

## PESTICIDAS: USO, LEGISLAÇÃO E CONTROLE

GILVANDA SILVA NUNES \*  
MARIA LÚCIA RIBEIRO \*\*

Apresenta revisão bibliográfica sobre pesticidas, incluindo histórico, regulamentação e tipos de controle estabelecidos na Europa, nos Estados Unidos e no Brasil. Aborda os aspectos legais e os principais critérios para o estabelecimento de níveis de controle, discutindo as exigências e objetivos dos métodos analíticos atuais para controle de resíduos de pesticidas em alimentos e no ambiente.

### 1 HISTÓRICO DOS PESTICIDAS

O homem tem empreendido luta constante contra as pragas que competem pelo alimento e são causas de transmissão de doenças. A ação de alguns compostos inorgânicos é conhecida há muito tempo, assim, por exemplo, as aplicações de compostos sulfurados (antes do século XI), derivados do arsênio (século XVII), cloreto de mercúrio (século XVIII) e sais de cobre (século XIX) foram práticas habituais. Por outro lado, a utilização de compostos orgânicos com propriedades pesticidas era reduzida basicamente à aplicação de inseticidas naturais, como por exemplo a nicotina (século XVII), a rotenona ou o pyretrum (extraído da flor do crisântemo), este últimos na segunda metade do século XIX (1).

Em 1930, ocorreu a introdução dos primeiros pesticidas orgânicos sintéticos, os alquiltiocianatos. No entanto, não resta a menor dúvida de que o primeiro a demonstrar ampla eficiência inseticida foi o diclorodifenil-tricloroetano, o DDT, sintetizado em 1939 por Müller e manufaturado em 1943. Posteriormente, outros compostos organoclorados foram sintetizados e utilizados durante algumas décadas. A partir daí, tem sido verificada contínua incorporação de novos compostos, cada vez mais eficazes e seletivos, assim como menos persistentes nos alimentos em que são aplicados e nos meios naturais em que se dispersam. Neste

\* Prof<sup>a</sup>, Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís (MA) (e-mail: vandasn@zaz.com.br).

\*\* Prof<sup>a</sup>, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, UNESP, Araraquara (SP).

sentido, cabe destacar os pesticidas organofosforados, N-metil-carbamatos, benzimidazóis e derivados da uréia (fenil-, benzoil- e sulfoniluréias), entre outros. O desenvolvimento e síntese destes compostos tem sido amplamente documentado (1,2), sendo desnecessário maior detalhamento.

A importância da produção e da aplicação dos pesticidas é inquestionável. Nos Estados Unidos, 34 mil produtos fitossanitários derivados de 600 ingredientes ativos estão registrados, dos quais 20 mil para uso agrícola. Unicamente como referência, cabe destacar que a produção mundial de pesticidas passou de 0.13 milhão de ton em 1945 a 1,8 milhões em 1975. Globalmente, o consumo mundial de pesticidas por parte dos agricultores foi avaliado em 20 trilhões de dólares (3). Só na União Européia são utilizadas mais de 300 mil ton. O menor consumo, em termos mundiais, localiza-se nos países subdesenvolvidos, que representam 49% da população mundial e 46% da área total cultivada (4).

Aos países desenvolvidos são atribuídos aproximadamente 50% da produção agrícola, inclusive com a aplicação de pesticidas em grande escala, enquanto que no terceiro mundo se perde cerca de 70% das colheitas. A expectativa de que estes países venham a dobrar sua produtividade para suportar o aumento da população nos próximos 20 anos é ainda remota. Em contraste com esta necessidade, parte das regiões em desenvolvimento (situadas na África, América latina e Ásia) não conta ainda com infra-estrutura suficiente para regular e controlar eficazmente o uso de pesticidas e para assegurar efeitos mínimos à saúde pública e ao ambiente. Conseqüentemente, grande parte dos casos de mortes por intoxicação com pesticidas e contaminação ambiental se produzem neste países. Só para exemplificar, durante as décadas de 70-80, o Governo chinês generalizou o uso de pesticidas, para duplicar a produtividade, como resultado tornou-se um dos países mais afetados por contaminação (5).

O consumo de agroquímicos no Brasil cresceu cerca de 44% em apenas 10 anos. Vários fatores têm contribuído para o aumento no consumo destes produtos. Um deles é a falta de informação básica por parte dos agricultores, além da utilização de equipamentos obsoletos, que tem levado grande parte dos trabalhadores rurais a pulverizar mais veneno que o necessário. Como conseqüência, os casos de intoxicação e óbitos por ingestão e/ou inalação de agroquímicos têm crescido assustadoramente nos últimos 20 anos. Paralelamente, o faturamento no setor de vendas de pesticidas no Brasil sinaliza que o consumo continua em alta. Somente entre 93 e 97, as vendas cresceram 104%, de US\$ 1,05 bilhões para US\$ 2,161 bilhões. Apesar disso, as perdas atribuídas às pragas e doenças não sofreram redução drástica no mesmo período (6). Estes e outros casos demonstram que somente o uso e o manejo adequados dos pesticidas podem resultar em ganhos de produtividade, sem no entanto ocasionar contaminação nos alimentos e no ambiente.

O nível de produtividade que a sociedade atual exige da moderna agricultura não parece ser possível sem o uso de pesticidas. Por exemplo, a Food and Agriculture Organization (FAO) estima que sem o uso de pesticidas, cerca de 50% da produção de algodão seria destruída por pragas. Além disso, a qualidade e o aspecto do produto final melhoram substancialmente, de tal forma que atualmente se torna impossível comercializar produtos que tenham sofrido ataque por alguma praga. Por outro lado, em algumas regiões do Brasil, sobretudo nas que se diferenciam das características do trópico úmido, é possível pensar-se em produções agrícolas alternativas, sem o uso de agrotóxicos. O combate natural de pragas por outras espécies de insetos é algo que deve ser retomado o quanto antes nestas regiões.

A proteção das plantas e colheitas requer ampla diversidade de pesticidas, sendo que a maioria dos países utilizam, na atualidade, de 350 a 400 compostos distintos. Um pesticida pode ser utilizado em diversos cultivos, o que gera número de combinações possíveis entre pesticida e cultivos superior a 1000. São bem conhecidos os benefícios imediatos que advêm da aplicação de pesticidas sobre a produtividade da atividade agrícola. No entanto, existe preocupação importante com relação ao efeito prejudicial que estes produtos podem ocasionar sobre a saúde humana e no ecossistema em geral. A World Health Organization (WHO) e o World International Resource (WIR) estimaram em 5 milhões os casos de intoxicação aguda por pesticidas até hoje, dos quais entre 10 e 20 mil foram fatais (7). Neste sentido, existem diversas linhas de trabalho que postulam a possibilidade de reduzir a quantidade de pesticidas utilizados em 50%, sem mudanças significativas na produtividade e no custo final do produto agrícola (8). Outra tendência controversa é a utilização da biologia ou engenharia genética para criar variedades de cultivos mais resistentes à ação das pragas.

## 2 REGULAMENTAÇÃO E CONTROLE

O registro de novo composto com propriedades pesticidas é cada vez mais complexo, exigindo controles ambientais e toxicológicos crescentemente mais rigorosos, a fim de minimizar a presença de seus resíduos e sua ação nociva contra a saúde humana e o ecossistema em geral. Neste sentido, pode-se destacar os poucos meses de investigação que eram exigidos para o registro de pesticidas em 1950, frente ao período de cerca de 10 anos imprescindíveis para que se possa concluir todos os ensaios de toxicidade e persistência que a Environmental Protection Agency (EPA) exige na atualidade (3). Assim sendo, a introdução de novos compostos mais seguros e eficazes no mercado é muito lenta e onerosa. Por outro lado, os compostos que causam preocupação internacional por motivos relacionados à proteção do ser humano e do

ambiente são proibidos ou severamente restringidos, tanto na sua comercialização quanto aplicação. Aqui, cabe destacar diversos pesticidas clorados como o Aldrin, Dieldrin, DDT, Endrin, Hexaclorociclodieno, Heptacloro ou Hexaclorobenzeno.

A regulamentação quanto ao uso dos produtos fitossanitários está baseada não só no controle das classes químicas dos princípios ativos autorizados para uso como pesticidas, mas também no estabelecimento de nível de referência, que corresponde à quantidade máxima de resíduo de determinado pesticida que pode ser aceita em cada alimento, quando destinado ao consumo humano. Em tese, o cumprimento destes limites máximos de resíduos (LMR) permite preservar a saúde do consumidor da ação tóxica destes compostos. Neste sentido, diversos organismos nacionais e internacionais estão encarregados de estabelecer tais limites. Em 1962 foi criada em nível internacional a chamada "Codex Alimentarius Commission", um corpo subsidiário da FAO e da WHO, encarregado de proteger a saúde dos consumidores. Esta comissão constitui-se, na atualidade, numa organização multinacional, aberta a todos os membros da FAO e da WHO. Em 1991, 137 nações participaram no Codex. A contribuição do Codex de particular relevância é o estabelecimento dos valores de LMR recomendados, e que podem ser aceitos livremente pelos países membros.

Em geral, o assessoramento científico destes organismos internacionais tem sido efetuado pelo Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues (JMPR), que consiste num grupo de peritos em resíduos de pesticidas da WHO e de painel de especialistas sobre resíduos de pesticidas em alimentos e no meio ambiente da FAO. Os peritos da FAO estimam os valores de LMR em diversos tipos de alimentos, para os pesticidas cujos valores de Ingestão Diária Aceitável (ADI) já tenham sido fixados pelo grupo de especialistas da WHO. Os valores estabelecidos pela JMPR são baseados em dados toxicológicos, enquanto que os LMR têm como base os modelos de utilização de pesticidas (boas práticas agrícolas), refletindo a concentração residual obtida nos estudos de degradação dos compostos. Portanto, os valores de ADI e LMR referem-se a distintas bases de dados e estão convenientemente relacionados, de modo a assegurar que os pesticidas utilizados não apresentem nenhum risco à saúde dos consumidores (9).

Caso necessário, são feitas estimativas mais exatas pelo cálculo da Ingestão Diária Teórica Máxima (TMDI), da Ingestão Diária Máxima Estimada (EMDI) e da Ingestão Diária Estimada (IDE). Os valores de TMDI são calculados por meio dos LMR, embora os níveis de resíduos na maioria dos casos encontrem-se bem abaixo dos LMR (9). Os valores de EMDI incluem, na sua estimativa, certos fatores de redução que têm como objetivo refletir os efeitos habituais de eliminação parcial dos resíduos por armazenagem, processamento e cocção dos alimentos. Os valores de EDI são baseados nos níveis conhecidos de resíduos e a melhor estimativa

disponível à dieta diária, que depende, por sua vez, dos hábitos alimentares nacionais e regionais. Para o cálculo destes valores de referência, importantes parâmetros analíticos, como por exemplo, os limites de detecção das técnicas analíticas aplicadas, são levados em consideração (10).

Quando os valores de TMDI e/ou EMDI são menores que os ADI, em relação a determinado pesticida, torna-se improvável que a ingestão do alimento exceda nível que possa causar preocupação para a saúde. Por outro lado, quando o valor de EMDI excede o de ADI, o Estado afetado deve então recalculá-los, os quais devem ser utilizados para avaliar o risco real e possibilitar a conseqüente tomada de decisões. Deste modo, durante aproximadamente 30 anos, mais de 200 pesticidas têm sido avaliados toxicologicamente, e mais de 2000 LMR individuais para grande variedade de alimentos têm sido estabelecidos por este organismo internacional. Há forte movimento no sentido de se tentar harmonizar, no futuro, estes limites com os já legislados por todos os países membros dessas organizações (9,10).

## 2.1 LEGISLAÇÃO E LIMITES

Nos Estados Unidos, o organismo responsável pelo estabelecimento das tolerâncias é a EPA, e o responsável pelo cumprimento dos limites fixados pela legislação é a FDA (Food and Drug Administration) (11). O rígido controle estabelecido por tais organismos surgiu paulatinamente com os casos de contaminação por pesticidas em alimentos, que foram ainda mais pronunciados no final da década de 80 (12). Tais órgãos contam com legislação própria, e os valores de referência estipulados têm sido freqüentemente revistos, uma vez que os métodos analíticos e instrumentação têm se tornado ao longo dos anos cada vez mais eficazes.

Na União Européia existem diversas diretrizes que estabelecem os LMR, e estas devem ser adotadas por todos os Estados membros (13). Tais diretrizes variam conforme a classe dos pesticidas e os tipos de alimentos estudados. A harmonização adotada por estas nações incluem duas linhas fundamentais. A primeira é a fixação dos Limites Máximos de Resíduos Comunitários para cada pesticida nos diferentes produtos ou grupos de produtos vegetais. A segunda é o estabelecimento de sistema de vigilância das concentrações de resíduos de pesticidas nos produtos vegetais que são colocados em circulação no Mercado Comunitário. Neste sentido, cada estado membro da União Européia é encarregado de executar programas de inspeção para impedir que, produtos de origem vegetal ou animal que contenham resíduos superiores aos conteúdos máximos estabelecidos sejam colocados no mercado.

No Brasil, a fixação dos valores de referência é feita pelo Ministério

da Agricultura e do Abastecimento, mediante portarias que são publicadas em Diário Oficial. Tais portarias estabelecem os valores de LMR, as culturas para os quais o princípio ativo é liberado, as formas de aplicação e o tempo de carência, isto é, o tempo estabelecido entre a aplicação do produto e a colheita do alimento. Estes dados dos diversos pesticidas foram compilados pela Fundação Cargill (14) e outra versão mais atualizada, que exclui os pesticidas recentemente banidos do mercado, foi elaborada pelo International Life Science Institute of Brazil (ILSE) (15). O Ministério da Agricultura e do Abastecimento lançou, por meio da Secretaria de Defesa e Inspeção Vegetal e da Coordenação de Fiscalização de Agrotóxicos, o AGRO FIT 97, cujo principal objetivo seria padronizar os valores de LMR e direcionar os órgãos estaduais de controle de uso e aplicação dos pesticidas (16). O Instituto de Saúde do Distrito federal (ISDF) arrolou informações acerca das culturas e dos agroquímicos destinados à sua proteção, quantidades a serem aplicadas e tempos de carência, suficientes para organizar o programa computacional denominado LabPest (17). A versão mais atual do referido programa contém informações bem detalhadas também sobre as últimas portarias que foram lançadas pelo Ministério da Agricultura.

Convém salientar que cada Governo Estadual conta com seu próprio mecanismo de controle e vigilância, mediante suas Secretarias Municipais, o que dificulta, de certa forma, a regulamentação e a fiscalização em nível nacional. Indubitavelmente, a legislação vigente necessita ser revista com certa urgência, a fim de estabelecer diretriz única para controle e vigilância de resíduos de pesticidas em alimentos e no ambiente.

Outro ponto que deve ser ressaltado é o fato da legislação ser baseada em valores de LMR calculados para países europeus, como por exemplo a Alemanha, e extraídos principalmente dos registros do Codex, sem ter sido ainda revista com relação a estes valores. Para exemplificar, hoje os países membros da União Européia estabelecem como LMR para o inseticida Carbaril – um inseticida carbamato largamente utilizado na agricultura em todo o mundo - na cultura da laranja, o valor de 2 ppm. No Brasil, este valor continua sendo, desde o dia em que foi fixado, de 7 ppm (15).

## 2.2 USO DOMÉSTICO DE INSETICIDAS E ROTULAGEM

Diversos produtos comerciais com função inseticida, entre aerossóis, espirais, sprays, pós e dispositivos elétricos, são apresentados ao consumidor em prateleira de supermercados, a maioria dos quais à base de carbamatos e organofosforados. O restante corresponde aos produtos à base de piretróides. Casos de intoxicação por inalação e ingestão de inseticidas não são raros, embora a maioria não seja registrada. O

conhecimento dos sintomas de intoxicação pode ser, em muitos casos, crucial na hora de se definir o melhor tratamento médico.

Paradoxalmente, a população vem sendo negligenciada em relação às informações necessárias à sua proteção. Ao longo do tempo, tem sido observado perigoso abrandamento com relação às recomendações que deveriam vir estampadas nos rótulos destes produtos. A primeira constatação de tal negligência foi a eliminação de faixas coloridas que informavam sobre a classe toxicológica dos princípios ativos presentes, ou seja, verde (pouco tóxica), azul (medianamente tóxica), amarela (altamente tóxica) e vermelha (extremamente tóxica), determinada pela Lei 7.802/89 do Ministério da Agricultura. Sem as faixas, todos os produtos parecem, ao consumidor, apresentar a mesma (ou nenhuma) toxicidade.

A Portaria 321/97 do Ministério da Agricultura veio não só eliminar a Lei 7.802/89, como também revogar outras portarias e um decreto que, juntos regulamentavam o uso dos inseticidas domésticos e auxiliavam o consumidor, a saber:

- Portaria 57/95 – não permitia, nos rótulos, o uso de termos superlativos como “o melhor”, “tratamento excelente”, “forte”, “extra-forte”, entre outros;
- Portarias 55/96 e 172/96 – obrigavam a inscrição, na face imediatamente voltada para o consumidor, da seguinte frase: “Cuidado – Perigoso se ingerido, inalado ou absorvido pela pele!”. A Portaria 321/97 substituiu tal frase por: “Cuidado – Perigoso” e para os raticidas: “Cuidado – Veneno”;
- Decreto 79.094/77 – proibia o uso de expressões muitas vezes enganosas como “não-tóxico”, “inofensivo”, “inócuo” e outras do mesmo sentido.

Agora, é comum encontrar-se no mercado produtos com a denominação “Mata Tudo”, que ainda contém nos seus rótulos o aviso de que não apresentam cheiro, ou apresentam menos cheiro. Ao contrário, o consumidor deve preferir as marcas que ainda apresentem cheiro desagradável (cujo veículo é o querosene, por exemplo), que o obriga a aplicar somente a quantidade necessária, e providenciar a rápida ventilação do ambiente. A presença de marcas aromatizadas, que contém substâncias como óleo de citronela, óleo de eucalipto e limoneno, que mascaram o odor do pesticida, também constitui risco adicional, pois o consumidor tende a aplicar quantidade muitas vezes superior à necessária.

Atenuações como “piretróide à base de água – baixo efeito sobre o homem e os animais domésticos” podem ser vistos em alguns produtos e

têm sido extremamente perigosas, causando número cada vez maior de intoxicações.

Informações incompletas quanto aos sintomas de envenenamento tem prejudicado o atendimento de crianças e adultos. Na maioria dos produtos à base de carbamatos e organofosforados, os rótulos informam apenas que os compostos são inibidores da enzima colinesterase, o que significa muito pouco para o consumidor, que continua a desconhecer os sintomas de intoxicação aguda: suor, tontura, cólicas abdominais, visão turva, vômito, dificuldade respiratória, tremores musculares e até convulsões. No caso dos piretróides e piretrinas, os consumidores não são alertados para sintomas como: formigamento nas pálpebras e nos lábios, irritação das conjuntivas e das mucosas, coceira intensa, manchas na pele, excitação e convulsão. A ausência destas informações dificulta o diagnóstico e pode retardar o início do tratamento.

Finalmente, observa-se que não há maior preocupação quanto ao destino das embalagens, e os serviços de atendimento ao consumidor das diferentes marcas fornecem informações as mais variadas, não se chegando a consenso.

### 3 EXIGÊNCIAS ATUAIS DOS MÉTODOS PARA ANÁLISE DE PESTICIDAS

A necessidade de se analisar resíduos de pesticidas em alimentos, para efeito de regulamentação e controle, depara-se continuamente com problemas analíticos complexos, porque grande variedade de substâncias estruturalmente diferentes deve ser determinada em amplo número de produtos agrícolas ou alimentos em geral. Por outro lado, os sistemas de distribuição de alimentos tornam necessárias análises rápidas. Organismos internacionais de controle exigem métodos analíticos que possam oferecer resultados seguros e de forma rápida, de modo a atestar, em período normalmente inferior a 24 horas, se os produtos que apresentaram contaminação devem ser retirados do mercado, ou se sua importação deve ser cancelada (11).

Na área de análise de resíduos de pesticidas, alguns aspectos legais devem ser levados em consideração. Os fabricantes são responsáveis pelo fornecimento de dados e estudos de campo relativos aos pesticidas e aos metabólitos, para efetuar o registro do agroquímico. Os organismos públicos de controle devem impor e fazer cumprir os níveis máximos legais e realizar controles analíticos nos alimentos e no ambiente. Assim, de acordo com estas necessidades, os fabricantes tendem a desenvolver métodos singulares que são adequados para a análise de um pesticida em particular e de seus metabólitos mais importantes em uma ou várias matrizes. Embora tais métodos sejam utilizados freqüentemente para fazer cumprir a legislação vigente, ou



mesmo para confirmar resultados, os laboratórios de controle e de execução de programas de vigilância empregam principalmente métodos multirresíduos, que cobrem ampla faixa de pesticidas de distintas famílias (alguns métodos cobrem até 300 pesticidas), ou como segunda opção, utilizam métodos seletivos que se aplicam a pesticidas da mesma família ou a um único princípio ativo. Portanto, nem sempre tais métodos são suficientemente sensíveis para todos os compostos utilizados (18).

No caso de análise de resíduos de pesticidas sintéticos, o extraordinário número de compostos orgânicos presentes na composição dos alimentos originaram problemas analíticos durante as décadas de 40 e 50, devido principalmente às limitações inerentes às técnicas analíticas até então disponíveis. Sob o ponto de vista operacional, os primeiros métodos de análise eram extremamente longos, tediosos e complexos, quando comparados com outros métodos desenvolvidos posteriormente. Técnicas como a cromatografia em papel (PC) ou determinações colorimétricas exigiam numerosas e laboriosas purificações do extrato da amostra, de modo a permitir identificação apropriada e quantificação dos resíduos presentes. A implantação da cromatografia com gás (GC), assim como o desenvolvimento do detector por captura de elétrons (ECD), estendeu e facilitou o desenvolvimento dos métodos de análise dos pesticidas halogenados. No entanto, a capacidade de certos compostos naturais com átomos eletronegativos para produzir resposta com o detector ECD implica ainda na necessidade de se realizar adequada purificação.

Os primeiros e importantes métodos multirresíduos que permitiram, por GC, a quantificação de inseticidas organoclorados e organofosforados foram os de Mills, Onley e Gathier em 1963, citados por AMBRUS em 1986 (18). Estes métodos incluíam etapas de extração e purificação por partição líquido-líquido (PLL), cromatografia de adsorção em coluna e/ou cromatografia de permeação em gel (GPC). O desenvolvimento de detectores altamente seletivos durante a década de 60, como por exemplo o detector fotométrico de chama (FPD), ou o detector termoiônico (TID) permitiu o desenvolvimento de métodos de análise de pesticidas nitroгенados ou fosforados, com menor número de etapas de purificação. Este delineamento também pode ser aplicado à análise de pesticidas halogenados, devido ao desenvolvimento, no final da década de 70, do detector por condutividade elétrica (ECD), para GC, com suficiente seletividade e sensibilidade.

É evidente que a redução das etapas de purificação dos extratos tem sido possível graças à melhoria da seletividade dos detectores, tais como o de nitrogênio-fósforo (NPD), fluorescência (FSD) e ionização em chama (FID). No entanto, a eliminação das etapas de purificação pode, em alguns casos, influenciar negativamente a separação cromatográfica, sujar o injetor, a coluna cromatográfica e em alguns casos até mesmo o detector, devido à presença de grande quantidade de co-extrativos. Assim, parte do tempo economizado na preparação da amostra deverá ser destinado à

mesmo para confirmar resultados, os laboratórios de controle e de execução de programas de vigilância empregam principalmente métodos multirresíduos, que cobrem ampla faixa de pesticidas de distintas famílias (alguns métodos cobrem até 300 pesticidas), ou como segunda opção, utilizam métodos seletivos que se aplicam a pesticidas da mesma família ou a um único princípio ativo. Portanto, nem sempre tais métodos são suficientemente sensíveis para todos os compostos utilizados (18).

No caso de análise de resíduos de pesticidas sintéticos, o extraordinário número de compostos orgânicos presentes na composição dos alimentos originaram problemas analíticos durante as décadas de 40 e 50, devido principalmente às limitações inerentes às técnicas analíticas até então disponíveis. Sob o ponto de vista operacional, os primeiros métodos de análise eram extremamente longos, tediosos e complexos, quando comparados com outros métodos desenvolvidos posteriormente. Técnicas como a cromatografia em papel (PC) ou determinações colorimétricas exigiam numerosas e laboriosas purificações do extrato da amostra, de modo a permitir identificação apropriada e quantificação dos resíduos presentes. A implantação da cromatografia com gás (GC), assim como o desenvolvimento do detetor por captura de elétrons (ECD), estendeu e facilitou o desenvolvimento dos métodos de análise dos pesticidas halogenados. No entanto, a capacidade de certos compostos naturais com átomos eletronegativos para produzir resposta com o detetor ECD implica ainda na necessidade de se realizar adequada purificação.

Os primeiros e importantes métodos multirresíduos que permitiram, por GC, a quantificação de inseticidas organoclorados e organofosforados foram os de Mills, Onley e Gaither em 1963, citados por AMBRUS em 1986 (18). Estes métodos incluíam etapas de extração e purificação por partição líquido-líquido (PLL), cromatografia de adsorção em coluna e/ou cromatografia de permeação em gel (GPC). O desenvolvimento de detetores altamente seletivos durante a década de 60, como por exemplo o detetor fotométrico de chama (FPD), ou o detetor termoiônico (TID) permitiu o desenvolvimento de métodos de análise de pesticidas nitrogenados ou fosforados, com menor número de etapas de purificação. Este delineamento também pode ser aplicado à análise de pesticidas halogenados, devido ao desenvolvimento, no final da década de 70, do detetor por condutividade elétrica (ECD), para GC, com suficiente seletividade e sensibilidade.

É evidente que a redução das etapas de purificação dos extratos tem sido possível graças à melhoria da seletividade dos detetores, tais como o de nitrogênio-fósforo (NPD), fluorescência (FSD) e ionização em chama (FID). No entanto, a eliminação das etapas de purificação pode, em alguns casos, influenciar negativamente a separação cromatográfica, sujar o injetor, a coluna cromatográfica e em alguns casos até mesmo o detetor, devido à presença de grande quantidade de co-extrativos. Assim, parte do tempo economizado na preparação da amostra deverá ser destinado à

limpeza e reparação do instrumento deteriorado, até que se observe boa resposta. Assim, dependendo da natureza dos compostos analisados e do tipo de matriz, as etapas de purificação podem se constituir ainda em exigência na metodologia analítica. Por outro lado, a possibilidade de reduzir ou mesmo eliminar estas etapas deve ser estudada, pois permitirá reduzir o tempo e o custo da análise, assim como aumentar o número de análises por dia. Para análises de inseticidas polares ou medianamente polares (os pesticidas de última geração) os métodos baseados em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) tiveram amplo desenvolvimento a partir da década de 70. Hoje, esta técnica cromatográfica cobre grande parte dos pesticidas sintéticos, e apresenta a enorme vantagem de, na maioria dos casos, não necessitar de etapas de derivação (19,20).

Durante os últimos anos, a introdução de novos pesticidas, a necessidade de maiores controles e o incremento nas exigências relativas à duração, ao custo das análises e à confiabilidade dos resultados analíticos tornaram imprescindível contínua revisão e melhoria nos métodos analíticos disponíveis. Preferencialmente, os métodos multirresíduos deveriam permitir rápidas identificações e quantificações de grande número de pesticidas em grande variedade de amostras, com a sensibilidade exigida pelas legislações vigentes. No entanto, embora os métodos multirresíduos disponíveis permitam analisar número elevado de pesticidas, em determinados tipos de matrizes as condições analíticas podem não ser adequadas, e a sensibilidade dos métodos propostos tende a ser baixa. Muitos pesticidas e seus produtos de degradação, em especial os de elevada polaridade, não podem ser determinados pelos métodos por GC anteriormente citados. Na atualidade, os principais métodos multirresíduos podem detectar cerca de 200 dos aproximadamente 750 pesticidas ou metabólitos que devem ser analisados pelas agências de controle. Por outro lado, os métodos multirresiduais devem ser suficientemente sensíveis (com limites de quantificação inferiores aos LMR), precisos (com desvios padrões inferiores a 20%) e exatos (com recuperações superiores a 70%), para que possam ser utilizados com propósitos de regulamentação e controle, e aceitos pela comunidade científica (19). Além disso, os métodos devem ser econômicos e facilmente aplicados pelos laboratórios de análise de resíduos.

Vários autores (20, 21, 22) já cogitaram a necessidade de se efetuar certas modificações nas diferentes etapas experimentais dos métodos analíticos atuais, de modo a simplificá-los e adaptá-los às necessidades dos organismos de controle. Além disso, em futuro próximo, a maioria dos métodos de análise deverão dispor de procedimentos que respeitem mais a saúde humana e o ambiente.

Concretamente, a investigação e o desenvolvimento de novos métodos, sejam eles multirresíduos ou não, multimatrizes ou não, pretendem alcançar os seguintes objetivos gerais:

- simplificar e automatizar os procedimentos de tratamento das amostras;
- reduzir o consumo de solventes orgânicos e eliminar aqueles que são considerados tóxicos ou prejudiciais.

Os objetivos relacionados com as etapas de extração e isolamento, purificação e separação cromatográfica buscam:

- avaliar a técnica de extração em fluido supercrítico;
- miniaturizar os procedimentos de partição líquido-líquido ou substituí-los por outros procedimentos complementares, com melhores resultados, como a extração em fase sólida (SPE);
- minimizar o número de 'etapas de bancada';
- simplificar os procedimentos convencionais (cromatografia em colunas de adsorção, GPC preparativa), por meio da utilização de técnicas miniaturizadas (SPE, HPLC) ou técnicas *on-line* de extração/purificação combinadas, que envolvam menor quantidade de solventes;
- potencializar a utilização da HPLC para a análise de pesticidas polares ou medianamente polares (cada vez mais numerosos), que não possam ser cromatografados em fase gasosa sem prévia derivação;
- incorporar às etapas de determinação, a detecção por espectrometria de massa (MS), de modo a confirmar resultados;
- utilizar detetores o mais seletivos possíveis;
- avaliar as incipientes técnicas de imunoenaios e uso de biossensores eletroquímicos.

#### 4 CONCLUSÃO

O grande número de princípios ativos que vêm sendo empregados na agricultura exige controle efetivo dos seus resíduos que, aliado à constante revisão das leis vigentes, são fatores fundamentais para garantia da qualidade de vida neste planeta. Tais leis estabelecem, entre outras coisas, os limites máximos dos resíduos de pesticidas na água e em alimentos destinados ao consumo humano, bem como as formas de aplicação e uso destes produtos.

A contaminação de alimentos e das águas (sobretudo das águas subterrâneas) tem acarretado inúmeros efeitos sobre a saúde humana. Estes efeitos vêm sendo evidenciados ao longo dos anos pelo aparecimento de transtornos endócrinos no homem e nos animais, tais como a perda progressiva de espermatozóides e os males cancerosos, sobretudo na próstata, que foram reconhecidos como decorrentes da exposição humana a endrógenos sintéticos e seus contaminantes, entre outros.

Grande parte dos trabalhos sobre análise de resíduos de pesticidas envolvem, ainda, o uso de técnicas cromatográficas. Entretanto, nas

últimas duas décadas, o crescente número de métodos alternativos, que empregam técnicas bioanalíticas, tais como os imunoensaios e os biossensores, tem possibilitado respostas rápidas e sensíveis com relação ao monitoramento de resíduos de pesticidas em diferentes matrizes. É importante observar claramente os objetivos pleiteados pelos atuais métodos de análise, que são a redução da contaminação por parte dos próprios analistas, com a miniaturização das técnicas e o uso de pequenas quantidades de solventes orgânicos, caso necessário.

#### Abstract

This article presents a bibliography review about pesticides, including historical aspects, regulation and type of control established in Europe, United States and Brazil. It approaches the legal aspects and main criteria for the establishment of the control levels, discussing the requirements and objectives of current analytical methods in the control of pesticides residues of foodstuffs and in the environment.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 HASSAL, A. K. **The biochemistry and uses of pesticides:** structure, metabolism, mode of action and uses in crop protection. 2. ed. Weiheim : VCH, 1990.
- 2 CREMLYN, R. J. **Agrochemicals:** preparation and mode of action. Washington : Jonh Wiley, 1991.
- 3 HERRMAN, J. L. The role and the world health organization in the evaluation of pesticides. **Regul. Toxicol. Pharmacol.**, v. 17, p. 282-286, 1993.
- 4 LOMBARDO, P. The FDA pesticides program: goals and new approaches. **J. Assoc. Off. Anal. Chem.**, v. 72, p. 518-520, 1989.
- 5 EL SEBAE, A. H. Special problems experienced with pesticide use in developing countries. **Regul. Toxicol. Pharmacol.**, v. 17, p. 287-291, 1993.
- 6 BRASIL usa e abusa de agrotóxicos. **Folha de São Paulo.** São Paulo, 03 mar. 1998. Agrofolha, Seção do 5º Caderno.
- 7 LANG, L. Are pesticides a problem? **Environ. Health Perspec.**, v. 101, p. 578-583, 1993.

- 8 PIMENTEL, D., McLAUGHLIN, L., ZEEP, A., LAKITAN, B., KRAUS, T., KLEINMAN, P., VANCINI, F., ROACH, W. J., GRAAP, E., KEETON, W. S., SELIN, G. Environmental and economics effects of reducing pesticide use in agriculture. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 46, p. 273-288, 1993.
- 9 WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for predicting dietary intake of pesticide residues**. Geneva, 1989.
- 10 LOFTUS, M. L., BARRAJ, L. M., TOMERLIN, J. R. Effect of the limit of detection on exposure assessment. **J. Assoc. Off. Anal. Chem.**, v. 75, p. 911-915, 1992.
- 11 MARKUS, C. M. International harmonization of pesticide tolerances: legal, procedural and policy issues. **Food and Drug Journal**, v. 47, p. 701-738, 1992.
- 12 FERRER, A., CABRAL, R. Toxic epidemics caused by alimentary exposure to pesticides: a review. **Food Additives and Contaminants**, v. 8, p. 755-776, 1991.
- 13 KLEIN, A. W., GOEDICKE, J., HERCHEN, M., KÖRDEL, W. Environmental assessment of pesticides under Directive 91/414/EEC. **Chemosphere**, v. 26, p. 979-1001, 1993.
- 14 FUNDAÇÃO CARGILL. **Agrotóxicos: legislação básica**. Campinas, SP, 1991.
- 15 INTERNATIONAL LIFE SCIENCE INSTITUTE OF BRAZIL (ILSE). **Relação de substâncias para uso fitossanitário e domissanitário: portarias do Ministério da Agricultura**. São Paulo, SP : ILSE, 1995.
- 16 BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Departamento de Defesa e Inspeção Vegetal. Coordenação de fiscalização de agrotóxicos. **AGRO FIT 97: sistema de produtos fitossanitários**. Brasília, DF, 1997.
- 17 ISDF. Instituto de Saúde do Distrito Federal. **LabPest (versão 3.1): pesticidas para uso agropecuário**. Brasília, DF : Laboratório de Resíduos de Pesticidas, ISDF, 1997.
- 18 AMBRUS, A., THIER, H. P. Application of multiresidue procedures in pesticide. **Residue Analysis, Pure & Appl. Chem.**, v. 58, p. 1035-1062, 1986.

- 19 PESTICIDE analytical methods, pesticides residues in food: technologies for detection. Lancaster, Basel : Technomic, 1990. Chapter 6, p. 59-71.
- 20 PLIMMER, J. R., HILL, K. R., MENN, J. J. **Pesticide design**: outlook for the future. Pesticide residues in food: technologies for detection. Lancaster, Basel : Technomic, 1990.
- 21 SAWYER, L. D. **The development of analytical methods for pesticide residues, pesticide residues in food**: technologies for detection. Lancaster, Basel : Technomic, 1990. (Appendix B).
- 22 SEIBER, J. N. **Conventional pesticide analytical methods**: can they be improved? Pesticide residues in food: technologies for detection. Lancaster, Basel : Technomic, 1990.