

RESÍDUOS DE ORGANOFOSFORADOS E CARBAMATOS EM LEITE DE
PROPRIEDADES LEITEIRAS DO PARANÁ E DE SÃO PAULO.

RESIDUOS DE ORGANOFOSFORADOS Y CARBAMATOS EN LECHE DE
GRANJAS DE LECHE EN PARANÁ Y SÃO PAULO

ORGANOPHOSPHORUS AND CARBAMATE RESIDUES IN MILK FROM MILK
FARMS ON PARANÁ AND SÃO PAULO

CAVALETTI, Livia Corrêa da Silva (Mestre); NETTO, Daisy Pontes (Doutora);
SASSAHARA, Márcia (Doutoranda); FAGNANI, Rafael (Mestrando); TAMANINI,
Ronaldo (Doutorando); ANGELA, Henrique Lopes (residente); BATTAGLINI, Ana Paula
Pavão (Mestranda); MONTEIRO, Alexandre Amorim (Doutorando); BELOTI, Vanerli
(Doutora);

RESUMO

No Brasil, o controle da qualidade do leite se restringe ao controle microbiológico do produto. Devido à exposição dos animais em produção aos praguicidas, esses podem ser detectados no leite e conseqüentemente em seus derivados. Para a pesquisa de organofosforados (OF) e carbamatos (CB) foram coletadas amostras do leite de conjunto de todos os animais em lactação de 30 propriedades leiteiras no Paraná (24) e em São Paulo (6). Para triagem foi utilizada a Cromatografia em Camada Delgada (CCD) e a para confirmação dos resultados a Cromatografia Gasosa (CG). Resíduos de OF foram detectados em 5 (16,67%) amostras de leite, com médias de contaminação (ng/mL) de: 0,53 para coumafós, 0,15 para dimetoato, 1,44 para fention e 1,04 para malation. Não foram detectados resíduos de carbamatos no leite. Considerando o consumo per capita de 70,8 litros, a Ingestão Diária Provável de resíduos de OF pelo leite foi de 0,097 ng/mL para o coumafós, 0,019 ng/mL para o dimetoato, 0,272 ng/mL para o fention e 0,194 ng/mL para o malation, permanecendo abaixo da Ingestão Diária Aceitável permitida para cada princípio. Contudo, ainda que dentro dos limites da legislação, a exposição crônica a esses compostos pode produzir efeitos deletérios na saúde humana, representando risco para o consumidor de leite e derivados.

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

ABSTRACT

Milk quality control in Brazil is mainly focused on microbiologic contamination. Due to exposure of producing animals to pesticides these can be detected in milk and as a result in milk products. To research organophosphorus (OP) and carbamate (CB), samples of milk from all lactating animals were collected from milk farms on Paraná (24) and São Paulo (6). Thin Layer Chromatography (TLC) was applied as triage and confirm by Gas Chromatography (GC). Residues of OP were detected in 5 (16,67%) milk samples, presenting contamination means (ng/mL) of: 0,53 to coumaphos, 0,15 to dimethoate, 1,44 to fenthion and 1,04 to malathion. CB was not detected in milk. Considering 70,8 liters as consumption per capita, Probable Daily Intake of OP residues through milk was 0,097 ng/mL to coumaphos, 0,019 ng/mL to dimethoathe, 0,272 ng/mL to fenthion and 0,194 ng/mL to malathion, remaining bellow Acceptable Daily Intake allowed to each principle. However, even within legislation limits, chronic exposure to these compounds may produce deleterious effects in human health, presenting risk to milk and milk products consumers.

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

INTRODUÇÃO

O leite e seus derivados são alimentos completos que representam uma importante fração da dieta. O Brasil é o sétimo maior produtor de leite no mundo. A produção de leite nacional cresceu aproximadamente 70% desde 1990. Em 2006, o país produziu 25,4 bilhões de litros de leite (EMBRAPA, 2008).

Considerando a importância de um alimento tão nobre quanto o leite, sua qualidade e inocuidade são essenciais. Infelizmente, no Brasil, as atividades de controle da qualidade do leite se restringem basicamente à avaliação microbiológica do produto. No entanto, os resíduos de praguicidas aos quais os animais em produção são expostos, com origem em diferentes fontes, podem ser incorporados ao leite e também aos derivados, visto que nenhuma etapa do seu processamento é capaz de eliminar esses resíduos, causando danos à saúde do consumidor.

A exposição crônica aos organofosforados já foi relacionada ao câncer, teratogenicidade e toxicidade reprodutiva, além de gerar deficiência cognitiva, alterações comportamentais e efeitos neurotóxicos tardios (ECOBICHON, 1996).

Devido à importância do leite na dieta humana e o risco representado à saúde pública por sua contaminação por praguicidas, esse estudo teve como objetivo a identificação e quantificação de organofosforados e carbamatos no leite cru e estimativa da ingestão diária provável desses resíduos pelos consumidores de leite.

MATERIAL E MÉTODOS

No período de abril a agosto de 2007 amostras do leite de conjunto de todos os animais em lactação da propriedade (30) foram coletadas em 30 propriedades leiteiras no Paraná (24) e em São Paulo (6). As amostras foram mantidas em refrigeração até a chegada ao Laboratório de Inspeção de Produtos de Origem Animal da Universidade Estadual de Londrina, onde foram congeladas a -18°C e assim mantidas até o momento da análise.

Pesquisa e quantificação de organoclorados, organofosforados e carbamatos

A Cromatografia em Camada Delgada (CCD) (AOAC, 1995) foi utilizada para triagem na pesquisa de organofosforados e carbamatos, no Laboratório de Toxicologia Veterinária da Universidade Estadual de Londrina. Os padrões utilizados nas placas de CCD para o organofosforado e o carbamato foram, respectivamente o Dimetoato [fosforoditioato de S-(N-metilcarbamoil-metil)-O,O-dimetilditiofosforilacetico] e o Aldicarb [2-metil-2-(metiltio)] propionaldeido O-(metilcarbamoil)oxima]. A sensibilidade de detecção para os dois praguicidas foi de $0,1 \text{ ng.mL}^{-1}$.

A confirmação dos resultados e a quantificação dos princípios ativos detectados foram realizadas por Cromatografia Gasosa (CG) coluna capilar acoplada a um detector de elétrons (ECD), com limite de detecção de $0,01 \text{ ng.mL}^{-1}$ e limite de quantificação de $0,1 \text{ ng.mL}^{-1}$ e foram realizadas no Centro de Assistência Toxicológica – CEATOX da Universidade Estadual Paulista. Os princípios ativos pesquisados para organofosforados foram: clorpirifós, coumafós, diazinon, diclorvós, dimetoato, dissulfuton, etion, fention, forato, fosalone, malation, metamidofós, mevinfós, meta-systos, metilparation, monocrotofós e triclorfon e, para carbamatos: aldicarb, bendiocarb, carbaril, carbofuran, carbosulfan, metomil, propoxur, tiodicarb.

Cálculo do Limite de Ingestão Diária Aceitável para adultos e para as diferentes faixas etárias de crianças.

Foi calculada para diferentes faixas etárias de crianças e para adultos a Ingestão Diária Aceitável (IDA) máxima, considerando o peso corpóreo. O cálculo foi feito através da multiplicação da IDA fornecida em mg/kg/dia pelo peso das diferentes faixas etárias. Foram considerados as IDA de $0,0005 \text{ mg/kg/dia}$ para coumafós, $0,002 \text{ mg/kg/dia}$ para dimetoato, $0,007 \text{ mg/kg/dia}$ para fention e $0,3 \text{ mg/kg/dia}$, para malation fornecidas pelo *Codex Alimentarius*, o peso das crianças de diferentes faixas etárias foram obtidos pela Pesquisa de Orçamento Familiar do IBGE 2002-2003 na região sul do Brasil (IBGE, 2003). Para adultos foi considerado peso de 60 Kg.

Para as crianças foi considerada IDA 10 vezes menor que a fornecida, já que a margem de segurança para elas deve ser 10 vezes maior que a considerada para adultos.

Cálculo da Ingestão Diária Provável de resíduos de praguicidas através do leite.

Foi considerada a quantificação média de cada praguicida encontrada no leite analisado, obtida em ng/mL. A ingestão diária de leite foi calculada considerando ingestão anual de leite no Brasil de 70,8 L/habitante/ano (EMBRAPA, 2008), dividida por 365 dias e expressa em mL/dia. Resultando na Ingestão Diária Provável (IDP) de cada princípio em ng/dia. A IDP foi então comparada à IDA calculada para cada idade separadamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resíduos dos praguicidas pesquisados foram detectados na triagem por CCD em 28 (93,3%) das 30 amostras de leite analisadas, sendo 13 (43,3%) positivas para OF e 15 (50%) para CB. Nenhuma amostra apresentou os dois praguicidas simultaneamente. Resíduos de OF foram confirmados pela CG em 5 (16,67%) das 28 amostras de leite positivas na CCD, todas de propriedades localizadas no Paraná. Não foram detectados resíduos de CB pela CG.

SANTAEUFEMIA et al. (2006) pesquisaram 242 amostras de leite cru na Espanha e encontraram resíduos de praguicidas organofosforados diclorvós, coumafós e metilparation em 21(8,7%) amostras. PACLIUCA et al. (2006) analisaram 135 amostras de leite cru, das quais 47 (34%) continham resíduos de acefato ou clorpirifós. No México SALAS et al. (2003) detectaram resíduos de praguicidas organofosforados diclorvós, forato, clorpirifós e clorfenvifós em 38 (39,6%) de 96 amostras de leite pasteurizado.

Os praguicidas detectados no leite pela CG foram: coumafós, dimetoato, fention e malation (tabela 1). As médias de contaminação (ng/mL) foram de: 0,53 para coumafós, 0,15 para dimetoato, 1,44 para fention e 1,04 para malation. A legislação nacional não estabelece limites para praguicidas organofosforados no leite. Os resíduos quantificados se encontram abaixo dos Limites Máximos de Resíduos (LMR) estabelecidos pelo *Codex Alimentarius* para leite de vaca, que para dimetoato é de 50 ng/mL, para fention e coumafós 500 ng/mL e 10 ng/mL para o malation.

TABELA 1 - Quantificação de resíduos de praguicidas Organofosforados por Cromatografia Gasosa (CG) em amostras de leite de propriedades leiteiras do Paraná, no período de abril a agosto de 2007.

Propriedade	Princípio Ativo detectado	Quantificação ng/mL
4	Fention	2,77
7	Fention	1,02
	Dimetoato	0,14
8	Dimetoato	0,15
	Malation	0,61
9	Fention	0,54
	Coumafós	0,53
11	Malation	1,46

A Ingestão Diária Provável de resíduos de coumafós (0,097 ng/mL), dimetoato (0,019 ng/mL), fention (0,272 ng/mL) e malation (0,194 ng/mL) foi menor que a Ingestão Diária Aceitável estabelecida para cada princípio, para adultos e crianças, de acordo com o consumo *per capita* de 70,8 L (tabela 2).

TABELA 2 - Ingestão Diária Provável (IDP) de resíduos de praguicidas organofosforados detectados no leite de 5 propriedades leiteiras no Paraná, no período de abril a agosto de 2007, e porcentagem da Ingestão Diária Aceitável (% IDA) representada pelo consumo, de acordo com consumo *per capita* de 70,8 L (EMBRAPA, 2005).

Praguicidas	Média ng/mL	IDP ng/mL	1 ano*	% IDA	5 anos*	% IDA	10 anos*	% IDA	adultos*	% IDA
Coumafós	0,53	0,097	0,50	19,40	1,00	9,70	1,70	5,71	30	0,32
Dimetoato	0,15	0,019	2,10	0,90	3,80	0,50	6,80	0,28	120	0,02
Fention	1,44	0,272	7,50	3,63	13,30	2,05	23,90	1,14	420	0,06
Malation	1,04	0,194	321	0,06	571,5	0,03	1026	0,02	18000	0,00

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

No entanto, mesmo representando menos de um copo de leite, o consumo *per capita* de leite para crianças de 1 ano (tabela 2) já representaria 19,40% do total da Ingestão Diária Aceitável para esta idade, para resíduos de coumafós isoladamente.

Ainda que dentro dos limites da legislação, a exposição crônica a esses compostos já foi relacionada ao câncer, efeitos teratogênicos e toxicidade reprodutiva (ECOBICHON, 1996). Para as crianças o risco é maior já que elas consomem uma variedade menor de alimentos e possuem a taxa de ingestão de alimentos por peso corpóreo proporcionalmente maior que os adultos, o que justifica uma maior preocupação com essa faixa etária.

A presença de resíduos de praguicidas no leite assume importância ainda maior quando se considera o leite como matéria-prima, uma vez que os resíduos desses praguicidas não serão eliminados por nenhum tratamento térmico ou processamento posterior, permanecendo nos produtos beneficiados destinados ao consumo. A natureza lipossolúvel e a habilidade que os organofosforados possuem em se ligar à caseína podem levar à sua persistência no leite, aumentando as chances de contaminação para os consumidores (DEIANA; FATICHENTI, 1992).

É importante ressaltar ainda que nesse estudo, os resíduos de praguicidas organofosforados foram considerados individualmente, podendo ocorrer ingestão de mais de um resíduo, como foi constatado em três amostras de leite que apresentaram dois resíduos simultaneamente, o que aumentaria o risco ao consumidor. Além disso, é possível que ocorra a ingestão de praguicidas por outros alimentos também contaminados presentes na dieta.

A melhor ferramenta de controle da contaminação do leite por praguicidas consiste na prevenção da exposição dos animais a essas substâncias e aplicação de período de carência quando existe a necessidade de utilização (KAN; MEIJER, 2007).

A contaminação do leite por praguicidas organofosforados aponta para a ausência de controle na produção leiteira, que permite a incorporação dessas substâncias ao leite, seja através da alimentação animal contaminada com esses resíduos ou de desrespeito aos períodos de carência na aplicação de medicamentos veterinários. Estudos mais detalhados são necessários para rastrear essas fontes de contaminação e estabelecer estratégias para seu controle.

CONCLUSÕES

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

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

Existe a necessidade de implantação de controle e monitoração de resíduos de praguicidas no leite e do estabelecimento da Ingestão Diária Aceitável e do Limite Máximo de Resíduos de organofosforados e carbamatos pelos órgãos competentes no Brasil.

REFERÊNCIAS

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

DEIANA, P.; FATICHENTI, F. Pesticide residues in milk processing. **Italian Journal of Food Science**, Perugia, v.4, p.229–245, 1992.

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

EMBRAPA. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. Disponível em: <<http://www.cnpqgl.embrapa.br/>>. Acesso em: 13 fev. 2008.

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

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

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

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

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