

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE AGRONOMIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

MÁRCIA REGINA RIBEIRO ALVES

**EFEITO DE SOLUÇÕES DE ENXÁGÜE NA REMOÇÃO DE
RESÍDUOS DE MANCOZEB EM TOMATES**

Goiânia
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE AGRONOMIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

MÁRCIA REGINA RIBEIRO ALVES

EFEITO DE SOLUÇÕES DE ENXÁRGUE NA REMOÇÃO DE RESÍDUOS DE MANCOZEB EM TOMATES

Dissertação apresentada à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Goiás, como exigência para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Célia Lopes Torres

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Nilda de Fátima Ferreira Soares

Goiânia
2008

Alves, Márcia Regina Ribeiro
A474e **Efeito de soluções de enxágüe na remoção de resí-**
duos de mancozeb em tomates [manuscrito] / Márcia
Regina Ribeiro Alves. – 2008.
57f. : il., color., figs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Célia Lopes
Torres;
Co-Orientadora: Profa. Dra. Nilda de Fátima
Ferreira
Soares.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de
Goiás, Escola de Agronomia e Engenharia de
Alimentos, 2008.

Bibliografia: f. 48-57.

Inclui listas de tabelas e de figuras.

1. Tomate – Agrotóxicos 2. Fungicidas 3.
Ditiocarbamatos 4. *Lycopersicum Mill* I. Torres, Maria
Célia

Lopes II. Soares, Nilda de Fátima Ferreira III.
Universidade Federal de Goiás, **Escola de Agronomia**
e **Engenharia de Alimentos IV. Título.**

CDU: 635.64:632.93

MÁRCIA REGINA RIBEIRO ALVES

**EFEITO DE SOLUÇÕES DE ENXÁGÜE NA REMOÇÃO DE
RESÍDUOS DE MANCOZEB EM TOMATES**

Dissertação defendida e aprovada em 08 de maio de 2008, pela Banca Examinadora
constituída pelos membros:

Prof.^a Dr.^a. Mara Rúbia da Rocha – UFG

Prof. Dr. Robson Maia Geraldine – UFG

Prof.^a Dr.^a. Nilda de Fátima Ferreira Soares – UFV
(Co-Orientadora)

Prof.^a Dr.^a. Maria Célia Lopes Torres – UFG
(Orientadora)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe Marly, ao meu pai Veir, aos meus irmãos Vera Lúcia, Válber, Márcio e Célia pelo apóio e estímulo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, por ter me dado discernimento para a realização dessa etapa em minha vida.

À Universidade Federal de Goiás e a Universidade Federal de Viçosa onde foi realizada a pesquisa.

Às professoras Maria Célia Lopes Torres e Nilda de Fátima Ferreira Soares pela orientação, pela paciência e pelo apoio.

Ao Lacen-TO pela oportunidade, sem a qual não seria possível a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Marly e Veir e a todos os meus irmãos, pelo apoio e incentivo em todo momento.

Ao professor Eduardo Mizubuti pela colaboração prestada e ao André Duarte pelo apoio e pela colaboração durante o experimento de campo.

Ao professor Robson Maia Geraldine pela grande contribuição prestada.

A professora Mara Rúbia da Rocha, por fazer parte da banca, contribuindo de forma inestimável no trabalho.

Aos amigos e técnicos do Laboratório de Embalagem do Departamento de Tecnologia de Alimentos - UFV, em especial a Nathália Ramos Melo e Érika Endo, pela ajuda prestada.

Aos amigos e técnicos do Laboratório de Solos e Florestais do Departamento de Solos - UFV, pela contribuição prestada durante a realização das análises.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Dentre os agrotóxicos mais utilizados na cultura do tomate estão os fungicidas e, dentre estes, os mais aplicados na cultura são os ditiocarbamatos. O objetivo deste trabalho foi estudar a eficiência da remoção do ditiocarbamato mancozeb em tomates através de processos de enxágüe. Foram realizadas análises de acidez, brix, da atividade de água (a_w), pH e teor do manganês para os tomates. Após realização do processos de enxágüe do fruto com água de torneira, vinagre de álcool, bicarbonato de sódio e solução de dicloroisocianurato de sódio dihidratado foi avaliado o teor do fungicida mancozeb na película e fruto inteiro. Observou-se que o processo de enxágüe do fruto reduz significativamente a quantidade resíduos nos tomates. A redução de mancozeb foi maior na película, onde estão presentes em maior concentração. Os tratamentos usando água de torneira e bicarbonato de sódio removeram acima de 61% dos resíduos presentes na película dos tomates.

Palavras-chave: agrotóxico; ditiocarbamatos; *Lycopersicum esculentum* Mill.

ABSTRACT

Fungicides are the pesticides mostly used the tomato crop. Among the fungicides the dithiocarbamates are the mostly used. The objective of this work was to study the efficiency of the dithiocarbamate mancozeb removal from tomatoes through processes of washes. We performed analyses of acidity, brix, the activity of water (aw), pH and content of manganese for tomatoes. After completing the procedures of the fruit flush with tap water, vinegar, alcohol, and sodium bicarbonate solution of sodium dichloroisocyanurate dihydrate the level of the fungicide mancozeb was assessed in skin and whole fruit. It was observed that the process of the fruit flush significantly reduces the amount of residues in tomatoes. The reduction of mancozeb was higher in the skin, which are present in highest concentration. The treatments using tap water and sodium bicarbonate removed over 61% of the residue present in the skin of tomatoes.

Keywords: pesticides; dithiocarbamates; *Lycopersicum esculentum* Mill

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1	Classes toxicológicas dos agrotóxicos com base na DL ₅₀	14
Tabela 2	Dados consolidados do PARA 2007 de análises de agrotóxicos.	17
Tabela 3	Intoxicações por agrotóxicos ditiocarbamatos (maneb, mancozeb, zineb e tiram).....	19
Tabela 4	Alguns Fungicidas ditiocarbamatos atualmente registrados no Brasil.....	22
Tabela 5	Metabólitos do ditiocarbamato mancozeb.....	24
Tabela 6	Fatores de conversão do CS ₂ para alguns ditiocarbamatos.....	26
Tabela 7	Datas de plantio e coletas dos tomates	34
Tabela 8	Média dos resultados das análises físico-químicas em tomates <i>in natura</i> sem aplicação.....	38
Tabela 9	Eficiência do processo de recuperação do ditiocarbamato.....	41
Tabela 10	Porcentagem de redução de resíduos mancozeb após enxágüe do tomate.....	44

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1	Classificação toxicológica presente nos rótulos de agrotóxicos.....	15
Figura 2	Degradação do mancozeb em água, solo e bioma.....	23
Figura 3	Tomates durante condução do ensaio	33
Figura 4	Tomates sem aplicação do fungicida ditiocarbamato	35
Figura 5	Tomates com aplicação do fungicida ditiocarbamato	35
Figura 6	Curva de calibração para o manganês.....	40
Figura 7	Eficiência do processo de recuperação de mancozeb.....	41
Figura 8	Concentração de resíduos de mancozeb em tomate (película, fruto inteiro após imersão.....	42

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	12
2.1	CULTURA DO TOMATE.....	12
2.1.1	Valor nutricional.....	12
2.1.2	Produção e consumo.....	13
2.2	AGROTÓXICOS.....	13
2.2.1	Resíduos de agrotóxicos em alimentos.....	15
2.2.2	Exposição humana a agrotóxicos.....	17
2.2.3	Ditiocarbamatos.....	20
2.2.3.1	Considerações gerais.....	20
2.2.3.2	Aspectos toxicológicos.....	23
2.2.3.3	Limites máximos de resíduos.....	25
2.3	MÉTODOS DE ANÁLISES DE AGROTÓXICOS.....	26
2.4	REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ALIMENTOS.....	27
2.5	LEGISLAÇÃO.....	30
3	OBJETIVOS.....	32
3.1	OBJETIVO GERAL.....	32
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	32
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	33
4.1	MATERIAL.....	33
4.2	MÉTODOS.....	33
4.2.1	Aplicação na parte aérea do fungicida.....	33
4.2.2	Coleta das amostras.....	34
4.2.3	Análises físico-químicas.....	35
4.2.4	Análise do teor de manganês.....	36
4.2.5	Determinação da curva de calibração do manganês.....	36
4.2.6	Determinação do fungicida mancozeb nas amostras tratadas.....	36
4.2.7	Avaliação da eficiência do processo de recuperação.....	37
4.2.8	Análise estatística.....	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	38
5.2	DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MANGANÊS..	40
5.3	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO.....	40
5.4	DETERMINAÇÃO DO FUNGICIDA MANCOZEB NAS AMOSTRAS TRATADAS.....	42
5.5	EFICIÊNCIA DOS PROCESSOS DE ENXÁGÜE COM DIFERENTES COMPOSTOS NA REMOÇÃO DO FUNGICIDA MANCOZEB EM TOMATES.....	43
6	CONCLUSÕES.....	47
	REFERÊNCIAS.....	48

1 INTRODUÇÃO

A cultura do tomate (*Lycopersicum esculentum* Mill) é uma das mais difíceis de conduzir. Além de requerer cuidados intensivos, as doenças que acometem o tomateiro são fatores que limitam sua exploração. O controle da maioria destas doenças é realizado com o uso sistemático e intensivo de agrotóxicos. A falta de fitossanidade leva aos diversos tipos de infestações de pragas, sendo constantemente necessário a utilização de agrotóxicos para garantir a alta produtividade. Tais práticas levam a necessidade de um controle rigoroso dos tomates no que diz respeito a resíduos de agrotóxicos, pois comprometem a qualidade do fruto.

Os fungicidas são os mais utilizados na cultura do tomate, sendo os ditiocarbamatos os mais aplicados. Alguns autores citam ser prejudiciais aos homens alguns metabólitos produzidos pelos fungicidas, por esta razão, muitos estudos foram realizados para avaliar a remoção deste agrotóxico (BASTOS et al., 2007; HWANG; CASH; ZABIK, 2002; VETTORAZZI et al., 1995).

Os produtos agrícolas são submetidos a normas de controle que prevêm, entre outras coisas, a realização de análise de resíduos de agrotóxicos. Alimento seguro significa saúde e qualidade de vida e a garantia de alimento livre de resíduos agrotóxicos.

Segundo levantamento realizado em 1994, pela WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO, 1994), ocorrem a cada ano cerca de 30 a 40 mil mortes por intoxicações com agrotóxicos. Os casos de envenenamento por ingestão ou inalação, também, são altos e chegam a meio milhão de pessoas (SANTAMARTA, 2001).

Assim sendo, órgãos fiscalizadores estabelecem níveis de tolerância para os resíduos de agrotóxicos que permanecem nos alimentos. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), do Ministério da Saúde, é o órgão que regulamenta o sistema de registro de agrotóxicos, seus componentes e afins, no Brasil. Este órgão realiza avaliações toxicológicas e de risco para cada produto a ser liberado para uso no país. A ANVISA é também responsável pelo monitoramento dos riscos ocasionados por agrotóxicos que ocorrem com a população.

Os ditiocarbamatos são um dos principais grupos de agrotóxicos utilizados na cultura do tomate. Apesar de apresentarem baixa toxicidade, seus produtos de degradação são suspeitos de serem prejudiciais para o ser humano (LIMA et al., 2007). Foram analisados alguns processos de remoção que visam à redução do ditiocarbamato mancozeb.

O presente trabalho objetivou avaliar a diminuição da concentração de mancozeb em tomates, utilizando processos de enxágüe com água, vinagre de álcool, dicloroisocianurato de sódio dihidratado e bicarbonato de sódio.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CULTURA DO TOMATE

O tomateiro é uma planta da família das Solanáceas, cuja espécie é denominada cientificamente *Lycopersicum esculentum* Mill (ESPINOZA, 1991). Segundo Filgueira (2000), o tomate é um fruto do tipo baga carnosa e succulenta, com aspecto variável, conforme a cultivar. Em sua maioria, são vermelhos quando maduros, fazendo exceção as cultivares japonesas do tipo salada, com frutos rosados. O peso unitário médio do fruto varia de 25g (tipo cereja) a 300g (tipo salada).

O centro primário de origem do tomate e das espécies silvestres aparentadas é o Geocentro Sul-Americano que abrange as regiões situadas ao longo da Cordilheira dos Andes (ESPINOZA, 1991). O tomateiro tornou-se um dos frutos mais importantes do mundo, por se tratar de uma cultura com um ciclo relativamente curto e de alto rendimento. A cultura do tomate tem boas perspectivas econômicas (NAIKA et al., 2005).

2.1.1 Valor nutricional

O tomate, assim como as demais hortaliças, representa uma importante fonte de nutrientes indispensáveis para o homem (SANINO, CORTEZ; MEDEROS, 2003). O consumo dos frutos contribui para uma dieta saudável e bem equilibrada.

Segundo Borguini (2002), Embrapa (2003) e Silva e Giordano (2000), os tomates contêm cerca de 93 a 95% de água. O restante forma a matéria seca constituída, principalmente, de componentes estruturais como fibra alimentar, açúcares e proporções menores de compostos inorgânicos, ácidos orgânicos, proteínas, lipídeos e vitaminas. Naika et al. (2005) citam ainda, as vitaminas B e C, ferro e fósforo, aminoácidos essenciais. Fett (2000) e Tolonen (1995) citam os carotenóides como os principais constituintes e, dentre esses, os carotenóides licopeno e beta-caroteno.

Para o teor de manganês, Borguini (2002) encontrou valores que oscilaram de 0,06 mg a 0,17 mg por 100 gramas no fruto e de acordo com a Embrapa (2000), o teor está em torno de 0,10 mg por 100 gramas.

2.1.2 Produção e consumo

A produção agrícola de tomate no Brasil é desenvolvida, tendo maior importância na economia do Sudeste e Centro-Oeste. A produção nacional em 2007 totalizou 3.130.043 toneladas e Goiás, São Paulo e Minas Gerais foram responsáveis por 60% da produção brasileira, sendo que o primeiro mantém a hegemonia de maior produtor nacional desde 1999 (IBGE, 2008). Nestas regiões estão localizadas as maiores empresas de processamento do fruto.

O desenvolvimento de novos produtos derivados do tomate como sopas, sucos, molhos e o incremento nas redes de fast-food promoveu o crescimento da produção de tomates baseado na busca de maior qualidade criando boas oportunidades ao setor.

De acordo com o Seade (2003), a produção anual brasileira do tomate está em torno de três milhões de toneladas. Estima-se que cerca de 77% da produção seja para consumo *in natura*, sendo o restante utilizado para o processamento de polpa.

2.2 AGROTÓXICOS

O termo pesticida já foi muito utilizado por ser de uso universal (pesticides). Também, outros sinônimos foram adotados como praguicidas; termo utilizado em países de língua espanhola (plaguicidas), e defensivos agrícolas no Brasil, por profissionais da área agrônômica ao considerarem que tais produtos exerciam um papel de proteger as lavouras contra pragas e doenças (RAMOS; SILVA FILHO, 2004). Atualmente, o termo usado é agrotóxico consolidado por lei federal.

A legislação define os agrotóxicos e afins como produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, com o intuito de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados

nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 2002).

A classificação dos agrotóxicos é muito variada, entretanto, as mais comuns são: (i) com relação aos alvos preferenciais sobre os quais atuam; inseticidas, herbicidas, rodenticidas, entre outros; (ii) conforme a sua maior ou menor toxicidade aguda sobre os seres vivos (GARCIA; BUSSACOS; FISCHERB, 2005).

Embrapa (2006), Henao e Corey (1986) classificaram os agrotóxicos segundo o grau de toxicidade com base na determinação da dose letal 50% aguda (DL_{50}), por via oral ou dérmica, para ratos. A DL_{50} é o valor estimado da dose em $mg.kg^{-1}$ de peso corpóreo, requerida para matar 50% de um grupo de animais em experimentação. Na Tabela 1 estão contidas as classes toxicológicas dos agrotóxicos com base na DL_{50} .

Tabela 1. Classes toxicológicas dos agrotóxicos com base na DL_{50} .

CLASSE	CLASSIFICAÇÃO	DL_{50} ($mg.kg^{-1}$)
I	Extremamente tóxico	< 50
II	Altamente tóxico	50 a 500
III	Medianamente tóxico	500 a 5.000
IV	Pouco tóxico	> 5.000

Fonte: Embrapa (2006), com adaptações.

Segundo Brasil (1990), os agrotóxicos são classificados conforme a toxicidade humana em classe I - extremamente tóxico; classe II - altamente tóxico; classe III - medianamente tóxico e classe IV - pouco tóxico.

Para os produtos comercializados no País é obrigatório constar nas embalagens a cor conforme a classe toxicológica (BRASIL, 1992). Na Figura 1 estão apresentadas às classes e as cores respectivas exigidas.

CLASSE I	Faixa Vermelha – extremamente tóxico
CLASSE II	Faixa Amarela – altamente tóxico
CLASSE III	Faixa Azul – medianamente tóxico
CLASSE IV	Faixa Verde – pouco tóxico

Fonte: Brasil (1992).

Figura 1. Classificação toxicológica presente nos rótulos de agrotóxicos.

No Brasil são comercializados mais de 2.000 tipos de agrotóxicos que apresentam cerca de 300 princípios ativos (STOPPELLI; CRESTANA, 2005 apud FIOCRUZ, 2001).

O Brasil é classificado pela Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO) como um dos países que mais se aplica agrotóxicos de forma excessiva (BEDOR et al., 2007). No ano de 2007 houve um incremento nas vendas de 26,5% totalizando R\$ 7,7 bilhões. Para o ano de 2008, espera-se um crescimento de 8% a 10% (SINDAG, 2008).

2.2.1 Resíduos de agrotóxicos em alimentos

O uso intensivo de agrotóxicos em culturas de tomates tem causado muita preocupação com relação à contaminação do produto final. Segundo Araújo, Nogueira e Augusto (2000), o uso de produtos com registro não autorizado para o tomateiro é prática comum. Relatam que a situação é agravada pelo fato de não existir qualquer tipo de controle sistemático de resíduos de agrotóxicos nos alimentos ou dos produtos comercializados e de serem poucas as campanhas efetivas na orientação, no apoio e na educação de produtores envolvidos.

Com a utilização expressiva de agrotóxicos tem-se como consequência o acúmulo de seus resíduos nos alimentos. Uma vez aplicado sobre o vegetal, o agrotóxico sofre processos de transformação de suas moléculas levando à inativação parcial ou total. Seus metabólitos e alguns coadjuvantes da transformação constituem os resíduos (BARBERÁ, 1989).

Muitos agrotóxicos repousam nas películas das frutas e legumes e a grande maioria age sistemicamente por toda a planta, inclusive nos frutos. A sanidade do alimento é um fator de qualidade que deve ser atestada por meio de certificação. Se o agrotóxico não está registrado para uma cultura específica, então seu limite de

tolerância para tal é inexistente. Sem parâmetros, a classificação é impossibilitada (STOPPELLI; MAGALHÃES, 2005).

Segundo Zavatti e Abakerli (1999), o desconhecimento dos agrotóxicos empregados e a incerteza de que sua utilização tenha sido correta resultam na necessidade de analisar grande número de princípios ativos, quando se visa os estudos de monitoramento para fins de saúde pública. E, ainda, acrescentam que os resíduos que devem ser monitorados são de agrotóxicos aplicados na fase de maturação da cultura. Estes autores observaram que as culturas que mais utilizam agrotóxicos são as de feijão e de tomate.

De acordo com resultados do Programa Nacional de Resíduos de Agrotóxicos-(PARA) ocorreram várias irregularidades na utilização de agrotóxicos. Relatório apresentado em 2006 pela ANVISA mostrou resultados com a presença de agrotóxico em amostras de alimentos. Os resultados mostraram que 28% possuíam algum problema. Entre as amostras irregulares, 83% apresentaram desvios em relação ao uso de produtos não autorizados para determinada cultura, significando que o agricultor utilizou o agrotóxico sem orientação e sem saber a quantidade adequada para aquela aplicação. No restante, as irregularidades encontradas relacionavam o nível de agrotóxico que estavam acima do limite permitido pela legislação (ANVISA, 2006). Bedor et al. (2007) verificaram essas irregularidades sobre o uso indiscriminado e a aplicabilidade indevida dos agrotóxicos.

O Estado do Paraná (PARANÁ, 2007) realizou trabalho conjunto com o PARA, analisando um total de 67 amostras (alface, batata, laranja, maçã, morango e tomate) oriundas de vários estados da federação. Foram analisados 58 princípios ativos no morango, 59 na alface e 64 no tomate. A Fundação Ezequiel Dias – FUNED/MG analisou 83 princípios ativos no morango, 85 na maçã e 86 na batata e o Instituto Adolfo Lutz – IAL/SP analisou 82 princípios ativos na maçã e 84 na laranja. Neste relatório, das 67 amostras analisadas, 31 (46,3%) apresentaram resíduos de agrotóxicos. Segundo o relatório, o grupo dos ditiocarbamatos é o que mais aparece nos diversos alimentos analisados representando um percentual de 36,4% da presença total dos princípios ativos detectados.

Em 2007, o tomate, o morango e a alface foram os alimentos que apresentaram maiores irregularidades referentes aos resíduos de agrotóxicos. Os problemas encontrados nas análises das amostras foram teores de resíduos acima do permitido e

o uso de agrotóxicos não autorizados para estas culturas. Sendo encontrada a substância monocrotofós, ingrediente ativo que teve seu uso proibido em novembro de 2006 devido a sua alta toxicidade. O alimento que mais chamou a atenção foi o tomate. Das 123 amostras analisadas, 55 apresentaram resultados insatisfatórios, o equivalente a 44,72% (ANVISA, 2008a). Na Tabela 2 estão apresentados os dados consolidados do PARA 2007 de análises de agrotóxicos.

Tabela 2. Dados consolidados do PARA 2007 de análises de agrotóxicos.

DADOS CONSOLIDADOS DO PARA 2007			
Cultura	Total de amostras analisadas	Amostras insatisfatórias	
		Total	(%)
Alface	135	54	40,00
Batata	147	2	1,36
Morango	94	41	43,62
Tomate	123	55	44,72
Maçã	38	4	2,90
Banana	139	6	4,32
Mamão	122	21	17,21
Cenoura	151	15	9,93
Laranja	149	9	6,04
Total	1198	207	18,9

Fonte: ANVISA (2008a).

2.2.2 Exposição humana a agrotóxicos

A exposição aos agrotóxicos pode ser atribuída ao consumo de alimentos oriundos da produção agropecuária, ao contato direto, no caso dos aplicadores rurais e ou manipuladores, ou ainda ao contato indireto, como das populações que estão sujeitas à aplicação de agrotóxicos para controle de vetores das endemias (ANVISA, 2007a).

De acordo com Bedor et al. (2007), a utilização de agrotóxicos em quantidade excessiva e de grande variedade contribui para a ocorrência de danos à saúde humana e ambiental. Informações sobre intoxicações obtidas por Marques et al. (1993), têm sido relatadas há vários anos e citam que desde 1990, a Organização Mundial da

Saúde já estimava ocorrência anual de cerca de 3 milhões de intoxicações agudas, com 200.000 mortes. No Brasil, de 2000 a 2003, foram registrados 22.047 casos de intoxicações por agrotóxicos de uso agrícola, sendo que no ano de 2003 foram registrados 164 mortes (FIOCRUZ, 2006). Atualmente, o Brasil ocupa posição de destaque no consumo de agrotóxicos.

A aplicação indiscriminada de agrotóxicos nas lavouras é uma consequência desta prática que expõe os trabalhadores, excessivamente, a estas substâncias (GERMANO et al., 2007). Segundo Lemes (2007), os agrotóxicos podem causar efeitos danosos à saúde.

Segundo Sinitox (2008), os agrotóxicos podem causar intoxicações agudas, subagudas e crônicas e os efeitos sobre a saúde dependem da forma de exposição (oral, dérmica ou respiratória), dose, concentração, condições do indivíduo (idade, sexo, peso, estado nutricional), características do produto (impurezas de fabricação, estabilidade e solubilidade).

A intoxicação aguda se caracteriza pelo surgimento rápido (até 24 horas), se o produto for altamente tóxico e a exposição for alta, mesmo sendo por um curto período de tempo, podendo ser também, leve, moderada ou grave (LARINI, 1997). Já a intoxicação subaguda surge mais lentamente e ocorre por exposição moderada ou a produtos de mediana ou alta toxicidade e caracteriza-se por sintomas de cefaléia, mal-estar, sonolência, fraqueza, entre outros. A intoxicação crônica tem surgimento tardio (meses ou anos), decorrente de pequena ou moderada exposição a produtos medianamente ou pouco tóxicos, ou múltiplos produtos. Podem provocar danos irreversíveis como paralisia e câncer (AZEVEDO, 2003; LARINI, 1997). Na Tabela 3 estão apresentados os tipos de intoxicações por agrotóxicos ditiocarbamatos.

Tabela 3. Intoxicações por agrotóxicos ditiocarbamatos (maneb, mancozeb, zineb e tiram).

Vias de Absorção	Aspectos Toxicológicos	Sintomas e Sinais Clínicos
- Oral; - Dérmica; - Respiratória	-Dermatite de contato; -Sensibilidade ocasional	- Alteração nas provas de função hepática. - Exposição intensa por vias respiratórias: rinite, faringite, bronquite e síndrome parkinsoniana (manganismo nas exposições ao maneb e mancozeb). - Efeito antabuse na exposição ao tiram.

Fonte: ANVISA (2008b).

As culturas de tomate, morango e flores exigem uma alta frequência de aplicações de agrotóxicos. Um dos mais aplicados nos tomates e com maior utilização são os ditiocarbamatos, denominados de etileno-bis-ditiocarbamatos, reconhecidos como maneb, zined, mancozeb.

Segundo Lemes (2005), o grupo químico dos ditiocarbamatos estão presentes com maior frequência em diversos alimentos. Em estudo realizado por Delgado e Paumgarten (2004), o mancozeb foi um dos fungicidas ditiocarbamatos mais utilizados em propriedades rurais apresentando o percentual de 44,0 % de presença, demonstrando o quanto o fungicida é utilizado nas culturas.

A ampla utilização de ditiocarbamatos no mercado nacional deve-se ao fato do produto ter baixo custo, ser de fácil manuseio e apresentar amplo espectro e compatibilidade com a maioria dos inseticidas e adjuvantes. Essa ampla utilização facilita a exposição a etilenotiouréia (ETU), principal produto de degradação dos fungicidas ditiocarbamatos, considerada substância de ação cancerígena e mutagênica (BASTOS et al., 2007; VETTORAZZI et al., 1995). A exposição da população ao ETU pode ocorrer pelo consumo de alimentos que contenham este resíduo formado, seja nas condições de industrialização do produto devido aos resíduos da aplicação de etileno-bis-ditiocarbamatos (EBDC) ou durante o preparo industrial, além de haver a possibilidade dos metabólitos serem formados no organismo, após ingestão (FAO/WHO, 1980).

2.2.3 Ditiocarbamatos

2.2.3.1 Considerações Gerais

Os ditiocarbamatos são usados no mundo inteiro, há várias décadas, como fungicidas na agricultura, no cultivo de plantas ornamentais, de gramas e no tratamento do solo (ARBO et al., 2006). Tais compostos formam a mais importante classe de agrotóxicos, empregados no controle de diversas doenças fúngicas em sementes, frutos e vegetais (ARBO et al., 2006; LIMA et al., 2007).

Segundo Hwang, Cash e Zabik (2002), os fungicidas quando aplicados em alimentos permitem rendimentos mais elevados, o que resulta em uma maior variedade e disponibilidade desses a baixo custo. A procura por parte dos consumidores para os produtos com qualidade sensorial tem fomentado o uso de agrotóxicos para controle de pragas. No entanto, juntamente com os benefícios, existem potenciais efeitos de vestígios de resíduos remanescentes nos vegetais consumidos.

Em monitoramento realizado de 2001 a 2004, pela ANVISA, os ditiocarbamatos foram detectados em mais de 20% das amostras de alimentos (JARDIM, 2007).

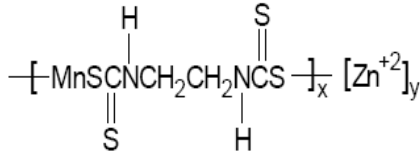
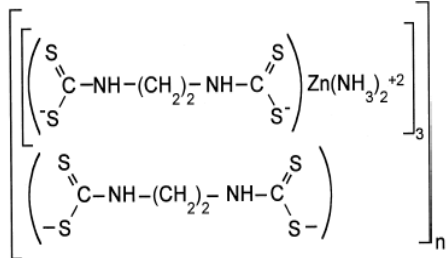
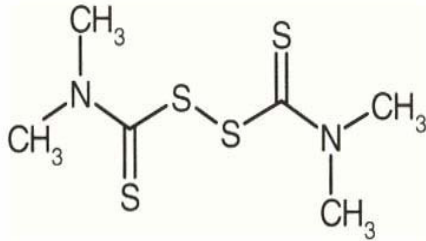
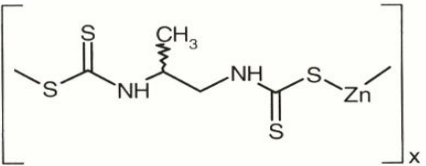
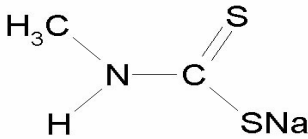
No Brasil, existem registradas várias substâncias da classe dos ditiocarbamatos como ingredientes ativos, para diferentes tipos de cultura, sendo o mancozeb um dos mais comuns (ANVISA, 2007b). E ainda, cinco componentes dos ditiocarbamatos estão registrados para o uso em 39 culturas para consumo humano como tomate, mamão, café, uva, entre outros (ANVISA, 2007b). Na Tabela 4 estão relacionados alguns componentes de ditiocarbamatos registrados atualmente no Brasil.

Os ditiocarbamatos pertencem a um grupo de agrotóxicos organossulfurados empregados na agricultura com ação fungicida (SZOLAR, 2007). Segundo Lemes et al. (2005), são compostos derivados do ácido ditiocarbâmico e subdivide-se em:

- ✓ Dimetilditiocarbamatos (DMDC), como ferbam, ziram e tiram
- ✓ Etileno-bis-ditiocarbamatos (EBDC), como mancozeb, manebe, zinebe e metiram
- ✓ Monometildimetilcarbamato, como metam sódico
- ✓ Propilenobisditiocarbamato, como propineb.

O mancozeb pertence ao grupo dos etileno-bis-ditiocarbamatos. Apresenta amplo espectro, não sistêmico, baixa volatilidade e insolubilidade na maioria dos solventes orgânicos. É um sólido amarelo esverdeado, apresenta peso molecular $271,3 \text{ g.mol}^{-1}$ e constante de dissociação (pKa) igual a 10,3 a 25°C (UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE & FOOTPRINT, 2007). Apresenta característica de proteção de contato e forma uma película protetora na superfície tratada, que impede a penetração do patógeno. Tem um amplo espectro e múltiplos sítios de ação. As principais formas de degradação são fotólise e hidrólise e perda durante processamento da amostra (JARDIM, 2007).

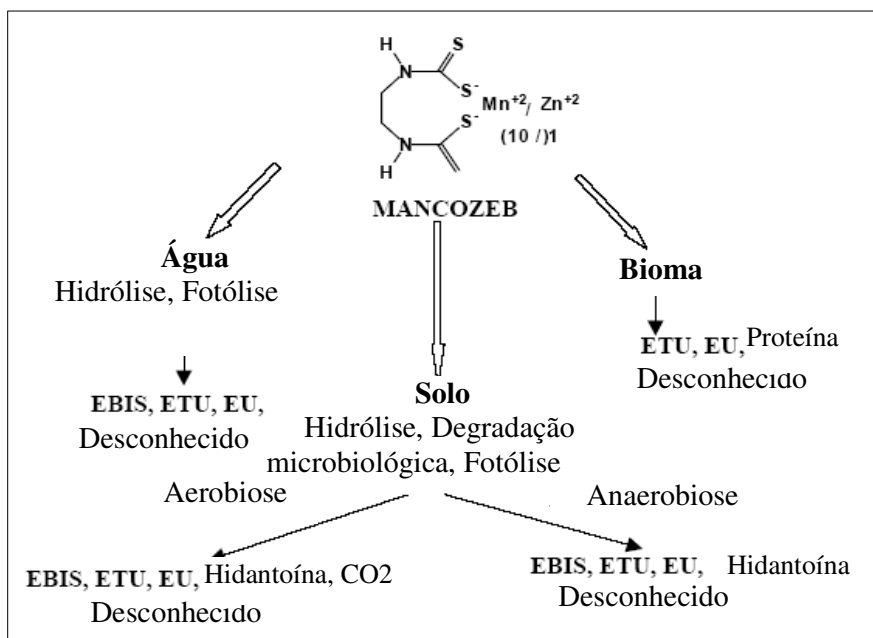
Tabela 4. Alguns fungicidas ditiocarbamatos atualmente registrados no Brasil.

Ditiocarbamato	Estrutura	Denominação
- mancozeb - Fórmula bruta: (C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Mn)x (Zn)y		Etileno-bis-ditiocarbamato de Manganês com Íon Zinco
- Metiran - Fórmula bruta: (C ₁₆ H ₃₃ N ₁₁ S ₁₆ Zn ₃)x		Etileno-bis-ditiocarbamatos-Amoníaco de zinco-poli (Etilenotiuram dissulfeto)
-Tiram - Fórmula bruta: C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄		Tetrametiltiuram dissulfeto
- Propineb - Fórmula bruta: (C ₅ H ₈ N ₂ S ₄ Zn)x		Propinebe-bis-ditiocarbamato – polimérico de zinco
- Metam -Fórmula bruta: C ₂ H ₄ NaNS ₂		Isotiocianato de metila (precursor de)

Fonte: ANVISA (2007b) com adaptações.

O mancozeb apresenta polímero complexo de etileno-bis-ditiocarbamatos de magnésio e zinco (BAYOUMI et al., 2001). A deposição, distribuição, aderência e a tenacidade influenciam consideravelmente na eficiência e êxito de controle de um fungicida protetor (BAYOUMI et al., 2001; TÖFOLI et al., 2006).

Os fungicidas ditiocarbamatos apresentam como mecanismo de ação, o grupo dos monoalquilditiocarbamatos (maneb, mancozeb e propineb) e um hidrogênio ligado ao nitrogênio (grupo -NH-). Atuam na inibição da atividade enzimática, podendo reagir com grupos tiólicos de enzimas e coenzimas, comprometendo processos vitais dos fungos com o complexo formado deste metal (DIAS, 1997). É característica principal do grupo dos ditiocarbamatos a liberação de dissulfeto de carbono (CS_2) que biotransforma em etilenotiouréia (ETU) pela complexação com íons (EPA, 2001). A Figura 2 apresenta degradação do mancozeb em água, solo e bioma.



Fonte: Sue Xu (2000).

Figura 2. Degradação do mancozeb em água, solo e bioma.

Legenda: Etileno isotiocianato dissulfeto: (EBIS); Etilenotiouréia: (ETU); Etilenouréia (EU).

2.2.3.2 Aspectos Toxicológicos

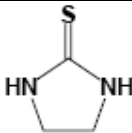
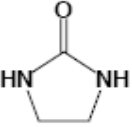
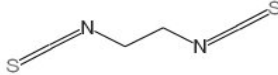
Os etileno-bis-ditiocarbamatos são considerados de baixa toxicidade em curto prazo. A importância toxicológica está relacionada a etilenotiouréia, produto da degradação dos EBDC e seus metabólitos (LEMES, 2007; KONTOU; TSIPI; TZIA, 2004). O que ocorre após formação dos metabólitos ETU ainda é desconhecido (EPA, 2001; SUE XU, 2000).

Os fungicidas maneb e mancozeb contêm manganês em sua molécula, o precursor do parkinsonismo (DEBBARH et al., 2002; ZHOU et al., 2004). Segundo Hunsche et al. (2007), o manganês corresponde a 17% do peso molecular do mancozeb. Os produtos de degradação, o etilenotiouréia (ETU) e o propilenotiouréia (PTU), são suspeitos de serem bociogênicos, carcinogênicos e mutagênicos em ratos (BADII; LANDEROS, 2007 apud SANBORN et al., 2004; BASTOS et al., 2007; LEMES, 2007; VETTORAZZI et al., 1995).

Segundo os dados da Secretaria de Estado da Saúde de São Paulo (2008), o manganês, presente na composição do mancozeb, é fator principal na determinação do parkinsonismo, pela ação do manganês no sistema nervoso central e também dos efeitos carcinogênicos (adenocarcinoma de tireóide), teratogênico e mutagênico em animais de laboratório.

A etilenotiouréia tem sido associada ao bloqueio do funcionamento da tireóide. Segundo Bayoumi et al. (2001), ocorre hipertrofia das tireóides e, conseqüentemente, diminuição da captação do iodo, devido a esse metabólito. Na Tabela 5 estão apresentados os metabólitos dos ditiocarbamatos mancozeb.

Tabela 5. Metabólitos do ditiocarbamato mancozeb.

Metabólitos	Fórmula Química	Peso Molecular (g.mol ⁻¹)	Estrutura
Etilenotiouréia	(C ₃ H ₆ N ₂ S)	102.2	
Etilenouréia	(C ₃ H ₆ N ₂ O)	86.09	
Etileno bis-isotiocianato e sulfite	(C ₄ H ₄ N ₂ S ₂)	144.21	

Fonte: University of Hertfordshire e FOOTPRINT (2007).

Embora os ditiocarbamatos apresentem baixa toxicidade para os mamíferos, os mesmos são aplicados em altas doses e em grandes variedades de culturas, tornando necessário controlar seus níveis residuais nos alimentos (STERTZ; FREITAS, 2003).

Segundo Lima et al. (2007), anualmente, são aplicadas milhares de toneladas destes fungicidas nas lavouras brasileiras, o que levou a inclusão desses agroquímicos na lista prioritária de compostos controlados pela Organização Mundial da Saúde.

2.2.3.3 Limites máximos de resíduos

De acordo com Gorenstein (2004), o Limite Máximo de Resíduos (LMR) é um conceito de caráter toxicológico estabelecido na legislação, definido como a quantidade máxima de resíduo de agrotóxico legalmente aceita no alimento, em decorrência da aplicação adequada numa fase específica, desde a produção até o consumo, expressa em partes por milhão em peso (ppm) ou miligrama por quilograma (mg.kg^{-1}). Foram inicialmente avaliados em 1974 e estabelecidos os LMR de forma a refletir os teores máximos de resíduos em matérias-primas agrícolas na colheita. Esses limites máximos de resíduos referem-se a valores provenientes de experimentos de campo, exigidos de cada cultura alimentar, cujo registro é requerido junto aos órgãos oficiais (Ministério da Agricultura, Saúde e Meio Ambiente) e levam em consideração a Ingestão Diária Aceitável (IDA). A IDA é a quantidade máxima que ingerida diariamente durante toda a vida, parece não oferecer risco apreciável à saúde, à luz dos conhecimentos atuais. É expressa em mg do agrotóxico por kg de peso corpóreo.

O *Codex Alimentarius* das Nações Unidas para a Agricultura e Alimento (FAO) e a Organização Mundial de Saúde (OMS) estabelecem o LMR de agrotóxicos em diversos alimentos (STOPPELLI; MAGALHÃES, 2005). No Brasil, o LMR estabelecido para tomate, maçã, pêssego, figo e citros é de $2,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ de dissulfeto de carbono (CS_2), princípio ativo do mancozeb (ANVISA, 2007b). A ANVISA monitora os resíduos nos alimentos e estabelece LMR para os ditiocarbamatos em mg.kg^{-1} de CS_2 em função do uso dos ingredientes ativos da classe de EBDC (mancozeb, metiram), além de outros ditiocarbamatos como o propineb e tiram (BRASIL, 2003a). O resíduo em mg.kg^{-1} de CS_2 é quantificado por meio da curva de linearidade (GARP, 1999). São utilizados fatores de conversão do CS_2 para cada ditiocarbamato, como apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Fatores de conversão do CS₂ para alguns ditiocarbamatos.

Ditiocarbamatos	Fator de conversão do CS ₂
mancozeb	1,776
Propineb	1,903
Tiram	1,578

Fonte: GARP (1999).

Os LMR são estabelecidos para os ditiocarbamatos: mancozeb, metiram, propineb, tiram, ferbam e ziram e a ingestão diária aceitável estabelecida pelo *Codex* é de 0,03 mg.kg⁻¹.dia⁻¹ de CS₂ para mancozeb e metiram. Para ferbam e ziram é de 0,003 mg.kg⁻¹.dia⁻¹ de CS₂. Já para o propineb o teor é de 0,007 mg.kg⁻¹.dia⁻¹ de CS₂ (FAO/WHO, 1998). Os LMR específicos para ETU são estabelecidos pelo *Codex Alimentarius*, e a IDA é de 0,002 mg.kg⁻¹ de ETU por peso corpóreo (FAO/WHO, 1994).

2.3 MÉTODOS DE ANÁLISES DE AGROTÓXICOS

A análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos pode ser efetuada utilizando-se de várias técnicas, através de métodos rápidos, em que limites mínimos são determinados. A metodologia utilizada deve mensurar a presença de resíduos em baixos níveis e dar respostas inequívocas da identidade e quantidade do resíduo detectado (SANNINO; CORTEZ; MEDEROS, 2003). Dentre as técnicas utilizadas citam-se espectrofotometria, colorimetria e cromatografia (BLASCO; FONT; PICÓ, 2004; CALDAS et al., 2001; MEHTA et al., 2005; STERTZ; FREITAS, 2003), eletroforese, biosensores (SZOLAR, 2007), enzimáticas (OLIVEIRA, 2000), espectroscopia de absorção atômica (HUNSCHE et al., 2007; TURKER; SEZER, 2005).

Os ditiocarbamatos são essencialmente determinados por métodos indiretos e os produtos da reação são liberados após decomposição por ácido. Esses métodos são, normalmente, incapazes de distinguir entre diferentes ditiocarbamatos, uma vez que é decomposto em gás dissulfeto de carbono. Os ditiocarbamatos também podem ser determinados pela porção metálica (TURKER; SEZER, 2005 apud BARCELÓ, 1993; MALIK, 1991; MATHEW, 1995).

2.4 REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ALIMENTOS

A contaminação dos frutos de tomates se dá, predominantemente, por resíduos de agrotóxicos que podem persistir como camadas superficiais depositadas no fruto. Alguns agrotóxicos podem penetrar na superfície do fruto, dissolver-se e mover-se para o interior, incorporando à polpa. Conforme Wu et al. (2007), além do controle da aplicação de agrotóxicos, formas eficazes para a remoção de resíduos destes em produtos vegetais estão sendo estudadas como medida de prevenção para evitar impactos negativos à saúde humana.

Alguns tratamentos estudados na remoção dos resíduos são o uso de soluções ácidas, soluções básicas, água ozonizada, nanofiltração, condições climáticas, combinação de oxidação e tratamento biológico, métodos enzimáticos e zeólitas (ABOU-ARAB et al., 1999; BOUSSAHEL et al., 2000; FAY et al., 2004; GONZALEZ et al., 1988; HUNSCHE et al., 2007; LAFI; AL-QODAH, 2006; LEMIC et al., 2006; OLIVEIRA, 2000; ZOHAI, 2001; WU et al., 2007).

Zuhra Memon, Bhanger e Akhtar (2007) avaliaram a remoção de agrotóxicos pela adsorção de carbofurano e paration-metílico em castanhas e concluíram que podem ser removidos 97 a 99% da superfície do alimento. Diversas pesquisas foram realizadas para avaliar a remoção de agrotóxicos por meio de soluções aquosas (Wu et al., 2007 apud BRILLAS et al., 2003; BENITEZ; ACERO; REAL, 2002; KU e LIN, 2002; MA; GRAHAM, 2000; MASTERN, TIAN, UPHAM, TROSKO, 2001; TAHMASSEB et al., 2002). Wu et al. (2007) verificaram que os agrotóxicos podem ser removidos após a sua degradação nessas soluções aquosas. Outras formas de remoção utilizadas foram o biotratamento, o tratamento catalítico, o carvão ativado em pó, e a osmose reversa (Wu et al., 2007 apud LIU et al., 2004; HEIJMAN; HOPMAN, 1999; KOULOUMBOS et al., 2003). Essas técnicas incidiram sobre agrotóxicos dissolvidos em soluções aquosas, mas segundo Wu et al. (2007), são menos eficazes ou impróprias para remoção de agrotóxicos residual aderente em superfície de vegetais.

Segundo Freitas (1992), a enxágue convencional de tomates com água de torneira não provoca redução significativa nos níveis residuais de agrotóxicos dos frutos. Abou-Arab et al. (1999) relatam que enxaguar o tomate com solução de NaCl a 10% reduziu em torno de 91,4% esses resíduos. Esta redução foi também observada

quando a película do tomate foi removida. Os enxágües foram realizados em tomates com soluções de 2% a 10% de NaCl, tendo obtido uma redução variável de 27% a 91,4% para alguns organofosforados. Para soluções com ácido acético com concentração variando também de 2% a 10% encontraram-se reduções na faixa de 20,4% a 93,7%.

Estudo realizado por Zohair (2001) verificou a eficiência das soluções ácidas, básicas e neutras na remoção de resíduos de agrotóxicos, em batatas. A pesquisa foi conduzida para eliminação dos agrotóxicos organoclorados e organofosforados em batatas contaminadas. Em soluções de 5% a 10% de NaCl, ocorreu redução de organoclorados numa faixa de 28,3% a 85,6%. Em soluções de ácido acético 5% a 10% reduziram de 66,7% a 97,4% e em soluções com Na_2CO_3 a 5% a 10% foram reduzidos de 84% a 95,2%. Para os organofosforados, nas soluções de 5% a 10% de NaCl e nas soluções de ácido acético a 5% a 10%, foram removidos 100% dos resíduos. Já em soluções com Na_2CO_3 de 5% a 10% a redução oscilou de 98,5% a 98,8%. Quando foi utilizada água de torneira obteve-se um índice na ordem de 12% de remoção dos resíduos de agrotóxicos.

Soliman (2001) realizou experimentos para determinar alterações na concentração dos agrotóxicos, em batatas. Avaliou a estabilidade dos agrotóxicos devido à lavagem, *peeling* e aquecimento durante o processo (branqueamento e fritura). Neste estudo, para a remoção dos organoclorados foram utilizadas soluções acéticas de 2% a 10% e obteve-se redução de 18,2% a 65,3%. Para soluções de NaCl com concentração de 2% a 10% foram encontrados valores de 17,3% a 50,6%. Para a remoção de organofosforados as soluções acéticas retiraram de 21,7% a 97,8%, e as soluções de NaCl de 19,9% a 90,4%. Para esses agrotóxicos, a lavagem com água removeu menos de 23,7%, constatando a baixa eficiência dessa forma de remoção.

Oliveira (2000) estudou a diminuição do agrotóxico organofosforado em uvas por processos de lavagens. A eficiência dos processos foi avaliada com água, detergente, vinagre, hipoclorito de sódio e bicarbonato de sódio. Observou-se que a limpeza das uvas contaminadas usando-se apenas água corrente, não resultou em diferenças significativas nos níveis de resíduos do agrotóxico. Notou-se, apenas redução de cerca de 10% na contaminação da película. O tratamento com hipoclorito não surtiu nenhum efeito, quer sobre a película ou a polpa. Com a lavagem utilizando vinagre, apenas produziu uma redução não significativa de cerca de 20% nos níveis

de metil-paration da polpa. A limpeza com detergente acarretou uma queda significativa dos níveis de contaminação da ordem de 30 a 35%, tanto na película como na polpa. O tratamento com bicarbonato foi o mais efetivo, especialmente, na concentração de $0,1\text{g.L}^{-1}$, onde os níveis de resíduos baixaram para uma faixa entre 10 a 20% em relação aos controles.

Gonzalez et al. (1988) avaliaram os ditiocarbamatos e seus níveis de metabólitos de ETU em conservas de espinafre provenientes de EBDC. Verificaram que houve redução dos níveis de ETU quando lavados com água, com valores inferiores a 5 ppm, enquanto com a adição de hipoclorito de sódio a 300 ppm e detergente a 0,1% os níveis de ETU tiveram uma redução de menos de 1 ppm. Observaram, ainda, que o tempo de lavagem de 1 a 3 minutos, não ocorreu redução significativa.

Heise, Weber e Alder (2000) estudaram a taxa de decomposição do ditiocarbamato tiram em maçãs e pepinos, imersos em solução aquosa e verificaram uma diminuição de 50 a 75%.

Hwang, Cash e Zabik (2002) pulverizaram o ditiocarbamato mancozeb em maçãs e avaliaram a eficácia de diferentes tratamentos de lavagem na remoção do mancozeb e ETU. Para os resíduos com mancozeb os tratamentos foram maçãs sem lavar com 0% de remoção; lavadas com água de torneira obtendo 48,1% de redução; lavadas com hipoclorito de cálcio a 50 e 500 ppm com redução de 53,6% e 100%, respectivamente; lavadas com dióxido de cloro a 10 ppm com diminuição de 87,9%; lavadas com água ozonizada a 3 ppm com redução de 100% e ácido peracético a 50 ppm com remoção de 82,1%. Para os resíduos de ETU as reduções foram: maçãs sem lavar com 0% de remoção; lavadas com água de torneira com 37,8% de redução; lavadas com hipoclorito de cálcio a 50 e 500 ppm com redução de 56,5% e 100%; respectivamente; lavadas com dióxido de cloro a 10 ppm com diminuição de 97%; lavadas com água ozonizada a 3 ppm com redução de 100% e ácido peracético a 50 ppm com remoção de 96,61%.

Chavarri, Herrera e Ariño (2005) estudaram a redução de resíduos de três inseticidas (acefato, clorpirifós, e cipermitrina) e os fungicidas etileno-bis-ditiocarbamatos (mancozeb, maneb e propinebe) e o tetrametilditiocarbamato (tiram) em alimentos enlatados. Os agrotóxicos foram pulverizados nas culturas de tomates, pimentão vermelho, aspargos, espinafre e pêssegos. Observaram que processos de

lavagem, branqueamento, retirada da película e cozimento contribuíram para a remoção gradual do nível de agrotóxicos. Os resultados indicaram que a lavagem adicional e branqueamento removeram mais de 50% dos resíduos nos vegetais, exceto para os pêssegos. Os etileno-bis-ditiocarbamatos foram completamente removidos dos tomates e espinafres após serem lavados com água e seguidos de branqueamento. Afirmaram que a combinação dos processos removeu de 90% a 100% do montante dos agrotóxicos nos produtos enlatados. O pimentão vermelho reteve 61% do clorpirifós, mas esses resíduos desapareceram durante os três meses de estocagem. A presença do acefato em pêssegos surpreendeu, pois apresentou 11% de resíduos no final de dois anos de estocagem.

Fay et al. (2004) avaliaram a remoção de ETU em maçãs, após processo de enxágüe convencional dos frutos e comparou com o enxágüe acrescido de hipoclorito de sódio a 5 ppm por 10 minutos. Observaram a redução em 50% do teor de ETU em relação ao enxágüe convencional.

Cabras et al. (2001) estudaram o efeito da chuva na redução de mancozeb em uvas e suas folhas. Observaram a redução de 38% e 20%, respectivamente. Hunsche et al. (2007), também, avaliaram o efeito da chuva em culturas de maçãs, verificando a remoção do ditiocarbamato mancozeb das folhas sob condições controladas. Verificaram que, independentemente da intensidade de chuva, a remoção do fungicida foi observada. Após 1 milímetro de chuva, a remoção foi de 9% em chuva leve, 55% de remoção para chuva moderada e 80% para chuvas torrenciais. Depois de 5 milímetros de chuvas, as perdas elevaram-se para 50% sob chuva leve e 90% sob chuvas moderadas e torrenciais.

Sonchieu, Mbofung e Kamga (2008) estudaram resíduos do fungicida ditiocarbamato maneb na cultura do tomate. Os frutos avaliados foram estocados em temperatura ambiente por 14 dias, após foram enxaguadas e retiradas das películas. A remoção variou de 56% a 72% da concentração inicial adicionada.

2.5 LEGISLAÇÃO

A preocupação com a presença de agrotóxicos nos alimentos é tão antiga quanto à utilização destes compostos químicos no controle de pragas e doenças que

interferem na produção agrícola (ANVISA, 2006). Garcia, Bussacos e Fischer (2005) citam a importância de instrumentos legais para o controle de substâncias perigosas.

Em 1989, foi criada no Brasil a lei dos agrotóxicos (Lei nº 7.802/89), representando um importante avanço para a instrumentalização do Estado e da sociedade contra os efeitos devastadores, para o homem e o meio ambiente e do emprego indiscriminado dos produtos agrotóxicos (MEZZARI, 2002).

Segundo Stoppelli e Magalhães (2005), compete ao Ministério da Agricultura e Abastecimento realizar a avaliação da eficácia agronômica dos agrotóxicos (produtos formulados); ao Ministério da Saúde executar a avaliação e classificação toxicológica; e ao Ministério do Meio Ambiente, por meio do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis (IBAMA), avaliar e classificar o potencial de periculosidade ambiental.

Outro instrumento legal importante é com relação ao recolhimento e destinação adequados das embalagens vazias, que tornou-se obrigação dos usuários, comerciantes e fabricantes, de acordo com a Lei Federal nº 9.974/2000 (BRASIL, 2000; BRASIL, 2003b). A fiscalização nas vendas e no uso deve ser feita pelos órgãos estaduais, dentro das devidas competências (ARAÚJO; NOGUEIRA; AUGUSTO, 2000).

No Brasil, a ANVISA busca acompanhar o processo de monitoramento de resíduos nos alimentos. Recentemente, o avanço do conhecimento científico aliado ao desenvolvimento tecnológico na área laboratorial, vem permitindo, no âmbito das diferentes esferas de governo, a estruturação de serviços para verificação da qualidade do alimento em relação à presença de agrotóxicos (ANVISA, 2006).

O Ministério da Saúde, ciente de seu papel institucional e provido de condições técnicas e administrativas, criou o Projeto de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 119 de 19 de maio de 2003, que visa avaliar a qualidade dos alimentos em relação ao uso de agrotóxicos (BRASIL, 2003c).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a diminuição da concentração do fungicida ditiocarbamato em tomates, após serem submetidos a enxágüe com diferentes soluções.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Determinar as características físico-químicas dos tomates sem tratamento com fungicida ditiocarbamato.
- ✓ Determinar o teor de manganês no tomate sem tratamento com ditiocarbamato.
- ✓ Determinar a concentração do fungicida em tomates, após a pulverização com ditiocarbamato, sem processo de enxágüe.
- ✓ Determinar a concentração do fungicida ditiocarbamato, após imersão dos mesmos em:
 1. água de torneira;
 2. vinagre de álcool (10%);
 3. dicloroisocianurato de sódio dihidratado (3%);
 4. bicarbonato de sódio (10%).
- ✓ Determinar a concentração do fungicida na película e no fruto inteiro.
- ✓ Avaliar a eficiência do processo de enxágüe utilizado.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Foram utilizados frutos de tomate (*Lycopersicum esculentum* Mill) da cultivar *Santa Clara*, com 45 a 60 dias de ciclo da planta (VAN BRUGGEN et al., 1986). As plantas foram cultivadas em casa de vegetação (estufa), em vasos de 1,5 a 2,0 L, contendo mistura de solo, esterco e areia, na proporção 3:1:1 v/v. Foram tutoradas com hastes de bambu de 1m de altura. Empregaram-se práticas adequadas de manejo de fertilização e controle de pragas e patógenos, exceto para o controle da requeima. Na Figura 3 estão apresentados os frutos durante a condução do ensaio.



UFV/Fevereiro/2008.

Figura 3. Tomates durante a condução do ensaio.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Aplicação na parte aérea do fungicida ditiocarbamato

O fungicida mancozeb (produto comercial Manzate 800) foi pulverizado nos tomateiros em casa de vegetação na dose recomendada pelo fabricante (DU PONT do

Brasil S.A, 2005) de $3,0 \text{ kg.ha}^{-1}$ do produto comercial, o que corresponde a $2,4 \text{ kg.ha}^{-1}$ do ingrediente ativo. O volume da calda utilizado foi de 1000 L.ha^{-1} . As plantas foram mantidas ao ar livre e foi aplicado o fungicida a uma altura de 45 a 50 cm acima da folhagem (Hunsche et al. 2007; Hunsche et al. 2006 e Santos et al. 2002). Para o fruto controle (sem aplicação de mancozeb), os tomates foram coletados antes da aplicação do fungicida. Após aplicação no restante dos tomates, os frutos, permaneceram em repouso por aproximadamente 24 horas, para que houvesse maior aderência do fungicida sobre a superfície do fruto, então sendo coletadas amostras para realização das análises.

4.2.2 Coleta das amostras

As datas de plantio e coletas de amostras estão apresentadas na Tabela 7

Tabela 7. Datas de plantio e coletas dos tomates.

Cronograma	Cultivar <i>Santa Clara</i>
Data do Plantio	03/11/2007
Data da 1 ^a Coleta	07/02/2008
Data da 2 ^a Coleta	12/02/2008

Os frutos foram coletados ao acaso, no início da manhã, em dois dias. A quantidade de amostras coletadas foi de aproximadamente 5 (cinco) kg de tomates, de um total de 36 vasos, para realização de todo experimento. As amostras foram, imediatamente transportadas ao Laboratório de Embalagem (DTA/UFV), separadas em dois lotes, provenientes de 18 vasos, e acondicionadas em sacos plásticos de polietileno de baixa densidade (PEBD). Os lotes foram divididos em cinco partes para serem submetidos aos diferentes tratamentos: controle (sem enxágüe) e imersão nas seguintes soluções: água de torneira, vinagre de álcool a 10%, dicloroisocianurato de sódio dihidratado a 0,66% e bicarbonato de sódio a 10%, por 10 minutos em temperatura média de 27°C . Nas Figuras 4 e 5 estão apresentados os frutos usados no experimento sem e com aplicação do ditiocarbamato.



Figuras 4. Tomates sem aplicação do fungicida ditiocarbamato.



Figuras 5. Tomates com aplicação do fungicida ditiocarbamato.

4.2.3 Análises físico-químicas

Nas amostras de tomates sem aplicação de fungicidas e sem processos de enxágüe, foram realizadas análises de pH, acidez titulável, teor de sólidos solúveis no fruto *in natura*, segundo metodologia desenvolvida pelo Instituto Adolfo Lutz (2005). A atividade de água (A_w) foi determinada em equipamento marca Texto (modelo AG 650). Nas soluções de enxágüe foi determinado o pH da solução após imersão dos tomates.

4.2.4 Análise do teor de manganês

O teor de manganês foi determinado para verificar a presença do ditiocarbamato no tomate sem tratamento e comparar com o teor de ditiocarbamato nas amostras após o tratamento. A metodologia utilizada foi descrita por Fernandes, Martinez e Fontes (2002), com adaptações da temperatura a 65 °C, de secagem dos frutos por 96 horas. O procedimento analítico dessa metodologia foi realizado pelo Laboratório de Solos e Florestais do Departamento de Solos – UFV (2008), com o seguinte protocolo: Pesou-se 0,5 g do material moído em frasco de digestão. Adicionou-se 10 mL da mistura de ácido nítrico + ácido perclórico na proporção 4:1 dentro de capela de exaustão e chapa quente, pré-aquecida a 80°C. Aumentou-se a temperatura gradativamente até atingir 200° C. Assim que o extrato ficou cristalino, retirou-se da chapa para esfriar. Completou-se o volume para 25 mL, com água deionizada, obtendo-se o extrato nítrico-perclórico. Desse extrato, em espectrômetro de Absorção Atômica marca Varian SpectraAA, (modelo 2020FS), foi determinada a concentração de manganês, expressa em mg.kg⁻¹ de tomate, em base seca (b.s). Foi usada uma curva padrão de calibração para Mn até 10 mg.L⁻¹.

4.2.5 Determinação da curva de calibração do manganês

A solução padrão de manganês (Merck KGaA, Darmstadt, Germany) foi preparada na concentração 1000 mg.L⁻¹. Foram feitas diluições seriadas obtendo soluções nas concentrações de 0; 2; 4; 6; 8 e 10 mg.L⁻¹. Estas soluções foram analisadas em espectrômetro de absorção atômica Varian SpectraAA, (modelo 2020FS). Os dados foram avaliados por curva de regressão linear e coeficiente de determinação (R²).

4.2.6 Determinação do fungicida mancozeb nas amostras tratadas

Para verificar a concentração de mancozeb na película, e no fruto inteiro, de cada tratamento (água de torneira; vinagre de álcool (10%); dicloroisocianurato de sódio dihidratado (3%) e bicarbonato de sódio (10%)), amostras de 100 g de fruto foram cortadas oito fatias no sentido longitudinal para análise no fruto inteiro e foi obtida a mesma quantidade para películas, após foram encaminhadas para análise do

teor de fungicida. Para a análise da película, os frutos foram descascados, manualmente a uma profundidade de 1 mm, aproximadamente.

4.2.7 Avaliação da eficiência do processo de recuperação

A avaliação da eficiência do procedimento analítico de recuperação do fungicida foi realizada utilizando-se três concentrações ($0,4 \text{ mg.g}^{-1}$; $1,2 \text{ mg.g}^{-1}$ e $2,4 \text{ mg.g}^{-1}$) de mancozeb em 100g de amostras de tomates, sem fungicida. Após adição do fungicida, seguiu-se o procedimento descrito para análise do teor de manganês. Os resultados foram calculados conforme equação 1 e expressos em porcentagem (%).

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{\text{mancozeb recuperado}}{\text{mancozeb adicionado}} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

4.2.8 Análise estatística

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, parcelas subdivididas, com duas repetições. As análises foram realizadas em triplicata. Os dados referentes aos tratamentos foram submetidos ao método de análise de variância (ANOVA), considerando-se o efeito dos tratamentos. Foi realizado o teste *Tukey* para comparação das médias ao nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$), utilizando-se o programa *Statistica* versão 6.0 (StatSoft). Os resultados das análises foram apresentados pela média com o respectivo desvio padrão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados das análises físico-químicas: pH, sólidos solúveis, acidez, relação brix/acidez e A_w , do fruto *in natura* para avaliar o estágio de maturação e teor de manganês em base (bs).

Tabela 8. Média dos resultados das análises físico-químicas em tomates *in natura* sem aplicação de mancozeb.

Análises	Média $\pm$ DP
Acidez (mg. de ac.Cítrico.100g ⁻¹)	0,20 $\pm$ 0,001
pH	4,60 $\pm$ 0,060
Sólidos Solúveis (°Brix)	5,00 $\pm$ 0,001
Relação Brix/acidez	25,00 $\pm$ 0,001
A_w	0,96 $\pm$ 0,010
Teor de manganês (mg.100g ⁻¹ (b.s))	1,56 $\pm$ 0,020

DP - Desvio Padrão.

A acidez titulável encontrada nas amostras foi de 0,20 g.100 g⁻¹ $\pm$ 0,001, expressa em ácido cítrico (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005). Segundo Chitarra e Chitarra (1990), os ácidos orgânicos estão dissolvidos nos vacúolos das células, tanto na forma livre, como combinada com sais, ésteres e glicosídeos. Esses ácidos orgânicos contribuem assim para a acidez do fruto. Borguini (2002) encontrou valores na faixa de 0,33 a 0,37 g.100 g⁻¹ para a cultivar *Débora* e 0,29% a 0,33% para a cultivar *Santa Clara*. Fernandes, Martinez e Fontes (2002) encontraram valor médio de 0,6% para tomate híbrido *Carmen*.

Os valores encontrados para pH, sólidos solúveis e acidez titulável foram próximos aos encontrados por Chiumarelli e Ferreira (2004). Esses autores encontraram em média 4,2; 4,4° Brix e 0,24 g.100g⁻¹ para pH, sólidos solúveis e acidez titulável, respectivamente para a cultivar *Débora*. Os valores encontrados de pH conforme tabela 8 corrobora dados citados pela EMBRAPA (2000), que apresentou valores na faixa de 4,0 a 4,5, e Fernandes, Martinez e Fontes (2002) que encontraram valor médio de 4,1. A importância do pH

é citado por Borguini (2002), onde relaciona a faixa de pH *versus* acidez e o nível de aceitação do tomate.

O teor de sólidos solúveis totais avalia o grau de doçura do fruto (CHITARRA; CHITARRA, 1990). Fernandes, Martinez e Fontes (2002) encontraram valor médio de 5,0° Brix, para tomate híbrido *Carmen*, mesmo valor encontrado nesse estudo com o tomate *Santa Clara*.

A relação Brix/acidez obtida nesse trabalho no fruto não tratado foi de $25,00 \pm 0,001$. O alto valor dessa relação indica o estado de maturação. Nessa pesquisa, os tomates utilizados apresentaram um grau elevado de maturação. Chiumarelli e Ferreira (2004) encontraram valor médio de 18,3 para tomates *Débora*. Borguini (2002) encontrou para a cultivar *Débora*, a relação de 16 e para a cultivar *Carmem* de 14,4. Já Fernandes, Martinez e Fontes (2002) encontraram 8,3 para cultivar *Débora*.

A atividade de água (A_w) média encontrada para o tomate foi de $0,96 \pm 0,010$. Segundo Christensen e Kaufmann (1974), a A_w é a disponibilidade de água para atuar como solvente e participar das reações químicas, bioquímicas e microbiológicas. Segundo Azeredo (2004), na maior parte dos alimentos frescos, a A_w é superior a 0,95.

O teor de manganês (Mn) encontrado na amostra de tomate sem aplicação de fungicida foi de $1,56 \text{ mg.}100\text{g}^{-1} \pm 0,020$. Em estudo realizado por Borguini (2002), os valores oscilaram de $0,06 \text{ mg.}100\text{g}^{-1}$ a $0,17 \text{ mg.}100\text{g}^{-1}$ no fruto. De acordo com dados da EMBRAPA (2000), o teor está em torno de $0,10 \text{ mg.}100\text{g}^{-1}$ a $0,15 \text{ mg.}100\text{g}^{-1}$, sendo bem abaixo do valor observado na amostra analisada na presente pesquisa. No entanto, resultado encontrado por Fernandes, Martinez e Fontes (2002), em amostras de tomate em cultivo hidropônico foi $66,5 \text{ mg.}100\text{g}^{-1}$, portanto, bem superior, aos já citados, esses autores mencionaram que as altas concentrações podem ser justificadas por uma possível contaminação durante o processo de adubação. Estudo realizado por Lima e Oliveira (2003) avaliou a variabilidade espacial de nutrientes, entre eles o manganês nos diversos tipos de solos, encontrando um coeficiente de variação de 204,1%. Nesse estudo, foram encontrados elevados teores de manganês no Argilossolos Vermelho-Amarelados Eutróficos com $228,5 \text{ mg.dm}^{-3}$, seguidos dos Gleissolos Sálcos Sódicos e Latossolos Vermelho-Amarelos Eutróficos, com médias de 151,9 e $122,6 \text{ mg.dm}^{-3}$, respectivamente. Esses autores citam que o alto teor de manganês encontrado pode-se justificar pelo tipo de solo.

5.2 DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MANGANÊS

O cálculo das concentrações de resíduos de mancozeb nos tomates foi baseado na curva padrão do manganês. Encontrou-se uma curva de calibração ($y=0,1499x+0,0948$), com coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,971. A Figura 6 apresenta a curva de calibração do manganês nas soluções padrões.

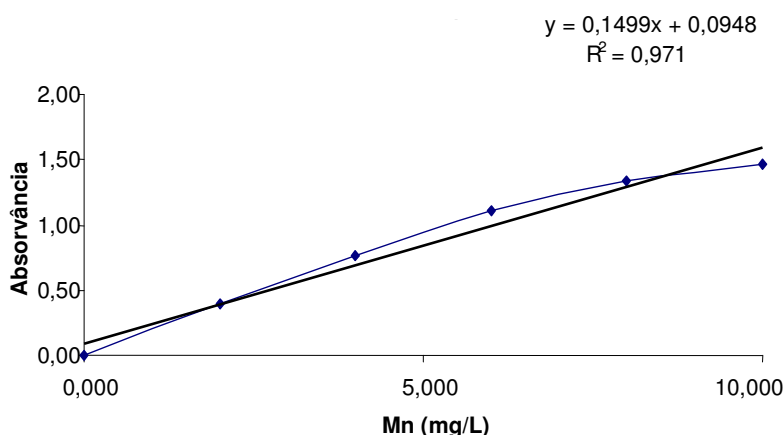


Figura 6. Curva de calibração para o manganês.

A relação linear entre a concentração do manganês (Mn) e absorvância, só é válida até uma concentração limite segundo a Lei de Beer. Essa lei estabelece essa relação, e um incremento adicional na concentração de Mn provocaria uma tendência no desvio do valor da absorvância medida, em relação ao que seria esperado por uma curva de calibração estimada (BELLATO et al., 2005). Portanto, a figura 6 mostra essa tendência à medida que aumenta a concentração do manganês.

5.3 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO

A eficiência do processo de recuperação do mancozeb foi realizada em tomates isentos de qualquer agrotóxico. A seguir, as amostras foram contaminadas com mancozeb nas concentrações $0,4 \text{ mg.g}^{-1}$; $1,2 \text{ mg.g}^{-1}$ e $2,4 \text{ mg.g}^{-1}$ como apresentado na Tabela 9.

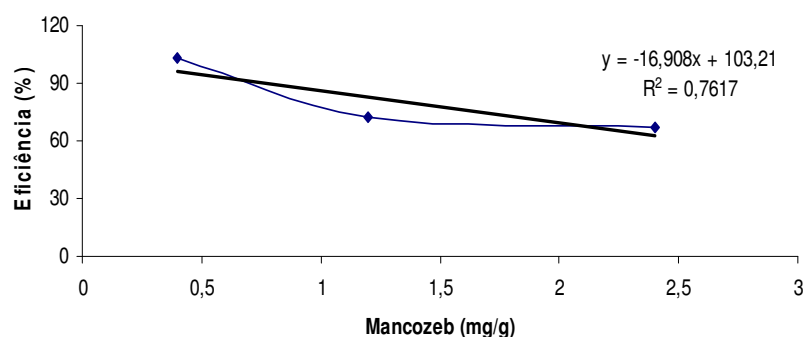
Tabela 9. Eficiência do processo de recuperação do ditiocarbamato

Amostra*	0,4 mg.g ⁻¹	1,2 mg.g ⁻¹	2,4 mg.g ⁻¹
(%) Eficiência $\pm$ DP			
Tomate inteiro	103 $\pm$ 7,3	72,5 $\pm$ 8,9	67,3 $\pm$ 19,7

*Valores referentes a média das determinações.

DP = Desvio Padrão

A eficiência de quantificação da recuperação encontrada para análises de agrotóxicos é de 70% a 120% conforme Garp (1990). Essa faixa de recuperação é normal devido a complexidade das matrizes analisadas, por exemplo, o tomate é considerado uma matriz complexa, pois vários elementos constituintes do fruto podem interferir no resultado final da análise conforme cita Vieira e Lichtig (2004), podendo encontrar valores acima de 100%. Para corrigir essa distorção, foi realizada a correção com valor de 103%. A Figura 7 representada a eficiência do processo de recuperação de mancozeb em amostras de tomates.



* Valores referentes a média das determinações.

Figura 7. Eficiência do processo de recuperação de mancozeb em amostras de tomates.

A porcentagem variou de 67,3 a 103%, sendo consideradas próximas a valores encontrados para agrotóxicos (GARP, 1999). O R^2 de 0,7617 indica o grau de associação entre os valores observados e os calculados. Possivelmente o tipo de matriz (tomates) pode ter

interferido por ser uma matriz complexa, sendo que à medida que aumenta a concentração do analito, no caso, o manganês, maior é a quantidade de possíveis interferentes. Em estudo realizado por Vieira e Lichtig (2004), citam a interferência de matriz complexa e seus constituintes, bem como, impurezas, reagentes e produtos de degradação.

5.4 DETERMINAÇÃO DO FUNGICIDA MANCOZEB NAS AMOSTRAS TRATADAS

Na Figura 8 observa-se que, tanto na película de tomate quanto no tomate inteiro, o tratamento sem enxágüe diferiu significativamente dos demais tratamentos com enxágüe ($p < 0,05$). A redução do mancozeb para os tratamentos com enxágüe água de torneira, com vinagre de álcool a 10%, com dicloroisocianurato de sódio dihidratado (dicloro) e com bicarbonato de sódio a 10%, não diferiram estatisticamente entre si ($p > 0,05$).

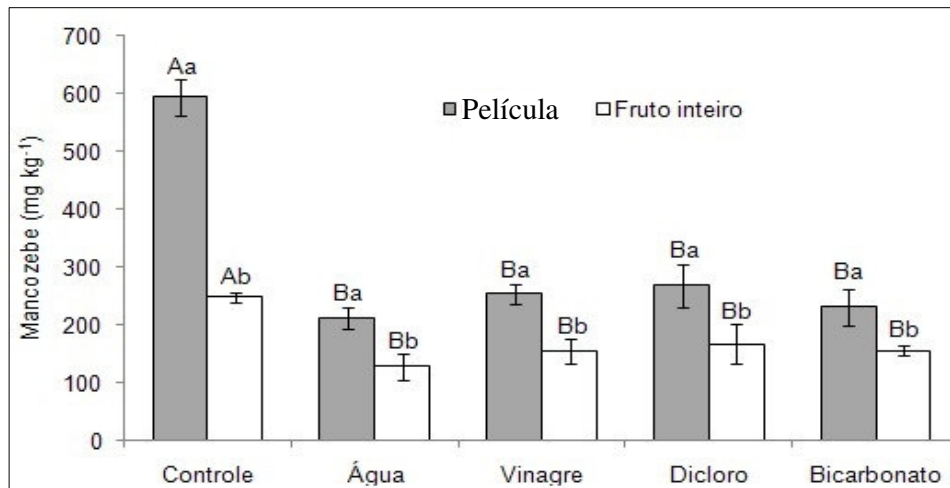


Figura 8. Concentração de resíduos de mancozeb em tomate (película, fruto inteiro após imersão).

Legenda: Letras maiúsculas (enxágües) e letras minúsculas (película x tomate inteiro). Sendo que valores com a mesma letra não diferem significativamente $p > 0,05$ pelo teste de Tukey. Tratamentos: Controle (sem enxágüe); água de torneira; vinagre de álcool 10%; dicloro= dicloroisocianurato de sódio dihidratado 3% e bicarbonato de Sódio 10% por 10 minutos.

As concentrações de mancozeb encontradas inicialmente no tomate controle (sem enxagüar) foi de 593,52 mg.kg⁻¹ para a película e 247,89 mg.kg⁻¹ para o fruto inteiro. Os

níveis de mancozeb foram maiores na película do tomate, pelo fato do fungicida não ser sistêmico. Segundo Stoppelli e Magalhães (2005), muitos agrotóxicos estão presentes nas películas. Zohair (2001) realizou pesquisa com agrotóxicos não sistêmicos em batatas (película e polpa) encontrando níveis de organofosforados na película em torno de $41,50 \mu\text{g.kg}^{-1}$ e ausência na polpa. Para organoclorados foram encontrados na película $9,3 \mu\text{g.kg}^{-1}$ e na polpa $4,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Soliman (2001) encontrou $0,648 \text{ mg.kg}^{-1}$ de organofosforados na película de batatas e $0,118 \text{ mg.kg}^{-1}$ na polpa. Esses resultados corroboram com o encontrado nessa pesquisa que confirmam a maior concentração de resíduos na película.

O mancozeb expresso em mg.kg^{-1} de CS_2 para o tomate controle foi de $334,19 \text{ mg.kg}^{-1}$ para película e $139,57 \text{ mg.kg}^{-1}$ para o fruto inteiro. Para os tomates que receberam tratamentos na película e no fruto inteiro com água, vinagre, dicloro e bicarbonato, os níveis encontrados foram: $126,32 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $72,15 \text{ mg.kg}^{-1}$; $142,81 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $86,50 \text{ mg.kg}^{-1}$; $165,58 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $94,07 \text{ mg.kg}^{-1}$ e por último, $130,42 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $87,58 \text{ mg.kg}^{-1}$, respectivamente. Comparando esses resultados com o LMR, observa-se que estão acima do limite máximo permitido de $2,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ e da Ingestão Diária Aceitável que é de $0,03 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$. Esse resultado foi esperado pelo curto do tempo de carência.

5.5 EFICIÊNCIA DOS PROCESSOS DE ENXÁGÜE COM DIFERENTES COMPOSTOS NA REMOÇÃO DO FUNGICIDA MANCOZEB EM TOMATES

Para a determinação do percentual de redução do mancozeb na película e no fruto inteiro após enxágüe foi realizada comparação dos resíduos do controle com os resíduos nos frutos submetidos aos tratamentos água, vinagre, dicloro e bicarbonato. Os resultados relativos à eficiência dos tratamentos com diferentes compostos estudados em tomates contaminados com mancozeb estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Porcentagem de redução de resíduos mancozeb após enxágüe do tomate.

Tratamentos	Película (Média ± DP)	Fruto inteiro (Média ± DP)	pH
Água de torneira	62,1 ± 17,9	48,4 ± 22,8	6,65
Vinagre de álcool 10%	57,3 ± 16,2	38,1 ± 21,2	2,93
Dicloroisocianurato de sódio dihidratado 3%	50,2 ± 36,9	32,8 ± 33,6	6,65
Bicarbonato de Sódio 10%	61,2 ± 31,5	37,3 ± 8,2	8,23
Média ± DP	57,7 ± 25,6	39,2 ± 21,5	-

DP: Desvio Padrão

Os valores de porcentagem de redução encontrados oscilaram de 50,2 a 62,1% para película, de 32,8 a 48,4% para o fruto inteiro. A distribuição de resíduos do fungicida nos tomates contaminados indicou que o mancozeb apresenta maior teor na superfície da película do tomate. Portanto, o enxágüe independentemente do tipo de solução usada, mostrou diferença significativa na eficiência da redução do teor de mancozeb para a película e para o fruto inteiro separadamente (Figura 8).

Segundo Gleber et al. (2006), a degradação dos agrotóxicos e a conseqüente remoção estão relacionadas aos processos químicos, físicos e biológicos. Dentre esses, podem ser citados a fotólise, oxidação, adsorção, volatilização, hidrólise, entre outros. No processo químico, um dos principais processos, os autores afirmam que a degradação pode ocorrer devido à hidrólise em meio aquoso e, também, a constante de ionização.

A porcentagem de redução de resíduos no tomate inteiro e na película foi diferente estatisticamente, com maior redução na película (Tabela 10). Isso provavelmente deve-se aos diferentes fatores que afetam a degradação dos agrotóxicos e pelo fato de ter maior superfície de contato em relação ao fruto inteiro. Sue Xu (2000) relata que os ditiocarbamatos são degradados e os resíduos encontrados são dependentes do pH. Wo et al. (2007) utilizaram soluções aquosas para remoção de agrotóxicos e conseguiram reduzir parcialmente os resíduos, confirmando essa possibilidade de redução dos agrotóxicos.

Segundo a Du Pont do Brasil S.A (2005), empresa que produz o princípio ativo do mancozeb, o pH ideal para máxima eficiência do produto é 5,0. Outro valor de pH diferente do ideal pode potencializar ou reduzir o efeito do fungicida aliado a outros fatores. Gassen (2008) relacionou a vida média dos agrotóxicos com o pH da solução. Afirmou que o mancozeb em pH 9,0 tem a duração de 34 horas, em pH 7,0

de 17 horas e em pH 5,0 de 20 dias. Com pH abaixo de 3,5 pode ocorrer a dissociação iônica e precipitação do produto reduzindo sua solubilidade.

Os tratamentos com água de torneira, vinagre de álcool 10%, dicloroisocianurato de sódio dihidratado a 3% e bicarbonato de sódio a 10% não apresentaram diferença significativa entre si ($p > 0,05$), tanto para o tomate inteiro quanto para película. Portanto, a variação de pH das soluções não foi fator significativo na remoção do fungicida. O mancozeb apresenta uma baixa constante de dissociação pK_a igual a 10,3 (ácido mais fraco), associado a uma baixa solubilidade em água $6,2 \text{ mg.L}^{-1}$, o que diminui a sua interação com soluções aquosas usadas.

Hwang, Cash e Zabik (2002) estudaram a remoção do mancozeb em maçãs e obtiveram remoção parcial e total. Nos tratamentos sem enxagüar obtiveram 0% de remoção; lavados com água de torneira, 48,1% e lavados com hipoclorito de cálcio a 50 e 500 ppm, redução de 53,6% e 100%, respectivamente. A maçã enxagüada com dióxido de cloro a 10 ppm apresentaram redução de 87,9%, com água ozonizada a 3 ppm, 100% e ácido peracético a 50 ppm remoção de 82,1%.

Chavarri, Herrera e Ariño (2005) observaram a remoção completa dos fungicidas etileno-bis-ditiocarbamatos (mancozeb, maneb e propineb) e o tetrametilditiocarbamato (tiram) em alimentos enlatados. Segundo os autores, processos de enxágüe, branqueamento, retirada de película e cozimento contribuíram para a remoção gradual do nível de agrotóxico. Os etileno-bis-ditiocarbamatos foram completamente removidos dos tomates e espinafres após serem lavados com água e seguidos de branqueamento. Os autores afirmaram que a combinação dos processos removeu de 90% a 100% do montante dos agrotóxicos nos produtos enlatados.

Fay et al. (2004) avaliaram a remoção de etilenotiouréia em maçãs após processo de lavagem convencional dos frutos, e comparado com a lavagem acrescida de hipoclorito de sódio a 5 ppm por 10 minutos. Resultados mostraram a redução em 50% do teor de etilenotiouréia em relação à lavagem convencional.

Cabras et al. (2001) obtiveram resultados do efeito da chuva na redução de mancozeb em uvas e suas folhas, reduzindo 38% e 20%, respectivamente. Sonchieu, Mbofung e Kamga (2008) encontraram resultados que variaram de 56% a 72% da concentração inicial adicionada ao estudarem resíduos do fungicida ditio carbamato maneb na cultura de tomates. Wu et al. (2007) encontraram resultados que mostram essa redução em organofosforados com a utilização de água ozonizada. Foram variadas a

concentração e a temperatura da água ozonizada, e os valores oscilaram de 16,4 a 30,8% para remoção com água de torneira e 16,9 a 61,1% para água ozonizada.

Os resultados das diferentes pesquisas indicam a importância de se lavar, pois mostra a redução dos resíduos do mancozeb, mesmo sendo parcial.

6 CONCLUSÕES

A concentração do resíduo mancozeb está presente em maior quantidade na película do tomate.

Os tratamentos testados não são suficientes para retirarem por completo todo o resíduo existente nos tomates.

Os tratamentos usando água de torneira e bicarbonato de sódio a 10% são mais eficientes na remoção de resíduos.

REFERÊNCIAS

ABOU-ARAB, A.A.K. Behavior of pesticides in tomatoes during commercial and home preparation. **Food Chemistry**, Cairo, v.65, p. 509-514, 1999.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resíduos de agrotóxicos em alimentos. **Revista Saúde Pública**, Brasília, v. 40, n. 2, p. 361-363, 2006.

ANVISA (2007a). Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Agrotóxicos e Toxicologia: Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos: Relatório de atividades 2001-2006. **Citação e referências a documentos eletrônicos, 2007**. Disponível em <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/residuos/index.htm>> Acesso em: 18 jan. 2008.

ANVISA (2007b). Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. **Monografias de Produtos Agrotóxicos**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/monografias.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2008.

ANVISA (2008a). Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Notícias da Anvisa. **Divulgado resultado do monitoramento de agrotóxicos em alimentos**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2008/230408.htm>>. Acesso em: 24 abr. 2008.

ANVISA (2008b). Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Agrotóxicos e Toxicologia: **Informações Médicas de Urgência nas Intoxicações por Produtos Agrotóxicos**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/informed/pagina8.htm>>. Acesso em: 25 jan. 2008.

ARAÚJO, A.C.P.; NOGUEIRA, D.P.; AUGUSTO, L.G.S. Impacto dos praguicidas na saúde: estudo da cultura do tomate. **Revista de Saúde Pública**, v.34, n.3, p. 309-13, 2000.

ARBO, M. D.; LUDWIG, M.; LUDWIG, L.S.; ALANO, A.S. Efeito tóxico dos praguicidas maneb e paraquat sobre a atividade da enzima antioxidante catalase em ratos. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**. Porto Alegre, v. 27, n.1, p. 57-61, 2006.

AZEVEDO, E. **Alimentos orgânicos: ampliando os conceitos de saúde humana, ambiental e social**. Florianópolis: Insular, 2003. 200p.

AZEREDO, H. M. C. **Fundamentos de estabilidade de alimentos**. Fortaleza: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária-Embrapa Agroindústria Tropical, 2004. 194p.

BADII, M.; LANDEROS, J. Plaguicidas que afectan a la salud humana y la sustentabilidad. **CULCyT//Toxicologia de Plaguicidas**, Saltillo, n. 19, p. 21-34, 2007.

BARBERÁ, C. Características y propiedades de plaguicidas organosfosforados. **Pesticidas agrícolas**. Barcelona, Ed. Omega, p.144-170, 1989.

BASTOS, L.H. P.; GÓES, C.A.; CARDOSO, M.H.W.M.; GOUVÊIA, A. V.; DIAS, D.P.; ALMEIDA, R.R.R.; NÓBREGA, A.; ABRANTES, S. Ensaio de proficiência para análise de ditiocarbamatos em polpa de banana. **Revista Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 30, n. 1, p. 32-35, 2007.

BAYOUMI, A.E.; ORDOÑEZ, C. PÉREZ-PERTEJO, Y. BALANÃ-FOUCE, F.; ORDÓÑEZ D. Citotoxicidad del fungicida mancozeb em cultivos de CHO-K1. **Revista de Toxicologia**, Leon, v. 19, p. 29-34, 2001.

BEDOR, C., N.G.; RAMOS, L. O.; REGO, M.A.V.; PAVÃO, A. C.; AUGUSTO, L.G. SILVA. Avaliação e reflexos da comercialização e utilização de agrotóxicos na região do Submédio do Vale do São Francisco. **Revista de Saúde Pública**, Petrolina, v. 31, n.1, p. 68-76, 2007.

BELLATO, C.R.; REIS, E. L.; REIS, C.; MILAGRES, B. G.; QUEIROZ, M. E. L.; JORDÃO, A. A.; KIMO, J. W. **Caderno didático**: laboratório de química analítica. Viçosa, 2005, ed. UFV, 2005. 102 p.

BLASCO, C.; FONT. G.; PICÓ, Y. Determination of dithiocarbamates and metabolites in plants by liquid chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, Valencia, v. 1028, p. 267-276, 2004.

BORGUINI, R. G. **Tomate (*Lycopersicum esculentum* Mill) orgânico: o conteúdo nutricional e a opinião do consumidor**. 2002. 110 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

BOUSSAHEL. R.; BOULAND, S.; MOUSSAOUI, K.M.; MONTIEL, A. Removal of pesticides residues en water using the nanofiltration process. **Desalination**, Paris, v. 132, p. 205-209, 2000.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Decreto nº 98816, de 11 de janeiro de 1990**. Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em:<<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php>>. Acesso em: 24 abr. 2008.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente - MMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Instrução Normativa Nº 5, de 20 de outubro de 1992**. Disciplinar os procedimentos a serem observados quando do cumprimento do estabelecido na Portaria Interministerial nº 292, de 28 de abril de 1989. Disponível em: <www.ibama.gov.br/qualidadeambiental/madeira/in5.doc>. Acesso em: 24 abr. 2008.

BRASIL. Ministério da Agricultura. **Lei nº 9974, de 06 de junho de 2000.** Regulamenta o recolhimento e a destinação adequada das embalagens vazias. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do>>. Acesso em: 25 jan. 2008.

BRASIL. Ministério da Agricultura. **Decreto nº 4074, de 04 de janeiro de 2002.** Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11/07/1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizareid=16764>> Acesso em: 19 jan. 2008.

BRASIL (2003a). Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução - RE nº 165, de 29 de agosto de 2003.** Determina a publicação do “Índice das monografias dos ingredientes ativos de agrotóxicos, domissanitários e preservantes de madeira”, cujo emprego encontra-se autorizado conforme descrito na monografia. Disponível em: www.anvisa.gov.br/e-legis/. Acesso em: 19 jan. 2008

BRASIL (2003b). Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA. nº 334, de 03 de abril de 2003.** Dispõe sobre os procedimentos de licenciamento ambiental de estabelecimentos destinados ao recebimento de embalagens vazias de agrotóxico. Disponível em: <http://www.inpev.org.br/destino_embalagens/gerenciamento_unidades/instalacao/images/CONAMA_334.pdf>. Acesso em: 25 jan. 2008.

BRASIL (2003c). Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RDC nº 119, de 19 de maio de 2003.** Cria o Programa de Análises de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos – PARA. Disponível em: <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=7876&word=>. Acesso em: 02 fev. 2008.

CABRAS, P.; ANGIONI, A.; GARAU, V.L.; MELIS, M.; PIRISI, CABITZA, F.; PALA, M. The effect of simulated rain on folpet and mancozeb residues on grapes and on vine leaves. *Journal of Environmental Science and Health – Part B*, Cagliari, v.36, n. 5, p. 609-618, 2001.

CALDAS, E. D.; CONCEIÇÃO, M.H.; MIRANDA, M.C.C.; R. de SOUZA, L.C.K. Determination of dithiocarbamates fungicide residues in food by a spectrophotometric method using a vertical disulfide reaction system. **Journal Agricultural Food Chemistry**, Brasília, v.47, n. 10, p. 4521-4525, 2001.

CHAVARRI, M. J.; HERRERA, A.; ARIÑO, A. The decrease in pesticides in fruit and vegetables during commercial processing. **International Journal of Food Science e Technology**, Saragoza, v. 40, n. 2, p. 205-211, 2005.

CHITARRA, M.I.F; CHITARRA, A.B. **Pós-Colheita de Frutos e Hortalças:** Fisiologia e Manuseio. Lavras: ESAL-FAEPE, 1990.

CHIUMARELLI, M.; FERREIRA, M. D. **Qualidade pós-colheita de tomate de mesa utilizando ceras comestíveis a temperatura ambiente.** In: XXXIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 23., 2004, São Paulo, 2004. p. 4.

CHRISTENSEN, C.M.; KAUFMANN, H.H. Microflora. In: CHRISTENSEN, C.M. **Storage of cereal grain and their products.** St. Paul: American Association of Cereal Chemists, 1974. p.158-192.

DELGADO, I. F.; PAUMGARTTEN, F.J.R. Intoxicações e uso de pesticidas por agricultores do Município de Paty do Alferes, Rio de Janeiro, Brasil. **Revista Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 20, n.1, p.180-186, 2004.

DEBBARH, I.; RAMBELOMANANAS, S.; PENOUIL, F.; CASTAIGNE, F.; POISOT, D; MOORE, N. Human neurotoxicity of ethylene-bis-dithiocarbamates (EBDC). **Revue Neurologique**, v. 158, n. 12, p. 1175-1180, 2002.

DIAS, M.C. **Determinação espectrofotométrica de fungicidas ditiocarbamatos em frutos do tomateiro (*Lycopersicon esculentum* Mill).**1997. 104 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)- Faculdade de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1997.

DU PONT DO BRASIL S.A. **Especificações do produto Manzate 800**, Barueri, 2005.

EMBRAPA (2000). Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias. Embrapa Hortaliças (Correio Web). **Tabela de composição nutricional.** Disponível em: <http://www.cnph.embrapa.br/utl/tabelahortalicas.htm#inicio>>. Acesso em: 31 jan. 2008.

EMBRAPA (2003). Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias. **Cultivo de tomate para industrialização: composição química do fruto.** Disponível em: < <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Tomate/TomateIndustrial/composicao.htm>>. Acesso em: 28 jan. 2008.

EMBRAPA (2006). Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias. **Normas Gerais sobre o Uso de Agrotóxicos.** Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozTerrasAltasMatoGrosso/normas_gerais_uso_agrotoxicos.htm#r>. Acesso em: 24 abr. 2008.

EPA. **The determination of whether dithiocarbamate pesticides share a common mechanism of toxicity**, Health Effects Division, Office of Pesticide Program, Environmental Protection Agency, Washington, DC, EUA, 7 p., 2001. Disponível em: < <http://www.epa.gov/pesticides/docket/2001/dec01.htm>>. Acesso em: 27 jan. 2008.

ESPINOZA, W. **Manual de produção de tomate industrial no Vale do São Francisco.** Brasília: IICA, Escritório no Brasil, 1991, p. 301. (Manuais Técnicos).

[FAO/WHO] FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS/WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Joint meeting of the FAO.** Panel of Experts on Pesticide Residues in Food and the Environment and the WHO Expert Group on Pesticide Residues, Rome, p. 6-15, 1980. Disponível em:<

<http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v080pr15.htm>>. Acesso em: 20 jan. 2008.

[FAO/WHO] FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS/WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Food Standards Programme Codex Alimentarius Commission**. Pesticide residues in food. Rome, v. 2, 1994.

[FAO/WHO] Food and Agriculture Organization of the United Nations/ World Health Organization. **Food Standards Programme Codex Alimentarius Commission. Pesticide residues in food: maximum residue limits**. Rome, V.2b, 1998. .

FAY, E. F.; GORNI, R.; ABAKERLI, R. B.; SILVA, C. M. M. de S. **Remoção de resíduos de ditiocarbamatos e de etilenotiouréia**. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE PRODUÇÃO INTEGRADA DE FRUTAS, 5, 2004, Petrolina: EMBRAPA. CPATSA, 2004, p.1-17.

FERNANDES, A.A.; MARTINEZ, H.E.P.; FONTES, P. C.R. Produtividade, qualidade dos frutos e estado nutricional do tomateiro tipo longa vida conduzido com um cacho, em cultivo hidropônico, em função das fontes de nutrientes. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 20, n.4, 2002.

FETT, C. **Vitaminas, minerais, proteínas, aminoácidos, gorduras, carboidratos e suas indicações**. In: Ciência da suplementação alimentar. Rio de Janeiro: Sprint, 2000. cap. 3, p. 53-145.

FILGUEIRA, F. A. R. **Novo manual de olericultura: agrotecnologia moderna na produção e comercialização de hortaliças**. Viçosa, 2000, ed. UFV, 2000. 402 p.

FIOCRUZ (2006). Fundação Oswaldo Cruz. **Casos registrados de intoxicação humana por agrotóxicos de uso agrícola**. Disponível em: <http://www.fiocruz.br/sinitox/agrotoxicos/tabelas_casos/agricola_casos.pdf>. Acesso em: 24 abr. 2008.

FREITAS, J.B. **Dissipação dos resíduos do inseticida metamidofós em frutos do tomateiro (*Lycopersicon esculentum* Mill)**. 1992. 54 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agronomia de Lavras, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1992.

GASSEN, F.R. **Efeito de acidez da água sobre produtos fitossanitários**. Disponível em: <<http://www.cooplantio.com.br>>. Acesso em: 17 fev. 2008.

GARCIA, E.G.; BUSSACOS, M. A.; FISCHER, F. M. Impacto da Legislação no registro de agrotóxicos de maior toxicidade no Brasil. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v. 39, n.5, p. 832-839, 2005.

GARP - ASSOCIAÇÃO GRUPO DE ANALISTAS DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS. **Manual de resíduos de pesticidas em alimentos**. São Paulo, 1999. 112 p. (Manuais Técnicos).

GERMANO, A.A.; NETO, A.L.M.; LUCENTINI, D.F.; PEREZ, R.R. Levantamento do número de envenenamentos por agrotóxicos nas áreas agrícolas de cinco municípios nas regiões de Ribeiro Preto e Sul de Minas. **Revista Ciências do Ambiente On-Line**, Campinas, v.3, n.2, 2007.

GLEBER, L.; PELIZZA, T.R.; ALMEIDA, D. LISBOA. Variáveis ambientais e toxicológicas de agroquímicos utilizados na produção integrada de maçãs (PIM) visando modelagem matemática. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, Lages, v.5, n. 2, p.169-184, 2006.

GONZALEZ, A. R.; DAVIS, D. R.; KATTAN, A. A.; ELKINS, E. R.; KIM, E.S. Effect of leaf type, leaf injury, storage temperature and washing solution on ethylenethiourea residues of carbamate-treated canned spinach. **Journal of Food Safety**, Washington, v. 9, n. 3, p. 155-164, 1988.

GONZALEZ, A. R.; MAUROMOUSTAKOS, A.; ELKINS, E.R.; KIM, E.S. Removal of carbamate residues from leafy greens with water and detergent solutions. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**. Arkansas, v. 25, n. 8, p.1009-1017, 1990.

GORENSTEIN, O. Monitoramento de resíduos de agrotóxicos em frutas e hortaliças frescas comercializadas na Ceagesp: análise de resultados de 2003. **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 34, n. 10, 2004.

HEISE, S.; WEBER, H.; ALDER, L. Reasons for the decomposition of the fungicide thiram during preparation of fruit and vegetable samples and consequences for residue analysis. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, Hamburg, V. 366, N. 8, 2000.

HENAO, S. H., COREY, G. O. (1986) Serie Vigilancia 2 - **Plaguicidas organofosforados y carbamatos** - Centro Panamericano de Ecologia Humana y Salud; Organizacion Mundial de la Salud; Organizacion Panamericana de la Salud - Mexico - 194 p., 1986.

HUNSCHE, M., BRINGE, K., SCHMITZ-EIBERGER, M. e NOGA, G. Leaf surface characteristics of apple seedlings and kohlrabi plants and their impact on the retention and rainfastness of mancozeb (Abstract). **Pesticides Management Science**, v. 62, p.839 – 847, 2006.

HUNSCHE, M.; DAMEROW, L.; SCHMITZ-EIBERGER, M.; NOGA, G. Mancozeb wash-off from apple seedlings by simulated rainfall as affected by drying time of fungicide deposit and rain characteristics. **Crop Protection**, Bonn, v. 26, p. 768-774, 2007.

HWANG, E.S.; CASH, J.N.; ZABIK, M.J. Degradation of mancozeb and ethylenethiourea in apples due to postharvest treatments and processing. **Food Chemistry and Toxicology**, Ann Arbor, v. 67, n.9, 2002.

IBGE. **Sistema IBGE de recuperação automática–SIDRA**; Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/bda/prevsaf>>. Acesso em: 11 jan. 2008.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. Brasília: MS. 4 ed. 1018p. 2005.

JARDIM, A. N. O. **Desafios analíticos para análise de agrotóxicos em alimentos**. II SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ALIMENTOS. 2007. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/divulga/eventos/simpósio_res_agrotoxicos/simpósio-221107/ii_simposio_residuos.prog.pdf> Acesso em: 14 jan. 2008.

KONTOU, S.; TSIPI, D.; TZIA, C. Kinetics of maneb degradation during thermal treatment of tomatoes. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, Athens, v. 52, p. 1212-1219, 2004.

LAFI, W.K.; AL-QODAH, Z. Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**. Amman, v. 137, n. 1, 2006.

LARINI, I. **Toxicologia**. Ed. Marole, São Paulo, 3ª ed., p. 43-55, 1997.

LEMES, V. R.R.; BARRETO, H. C.; KASSUMI, T.A.; COLACIOPPO, S. Avaliação de resíduos de ditiocarbamatos e etilenotioréia (ETU) em mamão e sua implicação na saúde pública. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 64, n. 1, p.50-7, 2005.

LEMES, V. R. R. **Avaliação de resíduos de etilenotioréia (ETU) em frutas comercializadas na cidade de São Paulo**. 2007. 176 p. Tese (Doutorado em Saúde Pública)- Departamento de Saúde Pública Ambiental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. Disponível em: <[http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xisibase=LILACSelang=penextAction=lnkeisi&From=1&count=10&exprSearch=\[MH\]"Etilenotioréia](http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xisibase=LILACSelang=penextAction=lnkeisi&From=1&count=10&exprSearch=[MH])>. Acesso em: 22 jan. 2008.

LEMIC, J.; KOVACEVIC, D.; CANOVIC-TOMASEVIC, M.; KOVACEVIC, D.; STANIC, T.; PFEND, R. Removal of atrazine, lindane and diazinone from water by organo-zeolites. **Water Research**, Belgrade, v. 40, n. 5, 2006.

LIMA, C. B.; OLIVEIRA, M. Variabilidade espacial de cobre, ferro, manganês e zinco em solos da Região Oeste do Estado do Rio Grande do Norte. **Caatinga**, Mossoró, v. 16, n. 1, p. 63-67, 2003.

LIMA, R. S.; NUNES, G.S.; NOGUER, T.; MARTY, J.L. Biossensor enzimático para detecção de fungicidas ditiocarbamatos. Estudo cinético da enzima aldeído desidrogenase e otimização do biossensor. **Química Nova**, São Luis, v.30, n. 1, p. 9-17, 2007.

MARQUES, M.B.; BORTOLETTO, M.E.; FREITAS, C.M.; BEZERRA, M.C.; SANTANA RAL. Intoxicações e envenenamentos acidentais no Brasil: análise epidemiológica dos casos registrados pelo Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas – SINITOX. **Informação Epidemiológica - SUS**, v. 4, p. 59-93, 1993.

MEHTA, S. K.; MALIK, A.K.; SINGH, B.; RAO, A.L.J. Development of new adsorbent chitin for column preconcentration and spectrophotometric trace determination of Ziram and Zineb in synthetic, commercial samples and food-stuffs. **Talanta**, Punjab, v. 67, n. 4, 2005.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2002.

NAIKA, S.; LIDT DE JEUDE, J. V.; DE GOFFAU, M.; HILMI, M. VAN DAM, B. A **cultura do tomate. Produção, processamento e comercialização**. In: Agrodok, 17 Setembro, Editor Wageningen: Agromisa Foundation, 1ª Edição, p. 6, 2005

OLIVEIRA, C. C.M.F. **Biodetecção e estudo do período de decaimento de pesticida organofosforado metil paration em uvas**. 2000. 71 f. Dissertação (Mestrado em Biologia) – Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

PARANÁ. Secretaria de Estado da Saúde. **Relatório do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos no Estado do Paraná, maio a outubro de 2006**. Curitiba, 2007.

RAMOS, A.; SILVA FILHO, J. F. Exposição a pesticidas, atividade laborativa e agravos à saúde. **Revista Medica Minas Gerais**, v.14, n.1, p. 41-45, 2004.

SANINO, A.; CORTEZ, L. B.; MEDEROS, B.T. **Vida de prateleira do tomate (*lycopersicum esculentum*), variedade “débora”, submetido a diferentes condições de resfriamento**. In: Workshop de Tomate. Perspectivas e Pesquisas. 2003, Campinas. UNICAMP, 2003.

SANTAMARTA J. Por um futuro sem contaminantes orgânicos persistentes. **Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**, Porto Alegre, v.2, n.1, p.46-56, jan. 2001.

SANTOS, J.M.F., OLIVEIRA, S.H.F., DOMINGUES, R.J. e GUZZO, S.D. Avaliação da eficácia de fungicidas sistêmicos no controle da ferrugem (*Hemileia vastatrix* L.) do cafeeiro, sob chuva simulada. **Arquivos do Instituto Biológico**, v. 69, p.45 - 49. 2002.

SEADE (2003). **Fundação Seade: Sensor Rural**. Disponível em: <<http://www.seade.gov.br>>. Acesso em: 12 dez 2007.

SILVA, J.B.C.; GIORDANO, L.B. **Tomate para processamento industrial**. Brasília, Embrapa Comunicação para transferência de tecnologia, Embrapa Hortaliças, 2000.

SINDAG - SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA. Sindag News: **Venda de agrotóxico cresce 25% em 2007**. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br/>>. Acesso em: 10 jan. 2008.

SINITOX. Sistema Nacional de Informações Tóxicos-Farmacológicas – Fundação Oswaldo Cruz. **Casos registrados de intoxicação humana**. Disponível em: <http://www.fiocruz.br/sinitox/agrotoxicos/tabelas_casos/distribuição.htm> Acesso em: 17 jan. 2008.

SOLIMAN, K.M. Changes in concentration of pesticide residues in potatoes during washing and home preparation. **Food and Chemical Toxicology**, Dokki, v. 39, p. 887-891, 2001.

SONCHIEU, J.; MBOFUNG, C.M.; KAMGA, C. Effect of storage, peeling and washing on residues of maneb (ethylene-bis-dithiocarbamates) on tomatoes (*Lycopersicon esculenta*, Var. Roma VF). **Toxicological e Environmental Chemistry**, Ngaoundere, v. 90, n. 1, p. 23-29, 2008.

STERTZ; S. C.; FREITAS R. J. S. Teor de dissulfeto de carbono em agrião d'água (*Nasturtium officinale* R. BE.) obtido pelos sistemas de cultivo orgânico, convencional e hidropônico. Pesticidas: **Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 45-52, 2003.

STOPPELLI, I. M. B.; CRESTANA, S. Pesticide exposure and cancer among rural workers from Bariri, São Paulo State, Brazil. **Environment International**, São Paulo, v. 31, p. 731-738, 2005.

STOPPELLI, I.M. B. S.; MAGALHÃES, C.P. Saúde e segurança alimentar: A questão dos agrotóxicos. **Ciência e Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 10 (sup), p. 91-100, 2005.

SUE XU. California EPA. (2000). **“Environmental fate of mancozeb”**, Environmental Monitoring e Pest Management. Department of Pesticide Regulation. Sacramento, CA. 95814-3510 Disponível em: <http://www.epa.gov/pesticides/docket/2001/dec01.htm>>. Acesso em: 11 nov. 2007.

SZOLAR, O.H.J. Environmental and pharmaceutical analysis of dithiocarbamates. **Analytica Chimica Acta**, Vienna, v. 582, p. 191-200, 2007.

TÖFOLI, J.G.; DOMINGUES, R. J.; SANTOS, J. M.F.; LOURENZONI JR. A. M. **Efeito de chuva simulada sobre a eficácia de Dithane *NT (mancozeb) no controle da requeima do tomateiro**. In: Anais CBO, São Paulo: INSTITUTO BIOLÓGICO, 2006. Disponível em: <<http://www.abhorticultura.com.br/Biblioteca/Default.asp?tipo=CBO46mostrar=TUDOepagina=13>>. Acesso em: 16 jan. 2008.

TOLONEN, M. Vitaminas. In: **Vitaminas y minerales en la salud y la nutrición**. Traduzido por: PÉREZ, B.S. Zaragoza: Acribia, 1995. cap. 4, p. 125-185.

TÜRKER, A. R.; SEZER, B. Indirect determination of maneb (manganese ethylenebisdithiocarbamate) in some foods by flame atomic absorption spectrometry. **G.U. Journal of Science**, Ankara, v.18, n.1, p. 93-101, 2005.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA - UFV. Departamento de Solos-Laboratório de Solos e Florestais. **Procedimento analítico de análise de manganês**. Viçosa, 2008.

UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE e FOOTPRINT. FOOTPRINT. **Se produce las herramientas de valoración de pesticida riesgo y gestión en Europa**, 2007. Disponível em: <<http://site.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/Reports/424.htm>>. Acesso em: 20 jan. 2008.

VAN BRUGGEN, A.H.C., OSMELOSKI, J.C. e JACOBSON, J.S. Effects of simulated acidic rain on wash-off of fungicides and control of late blight on potato leaves. **Phytopathology**, v. 76, p.800 – 804, 1986.

VETORAZZI, G.; ALMEIDA, W.F.; BURIN, G.J.; JAEGER, R.B.; PUGA, F.R.; RAHDE, A.F.; REYES, F.G.; SCHVARTSMAN, S. **International safety assessment of pesticides**: Dithiocarbamate pesticide, ETU, and PTU- A review and update. Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis, v. 15, p.313-317, 1995.

VIEIRA, E.; LICHTIG, J. Validação de métodos cromatográficos em análises de resíduos de pesticidas. **Arquivo do Instituto Biológico**, v. 71, (supl.), p. 1-749, 2004.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Pesticides residues in food 1993. Evaluations**. Part II, Toxicology. International Programme On Chemical Safety. World Health Organization, Geneva, Switzerland, 1994.

WU, J.G.; LUAN, T. G; LAN.; C.Y.; LO, W.H.; CHAN, G.Y.S. Efficacy evaluation of low of ozonated water in removal of residual diazinon, parathion, methyl-parathion and cypermethrin on vegetable. **Journal of Food Engineering**, Hong Kong, v. 79, p. 803-809, 2007.

ZAVATTI, L.M.S.; ABAKERLI, R.B. Resíduos de agrotóxicos em frutos de tomate. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.34, n. 3, p. 473-480, 1999.

ZHOU, Y.; SHIE, F.S.; PICCARDO, P.; MONTINE, T.J.; ZHANG, J. Proteasomal inhibition induced by manganese ethylenebis-dithiocarbamate: relevance to parkinson's disease. **Neuroscience**, v.128, p. 281-291, 2004.

ZOHAIR, A. Behaviour of some organophosphorus and organochlorine pesticides in potatoes during soaking in different solutions. **Food and Chemical Toxicology**. Ashmoun. v. 39, n. 7, p. 751-755, 2001.

ZUHRA MEMON, G.; BHANGER, M.I.; AKHTAR, M. The removal efficiency of chestnut shells for selected pesticides from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**. Jamshoro, v 315, n. 1, p. 33-40, 2007.