Parâmetros cromatográficos

Durante a análise do inseticida metamidofos, foi verificada, inicialmente, a linearidade, porém não foram injetados os padrões mais concentrados, uma vez que as concentrações presentes nas amostras se encontravam em um nível muito baixo, e a sensibilidade do detector empregado (FTD) foi extremamente alta para o composto em questão. Mesmo as amostras fortificadas não contribuíram para a confirmação dos resultados, por estarem em uma concentração muito elevada, mascarando a área dos produtos presentes na amostra. Por isso, foram necessárias diluições dos extratos e padrões que continham concentrações muito elevadas.

O tempo de retenção (t_R), do metamidofos, em todos os extratos, foi extremamente reprodutível com o do padrão, variando de 5,7 a 5,8 min, o que pode ser uma boa indicação da contaminação de algumas amostras por estes produtos, quando foram verificados picos nesses tempos.

No caso do paration metílico, inicialmente foi utilizado, como sistema de detecção, o detector por ionização em chama, que não respondeu satisfatoriamente nem mesmo com relação aos padrões injetados (baixas sensibilidade e reprodutibilidade). Com o sistema de detecção nitrogênio-fósforo (NPD), a sensibilidade foi melhor, atingindo um limite de detecção de $22 \mu\text{g.L}^{-1}$ (22 ppb), o que justificou a escolha do mesmo para as análises futuras. Os tempos de retenção obtidos variaram de 6,8 a 6,9 min, resultando em excelente reprodutibilidade.

4.7.2 Eficiência da metodologia analítica

Conforme descrito no item 3.6.3.3 (ensaios de recuperação), foram tomadas amostras de tomate, pimentão e couve, que não continham resíduos dos pesticidas estudados, e os princípios ativos foram adicionados em níveis de concentração diferentes, de modo a avaliar-se a eficiência da metodologia analítica empregada. Os resultados obtidos nos testes de recuperação do metamidofos, em amostras fortificadas de tomate e de pimentão, revelaram uma percentagem média de recuperação de 98%, superior à média

encontrada por Moreira (1995), que foi de 93,3% em amostras fortificadas de tomate com metamidofos. Para o paration metílico, a recuperação média foi de 70%, de acordo com o Quadro 14. Os resultados dos testes de recuperação mostraram que as metodologias adotadas para extração dos compostos das matrizes vegetais foram consideradas satisfatórias para a determinação de resíduos de metamidofos e de paration metílico. A literatura da área admite valores de recuperação de 70 a 120% como sendo satisfatório em análise de resíduo (FDA/PAM, 1999).

Quadro 14. Resultados de recuperação do método de extração dos pesticidas, seguida de purificação dos extratos. São Luís (MA), 2000.

Pesticidas	Nível de Fortificação	Recuperação (%)			Média*
		Tomate	Pimentão	Couve	
Metamidofos	3ppm	105,3	-	-	98%
	50ppb	-	90,6	-	
Paration metílico	40ppb	-	-	70,0	70%

*Médias de duas repetições, sendo três injeções cromatográficas para cada extrato analisado.

4.7.3 Presença dos pesticidas nas amostras

Pelos dados constantes no Quadro 15, observa-se que resíduos do inseticida paration metílico não foram detectados em nenhuma das amostras vegetais analisadas. A Figura 6 apresenta os cromatogramas de um padrão do paration metílico e de uma amostra de couve fortificada. Nas amostras analisadas, nenhum pico apareceu no tempo de retenção do pesticida. O metamidofos foi encontrado em amostras de tomate, pimentão e coentro. As médias de resíduos de metamidofos encontradas nas amostras foram: 0,041 mg/kg⁻¹ no tomate, 0,113 mg/kg⁻¹ no pimentão e 0,031 mg/kg⁻¹ no coentro, valores bem abaixo dos limites de tolerância permitidos que são de 0,3, 0,4 mg/kg⁻¹, respectivamente, para tomate e pimentão (ILSI, 1995). Os cromatogramas apresentados na Figura 7 evidenciam a presença de metamidofos na amostra de pimentão sem fortificação.

Quadro 15. Resultados das análises de resíduos dos pesticidas

Pesticidas	Concentração do pesticida na amostra (mg/kg ⁻¹)			
	Tomate	Pimentão	Coentro	Couve
Metamidofos*	0,041	0,042 0,087 0,046 0,275	0,031	N.D.**
Média Geral	0,041	0,113	0,031	-
Paration Metílico	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

* Médias de 3 repetições para cada vegetal, em diferentes localidades estudadas.

** Não-detectado

Convém mencionar que o metamidofos não é liberado pela legislação brasileira para controle de insetos no cultivo de coentro (ILSI, 1995). A presença deste pesticida nas amostras coletadas em uma das localidades estudadas vem evidenciar a falta de informação básica por parte do pequeno produtor rural que desconhece, inclusive, qual tipo de produto deve ser aplicado a determinadas culturas. Pode-se dizer que o desconhecimento com relação ao prazo de carência tem sido, sem dúvida, a principal causa de contaminação dos alimentos vegetais em nossa região.

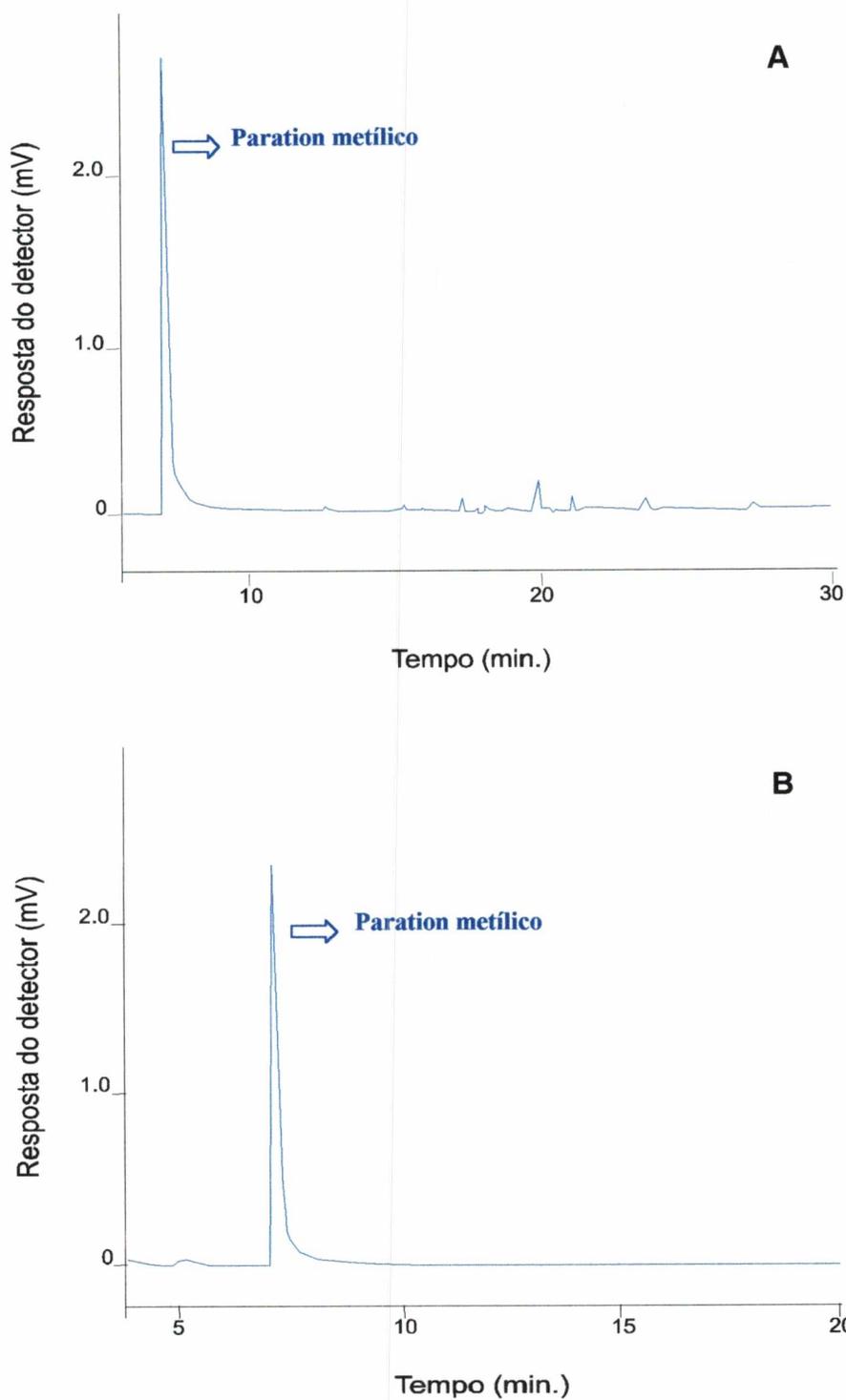


Figura 6. Cromatogramas obtidos na análise do paration metílico.(A) na solução padrão de concentração de 5mg.L^{-1} e (B) em uma amostra de couve fortificada com 5mg.Kg^{-1} do pesticida.

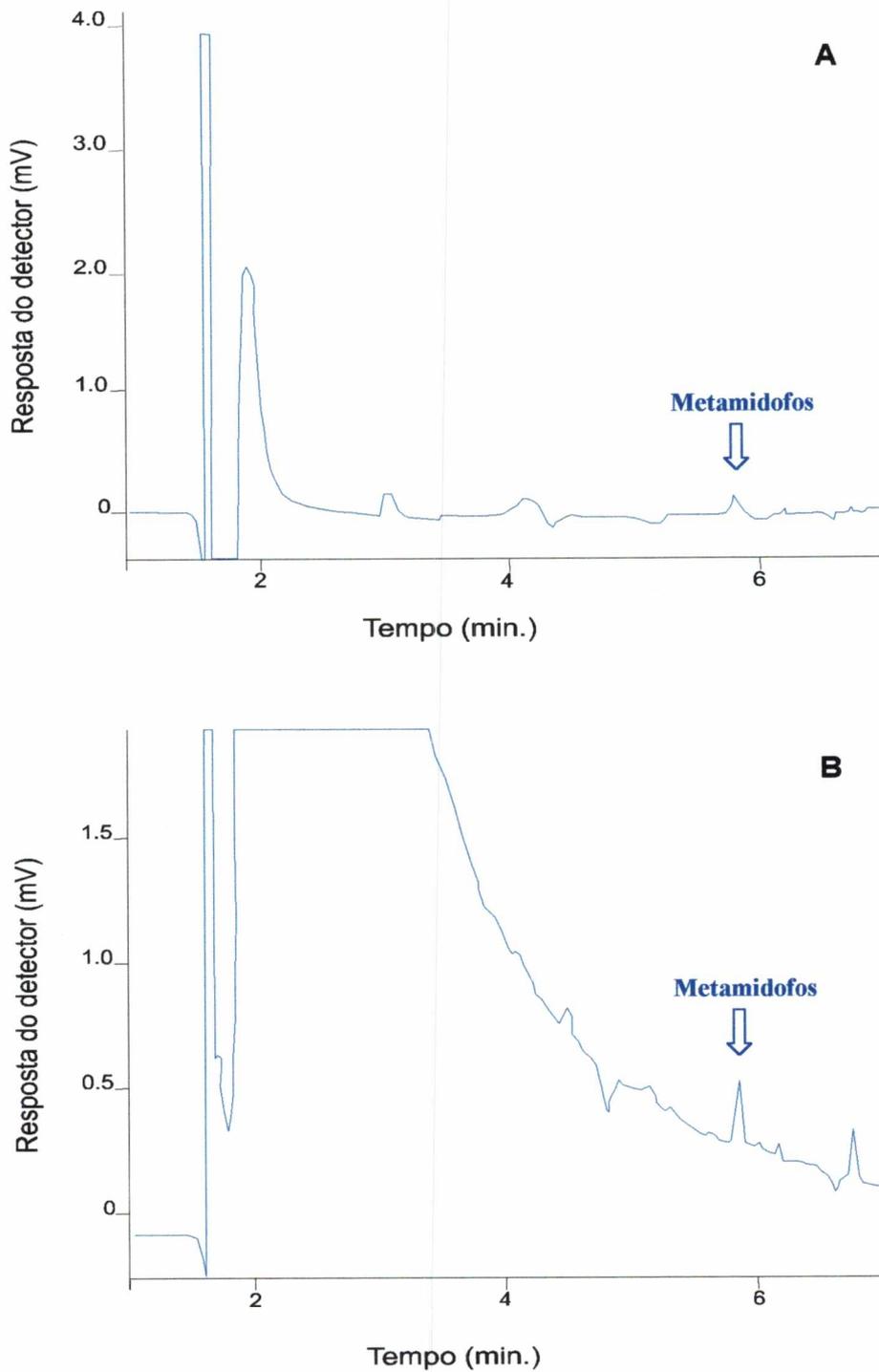


Figura 7. Cromatogramas obtidos na análise do metamidofos. (A) na solução padrão de concentração 0,176 mg.L⁻¹ e (B) em uma amostra de pimentão não-fortificada.

Apesar dos níveis de resíduos encontrados, terem sido verificados sempre abaixo do limite recomendado, de acordo com as normas estabelecidas pelo Ministério da Saúde, isto não significa dizer que os consumidores de hortaliças da ilha de São Luís estejam livres de ingerir produtos hortícolas contendo resíduos de pesticidas. Há que considerar que foi tomada uma pequena amostra, em uma época chuvosa do ano, e que as chuvas favorecem a lavagem dos agroquímicos nas culturas em campo. Observações dessa natureza foram evidenciadas por Moreira (1995), verificando que dependendo da composição química, do grau de persistência e da biodegradação, os resíduos depositados como camadas superficiais em vegetais podem ser facilmente removidos pela água de irrigação, chuva e vento. Além disso, para o caso do paration metílico, o próprio método analítico empregado não apresentou uma sensibilidade suficiente para a detecção dos inseticidas em amostras com baixo nível de contaminação.

Deve-se ressaltar, ainda que o presente trabalho deteve-se na investigação de apenas dois dos princípios ativos, mais utilizados no controle de insetos nas localidades estudadas. A ausência de resíduos de pesticidas em alimentos, ou mesmo a presença de resíduos em níveis de subnanogramas (concentrações muito baixas), como é o caso, pode indicar, ainda, que estes pesticidas sofreram degradação, dando origem a compostos (metabólitos) que, em alguns casos, e dependendo de suas propriedades físico-químicas, podem ser mais tóxicos que os seus precursores. Como exemplo, temos que os produtos de degradação dos inseticidas Carbaril e Aldicarb, apresentam toxicidade a mamíferos maior que o pesticida original.

4.8. Considerações finais

Embora esta pesquisa não tenha conseguido detectar resíduos de pesticidas em hortaliças produzidas e comercializadas na ilha de São Luís, acima dos limites de tolerância permitidos pelos órgãos governamentais competentes, verificou-se que a utilização de pesticidas nos pólos de produção é generalizada e inadequada. Os produtos são obtidos sem utilização do receituário agrônômico, até porque eles não contam com nenhum tipo de assistência técnica, informação e/ou esclarecimento sobre a normas de utilização de agrotóxicos e os cuidados de segurança necessários. Tudo isso acarreta em

prejuízos à saúde dos horticultores (doenças por exposição ocupacional), intoxicação alimentar dos consumidores e contaminação das fontes de água.

Uma alternativa para contribuir na resolução desse problema seria a mudança do sistema de produção de hortaliças empregado, para um sistema orgânico, em que o controle de pragas e doenças seja realizado de forma alternativa, utilizando-se receitas à base de extratos de plantas e de produtos naturais, plantas repelentes, plantas companheiras, variedades resistentes, entre outras práticas essenciais para a manutenção do equilíbrio nos agroecossistemas. Além disso, são necessárias e urgentes modificações na política agrícola adotada pelo governo do Estado, que apagou as figuras de pesquisador e extensionista, cujos papéis eram de identificar problemas reais, materializando-os em projetos e traduzindo-os em informações e tecnologias úteis, economicamente viáveis, socialmente justas e ecologicamente sustentáveis. Somente a partir da retomada dessas medidas será possível cobrar dos agricultores uma produção de alimentos saudáveis para a sociedade.

5. CONCLUSÕES

- Os produtores entrevistados não recebem nenhum tipo de assistência técnica;
- A maioria dos produtores utiliza produtos fitossanitários para o controle de pragas, destacando-se Tameron BR e Folidol 600, como inseticidas mais empregados;
- Na maioria dos pólos de produção, os inseticidas são aplicados de forma inadequada, com relação à dose recomendada no rótulo do produto, período de carência, utilização de equipamentos de proteção e segurança, e descarte das embalagens;
- As amostras de tomate, pimentão e coentro apresentaram níveis médios de resíduos de metamidofos, iguais a 0,041, 0,113 e 0,031mg.Kg⁻¹, respectivamente;
- Resíduos do inseticida paration metílico não foram detectados em nenhuma das amostras vegetais analisadas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS¹

- ADISSI, P. J., SOBREIRA, A. E. G. *Mapeamento de riscos decorrentes do uso de agrotóxicos na horticultura paraibana*. 1999, 7p. [19 de novembro de 1999]. Disponível: File://A:\agrotóxico.htm.
- AGROFIT. *Uso adequado de agrotóxicos*. Brasília: Ministério da Agricultura e do Abastecimento / Federação das Associações de Engenheiros Agrônomos do Brasil, 1998.
- ALTIERI, M. A. *Agroecologia: as bases científicas da agricultura alternativa*. Tradução: Patrícia Vaz. Rio de Janeiro: PTA/FASE, 1989. 240p.
- ANDREI, E. *Compêndio de defensivos agrícolas: guia prático de produtos fitossanitários para uso agrícola*. 6.ed. São Paulo: Andrei Editora Ltda, 1999. 672p.
- ARMANI, D., MIELE, N., LEEUWEN. J., GONÇALVES, R. *Agricultura e pobreza: construindo os elos da sustentabilidade no nordeste do Brasil*. Porto Alegre: Tomo Editorial, 1998. 240 p.
- ASSOCIAÇÃO AGROECOLÓGICA TIJUPÁ. *As pragas e sua utilização pelos agricultores*. São Luís, 1993. 29p. (Mimeog.)
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS - ANDEF. *Uso adequado dos defensivos agrícolas*. São Paulo, 1984. (Folheto).

¹ UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. Faculdade de Ciências Agronômicas. *Normas para elaboração de dissertações e teses*. Botucatu, 1997. 35p.

- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS – ANDEF. 1999. [1 de novembro de 1999]. Disponível: <http://www.andef.com.br>.
- BATISTA, G. C. *Introdução e ocorrência de defensivos agrícolas no meio ambiente: Curso de defensivos agrícolas, inseticidas e acaricidas, módulo 4*. Brasília: MEC/ABEAS, 1988. 17p.
- BATISTA, G. C., DORIZZOTTO, P. H., LOUREIRO, P. E. A. V., BOSCARIOL, L. R. Resíduos de fentoato em tomates determinados por cromatografia de gás. *Síntese*, v.9, p.7-11, 1985.
- BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. *Normas climatológicas (1961 – 1990)*. Brasília: Departamento Nacional de Meteorologia, 1992. p.15-70.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. *Cátalago dos defensivos agrícolas*. 2.ed. Brasília: Ministério da Agricultura, 1980. 427p.
- BUCKINGHAM, J., Ed. *Dictionary of organic compounds*. 5.ed. sup.1. New York: Chapman & Hall, 1982. 986p.
- BULL, D., HATHAWAY, D. *Pragas e venenos: Agrotóxicos no Brasil e no terceiro mundo*. Petrópolis: Ed. Vozes, 1986. 235p.
- CARRARO, A. F., CUNHA, M. M. *Manual de exportação de frutas*. Brasília: MAARA/SDR /FRUPEX / IICA, 1994. 254p.
- CLANSKY, K. B. (ed). *Suspect chemical sourcebook: A guide to industrial chemicals covered under major federal regulatory and advisory programs*. Burlingame: IARC/Roytech publications, 1990. p.125-130.
- COMPANHIA MARANHENSE DE DESENVOLVIMENTO AGROINDUSTRIAL E ABASTECIMENTO – CODEA. *Consumo de agrotóxicos por produto*. São Luís: CODEA, 1998. “não pag.”
- CONWAY, G. R., BARBIER, E. B. *After de green revolution: sustainable agriculture for development*. Londres: Earthscan Publication Ltda., 1990. 205p.
- CORVI, C. A., VOGEL, J. Pesticide residues in food in Switzerland. *The science of the total environment*, v.b, n.132, p.275-281, 1993.
- CREMLYN, R. J. *Agrochemicals preparation and mode of action*. Guildford: John Wiley & Sons, 1990. 396p.

- FDA – Food and drug administration. *Pesticide analytical manual*. Vol.1. Washington: FDA, 1999. 404p.
- FERRARI, A. *Agrotóxicos a praga da dominação*. Porto Alegre: Mercado Aberto, 1985. 88p. (Depoimentos, 13).
- FERRO, F. *A perversa história dos agrotóxicos*. 1999, 6p. [25 de maio de 2000]. Disponível: <http://www.bnaf.org.br/palest03.htm>.
- FREITAS, J. B. *Dissipação dos resíduos do inseticida metamidofos em frutos de tomateiro*. Lavras, ESAL, 1992. 54p. (Tese MS).
- FRIGHETTO, R. T. S. Impacto ambiental decorrente do uso de pesticidas agrícolas. In: MELO, I. S. M., AZEVEDO, J. L. *Microbiologia ambiental*. Jaguariúna: EMBRAPA /CNPMA, 1997. p.415-438.
- GARET, D. An epidemic of pesticide poisoning in Nicaragua: implications for prevention in developing countries. *Am. J. Public Health*. v.83, n.11, p.1559-1562, 1993.
- GARY, N. E., LORENZEN, K. Effect of methamidophos on honey bees (Hymenoptera: Apidae) during alfalfa pollination. *J. Econ. Entomol.*, v.82, n.4, p.1067-1072, 1989.
- GOELLNER, C. Impactos ambientais dos defensivos agrícolas. In: SIMPÓSIO MARANHENSE DE FITOSSANIDADE, 1, 1988, São Luís. *Resumos...* São Luís: Universidade Passo Fundo, RS, 1988. 32p.
- GUINDANI, C. M. A., UNGARO, M. T. S. Avaliação de resíduos de dicofol e endosulfan em morangos comercializados. *Biológico*, v.54, p.53-54, 1988.
- GÜNTER, F. *Introdução aos problemas da poluição ambiental*. São Paulo: Ed. Universidade de São Paulo, 1980. 196p.
- HANDA, S. K., DIKSHIT, A. K., VERMA, S. Residues of fenitrothion on cauliflower (*Brassica oleracea* convar *botrytis* var *botrytis*) and cabbage (*B. oleracea* convar *capitata* var *capitata*). *Ind. Jour. of agric. Sci.*, v.59, n.1, p.25-27, 1989.
- HASSAL, K. A. *The biochemistry and uses of pesticides*. 2.ed. London: Macmillan Press, 1990. 536p.
- HATHAWAY, D. *Gatt derruba a lei de agrotóxicos*. Rio de Janeiro: AS-PTA/FLACSO, 1992. 10p.

- HAYES, W. J. *Toxicology of Pesticides*. Baltimore: Vaverly Press, 1975. 580p.
- HOTCHKISS, J. H. Pesticide residue controls to ensure food safety. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v.31, n.3, p.191-203, 1992.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. *Coordenadas geográficas e áreas dos municípios maranhenses*. Rio de Janeiro: IBGE, 1997. 256p.
- INSTITUTO DE PESQUISAS ECONÔMICAS E SOCIAIS – IPES. *Sinopse estatística municipal do Maranhão*. São Luís: IPES, v.61, 327p., 1998.
- INTERNATIONAL LIFE SCIENCE INSTITUTE - ILSI. *Relação de substâncias para uso fitossanitário e domissanitário*. São Paulo: ILSI, 1995. p.78-85 (Portarias do Ministério da Saúde).
- JUAREZ, L.M., SANCHEZ, J. Toxicity of the organophosphorus insecticide metamidophos (O,S-dimethyl phosphoramidothioate) to larvae of the freshwater prawn *Macrobrachium rosenbergii* (de man) and the blue shrimp *Penaeus stylirostris* stimpson. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, v.43, p.302-309, 1989.
- KLAVEREN, J. D. Monitoring residues in fruit and vegetables in the Netherlands. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 15, 1998. Lavras. *Anais...* Lavras: SBF, 1998. p.82-103.
- LARINI, L. *Fundamentos de toxicologia*. São Paulo: Manole, 1987. p.152-204.
- LARINI, L. Praguicidas. In: OGA, S. E. I. Z. I. *Fundamentos de Toxicologia*. São Paulo: Ateneu, 1996. p.475-515.
- LAVORENTI, A., GIANNOTTI, O. Resíduos de pesticidas em alimentos e segurança dos consumidores. *Revista de Agricultura*, v 65, n.1, 1990.
- MAITRE, M. I., SIERRA, P., LENARDON, A., ENRIQUE, S., MARINO, F. Pesticide residues levels in Argentinian pasteurised milk. *The Science Environment*, v.155, p.105-108, 1994.
- MADHUN, Y.A. & FREED, V.H. Impact of pesticide on the environment. In: CHENG, H.H. ed. *Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling*. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p.429-466. (SSSA Book Series, 2).

- MARANHÃO. Secretaria do Meio Ambiente e Turismo do Maranhão - SEMATUR
Diagnóstico dos principais problemas ambientais do estado do Maranhão. São Luís:
IBAMA / SEMATUR, 1991. 193p.
- MARICONI, F. A. M. *Inseticidas e seu emprego no combate às pragas*. 7.ed. São Paulo:
Editora Nobel, 1988. 305p.
- MARTINEZ-TOLEDO, M.V., SALMRON, V., GONZALEZ-LOPEZ, J. Effect of an
organophosphorus insecticide, profenofos on agricultural soil microflora.
Chemosphere, v.24, p.71-80, 1992.
- MEHTA, Y. R. *Quantos defensivos agrícolas?*. Londrina: IAPAR, 1983. 77p. (Boletim
Técnico).
- MONTEIRO, R. T. Degradação de pesticidas. In: MELO, I. S. M., AZEVEDO, J. L.
Microbiologia ambiental. Jaguariúna: EMBRAPA/CNPMA, 1997. p.107-124.
- MOREIRA, L. F. *Diagnóstico dos problemas ecotoxicológicos causados pelo uso de
inseticida (Metamidofós) na região agrícola de Viçosa-MG*. Viçosa, 1995. 95p.
Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa.
- NAVARRO, M. G. M. *Agroecologia: bases teóricas para uma história agrária alternativa*.
Agroecologia e Desenvolvimento. Rio de Janeiro: CLADES / AS-PTA. Ano II, n.2,
1994. p.3-17.
- NUNES, G. S., BARCELÓ, D., GRABARIK, B. S., DÍAZ-CRUZ, J. M., RIBEIRO, M. L.,
Evaluation of an amperometric biosensor based on cholinesterases immobilized on a
modified carbon electrode for determination of carbamate pesticides in fruit and
vegetable samples. *Anal. Chim. Acta*, v.399, p.37-49, 1999a.
- NUNES, G. S., MARCO, M. P., BARCELÓ, D., RIBEIRO, M. L. Validation of an
immunoassay ELISA for carbaryl analysis in vegetable and fruit extracts by liquid
chromatography-photodiode array and mass spectrometric. *J. Chromatography A.*,
v.823, p.109-120, 1998d.
- NUNES, G. S., RIBEIRO, M. L., POLESE, L., BARCELÓ, D. Comparison of different
clean up procedures for the determination of N-methylcarbamate insecticides in
vegetable matrices by high-performance liquid chromatography with UV detection.
J. Chromatography A., v.795, p.43-51, 1998a.

- NUNES, G. S., TOSCANO, I. A., BARCELÓ, D. Analysis of pesticides in food and environmental samples by enzyme-linked immunosorbent assays. *Trends Anal. Chem.*, v.17, p.79-87, 1998c.
- NUNES, G. S., ALONSO, R. M., RIBEIRO, M. L., BARCELÓ, D. Determination of aldicarb, aldicarb sulfoxide and aldicarb sulfone in some fruits and vegetables using high-performance liquid chromatography – atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *J. Chromatog. A.*, v.888, p.113-120, 2000.
- NUNES, G. S., BARCELÓ, D. Analysis of carbamate insecticides in foodstuffs using chromatography and immunoassay techniques. *Trends Anal. Chem.*, v.18, p.99-107, 1999.
- NUNES, G. S., BARCELÓ, D. Electrochemical sensors for pesticide determination in foods. *Analisis*, v.26, p.R156-R159, 1998.
- NUNES, G. S., BARCELÓ, D., RIBEIRO, M. L., FERRER, M. Direct application of an enzyme-linked immunosorbent assay method for carbaryl determination in fruits and vegetables. Comparison with a liquid chromatographic-post column reaction fluorescence method. *Anal. Chim. Acta*, v.397, p.245-253, 1999b.
- NUNES, G. S., RIBEIRO, M. L. Pesticidas: uso, legislação e controle. *Rev. Ecotoxicol. e Meio Ambiente*, v.9, p.31-44, 1999.
- NUNES, G. S., SKLÁDAL, P., YAMANAKA, H., BARCELÓ, D. Determination of carbamate residues in crop samples by cholinesterase-based biosensors and chromatographic techniques. *Anal. Chim. Acta*, v.362, p.59-68, 1998b.
- OKUMURA, D., MELNICOE, R., JACKSON, T., DREFFS, C., MADDY, K., WELLS, J. Pesticide residues in food crops analyzed by the California Department of Food and Agriculture in 1989. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, v.118, p.87-149, 1991.
- PINHEIRO, S., AURVALLE, A., GUAZZELLI, M. J. *Agropecuária sem veneno*. Porto Alegre: L&PM, 1985. 128p.
- PRIMAVESI, A. *Manejo ecológico de pragas e doenças: técnicas alternativas para a produção agropecuária e defesa do meio ambiente*. São Paulo: Nobel, 1988. 137p.

- RAETANO, C. G., BATISTA, G. C. Resíduos de fentoato em tomate. *Pes. Agropec. Bras.*, v.30, n.1, p.31-36, 1995.
- SAX, N. I. *Dangerous properties of industrial materials*. 6.ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1984. 258p.
- SECRETARIA MUNICIPAL DE EDUCAÇÃO E CULTURA – SEMEC. *Apontamentos sobre São Luís – Ilha do Maranhão*. São Luís: SEMEC, 1993. 61p.
- SENANAYAKE, N., KARALLIEDDE, L. Neurotoxic effects of organophosphorus insecticides. *N. Engl. J. Med.*, v.316, p.761-763, 1987.
- SENANAYAKE, N., JOHNSON, M. K. Acute polyneuropathy after poisoning by a new organophosphate insecticide. *N. Engl. J. Med.*, v.306, p.155-157, 1982.
- SINGH, P. P., SINGH, B., BATTU, R. S. Residues of cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin on cauliflower. *Phytoparasitica*, v.18, n.2, p.153-158, 1990.
- TIBONI, E. B. *Generalidades sobre inseticidas*. Curitiba: Instituto de Tecnologia do Paraná, 1991. 54p. (Boletim Técnico).
- TOMLIN, C. (ed.). *The pesticide manual*. A world compendium, incorporating the agrochemicals handbook. 10.ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1994. 1340p.
- TOSCANO, I. A., NUNES, G. S., BARCELÓ, D. Immunoassays for pesticide analysis in environmental and food matrices. *Food Technol. Biotechnol.*, v.36, p.245-255, 1998.
- TROVÃO, J. R. *Transformações sociais e econômicas no espaço rural da ilha do Maranhão*. Rio Claro, 1995. 331p. Tese (Doutorado em Geografia) – Instituto de Geociência e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.
- USEPA Environmental Protection Agency – EPA. *Office of toxic substances*. Toxic substances control act chemical substance inventory. Washington: EPA, 1986. 176p.
- USEPA Environmental Protection Agency – EPA. *Occupational Health Services*. New York: Harzardline, 1984. 231p.
- ÚNGARO, M. T. S., PIGATI, P., GUINDANI, C. M. A., FERREIRA, M. S., GEBARA, A. B., ISHIZAKI, T. Resíduos de inseticidas clorados e fosforados em frutas e hortaliças (III). *Biológico*, v.53, p.51-56, 1987.

VASSILIEFF, I. Intoxicação por inseticidas e herbicidas. In: CROCOMO, W. B. *Manejo integrado de pragas*. Botucatu: FEPAF/FCA-UNESP, 1984. 147-156p.

VET, J. I. An estimate of the incidence of pesticide poisoning in Hong Kong. *Human Toxicol.* v.38, p.100-102, 1996.

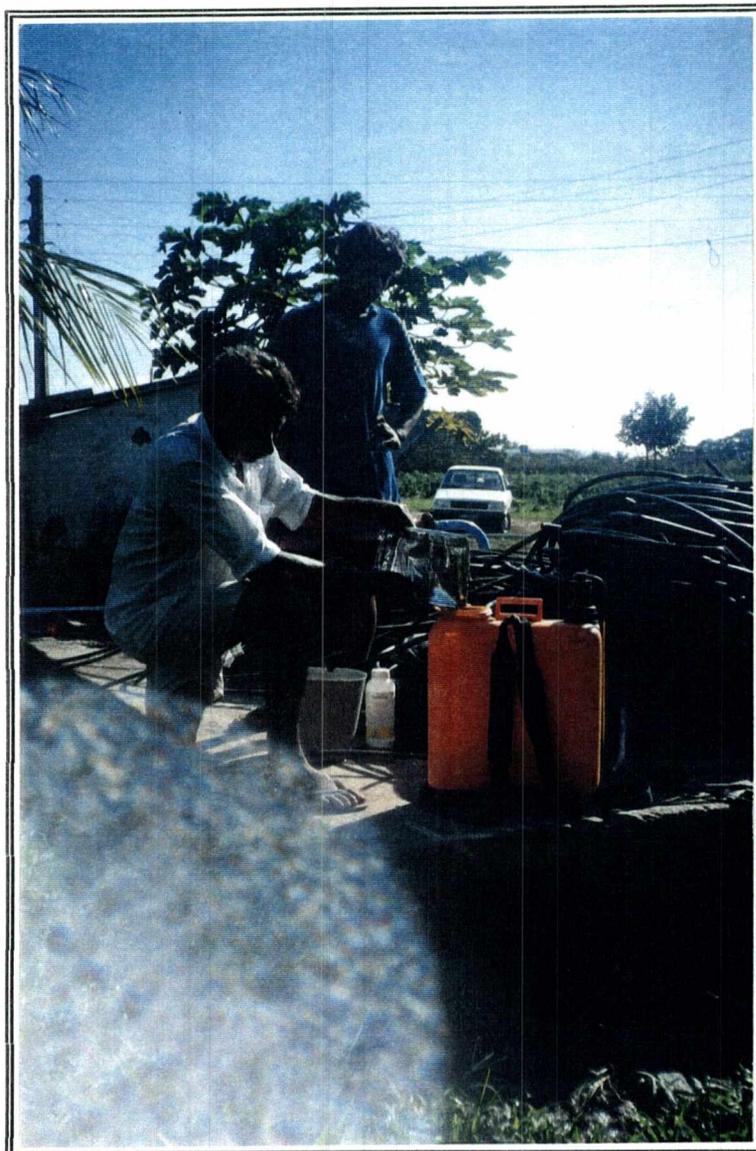
ANEXOS



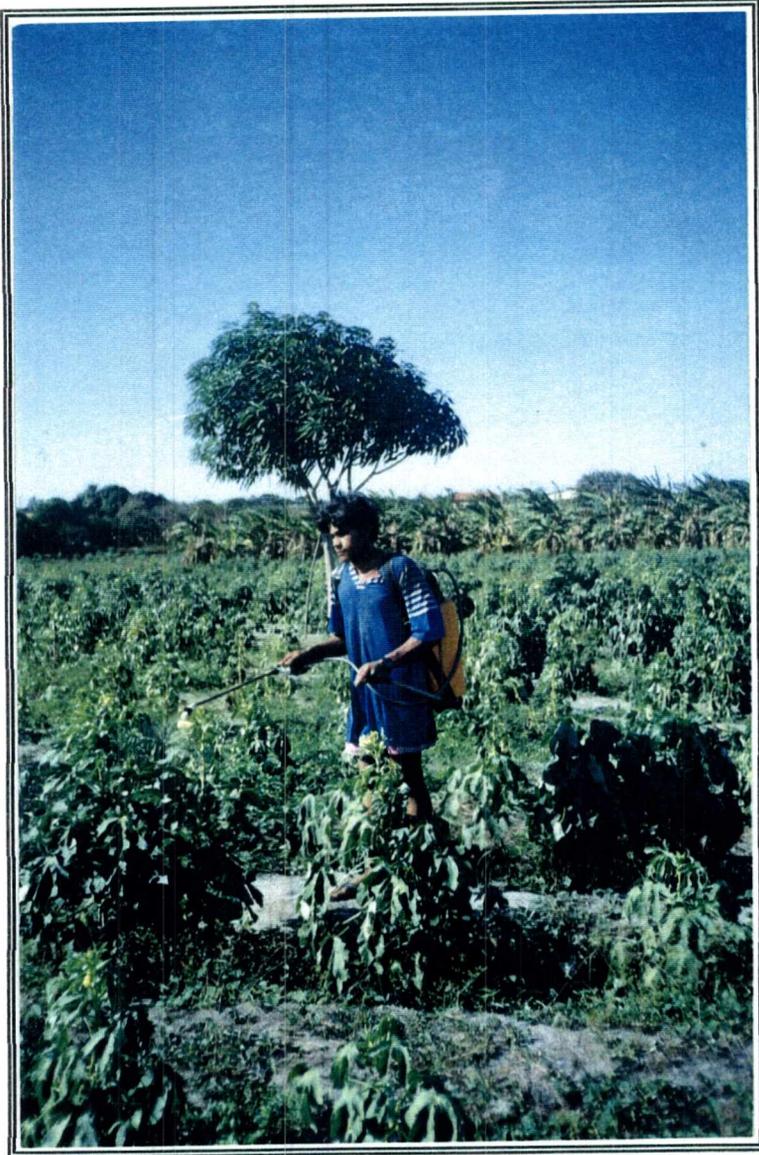
Anexo 1. Cultivo de folhosas no pólo de produção São João da Boa Vista. São Luís (MA), 2000.



Anexo 2. Entrevista no pólo de produção de Pedrinhas. São Luís (MA), 2000.



Anexo 3. Preparação do coquetel (inseticida + fungicida) sem utilização de Equipamentos de Proteção Individual (EPIs). São Luís (MA), 2000.



Anexo 4. Pulverização do coquetel (inseticida²+ fungicida)
na cultura do quiabo, sem utilização de EPIs.
São Luís (MA), 2000.



Anexo 5. Embalagens vazias armazenadas no local da horta.
São Luís (MA), 2000.



Anexo 6. Embalagens de agrotóxicos armazenadas em uma bancada localizada no lado externo do depósito. São Luís (MA), 2000.

Anexo 7. Questionário aplicado aos produtores dos Pólos de Produção. São Luís, MA.

PERFIL TECNOLÓGICO DO PRODUTOR

1. IDENTIFICAÇÃO DA PROPRIEDADE

POLO Nº (.....)

NOME DO RESPONSÁVEL:

ÁREA TOTALha ÁREA PLANTADA ha

ÁREA PARTICULAR () ARRENDADA () OUTROS ()

2. ASSOCIATIVISMO

COOPERATIVA () SINDICATOS () ASSOCIAÇÃO ()

3. RECURSOS HÍDRICOS

RIOS () AÇUDES () POÇOS ()

4. DISPONIBILIDADE DE MÃO-DE-OBRA

HOMENS ENTRE 15 E 60 ANOS () ____ MENORES DE 15 ANOS ()

MULHERES ENTRE 15 E 60 ANOS () ____ MENORES DE 15 ANOS ()

5. PREPARA O SOLO PARA PLANTIO ()

6. FORMAÇÃO DE MUDAS ()

7. TRATOS CULTURAIS

IRRIGAÇÃO () TRANSPLANTIO () ENVAIRAMENTO ()

DESBASTE () AMARRIO () CULTIVO MANUAL ()

PULVERIZAÇÃO ()

8. INSUMOS

SEMENTES SELECIONADAS () MUDAS () CALCÁRIO ()

ADUBO QUÍMICO () ADUBO ORGÂNICO () INSETICIDA

FUNGICIDA () HERBICIDA () FORMULAÇÃO CASEIRA

9. ASSISTÊNCIA TÉCNICA:

10. CULTURAS PLANTADAS :

.....

Continuação.

11. PRINCIPAIS PRAGAS E DOENÇAS:

.....
.....
.....

12. QUAIS OS PRODUTOS APLICADOS PARA O CONTROLE DE:

PRAGAS.....

.....

DOENÇAS.....

.....

13. QUAL A FREQUÊNCIA DAS PULVERIZAÇÕES

.....

14. OS PRODUTOS SÃO INDICADOS POR QUEM

.....

**15. PARA AQUISIÇÃO DO PRODUTO O RECEITUÁRIO AGRONÔMICO É
UTILIZADO ()**

16. QUAIS AS DOSAGENS APLICADAS

.....

**17. DURANTE A APLICAÇÃO SÃO UTILIZADOS EQUIPAMENTOS
SEGURANÇA ()**

18. QUANTOS DIAS DECORREM DA ÚLTIMA APLICAÇÃO À COLHEITA

.....

19. QUAL O DESTINO DAS EMBALAGENS

.....

20. QUAL O MERCADO CONSUMIDOR

.....