

Período de decaimento em diferentes temperaturas do agrotóxico metil paration em uvas

Claudia Cristina Machado de Figueiredo Oliveiraⁱ

Claudia Melo Mouraⁱⁱ

Maria de Fátima Alves Ferreiraⁱⁱⁱ

Moacelio Veranio Silva Filho (*in memoriam*)

Manildo Marcião Oliveira^{iv}

Mauro Velho de Castro Faria^v

Registro DOI: <http://dx.doi.org/10.22280/revintervol11ed1.363>

Resumo

O objetivo deste estudo foi de avaliar as curvas de decaimento do inseticida metil paration em película e polpa de uvas, variedade Itália, contaminadas em laboratório e armazenadas em condições ambiente e em refrigeração. Foi determinado o teor residual de metil paration após contaminação de uvas com várias concentrações do agrotóxico. Após 2 horas em solução foram retiradas, deixadas secar ao ambiente, seguindo a extração com solvente orgânico e detectado por método enzimático utilizando preparação de acetilcolinesterase (AChE). Foram analisadas da uva: película e polpa em diferentes condições de temperatura (ambiente e refrigerada). No primeiro caso, a meia vida é de 9-11 dias em contaminações iniciais acima de 10 ppm e de 3-4 dias quando os resíduos iniciais foram de 2 ppm. Sob refrigeração (8°C), a meia vida, em contaminações mais elevadas, chegou a valores acima de 40 dias, mas decaindo, também, em contaminações iniciais na faixa de 2 ppm. O decaimento pode demorar mais que três vezes o tempo quando esta fruta é armazenada sob refrigeração. O método enzimático com a acetilcolinesterase pode ser empregado, com grande eficiência, no estudo de agrotóxicos organofosforados em alimentos.

Palavras-chave: Degradação de agrotóxico. Organofosforado. Uvas.

Degradation rate in different temperatures of pesticide metil paration in grapes

Abstract

The objective of this work was to evaluate the decay curves of the insecticide methyl parathion in the skin and pulp of grapes, varieties Italia, kept in ambient conditions or under refrigeration. Was determined residual level of metyl parathion after contamination of grapes with several concentrations of pesticide. After two hour in solution were retired leaved dry to the

environmental, followed the extraction with organic solvent and detection for enzymatic method using preparation of acetylcholinesterase obtained of rat brain. Were analysed skin and pulp of grapes in condition different of temperature (environmental and refrigered). In the first case, the half life was 9-11 days at initial contamination levels above 10 ppm 3-4 days at initial residue levels of about 2 ppm. Under refrigeration (8°C), at higher contamination levels, half life values were above 40 days, but at low contamination levels (about 2 ppm), they were much shorter. The degradation can retard more which the three time when this fruit is stored under refrigeration. Finally, the enzymatic method used can be efficiently employed in the detailed study of organophosphate pesticides contaminating fruit and other vegetables.

Keywords: Degradation of pesticide. Organophosphate. Grapes

Recebido em 21/01/2018 Aceito em 09/02/2018

Introdução

Agrotóxicos são usados em todo mundo com o intuito de controlar o ataque de pragas nas culturas agrícolas que são importantes para a geração de mais alimentos. Entretanto, muitas doenças podem estar vinculadas ao consumo inadvertido de resíduos de agrotóxicos como: supressão do sistema imune, desregulação endócrina e câncer (KIM et al., 2017; GILDEN et al., 2010). Estes resíduos podem ser ingeridos pela população por alimento ou água contaminada, consequência do uso excessivo dos agrotóxicos e colheita sem respeito ao período de degradação do produto (HANDFORD et al., 2015). Agrotóxicos inibidores da enzima acetilcolinesterase (AChE), especialmente organofosforados são empregados em culturas de frutas e hortaliças (QUEIROS et al., 2002; CUNHA BASTOS et al., 1991) e controle de vetores de doenças (LIMA et al., 2003). No caso em particular das frutas, hortaliças e grãos, quando a aplicação destes defensivos agrícolas é feita muito próxima à coleta, sem respeitar os limites de quarentena, resíduos podem ser encontrados aderidos à superfície destes vegetais (CUN ZHANG et al., 2010). Os organofosforados são compostos responsáveis por intoxicações acidentais de animais e humanos, bem como casos relacionados a suicídio (FERREIRA et al.; 2008; PIRES et al., 2005; CAVALIERE et al., 1996). Alguns dos principais agrotóxicos pertencentes ao grupo químico dos inseticidas organofosforados são: metilparation, paraoxon metil, metamidofos, acefato, fentoato, vamidotion, naled e fenitrotion (PARA, 2016; SOARES et al., 2003). Embora o metilparation tenha sido banido do Brasil em 2015, o relatório do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA, 2016) revelou que das 19,7% das amostras insatisfatórias, pelo menos 16,7% são de agrotóxicos não autorizados

para as culturas envolvidas no relatório. No caso da cultura de uva no mesmo relatório 2013-2015, encontrou-se acefato, metamidofos e dimetoato (PARA, 2016). Todos estes organofosforados não são autorizados para aplicação em uva. E também inibidores de acetilcolinesterase (AChE)(MASSOULIÉ, 2002) característica toxicológica destes compostos.

O estudo do decaimento dos níveis de agrotóxicos após contaminação de alimentos é muito importante, não só para o produtor, na determinação de períodos de carência ou de quarentena (antes que frutas, verduras e legumes possam ser colocados à disposição do consumidor), mas também para o próprio consumidor, que corre o risco de adquirir tais alimentos ainda contaminados com concentrações indesejáveis de agrotóxicos. O objetivo deste trabalho foi a avaliação dos níveis de resíduos na casca (película) e na polpa de uvas, da variedade itália, após contaminação da fruta com diferentes concentrações deste agrotóxico; a determinação do período de decaimento (período de carência) para estes agrotóxicos, até que atinjam em condições diferentes de armazenagem.

Materiais e métodos

Reagentes

Padrão de Pesticida Polyscience - 98% de pureza - Metil-paration (O,O-dimetil O-(4-nitrofenil)fosforotioato); Pesticida Comercial Cynamid -Folidol P-600 (metil paration comercial); Diclorometano (Vetec) – P.A.; Cloridrato de acetilcolina (Merk); Para-nitrofenol (Merk); Tris (hidroximetil)-amino metano (Merk); Cloreto de Magnésio(Reagem); Triton X-100 (Vetec).

Soluções de agrotóxicos

As soluções de uso foram preparadas a partir do produto comercial FOLIDOL P-600, que tem como único princípio ativo 600 g/L de metil paration, sendo a concentração final do agrotóxico, nas soluções diluídas, definida entre 2 - 600 ppm. A concentração real destas soluções foi determinada antes de cada experimento, por método colorimétrico (formação de para-nitrofenol) e ajustadas, conforme a necessidade. A solução padrão preparada a partir do padrão do agrotóxico metil paration (poliScience) foi obtida dissolvendo-se 2 mg do padrão em

1 mL de metanol. Alíquotas desta solução, usadas na elaboração das curvas padrão, foram diluídas em metanol e estocadas em frascos vedados a 4°C.

Contaminação das Uvas

As amostras de uvas da variedade Itália utilizadas no trabalho foram adquiridas em comércio local. As amostras de aproximadamente 1 quilo foram inicialmente testadas quanto a presença de resíduos detectáveis de agrotóxicos inibidores da colinesterase. As que indicavam algum nível de contaminação foram descartadas. As uvas foram separadas em grupo controle (sem agrotóxico) e grupo ensaio (contaminado com uma concentração conhecida de agrotóxico), em todos os experimentos. Ambos os grupos foram mergulhados por 2 horas em soluções (o controle em água e o ensaio em água com agrotóxico, Folidol p-600, nas concentrações estudadas – 2 até 600 ppm). Após a contaminação, as amostras foram colocadas para secar ao ambiente por 24 horas e a partir daí, em períodos de tempo de até 60 dias, grupos de frutas foram descascados, sendo película e polpa (sem sementes) homogeneizadas separadamente. Os experimentos consistiram em determinar o nível de resíduos na película e na polpa de frutas em diversos períodos de tempo após o momento da contaminação e em duas diferentes condições de armazenamento: (a) a temperatura ambiente, ao ar livre, mas protegidas da luz solar direta (temperaturas variando entre 23°C e 30°C); (b) em refrigerador, no escuro e à temperatura de, aproximadamente, 8°C. Alíquotas dos homogeneizados, retiradas em triplicata, foram processadas para a determinação dos níveis de resíduos do agrotóxico, pelo método enzimático.

Extração do Metil Paration com Solvente Orgânico a Partir de Amostras de Uvas

Para os experimentos de extração do metil paration, 50g a 80 g das uvas foram descascadas, sendo as películas e polpas sem sementes pesadas separadamente e homogeneizadas em liquidificador de alta rotação (18.000 rpm) com adição de 2 volumes de água, no caso das películas, e em sua própria água, no caso das polpas. Alíquotas de cada homogeneizado foram pesadas (20 g) em tubos de vidro de centrífuga de capacidade adequada (50 mL para amostras de 20 g), adicionando-se 0,1mL de Triton X-100 e, a seguir,

diclorometano na proporção 1:1(p:v). A mistura das fases foi feita por homogeneização a 3.000 rpm/2min usando-se uma haste de aço inoxidável com pequena hélice na extremidade, acoplada a um motor elétrico de velocidade variável. A separação das fases foi realizada por centrifugação da mistura a 3000 rpm/5min. A fase solvente (inferior) foi retirada com auxílio de seringa de vidro e agulha longa. A evaporação do diclorometano foi feita em capela, usando-se corrente de ar e colocando-se as amostras em banho-maria a uma temperatura máxima de 56°C.

Dosagem Potenciométrica da Acetilcolinesterase

A metodologia utilizada para determinar a atividade da AChE foi adaptada do método potenciométrico descrito por Cunha Bastos et al. (1991). O resíduo da evaporação total do solvente foi solubilizado em 9,25 mL de tampão Tris/HCl 2 mM contendo MgCl₂ 40 mM pH 7,6 e, após adição de 0,5 mL de preparação da enzima (correspondendo a, aproximadamente, 5 mg de proteína), o meio reacional foi incubado durante 120 min em banho-maria a 37°C, período necessário para ativação de tionofosforados (Cunha Bastos et al., 1991). Nos experimentos em que foram construídas curvas de inibição de pesticidas diretamente em soluções aquosas (sem extração prévia), o tampão sofreu tratamento de contaminação de forma a ter as concentrações finais desejadas. Ao término da etapa de pré-incubação, o pH da mistura foi medido, acertando-o, se necessário, a aproximadamente 7,4, com soluções 0,01N de NaOH ou de HCl, conforme o caso. Sob agitação, 0,25 mL de cloridrato de acetilcolina 0,28 mM foi adicionado e o tempo (em segundos) em que o pH diminuiu de 7,3 a 7,0 foi cronometrado. O decréscimo do pH é devido a formação de ácido acético proveniente da hidrólise enzimática do substrato. O tempo de decaimento de 7,3 a 7,0 é proporcional ao inverso da velocidade aparente da enzima. A velocidade aparente, portanto, foi expressa como o inverso do tempo gasto para o decaimento do pH, neste intervalo (Cunha Bastos et al., 1991). O cálculo da percentagem de inibição de uma amostra ou de um padrão em relação ao controle (água destilada), foi feito da seguinte forma:

$$\% \text{ de inibição} = \frac{T2 - T1}{T2} \times 100$$

T1 = Tempo do controle (segundos)

T2 = Tempo do ensaio (segundos)

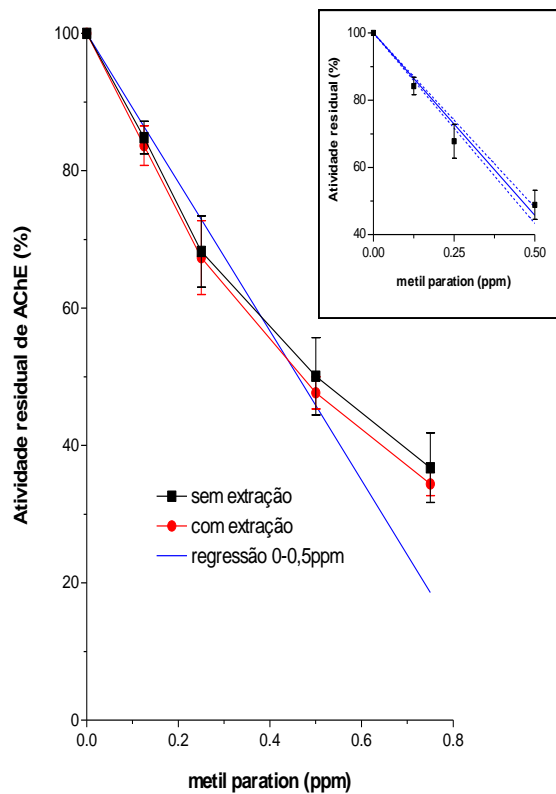
Cálculo da Concentração de Metil Paration nas Amostras

Foi construída curva de inibição da preparação de acetilcolinesterase (expressa em % de inibição em relação ao controle) diretamente por soluções de metil paration (padrão analítico PolyScience). Esta curva foi comparada com a obtida em experimentos onde foram processados extratos de uvas, cujos homogêneos foram previamente contaminados com concentrações conhecidas das mesmas soluções de padrão do agrotóxico. Desta forma, a concentração de resíduos de metil paration em qualquer amostra (expressa em ppm) foi determinada por interpolação da capacidade inibitória sobre a acetilcolinesterase (em % de inibição em relação ao controle) de seus extratos nesta curva padrão, sendo os resultados corrigidos pelos fatores de diluição ou concentração da amostra durante o processamento.

Resultados

Como base para o cálculo das concentrações de resíduos de metil paration contaminantes de uvas em todos os experimentos realizados pelo método enzimático, foram construídas curvas de inibição padrão da preparação enzimática por metil paration. Comparou-se a curva obtida por inibição direta, ou seja, sem etapas prévias de extração ou qualquer outra manipulação, com a construída após extração de homogêneos de uvas previamente contaminados com concentrações conhecidas do agrotóxico (Figura 1).

Figura 1 – Curva padrão da inibição da acetilcolinesterase por metil paration.

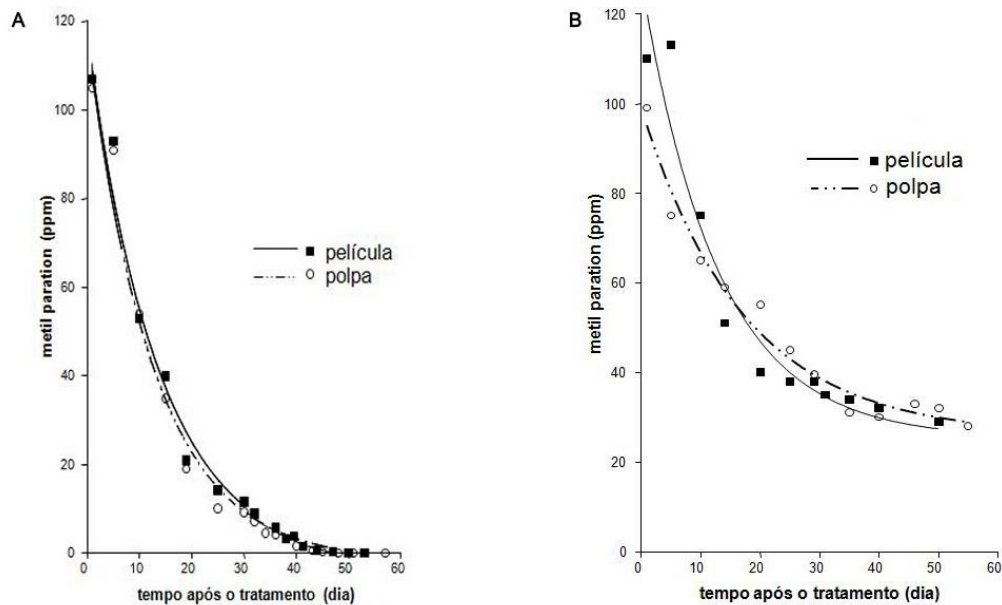


Legendas: (quadrado) inibição direta da preparação de acetilcolinesterase por soluções padrão de metil paration e (círculo) a inibição após extração de uvas, cujos homogêneos foram contaminados com as mesmas concentrações do pesticida. Cada ponto é a média de 6 experimentos e desvio padrão. Na reta (azul) do gráfico maior e menor está representada a regressão linear com todos os resultados (com e sem extração) com atividade residual de AChE entre 90 e 50% que foi usada para cálculo da contaminação das amostras. A equação desta regressão linear, forçada a passar pelo 100%, teve os seguintes valores: Slope = -108,5%; 5,34%; Y-Intercept = 100%; $p < 0,0001$

Os níveis de resíduos do agrotóxico foram medidos em película e polpa de uvas que foram contaminadas 24 horas antes com soluções de metil paration variando entre 2 e 600 ppm: em concentrações de tratamento baixas (2ppm), a película apresentou valores de até cerca de 4 ppm, enquanto na polpa estes valores eram inferiores a 2ppm. Porém, em concentrações mais elevadas, os níveis de contaminação em ambas as frações foram semelhantes, mas bem inferiores ao do tratamento. É interessante notar que, a partir de 300 ppm na solução de

tratamento, os resíduos detectados, tanto em película quanto polpa, não ultrapassaram 110ppm, mostrando, a curva de contaminação, um aspecto sinusoidal (figura 2A).

Figura 2 - Curvas de decaimento do metil paration em película e polpa de uva à temperatura ambiente (A) e sob refrigeração - 8°C (B).



Desta forma, a película apresenta alguma capacidade de adsorção de metil paration, detectada quando concentrações de paration no liquido de imersão estão na faixa de 2ppm. As curvas de decaimento iniciaram-se com uma contaminação por resíduos de metil paration em torno de 100-110 ppm, tanto para película quanto para polpa. Este foi o valor máximo conseguido dentro das nossas condições de tratamento (600 ppm na solução de contaminação). No caso de frutas mantidas na condição ambiente, as curvas de decaimento são idênticas para película e polpa, qualquer que seja o nível de contaminação inicial. No entanto, a meia vida do metil paration não é constante. Desta forma em concentrações iniciais de contaminação acima de 10 ppm, a meia vida é de em torno de 10-11 dias, caindo para 3-4 dias quando é considerada a contaminação inicial de 2 ppm (Tabela 1).

No caso de frutas mantidas no refrigerador, os resultados foram diferentes (Figura 2B). O decaimento dos resíduos em película e polpa foram semelhantes para condições de

contaminação inicial mais elevadas, sendo a taxa de decaimento, como esperado, bem menor do que no caso de frutas mantidas nas condições de temperatura ambiente. Porém, considerando-se níveis iniciais próximos a 2 ppm, a taxa de decaimento foi nitidamente maior na película. A meia vida do metil paration, no entanto, variou sensivelmente em função dos níveis iniciais de contaminação, aumentando a medida que estes níveis baixaram, mas diminuindo a partir de níveis iniciais bem menores (cerca de 2 ppm), como resumido na Tabela 1.

Tabela 1 - Variações da meia vida dos resíduos metil paration em uvas à temperatura ambiente e sob refrigeração em função do grau de contaminação inicial

Contaminação Inicial Aproximada (ppm)	Meia Vida - Película (dias)		Meia Vida - Polpa (dias)	
	Temp. ambiente	Refrigeração	Temp. ambiente	Refrigeração
110	10-11	15-16	10-11	15-16
50	10-11	41-42	10-11	41-42
2	3-4	27-28	3-4	12-13

Com base nos dados apresentados nas curvas de decaimento (figuras 1A e 1B) e tendo em vista a aplicação prática na determinação de períodos de carência (quarentena) de frutas tratadas com este agrotóxico, construímos a Tabela 2, que mostra o período aproximado de tempo necessário para que, a partir de uma concentração inicial conhecida de metil paration na fruta, os resíduos do agrotóxico atinjam o valor de 0,1 ppm (em condições ambientes ou em refrigerador).

Tabela 2 - Decaimento, até o nível de 0,1 ppm, da contaminação por resíduos de metil paration em uvas, em duas condições ambientais (temp. ambiente e refrigeração)

Contaminação	nº aproximado de dias para decaimento até 0.1 ppm ¹
--------------	--

¹ A concentração de 0,1ppm foi escolhida por representar valores aceitáveis de contaminação. Não foi calculado o decaimento para frutas contaminadas com mais de 2-2,5ppm mantidas na geladeira (8oC) devido ao largo intervalo de tempo necessário;

inicial (ppm) ³	Temp. ambiente ²	Refrigeração ³	
	película e polpa	película	polpa
100	47	-	-
90	46	-	-
80	45	-	-
70	43	-	-
60	41	-	-
50	39	-	-
40	36	-	-
30	33	-	-
20	27	-	-
15	25	-	-
10	21	-	-
7,5	18	-	-
5	16	-	-
2,5	11	58	-
2	10,5	49	27
1,5	10	37	19
1	9	27	13
0,5	7	13	5

² Frutas colocadas, após contaminação, em ambiente aberto (temp. ambiente), na sombra, com temperaturas variando entre 20 e 30o C (o decaimento foi praticamente idêntico na película e na polpa) ou em refrigerador (8oC).

³ As frutas foram tratadas com diversas concentrações de metil paration (como descrito em Materiais e Métodos), sendo as amostras avaliadas quanto a resíduos do agrotóxico; Revinter, v. 11, n. 01, p. 126-142, fev. 2018.

0,25	4	3	3
0,2	3	2	2

Nota: Esta tabela foi calculada com base nos dados das curvas de decaimento de metil paration

Discussão

Resíduos de agrotóxicos em frutas e verduras e a translocação do agrotóxico da película para a polpa são alvo de diversos estudos (NAGAYAMA et al., 1995; CHRISTIA et al., 2015). Exceto para agrotóxicos solúveis em água, a taxa de concentração mais alta na polpa do que na película foi encontrada em agrotóxicos fenóxi e imidazol, seguido pelos carbamatos. agrotóxicos organoclorados e organofosforados que tiveram baixas taxas de concentração na polpa em relação à casca, quando não eram as mesmas (NAGAYAMA et al., 1995).

A população pode estar exposta direta ou indiretamente a resíduos de agrotóxicos através do ar, água e/ou alimentos. Em todo mundo tem-se verificado a presença de resíduos de agrotóxicos nos alimentos. Na França, de 254 agrotóxicos avaliados em alimentos, 73 foram detectados, sendo que neste grupo encontrou-se importantes formulações de organofosforados: o pirimifos-metil, chlorpirifos e chlorpirifos-metil (NOUGADÈRE et al., 2012). Além disso, crianças estão mais facilmente dentro de um grupo de risco mais propício à intoxicação indireta através da ingestão de alimentos contaminados, já que consomem em média três vezes mais frutas e verduras do que os adultos (SCHILTER; RENWICK; HUGGETT, 1996). Evidências experimentais indicam que agrotóxicos ou formulações contaminadas por agrotóxicos podem interferir com o sistema imune e exercem diversos efeitos imunotóxicos em animais de laboratório (GILDEN et al., 2010; KIM et al., 2017; VIAL; NICOLAS; DESCOTES, 1996).

Estudos de degradação de agrotóxicos em uva podem ser avaliados por dois contextos: de saúde pública, pelo consumo de frutas contaminadas e pelo prejuízo para a produção de vinho para as variedades que são produzidas para este fim (PUJERI et al., 2010). Estudos de decaimento para monitorar agrotóxicos em vegetais promovem a informação necessária sobre a sua degradação e destino no ambiente agrícola. Clavijo *et al.* (1996) observaram que o comportamento de diferentes agrotóxicos organofosforados (malation, diclofluanid e fenitrothion) em maçãs foi distinto para cada agrotóxico, envolvendo dois processos neste comportamento: a penetração e a degradação propriamente dita. A evolução do decaimento

destes agrotóxicos indicaram que agentes biológicos dentro das maçãs têm um potencial de degradação maior do que na casca. Nossos resultados, quanto aos níveis de resíduos de metil paration em concentrações acima de 2 ppm, tanto na película quanto na polpa de uva, são semelhantes e decaem de forma similar. Entretanto, em concentrações por volta de 2 ppm, observamos o fenômeno de adsorção pela película, chegando a duplicar os níveis de resíduos, mantendo a película uma concentração muito mais alta que a polpa. De uma forma geral poderíamos considerar que a permeabilidade da película ao metil paration é elevada. Os níveis baixos encontrados na polpa com o tratamento em concentrações de 2 ppm podem ser explicados pelo fenômeno de adsorção acima descrito. Nas nossas condições laboratoriais, as uvas não apresentaram maior assimilação de agrotóxico quando as concentrações de tratamento foram superiores a 300 ppm. O decaimento tanto a 300 quanto a 600 ppm tem o mesmo perfil, pois em ambas as situações, a concentração máxima atingida nas uvas foi de 120 ppm. Estes resultados observados na película de uva também foi observado em tomates, manga e abacaxi tratados com organoclorados e organofosforados em Gana (AGYEKUM et al., 2015).

No experimento realizado para verificar a influência da temperatura no decaimento do metil paration, observamos que a meia vida, nas condições de temperatura ambiente é mais ou menos constante até valores de contaminação inicial de 10 ppm (13- 14 dias) mas é bem menor em condições de baixa contaminação (2 ppm - 3 a 4 dias). A influência da temperatura é, no entanto, dramática. A 8°C, a meia vida em altas contaminações vai de 17 a 42 dias (conforme o nível inicial), decrescendo novamente para condições de baixa contaminação. Estas variações da meia vida permanecem sem uma boa explicação. Os agrotóxicos organofosforados têm uma grande persistência e sua eliminação das uvas leva mais tempo do que o estabelecido nos intervalos de segurança (ou períodos de carência) normalmente admitidos e que, em tomates, repetidas aplicações resultam em um efeito cumulativo nos níveis de resíduos (LIAPIS et al, 1994). Em estudo com uvas até variedades podem degradar agrotóxico distintamente, duas variedades da espécie *Vitis vinífera* (Sideritis e Opsimo Edessas) foram tratadas com o organofosforado Fention, sendo a meia vida (em dias) de agrotóxico foi de 7,6 para a variedade Sideritis e 5,6 para Opsimo Edessas, enquanto que sob refrigeração (0±0.5 °C) foi de 42 e 44,7 dias, respectivamente (KYRIAKIDIS et al., 2003).

Em todos estes trabalhos, as técnicas utilizadas foram cromatográficas o que dificulta a implementação de programa de monitoramento de resíduos destes agrotóxicos devido ao alto custo dos insumos para as análises, necessidade de infraestrutura e mão de obra especializada.

O método enzimático utilizado neste estudo (potenciométrico), por ser simples, rápido e de baixo custo, pode ser empregado, com grande eficiência, no estudo detalhado de condições de contaminação, distribuição e decaimento de agrotóxicos organofosforados em alimentos da mesma forma que sua modalidade espectrofotométrica (FUKUSHIMA et al., 2017; OLIVEIRA et al., 2010; PORTUGAL et al., 2017; VAN DYK; PLETSCHKE, 2011).

O estabelecimento de diretrizes legais tem aumentado o uso contínuo de agrotóxicos menos persistentes e menos tóxicos ao homem, cujo número de formulações registradas vem também crescendo. Este fato acarreta sérias dificuldades analíticas para o controle de resíduos de agrotóxicos nos alimentos. Para detectar produtos agrícolas que contenham níveis de resíduos mais altos do que o recomendado pelo LMRs (limite máximos de resíduos)(ANVISA, 2018), cada país dispõe de agências governamentais de monitoramento, geralmente através de duas diferentes, mas complementares, estratégias: (a) medição dos níveis em lotes individuais para determinar a aquiescência com a tolerância legal; (b) o estudo da dieta total, no qual a entrada do agrotóxico através dos hábitos alimentares é determinada pela análise das frutas e vegetais da forma como são consumidos (crus, cozidos, etc).

A Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) tem recomendado o número de dias que deve transcorrer entre a última aplicação de agrotóxico e o início da colheita, denominado período de carência ou de segurança. No Brasil, por exemplo, na aplicação de agrotóxicos organofosforados se recomenda um intervalo de segurança específico segundo o agrotóxico e seu uso. O metil paration antes da proibição em 2015 (ANVISA, 2015) possuía autorização para aplicação em culturas de soja e algodão com LRM de 0,3 e 0,1 ppm, respectivamente. O período de segurança era de 15 dias para as duas culturas. E para este agrotóxico a ingestão diária aceitável (IDA) de 0,003 mg.kg⁻¹. Entretanto, o Brasil passa atualmente por difícil situação no controle de venda e fiscalização do uso de agrotóxicos. Segundo Rigotto et al. (2014) uma conjuntura que envolve: a) o alto consumo de agrotóxicos, sendo atualmente o maior consumidor, principalmente herbicidas em função da utilização das culturas transgênicas; b) problema do contrabando de produtos não legalizados no país; c) disputas entre agentes sociais, a favor e contra o uso dos agrotóxicos, com forte tendência para as grandes corporações que defendem o uso e são comprometidas com o crescimento da agricultura para a produção de *commodities* gerando desta forma desequilíbrio de forças que tendem para atender as pressões políticas e econômicas do setor. Constituindo-se hoje a questão resíduos de agrotóxicos num grande problema de saúde pública, sendo necessária e

imprescindível uma sensibilização maior de pesquisadores, professores e profissionais de áreas relacionadas para que possam cooperar com novas discussões para mudar este cenário.

Conclusões

A absorção do organofosforado metil paration na polpa de uvas da variedade Itália ocorre até 300 ppm na solução de incubação. Em baixas concentrações do metil paration (2 ppm) a película absorve mais que a polpa por mecanismos de adsorção do agrotóxico. O período de decaimento do agrotóxico metil paration em uva é variável conforme a temperatura de armazenamento. O decaimento pode demorar mais que três vezes o tempo quando esta fruta é armazenada sob refrigeração. Mesmo com as tentativas legais para diminuir o uso de agrotóxicos com alto nível de toxicidade, como o metil paration, ilustrado pela sua proibição de uso em atividade agrícola em 2015, ainda vivemos a sombra de possíveis contaminações devido ao contexto caracterizado pela precariedade de fiscalização e campanhas de conscientização que atendam verdadeiramente o bem maior da população: sua saúde, e não interesses políticos e econômicos das oligarquias que se beneficiam deste que pode ser considerado um sutil caso de injustiça ambiental.

Referências

- AGYEKUM, A. A.; AYERNOR, G. S.; SAALIA, F. K.; BEDIAKO-AMOA, B. Translocation of Pesticide Residues in Tomato, Mango and Pineapple Fruits. **Journal of Food Science and Engineering** v. 5, p. 142-149. 2015.
- ANVISA, AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC 56 de 11 de dezembro de 2015. Dispõe sobre o regulamento técnico para o ingrediente ativo Parationa metílica em decorrência da reavaliação toxicológica. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil nº238, Brasília, DF, 14 dez. 2015. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RDC_56_2015_.pdf> Acesso: 20 jan 2018
- ANVISA, AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. O que é LMR? Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/duvidas-sobre-agrotoxicos-em-alimentos>> Acesso: 20 de jan 2018
- CAVALIERE, M. J. et al. Miotoxicidade por organofosforados. **Revista de Saúde Pública**, v. 30, n. 3, p. 267–272, 1996.

CHRISTIA, C. et al. Pesticide residues in fruit samples: comparison of different QuEChERS methods using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 22, n. 17, p. 13167–13178, 2015.

CLAVIJO, M. P., MEDINA, M. P., ASENSIO, J. S. et al. Decay study of pesticide residues in apple samples. **Journal of Chromatography. A**. v. 740, p. 146-150.1996.

CUNHA BASTOS, V. L. F. et al. Brain acetylcholinesterase as an in vitro detector of organophosphorus and carbamate insecticides in water. **Water Research**, v. 25, n. 7, p. 835–840, 1991.

CUN-ZHENG, Z. , XIN-MING, Z. , ZI-HUA, T. , DAN-JUN, H.; XIAN-JIN, L. Degradation of Chlorpyrifos and Fipronil in Rice from Farm to Fork and Risk Assessment. **Agricultural Sciences in China**. v. 9, n. 5, p. 754-763. 2010.

FERREIRA, A.; MAROCO, E.; YONAMINE, M.; OLIVEIRA M.L.F. Organophosphate and carbamate poisonings in the northwest of Paraná state, Brazil from 1994 to 2005: clinical and epidemiological aspects. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas** v. 44, n. 3, p. 407-415. 2008.

FUKUSHIMA, A.R. et al. Avaliação poder de inibição da acetilcolinesterase promovido pelo praguicida aldicarbe e seus metabólitos utilizando método enzimático de triagem rápido, seguro e de baixo custo. **Revinter**, v. 10, n. 03, p. 05-17, 2017.

GILDEN, R.C.; HUFFLING, K.; SATTLER, B. Pesticides and Health Risks. **Journal of Obstetric, Gynecologic, & Neonatal Nursing**. v. 39, n. 1, p. 103-110, 2010.

HANDFORD, C.E.; ELLIOTT, C.T.; CAMPBELL, K. A review of the global pesticide legislation and the scale of challenge in reaching the global harmonization of food safety standards. **Integrated**

KIM, K.H.; KABIR, E.; JAHAN, S.A. Exposure to pesticides and the associated human health effects. **Science of The Total Environment**. v. 575. Supplement C. p. 525-535, 2017.

KYRIAKIDIS, N. V. , PAPPAS, C.; ATHANASOPOULOS, P. Degradation of fenthion and fenthion sulfoxide on grapes on the vines and during refrigerated storage. **Food Chemistry** v. 91, p. 241–245. 2005

LIAPIS, K. S., MILIADIS, G. E., APLADA-SARLIS, P. Persistence of monocrotophos residues in greenhouse tomatoes. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. v. 53, p. 303-308, 1994.

LIMA, J.B.P.; DA-CUNHA, M.P.; DA SILVA JÚNIOR, R.C.; GALARDO, A. K.R.; SOARES, S.S; BRAGA, I.A.; RAMOS, R.P.; VALLE, D. Resistance of *Aedes aegypti* to organophosphates in several municipalities in the state of Rio de Janeiro and Espírito Santo, Brazil. **The American Journal of Tropical Medicine and Hygiene**. v. 68, n. 3, p. 329-333, 2003.

MASSOULIÉ, J. The origin of the molecular diversity and functional anchoring of cholinesterases. **Neurosignals**, v. 11, n. 3, p. 130–143, 2002.

- NAGAYAMA, T. et al. Relationship between Pesticide Residues in Fruit Peel and Flesh. **Food Hygiene and Safety Science (Shokuhin Eiseigaku Zasshi)**, v. 36, n. 3, p. 383–392_1, 1995.
- NOUGADÈRE, A. et al. Total diet study on pesticide residues in France: levels in food as consumed and chronic dietary risk to consumers. **Environment International**, v. 45, p. 135–150, 15 set. 2012.
- OLIVEIRA, C.C.M.F.; OLIVEIRA, K.C.; SILVA FILHO, M.V.; OLIVEIRA, M.M. Presença de pesticidas anticolinérgicos (organofosforados e carbamatos) em frutas e hortaliças no município de Cabo Frio, RJ. **Vértices**. v. 12, n. 3, p. 177-185, 2010.
- PARA (PROGRAMA DE ANÁLISE DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ALIMENTOS). Relatório das análises de amostras monitoradas no período de 2013 a 2015. ANVISA - Agência nacional de Vigilância Sanitária. 2016. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relat%C3%B3rio+PARA+2013-2015_VERS%C3%83O-FINAL.pdf/494cd7c5-5408-4e6a-b0e5-5098cbf759f8> acesso: 04 jan. 2018.
- PIRES, D. X.; CALDAS, E. D.; RECENA, M. C. P. Uso de agrotóxicos e suicídios no Estado do Mato Grosso do Sul, Brasil Pesticide use and suicide in the State of Mato Grosso do Sul, Brazil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 21, n. 2, p. 598–605, 2005.
- PORTUGAL, E.J.; BURTH, P.; FORTUNA, J.L. Análise da contaminação por agrotóxicos em fontes de água de comunidades no Extremo Sul da Bahia. **Revinter**. v. 10, n. 02, p. 85-102, 2017.
- PUJERI, U.S. , PUJARI,A.S. HIREMATH, S.C. AND YADAWE, M.S. Multi-residue analysis of pesticides in grapes in bijapur district. **International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology**. v. 1, n. 2, p. 286-291. 2010
- QUEIROZ, M.E.C.; MACHADO-NETO, J.G.; PEREIRA, L.R.L.; CALIXTO, F.; AMAROLLI, F.D.; ARAKAWA, N.S.; CARVALHO, D. Safety Measures in the Application of Organophosphate Insecticides on Staked Tomato Crops Using Dragged Hoses. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. v. 68, n. 4, p. 490-494. 2002.
- RIGOTTO, R.M.; VASCONCELOS, P.D.; ROCHA, M.M. Uso de agrotóxicos no Brasil e problemas para a saúde pública. **Cadernos de Saúde Pública**. V. 30, n. 7, p. 1-3, 2014.
- SCHILTER, B.; RENWICK, A. G.; HUGGETT, A. C. Limits for Pesticide Residues in Infant Foods: A Safety-Based Proposal. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 24, n. 2, p. 126–140, 1 out. 1996.
- SOARES, W.; ALMEIDA, R. M. V.; MORO, S. Trabalho rural e fatores de risco associados ao regime de uso de agrotóxicos em Minas Gerais, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 19, n. 4, p. 1117–1127, 2003.
- VAN DYK, J. S.; PLETSCHKE, B. Review on the use of enzymes for the detection of organochlorine, organophosphate and carbamate pesticides in the environment. **Chemosphere**, v. 82, n. 3, p. 291–307, 2011.

VIAL, T.; NICOLAS, B.; DESCOTES, J. Clinical immunotoxicity of pesticides. **Journal of toxicology and environmental health**, v. 48, n. 3, p. 215–229, 1996.

ⁱ Graduação em Biologia Licenciatura Plena pela Faculdade da Região dos Lagos; Mestrado em Biologia pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

ⁱⁱ Graduação em Biologia pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro; Mestrado em Biologia pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

^{iv} Graduação em Licenciatura em Biologia pela Faculdade da Região dos Lagos; Mestrado em Biologia pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro; Doutorado em Biologia pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro. E-mail para contato: manildodpicf@gmail.com.

^v Graduação em Medicina pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro.