

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE MEDICINA VETERINÁRIA E ZOOTECNIA
CAMPUS DE BOTUCATU

**PÓLEN COLETADO POR *Apis mellifera* NO
DIAGNÓSTICO DA POLUIÇÃO AMBIENTAL CAUSADA
POR PRAGUICIDAS E METAIS NO BRASIL**

MARA LÚCIA DE AZEVEDO SANTOS
Bióloga

Orientadora: Profa. Dra. SILVIA REGINA CUNHA FUNARI

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Zootecnia -
Área de Concentração: Nutrição e
Produção Animal como parte das
exigências para obtenção do título
de Doutor.

**BOTUCATU – SP
Julho – 2005**

DEDICATÓRIA

A DEUS, presença constante em minha vida.

*Aos meus avôs, Gilda, José Messias, Maria
Madalena e Miguel. Meus eternos exemplos.*

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) e ao Departamento de Produção Animal e Exploração Animal, Melhoramento e Nutrição Animal, pela oportunidade de realização do Curso.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Zootecnia, em especial Prof. Dr. Edson Ramos de Siqueira e Prof. Dr. José Matheus Yalenti Perosa, pelos ensinamentos.

A Profa. Dra. Silvia Regina Cunha Funari, pela orientação, pela dedicação, pelos expressivos ensinamentos, pela amizade e, principalmente, pela confiança depositada em mim.

A profa. Dra. Wilma De Grava Kempinas, Supervisora do Centro de Assistência Toxicológica – (CEATOX), do Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista, Campus Botucatu, por ter-me aceito em seu laboratório, pelo apoio e pela paciência nos momentos de elaboração desse trabalho.

Aos Professores e pesquisadores do Laboratório do Centro de Assistência Toxicológica (CEATOX), Ms. Amauri Mercadante, Ms. Denise Zuccari Bissacot e Ms. Alaor Aparecido Almeida pela amizade e pelas valiosas contribuições a este trabalho.

Aos funcionários do Laboratório do Centro de Assistência Toxicológica (CEATOX), Ana Maria Alves Sartori Almeida, Osmir Ribeiro e Rita de Cássia Ferrari Bertochin pela amizade e auxílio na realização das análises toxicológicas.

A Profa. Dra. Silvia Maria Alves Gomes Dierckx e Prof. Dr. Antônio Celso Pezzato, pelas críticas construtivas, pelas sugestões e por terem participado gentilmente do Exame Geral de Qualificação.

Aos Professores Dra. Augusta Carolina Camargo Carmello Moreti, Dra. Silvia Maria Alves Gomes Dierckx, Dr. Luis Carlos Marchini e Dr. Antonio Francisco Godinho, por gentilmente terem

participado da Banca Examinadora da defesa de tese com sugestões e críticas construtivas.

Aos amigos do Laboratório de Apicultura, Conceição e Gilson pelo convívio e colaboração nas diversas fases da realização deste trabalho.

Aos Apiários e Associações que contribuíram para realização desse trabalho enviando-nos pólen coletado em diversas áreas para análise, em especial: APICON, Bela Vista, Biagi, Breyer, CIA da Abelha, Lambertucci, Levy, Mackllani, Martins, Mata Atlântica, Melinatura, Polenectar, São João, Santana e Tecnoapis.

À apicultrice Lisete Magalhães Rosa, Prof. Dr. Silvio R. da Silva, Profa. Maria José de Faria Almeida da Universidade Federal de Goiás e Prof. Dr. Hélio Carlos Rocha da Universidade de Passo Fundo, pela gentileza de enviarem pólen e pelas informações prestadas.

Ao Engenheiro Agrônomo José Jairo dos Santos da Empresa Agropim pela identificação comercial de alguns inseticidas.

À Bibliotecária Isabel Pereira de Matos, da Biblioteca da Universidade Estadual Paulista do Campus de Araçatuba, pela revisão e normalização das Referências Bibliográficas.

Ao Prof. Édi Carlos Ribeiro, pela amizade, pela boa convivência e pelo auxílio na elaboração do “summary” de cada capítulo.

A Profa. Lúcia Isimar, pela revisão de Língua Portuguesa, pela inestimável amizade, por tudo o que fez e faz por mim.

Aos Colegas do Curso de Pós-Graduação em Zootecnia, pelos momentos de descontração e estudos que passamos juntos.

Às secretárias Carmen Silvia de Oliveira Pólo e Seila Cristina Cassinelli Vieira, do Programa de Pós-graduação em Zootecnia, pela paciência, pela eficiência e pela amizade.

À secretaria do Departamento de Produção Animal Solange Aparecida Ferreira de Souza pela atenção e constante colaboração.

Às minhas amigas Dra. Elvira Maria Romero Arauco, Ms. Verônica Noemi Albarracín, Elaine Maria de Almeida, e aos amigos Dr. Ricardo de Oliveira Orsi e Ms. Gladston Alves Nunes, pela amizade, pelas horas doces e difíceis.

Aos meus familiares e amigos, por tudo que fizeram, e fazem por mim, em especial Vera Lúcia Coradim e Rosimeire da Conceição Parra Pastor.

Ao meu grande amigo Eduardo Antunes da Conceição e minha amiga Angelina Eliza Toassa, pelo grande apoio e incentivo nos momentos mais difíceis.

Aos amigos Fabiane Missima e Nelson Mendes Marra, pela amizade construída pouco a pouco e solidificada durante esse tempo.

A FAPESP, pelo auxílio pesquisa.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram de forma positiva para a realização desse trabalho.

“A arte da vida consiste em fazer da vida uma obra de arte.”

Gandhi

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO 1	01
CONSIDERAÇÕES GERAIS	02
Referências Bibliográficas	12
CAPÍTULO 2	20
PRESENÇA DE ORGANOCLORADOS, ORGANOFOSFORADOS E PIRETRÓIDES NO PÓLEN APÍCOLA BRASILEIRO	
Resumo	21
Summary	23
Introdução	25
Material e Métodos	27
Resultados e Discussão	31
Conclusões	51
Referências	52
CAPÍTULO 3	57
PRESENÇA DE ALUMÍNIO, CHUMBO E MERCÚRIO NO PÓLEN APÍCOLA BRASILEIRO	
Resumo	58
Summary	60
Introdução	61
Material e Métodos	63
Resultados e Discussão	66
Conclusões	75
Referências	76
CAPÍTULO 4.....	82
IMPLICAÇÕES	83

CAPÍTULO 1

CONSIDERAÇÕES GERAIS

A apicultura nacional tem apresentado crescente desenvolvimento, apesar das flutuações, especialmente devido à introdução da abelha africana. Esse desenvolvimento tem ocorrido graças ao potencial apícola do Brasil, que, pela extensão de sua área, floradas diversificadas e seu clima propício possibilitam o manejo durante todo o ano (Camargo, 1972; Couto & Couto, 2002).

Como qualquer outro grupo de seres vivos os insetos necessitam de substâncias químicas para uma série de funções, como crescimento, reprodução, deslocamento, dentre outras. Estas substâncias químicas, chamadas nutrientes, podem ser conseguidas através da alimentação, sendo as plantas um recurso importante para esses insetos (Edwards & Wratten, 1981; Raven et al., 2001).

O principal alimento protéico para as abelhas e suas larvas é o pólen (Zucoloto, 1977). Segundo Standifer (1967), nem todo tipo de pólen tem igual valor nutricional, por isso que alguns fazem com que as abelhas se desenvolvam mais rapidamente.

A coleta de pólen é grandemente influenciada pelas necessidades da colônia (Heithaus, 1979; Janzen, 1980). Após sua coleta, o pólen é transportado para a colônia onde é estocado, sofrendo alterações químicas devido a processos fermentativos (Testa et al., 1981), permitindo com isso uma melhor assimilação dos nutrientes pré-digeridos (Machado, 1971) e melhor preservação do alimento estocado.

O pólen é praticamente a única fonte de proteínas tendo grande quantidade de aminoácidos essenciais, substâncias graxas, fibras vegetais, minerais e vitaminas (Jeanne, 1993; Sampaio, 1994; Bonvehí & Jordá, 1997, Funari et al., 1998) que são necessários durante a produção de alimento larval para o desenvolvimento de abelhas recém-nascidas (Herbert & Shimanuki,

1978; Jorge et al., 1995; Hrassnigg & Crailsheim, 1998; Salomé & Salomé, 1998; Lengler, 1999) e os seus primeiros tecidos (Maurizio, 1950; Haydak, 1970), sem os quais as abelhas não teriam condições de desenvolver satisfatoriamente seus órgãos e glândulas, tão importantes na produção de cera, geléia real e feromônios (Free, 1980; Couto & Couto, 2002). Assim, o pólen é consumido em maior quantidade quanto maior o número de crias presentes e quanto mais jovens forem as abelhas (Eischen et al., 1984; Crailsheim et al., 1992).

Para o homem o pólen apícola é indicado para o equilíbrio funcional e harmonioso do organismo, produzindo bem estar e vigor físico, com ação já comprovada nos seguintes casos: aumenta a capacidade física e mental; previne o envelhecimento precoce; possui ação sobre o sistema digestório regulando o seu funcionamento e equilibrando a flora intestinal; apresenta efeitos preventivos contra hipertensão arterial. Atua também na regeneração das mucosas e pele; como antidepressivo; previne queda e embranquecimento precoce dos cabelos; indicado em estados de carência e suas conseqüências como: raquitismo, atraso de crescimento e má dentição, dentre outros (Cândido, 1993; Hakim, 1994; Salomé & Salomé, 1998; Lengler, 1999; Couto & Couto, 2002).

As abelhas também são organismos importantes nas comunidades vegetais por serem agentes polinizadores de diferentes espécies (Carvalho et al., 1999; Kevan, 1999; Raven et al., 2001) contribuindo, portanto, para o equilíbrio das populações de plantas e animais que vivem em ecossistemas naturais (Heithaus, 1979; Janzen, 1980), além de trazer aumento da produção de diversas culturas (Viana & Mouchrek, 1981; Free, 1993) e a preservação da flora de uma região (Cândido, 1993). Essa ação é tão importante que Giordani, citado por Viana & Mouchrek (1981), diz que cerca de 10% das espécies silvestres da

Bélgica e 20 espécies da Suécia desapareceram, nestes últimos 100 anos, em consequência do desaparecimento dos insetos polinizadores.

A extensão das áreas contínuas cultivadas vem sendo ampliada cada dia mais em busca do aumento na produção agrícola, tornando a agricultura mais dependente dos praguicidas que causam graves consequências à apicultura (Warhurst & Goebel, 1995). Segundo Ramalho et al. (2000), a aplicação de agroquímicos aos solos e culturas se tornou uma prática comum na agricultura. O aumento do suprimento de nutrientes, a correção do pH do solo e, principalmente a proteção das lavouras pelo controle de doenças e pragas levaram ao aumento do uso de agroquímicos. Essas práticas podem causar degradação química do solo, como resultado do acúmulo de elementos e/ou compostos tóxicos em níveis indesejáveis (Ramalho et al., 2000). Oliveira-Silva et al. (2001) citam que o Brasil é considerado o maior consumidor de agrotóxicos da América Latina, sendo seu consumo estimado em 50% da quantidade comercializada nesta região.

Segundo Caldas & Souza (2000), o uso de praguicidas é ainda atualmente a principal estratégia no campo para o combate e a prevenção de pragas agrícolas, garantindo alimento suficiente e de qualidade para a população. Esses compostos, porém, são potencialmente tóxicos ao homem, podendo causar efeitos adversos ao sistema nervoso central e periférico, ter ação imunodepressora ou ser cancerígeno, entre outros (Porto & Freitas, 1997; Caldas & Souza, 2000).

Os praguicidas são responsáveis por mais de 20.000 mortes não intencionais por ano, sendo que a maioria ocorre no Terceiro Mundo, onde se estima que 25 milhões de trabalhadores agrícolas são intoxicados de forma aguda anualmente. Cerca de 70% dos praguicidas produzidos por ano são consumidos em países considerados desenvolvidos. No entanto, a maior quantidade de

mortes decorrentes da exposição humana a esses agentes é observada nos países em desenvolvimento (Ferreira, 1993; Araújo et al., 2000).

O estudo de avaliação de risco crônico da ingestão de praguicidas é o processo no qual a exposição humana a um dado composto, por meio de dieta, é comparada a um parâmetro toxicologicamente seguro (Caldas & Souza, 2000). Who (1997) citado por Caldas & Souza (2000) descreve que o risco pode existir quando a exposição ultrapassa o parâmetro toxicológico. Em geral, os pesquisadores conduzem estudos de avaliação de risco durante o processo de registro do praguicida, e seus resultados podem influir no estabelecimento de limites máximos de resíduos permitidos ou restringir o uso em algumas culturas.

Segundo Anvisa (1999) citado por Caldas & Souza (2000) a legislação brasileira não prevê estudos de avaliação de risco no processo de registro. Caldas & Souza (2000) citam que no Brasil é desconhecido o risco para a saúde com a ingestão de pesticidas por meio de dieta.

Existem evidências de uso abusivo e de intoxicações por praguicidas em diferentes regiões rurais do Estado de Pernambuco, porém não existem registros dos mesmos, faltando uma política de monitoramento, para a qual é essencial, entre outros requisitos, o aumento do número de laboratórios capacitados para a detecção de resíduos tóxicos (Araújo et al., 2000).

São três os principais tipos de praguicidas utilizados na agricultura e que podem causar intoxicação às abelhas: os inseticidas, os herbicidas e os fungicidas (Silveira, 1987).

Segundo Oliveira-Silva et al. (2001), de um modo geral, o consumo desses agentes no meio rural decresce na seguinte ordem: herbicidas > inseticidas > fungicidas. Embora os herbicidas sejam mais utilizados, em geral a toxicidade deste grupo de

substâncias é inferior à dos inseticidas. No entanto, o risco de efeitos adversos à saúde humana relacionada ao uso de praguicidas, depende fundamentalmente do perfil toxicológico do produto, do tipo e intensidade da exposição experimentada pelos indivíduos e da susceptibilidade da população exposta. A exposição individual torna-se menor e segura, à medida que procedimentos de proteção são adotados e as regras de segurança obedecidas (Delgado & Paumgartten, 2004).

Dentre os praguicidas, os inseticidas são os responsáveis pelos maiores danos às abelhas, mas não significando que os fungicidas e herbicidas não causem problemas às colméias. Os tipos de inseticidas são piretróides, organofosforados, organoclorados e carbamatos, além de outros organossintéticos como cloronicotinóis, organossulfurados, derivados da nereistoxina, pirazolinás e acilurétricas (Ware, 1994, Brown et al., 1996).

Segundo Silveira (1987), as abelhas mais afetadas pelos praguicidas são as campeiras em trabalho de coleta, pelo contato direto com os produtos tóxicos, no momento da aplicação, ou pela ingestão de néctar ou pólen contaminado. Em geral, os casos de envenenamento de colônias ocorrem quando os praguicidas são aplicados nas culturas durante o período de floração da planta cultivada e de outras existentes dentro dos campos (Warhurst & Goebel, 1995).

A morte imediata das abelhas não é o único problema, pois a exposição a doses não letais pode provocar vários distúrbios fisiológicos e comportamentais, afetando com isso a produtividade das colméias (Cox & Wilson, 1984; Nunamaker et al., 1984; Smirle et al., 1984).

Loper & Ross (1982) citam, em seus estudos com pólen, que vários praguicidas são absorvidos pelos lipídeos que participam da constituição dos grãos de pólen. Dessa forma, aparentemente,

essa toxidez pode ser mantida por tempo prolongado no alimento armazenado, podendo causar aumento de mortalidade na cria e nas abelhas jovens durante um longo tempo (Moffett et al., 1970).

É importante salientar que os praguicidas possibilitaram um aumento da produção agrícola, auxiliando no controle de pragas e vetores de diversas doenças, contudo, seu uso desordenado e excessivo vem provocando diversos impactos sobre o ambiente. Esses impactos são causados pela presença de resíduos na água, no solo, no ar, nos animais e nas plantas, podendo chegar ao homem através da cadeia alimentar (Fernández et al., 2001; Tomita & Beyruth, 2002).

Além dos praguicidas, os metais pesados (MP), definidos como elementos com densidade relativa maior que 5g/cm^3 , estão presentes em rochas e em concentrações elevadas, em áreas com adição de rejeitos industriais, bio-sólidos e alguns agroquímicos. Alguns desses elementos são essenciais para várias funções fisiológicas nos seres vivos, como ferro (Fe), cobre (Cu), zinco (Zn) e manganês (Mn), enquanto outros, como cádmio (Cd), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg) não têm funções biológicas conhecidas (Carneiro et al., 2001). Quando em excesso no solo, esses elementos podem inibir o crescimento das plantas e causar alterações nas comunidades vegetais (Baker et al., 1994) como tanto exercer efeitos adversos sobre os microrganismos do solo (Valsecchi et al., 1995), interferindo nas funções do ecossistema, com consequências ao meio ambiente e a saúde pública.

Accioly et al. (2000) citam que com a implantação do parque siderúrgico brasileiro a geração de resíduos tem-se tornado um problema grave, em razão do impacto que esses materiais podem causar nos ecossistemas terrestres e aquáticos (Amaral Sobrinho et al., 1993; Ramalho et al., 2000). Baker et al. (1994) citam que os metais em excesso no solo, podem inibir o crescimento das plantas causando alterações nas comunidades vegetais.

Salomons (1995), citado por Silva et al. (2003), descreve que a atividade de mineração pode ocasionar a entrada dos metais no ambiente, através de depósitos de rejeitos decorrentes de atividades de mineração, sendo fontes de contaminação ambiental, principalmente quando esses materiais contêm teores elevados de metais. A atividade mineradora quando comparada a outras fontes de degradação do ambiente, como a agricultura e a pecuária, afeta diretamente pequenas áreas. Contudo, os elementos solubilizados de rejeitos se atingirem os cursos d'água, podem impactar negativamente áreas localizadas a centenas de quilômetros da mineração. Com isso elevados teores de metais pesados podem ser encontrados na cadeia trófica e no homem em arredores de áreas de mineração, pela entrada desses elementos em solos agrícolas, cursos d'água e nos alimentos produzidos nestas áreas, podendo colocar em risco toda população localizada no entorno dos empreendimentos minerários (Silva et al., 2003).

O alumínio é um metal comum no solo, causando problemas em 30-40% das terras cultiváveis mais comumente nos trópicos, onde os solos são ácidos (Raven et al., 2001). Em solos ácidos o alumínio se torna solúvel, é absorvido pelas raízes e inibe o seu crescimento, possuindo, com isso, um efeito fitotóxico (Bohnen, 1995; Tebaldi et al., 2000).

A maioria dos solos brasileiros são bastante lixiviados, pobres, com elevada acidez e alta concentração de alumínio, provocando com isso toxicidade em muitas plantas cultivadas (Olmos & Camargo, 1976). A toxicidade do alumínio inibe o alongamento da raiz, restringindo o crescimento radicular, provocando a diminuição da produção de grãos e da altura da planta (Camargo & Oliveira, 1981).

As diversas fontes de alumínio, para o homem incluem o ar, desodorantes anti-transpirantes, cosméticos, aditivos alimentares, chá, a própria água consumida (Quintaes, 2000). Medicamentos

como antiácidos, contendo hidróxido de alumínio, podem também contribuir para um aumento na ingestão de alumínio (Quintaes, 2000). Segundo Campbell (2002), a toxicidade do alumínio no homem está associada a várias complicações clínicas, destacando-se nestas, disfunções neurológicas como o mal de Alzheimer.

Com relação ao chumbo a contaminação ambiental pode ser atribuída à combustão de gasolina, às atividades industriais, ao uso de fertilizantes, corretivos e ao uso generalizado de inseticidas com elevadas concentrações deste elemento (Paiva et al., 2002). No homem, a contaminação aguda por chumbo promove o aparecimento de cólicas intestinais, vômito e morte, dependendo da concentração absorvida. Quando a intoxicação é crônica, ocorre o comprometimento do sistema hematopoiético, nervoso, renal, neuromuscular, trato gastrointestinal, anemia, cansaço e fraqueza (Gossel & Bricker, 1994; Mameli et al., 2001; Lahn et al., 2003; Toscano & Guilarte, 2005).

Paoliello & Chasin (2001) citam que pessoas que consomem grande quantidade de alimento enlatado, cuja lata apresenta solda com chumbo, possuem níveis elevados desse metal, devido à migração do chumbo presente nos recipientes. Os mesmos autores citam que a contaminação das plantas por chumbo pode levar à diminuição de rendimento da produção e acúmulo do metal nas partes comestíveis, usadas como alimento ou ração.

Segundo Vieira & Passarelli (1995), o mercúrio e seus compostos são utilizados nos mais variados ramos das atividades humanas desde tempos remotos. As principais formas de exposição humana ao mercúrio ocorrem através da ingestão de água e alimentos contaminados. As atividades ocupacionais onde o metal participa dos processos industriais, como fábricas de cloro-soda, lâmpadas, materiais elétricos, termômetros, mineradoras, etc., oferecem sério risco de exposição.

No Brasil, o mercúrio é utilizado na extração e concentração do minério de ouro (Oliveira et al., 2003). Por ser um metal pesado com alta toxicidade e propriedades como bioacumulação e biomagnificação, o mercúrio tem causado sérios danos ao ambiente e à saúde humana.

Segundo Vieira & Passarelli (1995), o mercúrio atua na junção neuromuscular, acarretando a liberação espontânea de acetilcolina nas fendas sinápticas, com despolarização dos terminais nervosos e posterior bloqueio da condução nervosa. Estudos experimentais demonstram que os compostos de mercúrio interferem no metabolismo de neurotransmissores, por exemplo, acarretando acúmulo de serotonina, os quais seriam responsáveis pelos sintomas neuropsíquicos (Vieira & Passarelli, 1995).

Sampaio (1994) pondera que a procura pelos produtos naturais vem aumentando, e o pólen é um produto de comercialização recente no Brasil ainda sem avaliações específicas. Portanto, a contaminação do pólen é algo bastante sério, merecendo maior atenção pelos problemas que pode trazer às abelhas na colônia, mas, principalmente pelos danos potenciais à saúde dos consumidores. O pólen coletado, de colméias situadas em locais em que os praguicidas são utilizados ou metais pesados são encontrados, deve, quase sempre, estar contaminado, podendo provocar intoxicação naqueles que o utilizam.

Com base nas observações expostas, os objetivos deste projeto de pesquisa foram: a) pesquisar a presença de inseticidas organoclorados (Aldrin; alfa-BHC; beta-BHC; gama-BHC; delta-BHC, p,p'-DDT; p,p'-DDE; p,p'-DDD; Dieldrin; Endosulfan 1; Endosulfan 2; Endosulfan sulfato; Endrin; Endrin aldeído; Heptacloro; Endrin Keton e Heptacloro epóxico), organofosforados (Co-ral, Zolone, Diazinon, Methyl-Parathion, Ethion, Fenthion, Malathion, Cygon e DDVP) e piretróides (Deltametrina, Ciflutrina, Cipermetrina e Permetrina) no pólen brasileiro; b) pesquisar a

presença dos metais chumbo, mercúrio e alumínio no pólen apícola brasileiro; c) preconizar a utilização do pólen apícola brasileiro como indicador da contaminação ambiental.

Como exigências do curso de Pós-Graduação em Zootecnia, o assunto foi dividido em capítulos, a saber:

- Capítulo 2: **Presença de organoclorados, organofosforados e piretróides no pólen apícola brasileiro**, que será submetido à publicação no *Journal of Environmental Quality*, de acordo com suas normas.
- Capítulo 3: **Presença de alumínio, chumbo e mercúrio no pólen apícola brasileiro**, que será submetido à publicação no *Journal of Environmental Quality*, de acordo com suas normas.
- Capítulo 4: **Implicações**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

- ACCIOLY, A. M. A., NETO, A. E. F., MUNIZ, J. A., FAQUIN, V., GUEDES, G. A. A. Pó de forno elétrico de siderurgia como fonte de micronutrientes e de contaminantes para plantas de milho. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.35, p.1483-91, 2000.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B., COSTA, L. M., DIAS, I. E., BARROS, N. F. Aplicação de resíduo siderúrgico em um latossolo: efeitos na correção do solo e na disponibilidade de nutrientes e metais pesados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.17, p.299-04, 1993.
- ARAÚJO, A. C. P., NOGUEIRA, D. P., AUGUSTO, L. G. S. Pesticide impact on health: a study of tomato cultivation. *Revista Saúde Pública*, v.34, n.3, p. 309-13, 2000.
- BAKER, A. J. M., McGRATH, S. P., SODOLI, C. M. D., REEVES, R. D. The possibility of in situ heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal accumulating plants. *Resources Conservation and Recycling*, v.11, p.41-9, 1994.
- BOHNEN, H. Acidez e calagem. In: GIANELLO, C., BISSANI, C. A., TEDESCO, M. J. (eds.) *Princípios de fertilidade de solo*. Departamento de Solos. Faculdade de Agronomia. Porto Alegre: UFRGS, p.51-76,1995.
- BONVEHI, J. S., JORDÁ, R. E. Composición nutricional y calidad microbiológica. El pólen español. *Vida Apícola*, v.86, p.13-6, 1997.

*UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. Coordenadoria Geral de Bibliotecas, Editora UNESP. *Normas para publicações da UNESP*. São Paulo: Editora UNESP, 1994, v.2: Referências bibliográficas.

BIOSIS. Serial Sources for the BIOSIS' previews data base. Philadelphia, 1991. 451p.

- BROWN, P., ANDREW, C., CUTHBERT, M., BARNETT, L., ROSS, L., GREEN, M., GILLIES, L., SHAW, K., FLETCHER, M. Identification of pesticide poisoning in wildlife. *Journal of Chromatography A*, v.754, p.463-78, 1996.
- CALDAS, E. D., SOUZA, L. C. K. R. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. *Revista Saúde Pública*, v.34, n. 5, p. 529-37, 2000.
- CAMARGO, C. E. O., OLIVEIRA, O. F. Tolerância de cultivares de trigo a diferentes níveis de alumínio em solução nutritiva e no solo. *Bragantia*, v.40, p.21-31, 1981.
- CAMARGO, J. M. F. *Manual de Apicultura*. São Paulo: Agronômica, 1972. 252p.
- CAMPBELL, A. The potencial role of aluminium in Alzheimer's disease. *Nephrology Dialysis Transplantation*, v.17, p.17-20, 2002.
- CÂNDIDO, J. F. *As árvores e a apicultura*. Viçosa: UFV, 1993. 33p.
- CARNEIRO, M. A. C., SIQUEIRA, J. O., MOREIRA, F. M. S. Estabelecimento de plantas herbáceas em solo com contaminação de metais pesados e inoculação de fungos micorrízicos arbusculares. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 36, n.12, p. 1443-52, 2001.
- CARVALHO, C. A. L., MARCHINI, L. C., ROS, P. B. Fontes de pólen utilizadas por *Apis mellifera* L. e algumas espécies de Trigonini (Apidae) em Piracicaba (SP). *Bragantia*, v.58, n.1, p.49-56, 1999.
- COUTO, R. H. N., COUTO, L. A. *Apicultura: manejo e produtos*. Jaboticabal: FUNEP, 2002. 191p.
- COX, R. L., WILSON, W. T. Effects of permethrin on the behavior of individually tagged honey bees, *Apis mellifera* L. (Hymenoptera: Apidae). *Environmental Entomology*, v.13, p.375-8, 1984.

- CRAILSHEIM, K., SCHNEIDER, L. H. W., HRASSNIGG, N., BÜHLMANN, G., BROSCH, U., GMEINBAUER, R., SCHÖFFMANN, B. Pollen consumption and utilization in worker honeybees (*Apis mellifera carnica*): dependence on individual age and function. *Journal of Insect Physiology*, v.38, n.6, p.409–19, 1992.
- DELGADO, I. F., PAUMGARTTEN, F. J. R. Pesticide use and poisoning among farmersf from the county of Paty do Alferes, Rio de Janeiro, Brazil. *Caderno Saúde Pública*, v.20, p.180-6, 2004.
- EDWARDS, P. J., WRATTEN, S. D. *Ecologia das interações entre insetos e plantas*. São Paulo: EPU, 1981. 71p.
- EISCHEN, F. A., ROTHENBUHLER, W. C., KULINCEVIC, J. M. Some effects of nursing on nurse bees. *Journal of Apicultural Research*, n.23, p.90–3, 1984.
- FERNÁNDEZ, M., PADRÓN, C., MARCONI, L., GHINI, S., COLOMBO, R., SABATINI, A. G., GIROTTI, S. Determination of organophosphorus pesticides in honeybees alter solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A*, v. 922, p. 257-65. 2001.
- FERREIRA, H. S. Pesticidas no Brasil: impactos ambientais e possíveis conseqüências de sua interação com a desnutrição humana. *Revista Brasileira Saúde Ocupacional*, v.80, p.51-60, 1993.
- FREE, J. B. *A organização social das abelhas (Apis)*. São Paulo: EDUSP, 1980. 78p.
- FREE, J. B. *Insect Pollination of Crops*. London: Academic Press, 1993. 684 p.
- FUNARI, S. R. C., ROCHA, H. C., SFORCINI, J. M., GRASSI FILHO, H. Composição bromatológica e mineral do pólen coletado por abelhas africanizadas *Apis mellifera* L. na região de Botucatu (SP). In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE

- BRASILEIRA DE ZOOTECNIA, 35. *Anais...* Botucatu: 1998. v. 4, p.522-4.
- GOSSEL, T. A., BRICKER, J. D. *Principles of clinical toxicology*. New York: Raven Press, 1994, 447p.
- HAKIM, H. *Le pollen: aliment medicamente*. Paris: Faculté de Médecine de Bordeaux, 1994. 37p.
- HAYDAK, M. H. Honey bee nutrition. *Annual Review of Entomology*, v.15, p.143–56, 1970.
- HEITHAUS, E. R. Flower visitation records and resource overlap of bees and wasps in northwest Costa Rica. *Brenesia*, v.16, p.9-52, 1979.
- HERBERT J. R., SHIMANUKI, H. Chemical composition and nutritive value of bee collected and bee-stored pollen. *Apidologie*, v.9, p.33-40, 1978.
- HRASSNIGG, N., CRAILSHEIM, K. The influence of brood on the pollen consumption of worker bees (*Apis mellifera* L.). *Journal of Insect Physiology*, v.44, p.393–404, 1998.
- JANZEN, D. H. *Ecologia vegetal nos trópicos*. São Paulo: EDUSP, 1980. 79p.
- JEANNE, F. Le pollen: composition chimique. *Bulletin Technique Apicole*, v.20, p.23-8, 1993.
- JORGE, M. R., ORDÓÑEZ, M. G., SOLER, E. P., MORENO, V. F. Irradiación de tabletas de pollen. Estudio de dosis. *Revista Cubana de Farmacia*, v.29, 1995.
- KEVAN, P. G. Pollinators as bioindicators of the state of the environment: species, activity and diversity. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v.74, p.373–93, 1999.
- LAHN, M., SING, W., NAZARIO, S., FOSBERG, S., BIJUR, P., GALLAGHER, E. J. Increased Blood Lead Levels in Severe Smoke Inhalation. *American Journal Emergency Medicine*, v.21, p.241-5, 2003.
- LENGLER, S. *Pólen apícola*. Santa Maria: UFSM, 1999, 16p.

- LOPER, G. M., ROSS, B. H. Concentration of methyl parathion from Pennac-M in pollens of various lipid and oil contents. *Environmental Entomology*, v.11, p.925-7, 1982.
- MACHADO, J. O. Simbiose entre as abelhas sociais brasileiras (Meliponinae, Apidae) e uma espécie de bactéria. *Ciência e Cultura*, v.23, p.625-33, 1971.
- MAMELI, O., CARIA, M. A., MELIS, F., SOLINAS, A., TAVERA, C., IBBA, A., TOCCO, M., FLORE, C., SANNA RANDACCIO, A. Neurotoxic effect of lead at low concentrations. *PII S0361-9230(01)00467-1*. 2001.
- MAURIZIO, A. The influence of pollen feeding and brood rearing on the length of life and physiological condition of the honeybee. *Bee World*, v.31, p.9–12, 1950.
- MOFFETT, J. O., McDONALD, R. H., LEWIN, M. D. Toxicity of carbaryl contaminated pollen to adult honey bees. *Journal of Economic Entomology*, v.63, p.475-6, 1970.
- NUNAMAKER, R. A., HARVEY, A. J., WILSON, W. T. Inability of honey bee colonies to rear queens following exposure to fenthion. *American Bee Journal*, v.124, p.308-9, 1984.
- OLIVEIRA, R. C., SILVA, G. S., BASTOS, W. R., SILVEIRA, E. G. Presença do mercúrio em populações tradicionais ribeirinhas da região Amazônica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE TOXICOLOGIA, 13. *Anais...* Londrina: 2003. v.16, p.63.
- OLIVEIRA-SILVA, J. J., ALVES, S. R., MEYER, A., PEREZ, F., SARCINELLI, P. N., MATTOS, R. C. O. C., PEREZ, F., MOREIRA, J. C. Influence of social-economic factors on the pesticide poisoning, Brazil. *Revista Saúde Pública*, v.35, p.130-5, 2001.
- OLMOS, J. I. L., CAMARGO, M. N. Ocorrência de alumínio tóxico nos solos do Brasil, sua caracterização e distribuição. *Ciência e Cultura*, v.28, p.171-80, 1976.

- PAIVA, H. N., CARVALHO, J. G., SIQUEIRA, J. O. Influência da aplicação de doses crescentes de chumbo sobre o teor e o conteúdo de nutrientes em mudas de cedro (*Cedrela fissilis* Vell.). *Scientia Forestalis*, v.61, p.40-8, 2002.
- PAOLIELLO, M. M. B., CHASIN, A. A. M. Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos. Salvador: CRA, 2001. 144p.
- PORTO, M. F. S., FREITAS, C. M. Análise de riscos tecnológicos ambientais: perspectivas para o campo da saúde do trabalhador. *Saúde Pública*, v.13, p.59-72, 1997.
- QUINTAES, K. D. Utensílios para alimentos e implicações nutricionais. *Revista Nutrição*, v.13, p.151-6, 2000.
- RAMALHO, J. F. G. P., AMARAL SOBRINHO, N. M. B., VELLOSO, A. C. X. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.35, p.1289-303, 2000.
- RAVEN, P. H., EVERT, R. F., EICHHORN, S. E. *Biologia vegetal*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2001. 906p.
- SALOMÉ, J. A., SALOMÉ, L. G. *Manual prático de produção de pólen apícola*. Florianópolis: Secretaria de Estado do Desenvolvimento Rural e da Apicultura (EPAGRI), 1998. 54p.
- SAMPAIO, E. A. B. Pólen apícola: caracterização e processamento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE APICULTURA, 10, 1998. Pousada do Rio Quente. *Anais... Pousada do Rio Quente*: 1994. p.96-102.
- SILVA, G. S., OLIVEIRA, R. C., BASTOS, W. R., SILVEIRA, E. G. Dispersão atmosférica e exposição ocupacional ao mercúrio na cidade de Porto Velho-Rondônia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE TOXICOLOGIA, 13. *Anais... Londrina*: 2003. v.16, p.63.
- SILVEIRA, F. A. Praguicidas: mortalidade de abelhas, contaminação dos produtos apícolas e proteção do apiário. *Informe Agropecuário*, v.13, p.44-50, 1987.

- SMIRLE, M. J., WINSTON, M. L., WOOD-WARD, K. L. Development of a sensitive bioassay for evaluating sublethal pesticides effects on the honey bee (Hymenoptera: Apidae). *Journal of Economic Entomology*, v.77, p.63-7, 1984.
- STANDIFER, L. N. *Honey-bee nutrition*. Beekeeping in the United States. U.S. Dept. Agr. Handbook, 1967. 147p.
- TEBALDI, F. L. H., SILVA, J. F. C., VASQUEZ, H. M., THIEBAUT, J. T. L. Composição Mineral das Pastagens das Regiões Norte e Noroeste do Estado do Rio de Janeiro. 3. Matéria Orgânica, Alumínio e pH dos Solos. *Revista Brasileira Zootecnia*, v.29, p.382-6, 2000.
- TESTA, P. R., SILVA, A. N., ZUCOLOTO, F. S. Nutritional value of different pollen mixtures for *Scaptotrigona* (*Scaptotrigona*) *postica*. *Journal of Apicultural Research*, v.20, p.94-6, 1981.
- TOMITA, R. Y., BEYRUTH, Z. Toxicologia de agrotóxicos em ambiente aquático. *Biológico*, v.64, n.2, p.135-42, 2002.
- TOSCANO, C. D., GUILARTE, T. R. Lead neurotoxicity: from exposure to molecular effects. *Brain Research Reviews*, In press. 2005.
- VALSECCHI, G., GIGLIOTI, C., FARINI, A. Microbial biomass, activity, and organic matter accumulation in soils contaminated with heavy metals. *Biology and Fertility of Soils*, v.20, p.253-9, 1995.
- VIANA, L. D., MOUCHREK, E. Valor da apicultura no aumento da produção apícola. *Informe Agropecuário*, v.7, p.38-9, 1981.
- VIEIRA, J. L. F., PASSARELLI, M. M. Aspectos toxicológicos dos compostos de mercúrio. *Revista Brasileira de Toxicologia*, v.8, p. 9-13, 1995.
- WARE, G.W. Insecticides. In: *The Pesticide Book*. Fresno: Thomson, 1994. p.62-4.

- WARHURST, P., GOEBEL, R. Chemical poisoning of bees. In: *Bee book- Beekeeping in the warmer areas of Australia*. Oveensland: Department of Primary Industries, 1995. cap.17, p.179-214.
- ZUCOLOTO, F. S. Nutritive value of some pollen substitutes for *Nannotrigona* (Scaptotrigona) *postica*. *Journal of Apicultural Research*, v.16, p.56-61, 1977.

CAPÍTULO 2

“PRESENÇA DE ORGANOCLORADOS, ORGANOFOSFORADOS E PIRETRÓIDES NO PÓLEN APÍCOLA BRASILEIRO”

1 Resumo

O uso freqüente e indiscriminado de produtos químicos na agricultura tem acarretado a presença de altos níveis de resíduos tóxicos nos alimentos e contaminação ambiental. Esse fato deve-se ao aumento da produção agrícola para suprir a necessidade populacional. Como as abelhas percorrem longas distâncias para coletarem água, néctar e pólen podem contaminar-se com os inseticidas utilizados na agricultura, além de que o Brasil ainda não possui uma legislação específica para o pólen apícola. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi identificar a ocorrência de organofosforados, organoclorados e piretróides nas amostras do pólen apícola das regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste, Norte e Nordeste. As análises quantitativas de organofosforados, organoclorados e para os piretróides foram realizadas através de cromatografia de fase gasosa. De acordo com os resultados obtidos, observou-se a presença de organofosforados, organoclorados e piretróides nas amostras de pólen apícola de todas as Regiões Brasileiras. Os inseticidas Zolone, Aldrin, Dieldrin, Endrin aldeído, Heptacloro epóxico, Endrin, p,p'-DDE e p,p'-DDT foram detectados em amostras de pólen apícola sendo

estes inseticidas de uso proibido no Brasil. Isso pode ter ocorrido devido à persistência desses inseticidas no ambiente. Desta forma, pode-se concluir que o pólen apícola pode ser utilizado no monitoramento da contaminação ambiental por inseticidas; existe a necessidade de maior controle quanto à presença de inseticidas no pólen apícola, bem como da necessidade de estabelecer-se uma legislação específica para o pólen apícola, quanto aos limites de tolerância para os inseticidas.

Palavras-chave: *Apis mellifera*, pólen, organofosforados, organoclorados, piretróides, monitoramento ambiental.

“THE PRESENCE OF ORGANOCHLORIDES, ORGANOPHOSPHATES AND PYRETHROIDS IN BRAZILIAN BEE POLLEN”

2 Summary

The frequent and indiscriminate use of chemicals in the agriculture has contributed to high levels of toxic residues in foods and to the environment contamination. This owed to the growth of agricultural production, which aims at filling the populational needs. As bees fly long distances looking for water, nectar and pollen, they can get contaminated with the insecticides which have been used in the agriculture, and moreover Brazil hasn't yet got a specific legislation for bee pollen. Thus, the objective of this work has been to identify the occurrence of organophosphates, organochlorides and pyrethroids in the samples of bee pollen found in the South, West Center, North and Northeast of Brazil. The quantitative analyses of organophosphates, organochlorides and for the pyrethroids have been made through chromatography of the gaseous phase. According to the results obtained, organophosphates, organochlorides and pyrethroids have been found in the samples of bee pollen from all Brazilian regions. Insectives like Zolone, Aldrin, Endrin aldehyde, Heptachlor epoxide, Endrin, p,p'-DDE and p,p'-DDT have been found in samples of bee pollen and not allowed in

Brazil. This may have occurred due to the insistence of such insecticides. Thus, it is possible to conclude that bee pollen can be used in the monitoring of environment contamination by insecticides. It is necessary to control the presence of insecticides in bee pollen as well as it is necessary to have a specific legislation for it and tolerance limits for insecticides.

Key-words: *Apis mellifera*, pollen, organophosphates, organochlorides, pyrethroids, environmental monitoring.

3 Introdução

Com o crescimento da população mundial houve a necessidade de aumentar a produção de alimentos (Warhurst & Goebel, 1995). Segundo Caldas & Souza (2000), o uso de praguicidas é ainda a principal estratégia no campo para o combate e a prevenção de pragas agrícolas, garantindo com isso, maior produtividade.

Ramalho et al. (2000) citam que a aplicação de agroquímicos aos solos e culturas tornou-se uma prática comum na agricultura. O aumento do suprimento de nutrientes, a correção do pH do solo, e principalmente a proteção das lavouras pelo controle de doenças e pragas levaram ao aumento do uso de agroquímico. Essas práticas podem causar degradação química do solo, como resultado do acúmulo de elementos e/ou compostos tóxicos em níveis indesejáveis.

O estudo de avaliação de risco crônico da ingestão de pesticidas é o processo no qual a exposição humana a um dado composto por meio de dieta é comparada a um parâmetro toxicologicamente seguro. Risco pode existir quando a exposição ultrapassa o parâmetro toxicológico. Em geral, exigem estudos de avaliação de risco durante o processo de registro do pesticida, e seus resultados podem influir no estabelecimento de limites máximos de resíduos permitidos ou restringir o uso em algumas culturas (Brown et al., 1996). No entanto, segundo Anvisa (1999) citado por Caldas & Souza (2000) a legislação brasileira não prevê estudos de avaliação de risco no processo de registro, sendo desconhecido o risco para a saúde com a ingestão de pesticidas por meio de dieta.

Contudo, o uso freqüente e indiscriminado de produtos químicos, muitas vezes tem acarretado em presença de altos

níveis de resíduos tóxicos nos alimentos, desequilíbrio biológico, contaminações ambientais, intoxicações de pessoas e animais, reaparecimento de pragas, surtos de pragas secundárias e o aparecimento de linhagens de insetos resistentes (Trindade et al., 2000; Peres et al., 2002).

Segundo Campanhola (1990), a maioria dos inseticidas presentes no mercado atua no sistema nervoso dos insetos. Como existem semelhanças entre o sistema nervoso desses organismos e do homem, a utilização desses compostos representa um risco às pessoas envolvidas com o seu manuseio e aplicação.

Dentre os tipos de praguicidas utilizados pelo homem na agricultura, os inseticidas são os que promovem maiores danos à apicultura (Silveira, 1987). Como as abelhas percorrem longas distâncias para coletarem água, néctar e pólen podem se contaminar com os inseticidas utilizados na agricultura.

Os perigos que os inseticidas podem causar aos organismos polinizadores são grandes. Segundo Stefanidou et al. (2003), a cada ano milhares abelhas são mortas e colméias destruídas em consequência do uso desordenado de inseticidas. Além da morte imediata das abelhas, a exposição a doses não letais pode provocar distúrbios fisiológicos e comportamentais, afetando diretamente a produtividade das colméias (Cox & Wilson, 1984; Nunamaker et al., 1984; Smirle et al., 1984).

Segundo Gobo et al. (2004), a análise de resíduos de inseticidas é de grande importância, porque permite determinar se estes resíduos encontram-se dentro de um nível de tolerância estabelecido.

Com isso, os objetivos do presente trabalho foram pesquisar a presença de inseticidas organofosforados, organoclorados e piretróides no pólen apícola coletado nas cinco Regiões Brasileiras, bem como verificar uma possível contaminação ambiental nessas regiões.

4 Material e Métodos

4.1 Origem das Amostras

O trabalho contou com a participação dos produtores de pólen apícola das Regiões Brasileiras (Tabela 1), os quais enviaram amostras de pólen apícola coletadas por coletores de pólen frontal.

Tabela 1 – Número de amostras de pólen apícola das Regiões Brasileiras.

Região Brasileira	Estado	Número de amostras
Sul	Paraná	14
	Santa Catarina	02
	Rio Grande do Sul	05
Sudeste	São Paulo	12
	Minas Gerais	05
Centro-Oeste	Mato Grosso	01
	Mato Grosso do Sul	01
	Goiânia	02
Norte	Roraima	11
Nordeste	Bahia	16

4.2 Análises realizadas nas amostras de pólen apícola

Essas amostras foram analisadas no Laboratório do Centro de Assistência Toxicológica (CEATOX), do Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Campus Botucatu.

4.2.1 Organofosforados e Organoclorados

As amostras de pólen apícola foram analisadas através de cromatografia a gás, modificado para pólen conforme descrito Azevedo & Moraes (1981).

Inicialmente, pesou-se 5,0 g de cada amostra de pólen apícola, adicionando-se em seguida 2,0 mL de ácido fórmico PA e 40 mL de n-hexano grau HPLC, sendo a mistura agitada por 30 minutos.

Após este período de tempo, as amostras foram filtradas em papel de filtro nº 42 (125mm diâmetro - Whatman®) contendo sulfato de sódio anidro. O filtrado foi deixado em capela de exaustão até completa evaporação do solvente.

Para a purificação dos extratos das amostras de pólen apícola, 4,0g de Florisil® foi adicionado em coluna cromatográfica. Em seguida, foi adicionado n-hexano (grau HPLC) até o Florisil® ficar totalmente umedecido. Ressuspendeu-se, então, o resíduo de cada amostra com 20,0 mL de n-hexano e eluiu-se pela coluna, coletando-se o eluato em um béquer e deixando-o em capela de exaustão até completa evaporação do solvente.

Após a evaporação, as amostras foram analisadas através da cromatografia a gás, utilizando-se cromatógrafo CG Varian Star modelo 3600 Cx, com mostrador automático 8200 equipado com injetor *on column*, coluna DB-1 (30m x 0,25mm x 1,0 mm) e detector de captura de elétrons (ECD), com nitrogênio como gás de arraste. A temperatura inicial foi de 50°C/min, sendo elevada de 30°C/min até atingir a temperatura de 180°C, mantida por 1minuto. Em seguida, a temperatura foi elevada de 6°C/min até atingir 220°C, permanecendo nesta temperatura durante 11 minutos. Após, a temperatura foi então elevada de 5°C/min até atingir 250°C, permanecendo nesta temperatura durante 1 minuto. O volume de amostra injetado foi de 1 µL.

Os organofosforados pesquisados foram: Co-ral (Coumaphos), Fenthion, DDVP (Diclorvos), Diazinon, Malathion, Zolone (Phosalone), Methyl-Parathion, Ethion, Cygon (Dimethoato).

Os organoclorados pesquisados foram: Aldrin; Dieldrin, Endrin aldeído; Heptacloro epóxico, Endosulfan 1; Endosulfan 2;

Endosulfan sulfato; Endrin; p,p'-DDE (4,4'- diclorodifenil-1,1'dicloroetileno); p,p'-DDT (1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano), alfa-BHC (alfa Hexaclorocicloexano); beta-BHC (beta Hexaclorocicloexano); gama-BHC (gama Hexaclorocicloexano); delta-BHC (delta Hexaclorocicloexano); p,p'-DDD; Heptacloro e Endrin Keton.

Os limites de detecção das análises foram 1,00 ng/mL (ppb) para o organofosforado e organoclorados.

4.2.2 Piretróides

As amostras de pólen apícola foram analisadas com modificações segundo a metodologia de Bissacot & Vassiliev (1997), e as leituras feitas em cromatógrafo de fase gasosa.

Pesou-se 5,0 g de cada amostra de pólen apícola, adicionando-se em seguida 1,0 mL de HCl (ácido clorídrico) (1,0N) e 40 mL de Acetonitrila grau HPLC, sendo a mistura agitada mecanicamente por 30 minutos.

Decorrido este período de tempo, as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo nº42 (125 mm diâmetro) Whatman®, e deixadas em capela de exaustão para evaporação total do solvente.

Para a purificação das amostras de pólen apícola, 4,0g de Florisil® foi adicionado em coluna cromatográfica. Em seguida, foi adicionado n-hexano (grau HPLC) até que o Florisil® ficou totalmente umedecido. Ressuspendeu-se então o resíduo de cada amostra com 10,0 mL de n-hexano e eluiu pela coluna, coletando o eluato em um béquer.

Adicionou-se ao resíduo da amostra 10 mL da mistura n-hexano:éter etílico (na proporção de 9:1), coletando no mesmo béquer do elutato. A mistura foi mantida em capela de exaustão até completa evaporação do solvente.

Após a evaporação, as amostras foram analisadas em cromatógrafo de fase gasosa CG Varian Star modelo 3600 Cx, com mostrador automático 8200 equipado com injetor *on column*, coluna DB-1 (30m x 0,25mm x 1,0 mm) e detector de captura de elétrons (ECD), com nitrogênio como gás de arraste. A temperatura inicial foi de 50°C/min, sendo elevada de 30°C/min até atingir a temperatura de 180°C, mantida por 1minuto. Em seguida, a temperatura foi elevada de 6°C/min até atingir 220°C permanecendo nesta temperatura durante 11 minutos. Após, a temperatura foi então elevada de 5°C/min até atingir 250°C, permanecendo nesta temperatura durante 1 minuto. O volume de amostra injetado foi de 1 µL.

Os piretróides pesquisados foram Deltametrina, Ciflutrina, Cipermetrina e Permetrina.

O limite de detecção da análise para piretróide foi 1,00 ng/mL (ppb).

4.3 Análise estatística

Para se avaliar os possíveis índices de contaminação por agroquímicos presentes nas amostras de pólen apícola, os dados foram transformados para $\sqrt{x+\alpha}$, com $\alpha = 0,5$. Foi realizada Análise de Variância (ANOVA), seguido do teste de Kruskal-Wallis para comparação de médias em nível de 5% de significância.

5 Resultados e Discussão

5.1 Organofosforados

Na Tabela 2 estão representados os valores dos organofosforados pesquisados nas amostras de pólen apícola brasileiro.

Tabela 2 – Valores dos inseticidas organofosforados (ng/g) obtidos em amostras de pólen coletado por *Apis mellifera* provenientes das cinco Regiões Brasileiras.

REGIÃO	AMOSTRAS*	ORGANOFOSFORADOS (ng/g)								Cygon
		Co-ral	Fenthion	DDVP	Diazinon	Malathion	Zolone	Methyl-Parathion	Ethion	
SUL 01 a 21 (n=21)	01	nd	nd	nd	nd	nd	1,20	nd	nd	nd
	15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,89	nd
	21	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	5,81	nd
SUDESTE 22 a 38 (n=17)	24	2,96	nd	nd	1,13	nd	nd	nd	nd	nd
	26	nd	3,85	nd	1,48	nd	nd	nd	nd	nd
	27	nd	nd	nd	nd	nd	2,50	nd	nd	nd
	28	1,88	nd	nd	3,64	5,53	5,73	3,22	nd	nd
	29	1,46	nd	nd	1,74	9,21	18,69	4,36	8,90	nd
	30	1,06	nd	nd	nd	3,71	11,39	5,46	7,05	nd
	31	1,25	2,15	nd	2,94	nd	2,66	3,76	1,21	3,36
	32	nd	2,25	nd	nd	nd	4,69	nd	nd	nd
	33	nd	1,10	nd	nd	1,62	20,86	2,48	7,57	nd
	34	3,34	3,61	nd	4,82	1,58	4,81	nd	nd	nd
	36	nd	nd	3,91	nd	nd	nd	nd	nd	nd
CENTRO-OESTE 39 a 42 (n=04)	39	nd	nd	nd	nd	nd	3,07	1,18	1,26	nd
NORTE 43 a 53 (n=11)	47	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,82	nd
	48	nd	nd	nd	2,07	nd	nd	5,50	nd	nd
	50	nd	nd	nd	2,09	nd	nd	nd	nd	nd
	52	nd	nd	nd	2,12	4,46	nd	11,27	nd	nd
NORDESTE 54 a 69 (n=16)	54	2,02	3,93	nd	nd	3,59	4,95	1,23	nd	nd
	55	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,91	nd	nd
	56	nd	5,83	nd	nd	3,47	nd	6,23	nd	nd
	58	2,19	nd	nd	nd	3,44	3,11	1,75	nd	nd
	59	nd	3,07	1,41	nd	4,91	nd	nd	25,93	nd
	62	nd	2,21	nd	nd	3,14	2,79	6,76	nd	nd
	63	nd	nd	nd	nd	2,71	1,99	6,30	nd	nd
	64	nd	nd	nd	nd	2,41	nd	1,26	nd	nd
	65	8,19	1,13	nd	nd	nd	nd	3,08	nd	nd
	66	nd	nd	nd	nd	1,17	nd	1,64	nd	nd
	67	2,36	2,50	1,64	3,15	1,70	5,51	2,82	12,04	nd
	68	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,73	nd	nd

nd = não detectado.

* Estão listadas somente as amostras que apresentaram organofosforados.

5.1.1 Co-ral, Fenthion e DDVP

Os organofosforados Co-ral (coumaphos), Fenthion e DDVP (diclorvós) não foram encontrados em nenhuma amostra das regiões Sul, Centro-Oeste e Norte. Na região Sudeste foram detectados os organofosforados Co-ral, Fenthion e DDVP em

35,3%, 29,4% e 5,9% das amostras, respectivamente e, para a região Nordeste em 25,0%, 37,5% e 12,5% das amostras, respectivamente (Tabela 2).

As médias encontradas nas regiões Sudeste e Nordeste não diferiram estatisticamente entre si, para o organofosforado Co-ral. (Tabela 3).

Tabela 3 - Média da concentração de inseticidas organofosforados (ng/g) nas amostras de pólen apícola das cinco Regiões Brasileiras. Os resultados representam os dados transformados para $\sqrt{x+\alpha}$, com $\alpha=0,5$, seguido do erro padrão.

	Sul n=21	Sudeste n=17	Centro-Oeste n=04	Norte n=11	Nordeste n=16
Co-ral	nd	1,04±0,09a	nd	nd	1,02±0,12a
Fenthion	nd	1,01±0,10a	nd	nd	1,14±0,12a
DDVP	nd	0,79±0,07a	nd	nd	0,80±0,05a
Diazinon	nd	1,07±0,11a	nd	0,96±0,06a	0,79±0,06a
Malathion	nd	1,12±0,15a	nd	0,85±0,07b	1,34±0,12a
Zolone	0,74±0,03b	1,73±0,26a	1,00±0,05a	nd	1,12±0,12a
Methyl- Parathion	nd	1,11±0,13b	0,86±0,02b	1,12±0,14ab	1,52±0,13a
Ethion	0,86±0,11a	1,13±0,17a	0,87±0,03a	0,81±0,05a	1,16±0,24a
Cygon	nd	0,78±0,06	nd	nd	nd

*Letras diferentes, na mesma linha, indicam diferença estatística significativa entre as médias, a 5% de significância, pelo teste Kruskal-Wallis.

**nd = não detectado.

O organofosforado Co-ral é muito utilizado como acaricida, principalmente no combate a *Varroa jacobsoni*, um parasita de *Apis mellifera* (Wallner, 1999). Segundo Martel & Zeggane (2002), o uso de acaricida dentro de colméias pode provocar um risco de contaminação do mel como também de outros produtos da colméia.

Na Alemanha e Itália, o seu limite máximo permitido no mel é de 10,00 ng/g (Bogdanov et al., 1998).

Com relação ao orgafofosforado Fenthion, as médias encontradas nas regiões Sudeste e Nordeste não diferiram estatisticamente entre si (Tabela 3).

Segundo a Anvisa (1985), o Fenthion é utilizado em culturas de abóbora, ameixa, algodão, café, caqui, citros, goiaba, maçã, manga, maracujá, marmelo, melão, noqueira, pêra, pêsego, pepino e uva. Seu Limite Máximo Permitido (MRL) em alimentos varia de 50,00 ng/g para leite e batata até 2000,00 ng/g para frutas cítricas, pêra, morango, maçã e outros (Codex Alimentarius, 1996). Nas abelhas, o Fenthion apresenta uma DL_{50} de 308,00 ng/abelha, sendo um produto altamente tóxico para a mesma (Silveira, 1987).

Com relação ao DDVP, as médias encontradas nas regiões Sudeste e Nordeste não diferiram estatisticamente entre si (Tabela 3).

O organofofosforado DDVP é utilizado na aplicação em partes aéreas em culturas de alface, algodão, almeirão, amendoim, batata, berinjela, brócolis, cebola, chicória, citros, cogumelo, couve, couve-flor, feijão, jiló, maçã, melancia, morango, pimenta, quiabo, tomate, repolho, soja e plantas ornamentais, bem como no tratamento de grãos e sementes de algodão, amendoim, arroz, batata, cacau, café, castanha-do-pará, centeio, cevada, feijão, grão-de-bico, milho, pinhão, soja e sorgo (Anvisa, 1985).

Segundo Oliveira & Machado (2004), o DDVP possui efeito toxicológico leve nos seres humanos. Citam também que o principal problema relacionado à utilização deste pesticida é que o emprego exagerado, tanto doméstico, como na agricultura e pecuária (principalmente no combate a carrapatos em animais confinados), faz com que a contaminação humana se torne muito freqüente.

Esses resultados do presente trabalho sugerem o uso desses inseticidas (Co-ral e Fenthion) nessas regiões, pois as coletas foram feitas em apiários próximos às culturas de café, citros, cana-

de-açúcar, arroz, feijão, milho, entre outros, e do DDVP para controle de formiga na região Nordeste.

5.1.2 Diazinon e Malathion

Os organofosforados Diazinon e Malathion não foram detectados nas regiões Sul e Centro-Oeste. No entanto, o Diazinon foi detectado em 35,3%, 27,3% e 6,3% das amostras nas regiões Sudeste, Norte e Nordeste, respectivamente e, o Malathion, em 29,4%, 9,1% e 56,3% das amostras nas mesmas regiões, respectivamente (Tabela 2).

Com relação ao Diazinon, as médias encontradas nas regiões Sudeste, Norte e Nordeste não diferiram estatisticamente entre si (Tabela 3).

O organofosforado Diazinon é aplicado em partes aéreas de culturas de alfafa, algodão, alho, amêndoa, amendoim, arroz, avelã, azeitona, café, cana-de-açúcar, cebola, citros, cucurbitáceas, ervilha, feijão, frutas em geral, hortaliças folhosas, milho, noz, raízes e tubérculos, soja e sorgo, apresentando o princípio ativo uma persistência curta no ambiente (Anvisa, 1985).

O limite permitido de Diazinon nos alimentos é de 20,00 ng/g para carne de ovelha, suíno e bovino e, de 2000,00 ng/g para óleo de oliva (Codex Alimentarius, 1996).

Com relação ao Malathion, a média encontrada na região Norte diferiu estatisticamente com as regiões Sudeste e Nordeste (Tabela 3).

O Malathion é utilizado na pulverização de algodão, amendoim, bulbos, café, cereais, feijão, frutos, forragens, hortaliças, leguminosas frescas, pastagens, raízes, tubérculos, soja e em tratamentos de grãos (Anvisa, 1985).

Espinoza-Navarro & Bustos-Obregón (2004) estudaram o efeito do Malathion em uma espécie de Anelídeo, pois este

inseticida inibe a atividade enzimática da acetilcolinesterase, além de apresentar efeitos letais em muitos seres vivos. Concluíram que o Malathion é extremamente tóxico a esta espécie, pois afeta o funcionamento neuromuscular, alterando o equilíbrio de Ca^{2+} e K^{+} , que parece ser o fator responsável por mudanças dentro da morfologia e atividade das minhocas.

Como as minhocas representam a maior fração de biomassa de invertebrados no solo, mais de 80%, e faz um papel importante estruturando e aumentando a concentração de nutrientes no solo (Bustos-Obregón & Goicochea, 2002), os autores propuseram um modelo utilizando essa espécie como bioindicadores para a avaliação de riscos tóxicos de xenobióticos em ecossistemas terrestres. Golub (2000) citado pelos autores, já descrevia em seu trabalho que o efeito deste praguicida é tóxico e que deveria ser monitorado.

Segundo Ferrero et al. (2001) esse inseticida, contamina a água direta ou indiretamente, sendo trazido por deriva aérea, lixiviação, entre outros, afetando com isso a cadeia alimentar.

O limite permitido de Malathion varia de 500,00 $\mu\text{g/g}$ permitido em pêra e couve a 8000,00 $\mu\text{g/g}$ para repolho e frutas secas (Codex Alimentarius, 1996).

5.1.3 Zolone e Methyl-parathion

O organofosforado Zolone não foi detectado nas amostras da região Norte. Porém, foi observado nas regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Nordeste, em 4,8%, 47,1%, 25,0% e 31,3% das amostras, respectivamente (Tabela 2).

Considerando-se as médias de contaminação pelo Zolone nas regiões, observa-se que as regiões Sudeste, Centro-Oeste e Nordeste não diferiram significativamente entre si, mas diferiram significativamente da região Sul (Tabela 3).

Segundo Botton et al. (2004), o Zolone é um inseticida que não está mais disponível no mercado. Esses resultados sugerem que no passado esse inseticida foi muito utilizado podendo persistir no ambiente até hoje, principalmente na região Sudeste onde 47% das amostras de pólen apícola analisadas apresentaram este inseticida.

O Methyl-parathion não foi encontrado nas amostras analisadas da região Sul. Para as regiões Sudeste, Centro-Oeste, Norte e Nordeste foram encontrados em 29,4%, 25,0%, 18,2% e 68,8% das amostras, respectivamente (Tabela 2).

Considerando-se as médias de contaminação pelo Methyl-parathion nas regiões, observa-se que a região Nordeste diferiu significativamente da Sudeste e Centro-Oeste, mas não da região Norte (Tabela 3).

Segunda a Anvisa (1985), o Methyl-parathion é utilizado nas culturas de cereais, frutas em geral, hortaliças folhosas e não folhosas, leguminosa, algodão, amendoim, soja, batata, cana-de-açúcar, café, alfafa e pastagens.

Segunda a EPA (Environmental Protection Agency) (1986), citado por Machado & Fanta (2003), o Methyl-parathion é um dos vários praguicidas organofosforados (OP) desenvolvidos para substituir organoclorados. Os OPs são menos persistentes na atmosfera, sendo facilmente unidos a compostos orgânicos, sendo adsorvidos para sedimentos e partículas em suspensão.

Seu limite de tolerância para alguns alimentos varia de 50,00 ng/g para óleo de semente de algodão e de 200,00 ng/g para tomate, melão e pepino (Codex Alimentarius, 1996).

5.1.4 Ethion, Cygon

O Ethion foi encontrado em todas as regiões, sendo encontrado em 9,5% das amostras da região Sul, 23,5% no

Sudeste, 25,0% no Centro-Oeste, 9,1% no Norte e 12,5% na região Nordeste (Tabela 2).

Considerando-se as médias entre as regiões, observa-se que a região Nordeste apresentou maiores níveis de Ethion (1,16 $\eta\text{g/g}$), embora não tenha diferido estatisticamente das demais regiões estudadas (Tabela 3).

Segundo a Anvisa (2003), o Ethion é empregado na pulverização de partes aéreas em culturas de abacaxi, alho, ameixa, amêndoas, amendoim, berinjela, caqui, castanha, cebola, cereja, citros, damasco, feijão, louro, maçã, marmelo, melancia, melão, milho, morango, nectarina, noz, pêra, pêssego, soja, tomate, uva, e em uso externo em animais (Anvisa, 1985). O limite permitido em alimentos varia de 20,00 $\eta\text{g/g}$ para leite a 2000,00 $\eta\text{g/g}$ para frutas cítricas (Codex Alimentarius, 1996).

O organofosforado Cygon (dimetoato) foi encontrado em apenas uma amostra da região Sudeste. Para as demais regiões não foi observada a presença deste inseticida nas amostras de pólen apícola (Tabelas 2 e 3).

Segundo Schmalko et al. (2002), a taxa de degradação desse inseticida depende do tipo de plantas e condições climáticas. Belal & Gomaa (1979), citado pelos autores acima, estudaram a persistência de dimetoato em vegetais e plantas de algodão, encontrando uma meia-vida entre 3,3 a 6 dias. No entanto Noble (1985), também citado pelos autores, trabalhando com frutas e controlando a temperatura, pH, detectou uma meia-vida de até 200 dias.

Esse inseticida é empregado na aplicação em partes aéreas de culturas de algodão, alho, amendoim, batata, café, cana-de-açúcar, cebola, citros, cucurbitáceas, hortaliças, leguminosas, maçã, morango, pêra, pêssego, trigo, soja, e plantas ornamentais, tendo como limite máximo permitido de 50,00 $\eta\text{g/g}$ para ervilhas e

couve a 2000,00 ng/g para frutas cítricas (Codex Alimentarius, 1996).

5.2 Organoclorados

Na Tabela 4 estão representados os valores dos organoclorados analisados nas amostras de pólen apícola.

Tabela 4 - Valores dos inseticidas organoclorados (ng/g) obtidos em amostras de pólen coletado por *Apis mellifera* provenientes das cinco Regiões Brasileiras.

ORGANOCLORADOS											
REGIÃO	AMOSTRAS*	Aldrin	Dieldrin	Endrin aldeído	Heptacloro epóxico	Endossulfan 1	Endossulfan 2	Endossulfan sulfato	Endrin	p,p'-DDE	p,p'-DDT
SUL											
01 a 21 (n=21)	01	nd	nd	2,25	nd	nd	nd	nd	nd	nd	9,25
	02	nd	29,35	93,93	nd	nd	nd	4,61	nd	nd	nd
	03	nd	nd	10,53	nd	nd	nd	nd	nd	nd	18,98
	09	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	9,95	nd	nd
	10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	23,58	5,38	1,80	nd
	11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	18,18	16,52	4,15	nd
	12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	33,50	10,70	6,86	nd
	14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	20,35	nd	nd	nd
	15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	7,80	3,73	nd	nd
	16	nd	nd	nd	nd	nd	nd	19,96	25,29	4,06	nd
21	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	4,53	
SUDESTE											
22 a 38 (n=17)	22	nd	6,80	1,59	nd	3,62	nd	nd	nd	nd	53,60
	25	nd	3,33	6,08	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,86
	26	2,34	nd	2,49	nd	5,57	nd	nd	nd	nd	nd
	28	nd	1,10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	29	nd	4,34	nd	nd	nd	2,82	nd	nd	nd	nd
	30	nd	nd	1,59	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	31	nd	nd	1,08	nd	nd	2,51	nd	nd	nd	nd
	32	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,15	nd	nd
	34	nd	nd	nd	nd	nd	1,74	nd	nd	nd	nd
	35	nd	2,51	6,36	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
CENTRO-OESTE											
39 a 42 (n=04)	39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,76
NORTE											
43 a 53 (n=11)	47	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,32	nd
	50	nd	nd	nd	nd	nd	nd	6,74	nd	2,52	nd
	51	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	8,64	nd
NORDESTE											
54 a 69 (n=16)	55	nd	5,01	3,88	2,03	nd	1,18	nd	nd	nd	nd
	56	nd	nd	nd	nd	nd	3,36	nd	nd	nd	nd
	59	nd	8,73	6,69	nd	nd	6,71	nd	nd	nd	nd
	60	nd	nd	2,57	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	62	nd	nd	10,48	nd	1,16	nd	nd	nd	nd	nd
	63	nd	nd	10,94	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	65	nd	nd	nd	1,02	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	67	nd	9,73	3,43	nd	nd	5,62	nd	nd	nd	nd
	69	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,22	nd	nd	nd

nd= não detectado.

* Estão listadas somente as amostras que apresentaram inseticidas organoclorados.

5.2.1 BHC (alfa, beta, gama e delta), Heptacloro, p,p'-DDD e Endrin keton

Nas amostras de pólen apícola pesquisadas, não foram encontrados os seguintes organoclorados: BHC (alfa, beta, gama e delta), Heptacloro, p,p'-DDD e Endrin keton.

5.2.2 Aldrin

Com relação ao inseticida Aldrin, apenas a região Sudeste apresentou uma amostra (amostra 26) de pólen apícola contendo presença deste inseticida (Tabelas 4 e 5).

Tabela 5 - Média da concentração de inseticidas organoclorados (ng/g) nas amostras de pólen apícola das cinco Regiões Brasileiras. Os resultados representam os dados transformados para $\sqrt{x+\alpha}$, com $\alpha=0,5$, seguido do erro padrão.

	Sul n=21	Sudeste n=17	Centro Oeste n=04	Norte n=11	Nordeste n=16
Aldrin	nd	0,76±0,05	nd	nd	nd
Dieldrin	0,94±0,23b	1,08±0,13a	nd	nd	1,11±0,17a
Endrin aldeído	1,31±0,44a	1,11±0,13a	nd	nd	1,39±0,19a
Heptacloro epóxico	nd	nd	nd	nd	0,80±0,05
Endossulfan 1	nd	0,89±0,10a	nd	nd	0,75±0,03a
Endossulfan 2	nd	0,88±0,08a	nd	nd	1,06±0,13a
Endossulfan sulfato	1,87±0,39a	nd	nd	0,89±0,09a	0,75±0,03a
Endrin	1,47±0,30a	0,74±0,03b	nd	nd	nd
p,p'-DDE	0,98±0,13b	nd	nd	1,10±0,12a	nd
p,p'-DDT	1,07±0,21a	1,18±0,32a	0,99±0,05b	nd	nd

*Letras diferentes, na mesma linha, indicam diferença estatística significativa entre as médias, a 5% de significância, pelo teste Kruskal-Wallis.

**nd = não detectado.

Segundo Atkins et al. (1977), citados por Silveira (1987), o Aldrin apresenta uma DL₅₀ de 0,353 µg/abelha. Segundo a Anvisa (2003), o Aldrin apresenta uma persistência longa no ambiente, com pequeno deslocamento para as regiões vizinhas, sendo seu

uso proibido. Segundo Mídio & Martins (2000), alimentos produzidos a partir de organismos expostos ao Aldrin e outros organoclorados (principalmente aqueles ricos em gordura) irão conter resíduos que poderão ser transferidos a outros organismos através da cadeia alimentar.

Segundo Carvalho et al. (1990) o Aldrin, após a absorção, sofre rápida metabolização hepática, transformando-se em seu epóxido correspondente, o dieldrin, que é mais tóxico que o composto original e, devido à sua lipossolubilidade, deposita-se no tecido adiposo humano.

Costabeber & Emanuelli (2002), estudando a influência de hábitos alimentares sobre as concentrações de pesticidas organoclorados em tecido adiposo mamário, encontraram o valor de 0,005 ng/g de Aldrin. Os autores ainda citam que a concentração de Aldrin em alguns alimentos como leite, carnes e pescados foram de 7,00; 1,00 e 5,00 ng/g, respectivamente.

5.2.3 Dieldrin, Endrin aldeído e Heptacloro epóxido

O Dieldrin foi detectado nas regiões Sul, Sudeste e Nordeste, aparecendo em 4,8%, 29,4% e 18,8% das amostras, respectivamente (Tabela 4).

Com relação às médias encontradas para as regiões, observa-se que o Nordeste apresentou maior contaminação (1,11 ng/g) e não diferiu estatisticamente da região Sudeste, mas diferiu estatisticamente da região Sul.

De acordo com o Codex Alimentarius (1993), os limites aceitáveis de Dieldrin são de 50,00 ng/g em frutas, 20,00 ng/g em cereais e 6 ng/g em leite.

O Dieldrin é cerca de 40 a 50 vezes mais tóxico que o DDT (Federação Mundial de Associações de Saúde Pública WFPHA, 2000), sendo este proibido na maioria dos países desenvolvidos.

O Endrin aldeído foi encontrado nas regiões Sul (14,3%), Sudeste (35,3%) e Nordeste (37,5%) (Tabela 4).

Com relação às médias entre as regiões, a região Nordeste apresentou a maior concentração de Endrin aldeído nas amostras de pólen apícola (1,39 ng/g), mas não diferindo estatisticamente das regiões Sul e Sudeste (Tabela 5).

O Endrin aldeído é indicado como inseticida nas culturas de algodão e cereais, e no combate ao gafanhoto e ratos em pomares. Todavia, o seu uso está proibido em diversos países, inclusive no Brasil. O nível máximo de tolerância para este inseticida é de 0,80 ng/g para o leite (Codex Alimentarius, 1993).

O inseticida Heptacloro epóxido foi detectado apenas em 12,5% das amostras de pólen apícola oriundas da região Nordeste e não sendo encontrado nas outras regiões (Tabelas 4 e 5).

Como este inseticida possui uma persistência longa no ambiente e seu uso estar proibido no Brasil, pode ser a explicação de ter sido encontrado em duas amostras de pólen apícola.

Os níveis de tolerância para este inseticida são de 6,00 ng/g para leite, 10,00 ng/g para frutas e 20,00 ng/g para cereais (Codex Alimentarius, 1993).

5.2.4 Endossulfan 1, Endossulfan 2 e Endossulfan sulfato

O Endossulfan 1 e Endossulfan 2 foram encontrados nas amostras de pólen apícola das regiões Sudeste (11,8% e 17,6% das amostras, respectivamente) e Nordeste (6,3% e 25,0% das amostras, respectivamente) (Tabela 4). Em relação às médias encontradas para as Regiões Brasileiras estudadas, verificou-se que a região Sudeste não diferiu estatisticamente da região Nordeste (Tabela 5).

Segundo Botton et al. (2004), o Endossulfan apresenta restrições de uso devido a sua elevada toxicidade. Este inseticida

é utilizado na aplicação em partes aéreas de culturas de alfafa, algodão, arroz, batata, bulbos, café, cana-de-açúcar, citros, cucurbitáceas, frutas em geral, hortaliças, leguminosas, milho, soja e trigo.

O organoclorado Endossulfan sulfato foi detectado nas regiões Sul, Norte e Nordeste, em 33,4%, 9,1% e 6,3% das amostras analisadas, respectivamente (Tabela 4). Comparando-se as médias das regiões, verificam-se maiores índices de contaminação na região Sul (1,87 $\eta\text{g/g}$), mas não diferindo estatisticamente das regiões Norte e Nordeste (Tabela 5).

Segundo Peres et al. (2004), o Endossulfan sulfato é utilizado em culturas de café, soja e algodão para o controle de diversas espécies de insetos e ácaros mediante contato e ingestão dos produtos formulados.

5.2.5 Endrin

O Endrin foi detectado nas amostras de pólen apícola das regiões Sul (28,6%) e Sudeste (5,9%) (Tabela 4). Com relação às médias de contaminação encontradas para as regiões, verifica-se que a região Sul apresentou os maiores níveis deste inseticida (1,47 $\eta\text{g/g}$), diferindo estatisticamente da região Sudeste (Tabela 5).

O Endrin é um produto moderadamente tóxico para abelhas, apresentando uma DL_{50} de 2,02 $\mu\text{g/abelha}$ (Silveira, 1987). Segundo Flores et al. (2002), o Endrin é um produto que possui uma persistência longa no ambiente, com índice de limite para leite estabelecido pelas Nações Unidas de 4,00 $\eta\text{g/g}$.

Entretanto, foram detectadas amostras de pólen apícola contaminadas por esse inseticida, sugerindo que isso possa ter ocorrido devido sua persistência no ambiente.

5.2.6 p,p'-DDE e p,p'-DDT

Nas regiões Sul e Norte foram detectados p,p'-DDE nas amostras de pólen apícola em 19,0% e 27,3% das amostras, respectivamente (Tabela 4). Observando-se as médias encontradas para as regiões, observa-se que a região Norte apresentou os maiores níveis de contaminação (1,10 ng/g), diferindo estatisticamente da região Sul (Tabela 5).

Esse inseticida é proibido pelo Ministério da Agricultura nacional. Segundo D'Amato et al. (2002), o p,p'-DDE é um dos metabólitos do DDT, o qual pode servir de indicador de DDT por ser mais persistente nos organismos vivos. Segundo o Codex Alimentarius (1996), os limites máximos permitidos são 500,00 ng/g para ovos, 100,00 ng/g para grãos e de 50,00 ng/g para leite.

O p,p'-DDT apresentou contaminação em 14,3%, 11,8% e 25% das amostras de pólen apícola da região Sul, Sudeste e Centro-Oeste, respectivamente (Tabela 4). Considerando-se as médias encontradas para as regiões, verifica-se que a região Sudeste apresentou os maiores índices de contaminação (1,18 ng/g), apresentando diferença estatística com a região Centro-Oeste (Tabela 5).

Segundo a Anvisa (1985), este inseticida apresenta Classificação Toxicológica II, sendo permitido seu uso apenas em Campanhas de Saúde Pública, sob responsabilidade da Superintendência de Campanhas de Saúde Pública (Sucam) do Ministério da Saúde.

O p,p'-DDT é extremamente lipossolúvel, sendo rapidamente armazenado no tecido adiposo de qualquer animal, ocorrendo o mesmo com organismos vegetais. Assim, alimentos produzidos a partir de organismos expostos a este inseticida (principalmente aqueles ricos em gordura) irão conter resíduos que poderão ser

transferidos a outros organismos através da cadeia alimentar (Costabeber et al., 2003).

O p,p'-DDT atravessa facilmente o exoesqueleto quitinoso dos insetos; no entanto, é pouco absorvido pela pele humana o que explica sua baixa toxicidade em nível tópico. O ser humano pode ser contaminado por exposição direta (inalação) ou por alimentos contaminados (D'Amato et al., 2002). Sendo lipossolúvel, possuem apreciável absorção intestinal sendo, portanto, facilmente absorvidos por via digestiva.

Segundo D'Amato et al. (2002), aproximadamente 2,50 ng/g são consideradas altas concentrações em solos e isso se deve ao uso indiscriminado do organoclorado. Para peixes, o limite permitido é 2000,00 ng/g e para o leite 50,00 ng/g (Flores et al., 2002).

5.3 Piretróides

Em relação às amostras analisadas para piretróides, os resultados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores dos inseticidas piretróides (ng/g) obtidos em amostras de pólen coletado por *Apis mellifera* provenientes das cinco Regiões Brasileiras.

REGIÃO	AMOSTRAS*	PIRETRÓIDES (ng/g)			
		DELTAMETRINA	CIFLUTRINA	CIPERMETRINA	PERMETRINA
SUL					
01 a 21 (n=21)	01	92,95	12,66	41,94	233,53
	05	1,38	nd	3,95	4,79
	06	nd	nd	nd	1,42
	07	nd	nd	nd	4,30
	09	26,56	69,16	18,55	19,69
	13	nd	141,63	16,97	nd
	16	nd	58,32	19,71	201,61
	19	nd	nd	443,13	272,48
	21	4,00	9,76	95,56	106,62
SUDESTE					
21 a 38 (n=17)	22	nd	149,79	4,74	303,79
	23	nd	2,90	5,86	nd
	24	9,99	3,49	32,73	nd
	25	nd	14,41	55,56	151,35
	26	nd	9,21	98,16	nd
	27	nd	4,20	nd	4,75
	29	8,41	3,08	nd	26,82
	30	6,29	44,54	32,31	64,70
	31	27,04	29,81	21,77	70,69
	32	3,94	3,72	10,28	18,86
	33	nd	nd	nd	5,29
	34	6,62	5,53	27,09	5,82
	35	5,39	nd	25,18	nd
	36	nd	2,60	7,61	nd
	37	nd	1,33	nd	nd
	38	nd	2,66	4,92	7,97
CENTRO-OESTE					
39 a 42 (n=04)	39	nd	nd	43,46	31,03
	40	nd	8,98	2,50	nd
NORTE					
43 a 53 (n=11)	44	nd	nd	3,92	nd
	45	nd	nd	nd	6,12
	46	nd	14,26	nd	33,04
	49	2,04	nd	nd	1,18
	50	nd	14,34	5,26	13,30
	51	nd	1,77	1,19	2,70
	52	nd	11,71	2,42	52,67
	53	nd	2,47	3,75	33,81
NORDESTE					
54 a 69 (n=16)	54	2,20	nd	50,59	2,60
	55	nd	12,04	20,94	5,00
	60	nd	nd	7,71	nd
	61	2,69	nd	16,26	nd
	63	nd	nd	14,93	6,50
	69	nd	nd	nd	1,69

nd = não detectado.

* Estão listadas somente as amostras que apresentaram inseticidas piretróides.

5.3.1 Deltametrina

O piretróide Deltametrina foi observado em 19,0% das amostras de pólen apícola da região Sul, em 41,2% na região Sudeste, 9,0% na região Norte e 12,5% na Nordeste. A região Centro-Oeste não apresentou contaminação com este inseticida (Tabela 6). Considerando-se as médias entre as regiões, verifica-se que a maior contaminação das amostras de pólen apícola ocorreu na região Sudeste (1,67 ng/g), não sendo estatisticamente significativo em comparação com as demais regiões (Tabela 7).

Tabela 7 - Média da concentração de inseticidas piretróides (ng/g) nas amostras de pólen apícola das cinco Regiões Brasileiras. Os resultados representam os dados transformados para $\sqrt{x+\alpha}$, com $\alpha=0,5$, seguido do erro padrão.

	Sul n=21	Sudeste n=17	Centro-Oeste n=04	Norte n=11	Nordeste n=16
Deltametrina	1,15±0,47a	1,67±0,26a	nd	0,79±0,04a	0,84±0,06a
Ciflutrina	2,20±0,69ac	2,99±0,56b	1,30±0,10abc	1,70±0,21ab	0,89±0,13c
Cipermetrina	2,97±1,05ac	3,57±0,53b	2,45±0,24bc	1,26±0,11a	1,91±0,38ac
Permetrina	3,62±1,18ab	4,18±0,94a	1,94±0,21ac	2,83±0,38a	1,05±0,01bc

*Letras diferentes, na mesma linha, indicam diferença estatística significativa entre as médias, a 5% de significância, pelo teste Kruskal-Wallis.

**nd = não detectado.

Esse piretróide apresenta Classificação Toxicológica II, sendo seu uso agrícola autorizado para aplicação em partes aéreas de culturas de abacaxi, algodão, ameixa, amendoim, arroz, berinjela, café, citros couve, couve-flor, crisântemo, feijão, entre outros (Anvisa, 2003).

A Deltametrina apresenta alta toxicidade aos organismos aquáticos (Mulla et al., 1978; Zitko et al., 1979), sendo que sua

meia-vida no ambiente pode ser de uma semana a vários meses (Hill, 1983).

Frank et al. (1991) trabalharam com amostras de sedimentos em um local onde se cultivava batata com pulverização aérea. Após o período de um mês, das seis amostras coletadas pelos autores, uma apresentava esse piretróide.

Segundo o Codex Alimentarius (1996), a Deltametrina apresenta limite de tolerância de 50,00 $\eta\text{g/g}$ para morango e 10000,00 $\eta\text{g/g}$ para chá verde e preto.

5.3.2 Ciflutrina, Cipermetrina e Permetrina

A Ciflutrina foi encontrada em todas as Regiões Brasileiras, aparecendo em 23,8% das amostras na região Sul, 82,45% na região Sudeste, 25,0% na região Centro Oeste, 45,5% na região Norte e 6,3% na região Nordeste (Tabela 6). Comparando-se as médias encontradas para as regiões estudadas, verifica-se que a região Sudeste apresentou os maiores índices de contaminação (2,99 $\eta\text{g/g}$), diferindo estatisticamente da região Sul e Nordeste (Tabela 7).

Segundo o Serviço Nacional do Ministério da Agricultura e do Desenvolvimento Rural e das Pescas, a Ciflutrina é um piretróide que atua por contato e ingestão. Sua Classe Toxicológica é I, sendo perigoso para abelhas, devendo ser evitado seu uso durante os períodos de floração. A Ciflutrina é utilizada em culturas de tomate, soja, uva, couve, maçã, pêra, dentre outras (Delgado & Paumgarten, 2004).

Segundo a Codex Alimentarius (1996), a Ciflutrina apresenta limite de tolerância que varia de 50,00 $\eta\text{g/g}$ para semente de algodão e milho a 500,00 $\eta\text{g/g}$ para tomate e maçã. Para o leite, o limite máximo permitido é de 10,00 $\eta\text{g/g}$.

Com relação a Cipermetrina, todas as Regiões Brasileiras apresentaram amostras contaminadas com esse piretróide, aparecendo-se em 33,4%, 70,6%, 50,0%, 45,5% e 31,3% do total das amostras para a região Sul, Sudeste, Centro-Oeste, Norte e Nordeste, respectivamente (Tabela 6). Considerando-se as médias de contaminação para as regiões, verifica-se maior contaminação na região Sudeste (3,57 $\eta\text{g/g}$), diferindo estatisticamente das regiões Sul, Norte e Nordeste (Tabela 7).

A Cipermetrina atua como inseticida de contato, sendo utilizada em culturas de algodão, cereais, vegetais, frutas e para armazenagem de alimentos. Este inseticida possui estrutura química derivada do piretro (inseticida natural), apresentando maior atividade biológica e estabilidade que seu precursor. Sua Classe Toxicológica é II, sendo altamente tóxico para abelhas (Delgado & Paumgartten, 2004).

Segundo a Anvisa (2003), a Cipermetrina apresenta limites de segurança para os seguintes alimentos: milho - 0,01 ppm; café (grão) - 0,02 ppm; soja (semente) - 0,05 ppm; arroz - 0,1 ppm; óleo de algodão - 0,2 ppm e tomate - 0,5 ppm.

A Permetrina foi encontrada em todas as Regiões Brasileiras, aparecendo em 38,1%, 58,8%, 25,0%, 63,6% e 25,0% das amostras da região Sul, Sudeste, Centro-Oeste, Norte e Nordeste, respectivamente (Tabela 6). Considerando-se as médias para as Regiões Brasileiras, verifica-se que a região Sudeste apresentou os maiores níveis de contaminação (4,18 $\eta\text{g/g}$), diferindo estatisticamente da região Nordeste (Tabela 7).

A Permetrina apresenta classificação toxicológica II. Erickson & Erickson (1983) citam a persistência de resíduos de Permetrina no pólen por até sete meses, provocando com isso um aumento na mortalidade de abelhas.

Cabras et al. (1985), estudando resíduos de Permetrina em tomate, verificaram persistência considerável de Permetrina com acúmulo de resíduos após aplicações repetitivas.

Segunda a Anvisa (2002), a Permetrina apresenta limite de tolerância para tomate de 300,00 ng/g.

6 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- Estes resultados reforçam a necessidade do estabelecimento de limites de segurança, quanto aos inseticidas, para o pólen apícola;
- Os agroquímicos Zolone, Aldrin, Dieldrin, Endrin aldeído, Heptacloro epóxico, Endrin, p,p'-DDE e p,p'-DDT, proibidos no Brasil, foram detectados sugerindo que isso possa ter ocorrido devido sua persistência no meio ambiente ou que possam estar sendo ainda utilizados;
- Sendo o pólen apícola um alimento, há necessidade de estabelecer, na legislação, limites de tolerância quanto à presença de inseticidas;
- O monitoramento é uma forma eficiente de prevenir a contaminação ambiental, além de verificar se os valores limites para concentrações de agroquímicos e metais, estabelecidos ou recomendados, estão sendo cumpridos após a legislação estabelecida para o pólen apícola no Brasil.

7 Referências

- Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. PORTARIA Nº 10/SNVS DE 08 DE MARÇO DE 1.985. [hppt:// www.anvisa.gov.br](http://www.anvisa.gov.br)
- Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos – para Resultados Analíticos de 2002 [hppt:// www.anvisa.gov.br](http://www.anvisa.gov.br)
- Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - re nº 61, de 17 de março de 2003. [hppt:// www.anvisa.gov.br](http://www.anvisa.gov.br)
- Azevedo, F. A., and E. C. F. Moraes. 1981. Determinação dos níveis séricos de inseticidas organoclorados em trabalhadores expostos. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**. 33: 48-53.
- Bissacot, D. Z., and I. Vassilieff. 1997. HPLC determination of flumethrin, deltamethrin, cypermethrin and cyhalothrin residues in the milk and blood of lactating dairy cows. **Journal Analytical Toxicology**. 21(5): 397-402.
- Bogdanov, S., V. Kilchenmann, and A. Imdorf. 1998. Acaricide residues in some bee products. **Journal of Apicultural Research**. 37(2): 57-67.
- Botton, M., R. Ringenberg, and O. Z. Zanardi. 2004. Controle químico da forma galícola da filoxera *Daktulosphaira vitifoliae* (Fitch, 1856) (*Hemiptera: Phylloxeridae*) na cultura da videira. **Ciência Rural**. 34(5): 1327-1331.
- Brown, P., A. Charlton, M. Cuthbert, L. Barnett, L. Ross, M. Green, L. Gillies, K. Shaw, and M. Fletcher. 1996. Identification of pesticide poisoning in wildlife. **Journal Chromatography**. 754: 463-478.
- Bustos-Obregón, E., and R. Goicochea. 2002. Pesticide soil contamination mainly affects earthworm male reproductive parameters. **Asian Journal Andrology**. 4: 195-199.

- Cabras, P., F. Cabitza, M. Meloni, and F. M. Pirisi. 1985. Behavior of some pesticide residues on greenhouse tomatoes. 2. fungicides, acaricides, and insecticides. **Journal of Agricultural Food Chemistry**. 33: 935-937.
- Caldas, E. D., and L. C. K. R. Souza. 2000. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. **Revista Saúde Pública**. 34(5): 529-537.
- Campanhola, C. 1990. **Resistência de insetos a inseticidas: importância, características e manejo**. Jaguariúna: Embrapa-CNPDA. 45.
- Carvalho, W. A., G. B. Matos, S. L. B. Cruz, and D. S. Rodrigues. 1990. Intoxicação aguda por aldrin: relação dos níveis séricos com efeitos tóxicos no homem. **Revista Saúde Pública**. 24(1):39 -46.
- Codex Alimentarius. 1993. Section1, v.2, Codex Alimentarius Commission F.A.O/ W.H.O., Rome.
- Codex Alimentarius. 1996. Section1, v.2, Codex Alimentarius Commission F.A.O/ W.H.O., Rome.
- Costabeber, I. and T. Emanuelli. 2002. Influencia de hábitos alimentarios sobre las concentraciones de pesticidas organoclorados em tecido adiposo. **Revista Ciência e Tecnologia dos Alimentos**. 22(1): 54-59.
- Costabeber, I., J. S. Santos, and T. Emanuelli. 2003. Relação entre a frequência de consumo de carne e pescado e os níveis de hexaclorobenzeno, lindano, aldrin e 4,4' - diclorodifenil - 1,1' dicloroetileno, em tecido adiposo de glândulas mamárias de mulheres espanholas. **Ciência Rural**. 33(1): 151-155.
- Cox, R. L., and W. T. Wilson. 1984. Effects of permethrin on the behavior of individually tagged honey bees, *Apis mellifera* L. (Hymenoptera: Apidae). **Environmental Entomology**. 13: 375-378.

- D'Amato, C., J. P. M. Torres, and O. Malm. 2002. DDT (dicloro difenil tricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental – Uma revisão. **Química Nova**. 25(6): 995-1002,
- Delgado, I. F., and F. J. R. Paumgartten. 2004. Pesticide use and poisoning among farmers from the county of Paty do Alferes, Rio de Janeiro, Brazil. **Caderno Saúde Pública**. 20: 180-186.
- Erickson, B. J., and E. H. Erickson. 1983. Honey bee and pesticide. II – Facts and common sense. **American Bee Journal**. 123(11): 797-805.
- Espinoza-Navarro, O., and E. Bustos-Obregón. 2004. Sublethal doses of malathion alter male reproductive parameters of *Eisenia foetida*. **International Journal Morphology**. 22(4): 297-302.
- Federação Mundial de Associações de Saúde Pública – WFPHA, 2000. <http://www.apha.org/wfpha/>
- Ferrero, A. A., M. M. Gutiérrez, and P. M. Cervellini. 2001. Evaluación en laboratorio de la toxicidad aguda de los insecticidas malatión y deltametrina en *Chasmagnathus granulata* Dana (Crustacea, Brachyura, Grapsidae). **Investigaciones Marinas**. 29(1): 107-111.
- Flores, G. P., R. C. Martínez, E. R. Gonzalo, and E. H. Hernández. 2002. Presencia de residuos y contaminantes en leche humana. **Revista Espanhol Salud Pública**. 76(2): 133-147.
- Frank, R., K. Johnson, and H. E. Braun. 1991. Monitoring, soil, stream and fish for aerial drift of permethrin. **Environmental Monitoring and Assessment**. 16: 127-150.
- Gobo, A. B., M. H. S. Kurz, I. R. Pizzutti, M. B. Adaime, and R. Zanella. 2004. Development and validation of methodology for the determination of residues of organophosphorus pesticides in tomatoes. **Journal Brazilian Chemical Society**. 15(6): 945-950.

- Hill, B. D. 1983. Persistence of deltamethrin in a Lethbridge sandy clay loam. **Journal of Environmental Science Health, Part B. Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes**. 18: 691-703.
- Machado, M. R., and E. Fanta. 2003. Effects of the Organophosphorous methyl parathion on the Branchial Epithelium of a freshwater fish *Metynnis roosevelti*. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. 46(3): 361-372.
- Martel, A. C., and S. Zeggane. 2002. Determination of acaricides in honey high-performance liquid chromatography with photodiode array detection. **Journal Chromatography**. 954: 173-180.
- Midio, A. F., and D. I. Martins. 2000. Agentes tóxicos contaminantes indiretos de alimentos. In: _____. **Toxicologia de alimentos**. São Paulo : Varela, Cap. IV, 163-252.
- Mulla, M. S., H. A. Navvab-Gojrati, and H. A. Darwazeh. 1978. Toxicity of mosquito larvicidal pyrethroids of four species of freshwater fishes. **Environmental Entomology**. 7: 428-430.
- Nunamaker, R. A., A. J. Harvey, and W. T. Wilson. 1984. Inability of honey bee colonies to rear queens following exposure to fenthion. **American Bee Journal**. 124: 308-309.
- Oliveira, R. T. S., and S. A. S. Machado. 2004. Quantificação do pesticida diclorvos por voltametria de onda quadrada em águas puras e naturais. **Química Nova**. 27(6): 911-915.
- Peres, T. B., S. Papini, M. Marchetti, and L. C. Luchini. 2004. Dissipação de endossulfan em amostras de dois tipos de solos brasileiros tratadas em laboratório. **Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**. Curitiba, 14: 11-18.
- Peres, T. B., S. Papini, M. Marchetti, L. E. Nakagawa, M. A. Marcondes, M. M. Andréa, and L. C. Luchini. 2002. Métodos de extração de agrotóxicos de diversas matrizes. **Arquivos Instituto Biologia**. 69(4): 87-94.

- Ramalho, J. F. G. P., N. M. B. Amaral Sobrinho, and A. C. X. Velloso. 2000. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. 35(7): 1289-1303.
- Schmalko, M. E., L. A. Ramalho, D. Ferreira, and R. D. Berlingheri. 2002. Dimethoate in plants and during processing of yerba mate leaves. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. 45(4): 419-422.
- Serviço Nacional do Ministério da Agricultura e do Desenvolvimento Rural e das Pescas. <http://www.dgpc.min-agricultura.pt>.
- Silveira, F. A. 1987. Praguicidas: mortalidade de abelhas, contaminação dos produtos apícolas e proteção do apiário. **Informe Agropecuário**. 13: 44-50.
- Smirle, M. J., M. L. Winston, and K. L. Wood-Ward. 1984. Development of a sensitive bioassay for evaluating sublethal pesticides effects on the honey bee (Hymenoptera: Apidae). **Journal of Economic Entomology**. 77: 63-67.
- Stefanidou, M., S. Athanasielis, and A. Koutselini. 2003. The toxicology of honey bee poisoning. **Veterinary and Human Toxicology**. 45(5): 261-265.
- Trindade, R. C. P., I. M. R. Marques, H. S. Xavier, and J. V. Oliveira. 2000. Extrato metanólico da amêndoa da semente de nim e a mortalidade de ovos e lagartas da traça-do-tomateiro. **Scientia Agrícola**. 57(3): 407-413.
- Wallner, K. 1999. Varroacides and their residues in bee products. **Apidologie**. 30: 235-248.
- Warhurst, P., and R. Goebel. 1995. **Bee book- Beekeeping in the warmer areas of Australia**. Oveensland: Department of Primary Industries, cap. 17, 179-214.

Zitko, V., S. W. Mcleese, C. D. Metcalfe, and W. G. Carson. 1979. Toxicity of permethrin, decamethrin, and related pyrethroids to salmon and lobster. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. 21: 338-343.

CAPÍTULO 3

**“PRESENÇA DE ALUMÍNIO, CHUMBO E MERCÚRIO NO PÓLEN
APÍCOLA BRASILEIRO.”**

1 Resumo

O crescimento do parque industrial nacional pode propiciar a liberação de poluentes como os metais, os quais representam uma preocupação crescente com relação à contaminação ambiental. Estes contaminantes podem entrar na cadeia solo-água-plantas, representando uma perigosa fonte direta e indireta de contaminação para abelhas e seus produtos. Além desta contaminação, os produtos apícolas podem ser de grande importância como indicadores de contaminação de uma determinada região. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi identificar a ocorrência de metais no pólen apícola, como alumínio (Al), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg) das regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste, Norte e Nordeste. As análises quantitativas foram realizadas através de espectrofotometria por absorção atômica. De acordo com os resultados obtidos, observou-se a presença de alumínio e mercúrio em todas as regiões analisadas. Com relação ao chumbo, apenas as regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste apresentaram contaminação por este metal. Desta forma, pode-se concluir da necessidade de maior controle sobre a contaminação

do pólen apícola por metais, bem como utilizá-lo no monitoramento da poluição ambiental.

Palavras-chave: *Apis mellifera*, pólen, metais, alumínio, chumbo, mercúrio, ambiente.

“THE PRESENCE OF ALUMINIUM, LEAD AND MERCURY IN THE BRAZILIAN BEE POLLEN.”

2 Summary

The growth of the national industrial park may bring pollutants, such as metals, which are a big concern, as they represent environment contamination. The pollutants may get in the soil-water-plant chain, representing a dangerous direct and indirect source of contamination for bees and their products. Besides that contamination, bee products may be of great importance as being indicators of contamination in a certain region. Thus, the objective of this work has been to identify the occurrence of metals in bee pollen such as aluminium (Al), lead (Pb) and mercury (Hg) found in the South, Southeast, West Center, North and Northeast. The quantitative analyses have been made by spectrometry through atomic absorption. According to results obtained, aluminium and mercury have been found in all regions analyzed. As for lead, only in South, Southeast and West Center have shown contamination. Thus, it is possible to conclude that it is necessary that contamination of bee pollen by metals be more controlled and used in the monitoring of environment pollution.

Key-words: *Apis mellifera*, pollen, metals, lead, aluminium, mercury, environment.

3 Introdução

Os metais são utilizados como matéria-prima em diversas indústrias de bens de consumo e em fertilizantes agrícolas. Contudo, a contaminação do solo e da água, decorrente do excesso de metais é cada vez mais freqüente e preocupante por causa do seu impacto negativo no ecossistema (Ribeiro-Filho et al., 2001).

Carneiro et al. (2001) citam que alguns desses elementos são essenciais para as funções fisiológicas como o Fe (ferro), importante para a constituição da hemoglobina (Guyton, 1998), o Zn (zinco) para a formação da clorofila, o Cu (cobre) para o metabolismo do nitrogênio nas plantas (Larcher, 2000) e favorecimento da catalisação da síntese da hemoglobina (Guyton, 1998), sendo todas as formas de vida afetadas pela presença de metais (Foy et al. 1978).

Quando em excesso no solo, esses elementos podem inibir o crescimento das plantas e causar alterações nas comunidades vegetais (Baker et al., 1994), como também exercer efeitos adversos sobre os microrganismos do solo (Valsecchi et al., 1995), interferindo nas funções do ecossistema, com conseqüências ao meio ambiente e a saúde pública. Com a implantação do parque siderúrgico brasileiro, a geração de resíduos tem-se tornado um problema grave, em razão do impacto que esses materiais podem causar nos ecossistemas terrestres e aquáticos (Amaral Sobrinho et al., 1993; Accioly et al., 2000; Ramalho et al., 2000).

Salomons (1995), citado por Silva et al. (2003), descreve que a atividade de mineração pode ocasionar a entrada dos metais no ambiente, através de depósitos de rejeitos, sendo fontes de contaminação ambiental, principalmente quando esses materiais contêm teores elevados de metais. Com isso, elevados teores de metais podem contaminar solos agrícolas, cursos d'água e

alimentos produzidos próximos a estas áreas, podendo colocar em risco o ecossistema e toda a cadeia trófica (Kevan, 1999; Silva et al., 2003).

O alumínio é um metal comum no solo, causando problemas em 30-40% das terras cultiváveis, mais comumente nos trópicos, onde os solos são ácidos (Raven et al., 2001). Em solos ácidos o alumínio se torna solúvel, é absorvido pelas raízes e inibe o seu crescimento, possuindo, com isso, um efeito fitotóxico (Bohnen, 1995; Tebaldi et al. 2000).

As diversas fontes de alumínio, para o homem incluem o ar, desodorante anti-transpirantes, cosméticos, aditivos alimentares, chá, a própria água consumida, sendo que esta última teve, nos últimos anos, um acréscimo, em locais onde ocorre, no conteúdo de alumínio em decorrência da chuva ácida (Quintaes, 2000). Medicamentos como antiácidos, contendo hidróxido de alumínio, podem também contribuir para um aumento na ingestão de alumínio (Quintaes, 2000). Segundo Campbell (2002), a toxicidade do alumínio no homem está associada a várias complicações clínicas, destacando-se nestas, disfunções neurológicas como o mal de Alzheimer.

Com relação ao chumbo, a contaminação ambiental pode ser atribuída à combustão de gasolina, às atividades industriais, ao uso de fertilizantes, corretivos e ao uso generalizado de inseticidas com elevadas concentrações deste elemento (Paiva et al., 2002). No homem, a contaminação aguda por chumbo promove o aparecimento de cólicas intestinais, vômito e morte dependendo da concentração absorvida. Quando a intoxicação é crônica, ocorre o comprometimento do sistema hematopoiético, nervoso, renal, neuromuscular, trato gastrointestinal, anemia, cansaço e fraqueza (Gossel & Bricker, 1994; Mameli et al., 2001; Lahn, 2003; Toscano & Guilarte, 2005).

Segundo Vieira & Passarelli (1995), o mercúrio e seus compostos são utilizados nos mais variados ramos das atividades humanas desde tempos remotos, e que as principais formas de exposição humana ao mercúrio ocorrem através da ingestão de água e alimentos contaminados. As atividades ocupacionais, onde o metal participa dos processos industriais, como fábricas de cloro-soda, lâmpadas, materiais elétricos, termômetros, mineradoras, etc., oferecem sérios riscos de exposição. Por ser um metal com alta toxicidade e propriedade de bioacumulação e biomagnificação, o mercúrio tem causado sérios danos ao ambiente e à saúde humana, como tremores, vertigens, estomatite e diarreia, perda da coordenação motora, perda da visão e audição, deterioração mental e síndrome astênica vegetativa (Fuentes & Gil, 2003, Eto et al., 2001, Harada et al., 2001, Auger et al., 2005).

Desta forma, a contaminação do pólen apícola por metais é algo bastante sério, merecendo maior atenção pelos problemas que podem trazer às abelhas na colônia, mas, principalmente pelos danos potenciais à saúde dos consumidores. Desta forma, o objetivo desta pesquisa foi avaliar os níveis de concentrações de alumínio (Al), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg) no pólen apícola provenientes das cinco Regiões Brasileiras.

4 Material e Métodos

4.1 Origem das amostras de pólen apícola

O trabalho contou com a participação dos produtores de pólen apícola, das cinco Regiões Brasileiras (Sul, Sudeste, Centro-Oeste, Norte e Nordeste), que enviaram amostras para a realização das análises (Tabela 1).

Tabela 1 – Número de amostras de pólen apícola das Regiões Brasileiras.

Região Brasileira	Estado	Número de amostras
Sul	Paraná	14
	Santa Catarina	02
	Rio Grande do Sul	05
Sudeste	São Paulo	12
	Minas Gerais	05
Centro-Oeste	Mato Grosso	01
	Mato Grosso do Sul	01
	Goiânia	02
Norte	Roraima	11
Nordeste	Bahia	16

4.2 Análises dos metais nas amostras de pólen apícola

Essas amostras foram analisadas no Laboratório do Centro de Assistência Toxicológica (CEATOX), do Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista, Campus Botucatu.

Para determinação dos teores de alumínio (Al), chumbo (Pb), mercúrio (Hg) empregou-se espectrofotometria por absorção atômica, segundo a metodologia modificada para pólen descrita Basset et al. (1981).

Para isto foi realizada a descontaminação dos vasos de reação (Hostaflon®) através da tríplice lavagem em água deionizada. No caso de permanência de resíduos no vaso de reação, foi utilizado papel de filtro para a remoção dos mesmos. Após este procedimento, em cada vaso de reação foi adicionado um grama de pólen apícola, pesado anteriormente em balança semi-analítica. Em seguida, foi adicionado ácido nítrico (HNO₃ 65%), sendo cada vaso colocado em suporte de pressão (“camisa

de força”), devidamente ajustado e travado, e colocado em microondas Provecto DGT-100 por 15 minutos (Manual Provecto, 2000). Decorrido este período de tempo, os vasos de reação foram abertos em capela de exaustão e o conteúdo colocado em tubos de polietileno previamente identificados (alta densidade), com tampa rosqueável tipo Sarstedt e capacidade para 30,00 mL.

Para o preparo dos padrões foi utilizada uma solução de padrão certificada para metais (chumbo e mercúrio - Carlo Erba®) e o alumínio (Merck®) na concentração de 1,00 mg/mL. Foi preparado também um padrão intermediário (concentrações de 10 e 100 ppm) e, em seguida, soluções da curva de trabalho específica para cada elemento: alumínio 0,50; 1,00 e 2,00 ppm ($\mu\text{g/mL}$ ou $\mu\text{g/g}$); chumbo 0,20; 0,40 e 0,80 ppm ($\mu\text{g/mL}$ ou $\mu\text{g/g}$) e para o mercúrio 10, 20 e 40 ppb (ng/mL ou ng/g). As amostras de pólen apícola, depois de mineralizadas, foram levadas ao espectrofotômetro de absorção atômica GBC AA932, e foram padronizadas as condições de análise, incluindo lâmpada de cátodo oco de alumínio, chumbo e mercúrio, bem como, do equipamento para leitura das amostras, conforme recomendação do fabricante do Espectrômetro de Absorção Atômica (Athanasopoulos, 1994).

No final da análise, foi realizada a leitura do menor padrão da curva de calibração, para cada metal.

Os limites de detecção das análises foram 0,05 $\mu\text{g/mL}$ (ppm) para o alumínio e o chumbo e 0,10 ng/mL (ppb) para o mercúrio.

4.3 Análise Estatística

Os dados foram transformados para $\sqrt{x+\alpha}$, com $\alpha = 0,5$ para Análise de Variância (ANOVA), seguido do teste de Kruskal-Wallis, com nível de 5% de significância.

5 Resultados e Discussão

Na Tabela 1 estão apresentados os valores de alumínio, chumbo e mercúrio encontrados nas amostras de pólen apícola das Regiões Brasileiras.

Tabela 2 - Concentrações do alumínio (Al) em µg/g, do chumbo (Pb) em µg/g e do mercúrio (Hg) em ng/g, encontrados nas amostras pólen apícola das Regiões Brasileiras.

Região	Amostra	Al (µg/g)	Pb (µg/g)	Hg (ng/g)
SUL n=21	01	16,04	0,41	2,01
	02	16,13	0,13	0,28
	03	19,23	nd	nd
	04	81,89	nd	nd
	05	10,14	nd	nd
	06	48,20	0,05	nd
	07	35,57	nd	nd
	08	101,22	nd	1,02
	09	141,47	nd	nd
	10	8,21	nd	0,12
	11	295,25	nd	nd
	12	9,05	nd	nd
	13	132,40	nd	nd
	14	121,13	nd	nd
	15	11,08	nd	4,43
	16	188,89	nd	nd
	17	100,29	nd	nd
	18	41,61	nd	nd
	19	310,15	0,14	nd
	20	50,84	0,18	nd
	21	21,89	0,16	0,51
SUDESTE n=17	22	4,68	0,24	0,55
	23	15,69	0,12	nd
	24	8,01	0,19	nd
	25	10,03	0,10	nd
	26	7,25	0,07	nd
	27	22,83	nd	0,96
	28	90,78	0,32	0,67
	29	47,12	0,20	nd
	30	44,45	5,69	16,52
	31	93,60	0,20	nd
	32	37,63	nd	nd
	33	76,88	nd	nd
	34	49,29	nd	nd
	35	0,00	nd	0,63
	36	6,67	nd	nd
	37	55,33	nd	nd
	38	13,24	nd	0,26
CENTRO-OESTE n=04	39	4,42	0,30	0,44
	40	207,94	nd	13,09
	41	12,75	0,11	3,48
	42	28,40	0,05	3,04
NORTE n=11	43	1,38	nd	2,06
	44	nd	nd	nd
	45	nd	nd	0,19
	46	0,06	nd	0,64
	47	4,74	nd	2,86
	48	17,17	nd	nd
	49	18,89	nd	14,47
	50	22,57	nd	19,32
	51	12,98	nd	nd
	52	10,81	nd	nd
	53	148,50	nd	nd
NORDESTE n=16	54	1,25	nd	9,90
	55	25,70	nd	nd
	56	18,94	nd	nd
	57	3,75	nd	nd
	58	5,37	nd	nd
	59	5,19	nd	1,97
	60	1,16	nd	nd
	61	2,29	nd	2,12
	62	0,82	nd	nd
	63	80,42	nd	15,55
	64	19,23	nd	nd
	65	6,02	nd	3,33
	66	23,34	nd	0,91
	67	3,37	nd	0,11
	68	14,48	nd	0,35
	69	9,68	nd	nd

nd = não detectado

5.1 Alumínio

Com relação ao alumínio, este foi encontrado em 100% das amostras de pólen apícola das regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Nordeste. Na região Norte, este metal foi encontrado em 82% das amostras analisadas (Tabela 2).

Comparando-se as médias encontradas para o alumínio nas Regiões Brasileiras (Tabela 3), observa-se que as maiores concentrações deste metal foram encontradas na região Sul (8,04 µg/g), que diferiu estatisticamente das regiões Norte e Nordeste.

Tabela 3 - Médias das concentrações e erro padrão do alumínio (Al) em µg/g, de chumbo (Pb) em µg/g e de mercúrio (Hg) em ng/g, encontrados nas amostras de pólen apícola das cinco Regiões Brasileiras. Os resultados representam os dados transformados para $\sqrt{x+\alpha}$, com $\alpha=0,5$, seguido do erro padrão.

	Al	Pb	Hg
Sul	8,04 ± 0,99a	0,74±0,01b	0,87±0,08b
Sudeste	5,27 ± 0,54ac	0,87±0,08a	1,01±0,16ab
Centro Oeste	6,42 ± 0,46a	0,78±0,01a	2,13±0,10a
Norte	3,50 ± 0,51bc	nd	1,56±0,21ab
Nordeste	3,23 ± 0,38b	nd	1,29±0,19ab

*Letras diferentes, na mesma coluna, indicam diferença estatística significativa entre as médias, a 5% de significância, pelo teste Kruskal-Wallis.

**nd = não detectado

O alumínio pode ser encontrado em alta concentração no solo, provocando acidez e toxicidade em muitas plantas cultivadas (Olmos & Camargo, 1976) e podendo acarretar um sério problema para a produção agrícola (Echart & Cavalli-Molina, 2001).

Camargo & Oliveira (1981) descrevem que um sintoma claramente identificado em plantas superiores, quanto à toxicidade

do alumínio, é a inibição do alongamento da raiz, provocando a diminuição da produção de grãos e da altura da planta.

Em regiões tropicais e subtropicais com altas precipitações pluviométricas, o solo sofre lixiviação, tornando-o mais ácido e liberando com isso alumínio Al^{3+} (Bohnen, 1995; Tebaldi et al. 2000).

Jacques (2003) revisou os efeitos do fogo e de alternativas de manejo sobre o solo e a vegetação de pastagens naturais por quase quarenta anos em regiões campestres do Rio Grande do Sul, Brasil. Concluiu que a queima das pastagens naturais, nesta região, deve ser evitada como prática rotineira, pois deteriora as condições do solo, reduz o potencial produtivo e a qualidade da vegetação nativa, resultando em maiores teores e saturação de alumínio e, conseqüentemente, maior acidez potencial do solo e; Echart & Cavalli-Molina (2001) citam que a alta toxidez dos solos da região Sul do país está associada a uma grande concentração de alumínio, representando sério problema para adaptação de diferentes cereais.

Esses fatos poderiam explicar porque a região Sul possui média maior que as outras (Tabela 3).

No homem, a toxicidade do alumínio está reconhecidamente associada a várias complicações clínicas, como por exemplo, disfunções neurológicas como o mal de Alzheimer (Quintaes, 2000; Exley, 2003).

Lione et al. (1984) citam que utensílios de alumínio, utilizados na preparação de café, apresentam um considerável acréscimo do metal. Liukkonen-Lilja & Pieppone (1992), citados por Quintaes (2000), descrevem que são vários os fatores que influenciam a migração do alumínio do utensílio como, a qualidade da liga de alumínio utilizada pela indústria, o tempo de uso do utensílio, o tempo da duração da cocção dos alimentos, a

temperatura, o pH do alimento, a presença de sal ou açúcar, entre outros.

Segundo Quintaes (2000), as concentrações de alumínio nos alimentos é tipicamente baixa, inferior a 5 mg/kg (5000 µg/g) e a ingestão diária pode variar de 3 a 36 mg/Kg (3000 µg/g a 36000 µg/g). Apesar do conteúdo de alumínio nos alimentos ser pequeno, torna-se suscetível a variações, sendo sua concentração mais elevada encontrada em conservas de pickles e de queijo, além de fermento. Portanto, dependendo dos hábitos alimentares individuais, a ingestão de alumínio pode ser mais elevada do que a média estimada (Quintaes, 2000).

5.2 Chumbo

Com relação à análise quantitativa das amostras de pólen apícola, as regiões Sul, Sudeste e Centro Oeste apresentaram contaminação por chumbo, em 28,5%, 53,0% e 75,0% das amostras totais, respectivamente. As regiões Norte e Nordeste não apresentaram contaminação (Tabela 2).

Comparando-se as médias encontradas nas Regiões Brasileiras, observa-se que a maior concentração de chumbo ocorreu na região Sudeste (0,87 µg/g), diferindo estatisticamente apenas da região Sul (Tabela 3).

Almeida (2004) cita que a Região Sudeste é a mais industrializada e a mais populosa das cinco macrorregiões do Brasil, verificando-se que os problemas ambientais advindos dessa industrialização tendem a ser os mais complexos e os de maior magnitude na escala nacional.

Paiva et al. (2002), estudando áreas contaminadas com chumbo, verificaram que estas áreas apresentam maior dificuldade de recuperação, uma vez que ocorre uma redução na absorção pela planta de macro e micronutrientes.

Um relatório feito pela Cetesb (1993) cita que uma indústria produtora de lingotes de chumbo, através da reciclagem de resíduos industriais e de baterias automotivas, provocou a contaminação ambiental no Vale do Paraíba, Estado de São Paulo. Os fabricantes compram a sucata só para reutilizar o lingote de chumbo, que, dessa forma, custa 30% mais barato do que a matéria-prima nova. Para soltar o lingote, porém, é preciso quebrar a caixa da bateria. Nesse processo, libera-se também óxido de chumbo, material extremamente poluente, contaminando o solo e podendo atingir o lençol freático.

Duarte & Pasqual (2000), analisando estruturas biológicas como solo, plantas e cabelos humanos, oriundos da poluição emitida pela queima de combustíveis de veículos automotores ao longo de quatro rodovias do Estado de São Paulo, constataram a presença de chumbo em todas as amostras analisadas e concluíram que há poluição ambiental por metais e que essa poluição pode causar risco para o ser humano. Segundo os mesmos autores, a contaminação de solos com chumbo é um processo cumulativo, praticamente irreversível, aumentando com isso os teores desse metal na superfície do solo e indicando uma disponibilidade de absorção do mesmo pelas raízes das plantas. Adriano (1986), citado pelos mesmos autores, salienta que o uso de elementos aditivos na gasolina, como o chumbo, são grandes fontes de contaminação de solos e plantas, pois partículas desse metal são aerotransportadas a longas distâncias em torno de rodovias.

Segundo Accioly et al. (2000), resíduos de indústrias siderúrgicas podem oferecer risco de contaminação do solo e dos alimentos por metais pesados.

Segundo o “Joint Expert Committee on Food Additives”, em 1972, citado por Okada et al. (1997), a ingestão semanal tolerada provisória (ISTP) de chumbo é de 50 µg/kg de peso corpóreo para

adultos e, 25 µg/kg de peso corpóreo para crianças; em 1993 foi adotada, para todas as faixas etárias, a ISTP de 25 µg/kg de peso corpóreo.

Okada et al. (1997), trabalhando com avaliação dos níveis de chumbo e cádmio em leite, concluíram que para evitar novos impactos à saúde coletiva é imprescindível a ampliação de programas de monitorização da qualidade do leite produzido na região quanto à contaminação por chumbo e também ressaltaram a importância de uma vigilância constante junto às indústrias poluidoras do meio ambiente.

Schmutzler (1991), citado por Maeso et al. (1994), verificou que a alimentação das abelhas com chumbo, promove a contaminação do mel, da cera e das próprias abelhas com este metal, e Serra (1989), citado por Maeso et al. (1994), verificou uma alta concentração de chumbo em méis coletados em regiões que apresentam contaminação ambiental do ar e da água, especialmente em locais com indústrias petroquímicas.

Cesco et al. (1994), citado por Maeso et al. (1994), realizando estudos a fim de verificar a possibilidade de utilização da abelha como indicador de contaminação ambiental, determinaram que a geléia real e própolis acumulam maiores concentrações de Pb do que pólen e mel.

O Codex Alimentarius citado pelo Instituto Adolfo Lutz (1988) estabelece os níveis máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos como óleo de soja com valor de 10,0 µg/g e manga com valor de 200,0 µg/g.

Para peixes e outros organismos aquáticos, teores acima de 0,5 µg/g são considerados altos e impróprios para consumo humano (Santos-Filho et al., 1993). Entretanto, a dose tolerável semanal (TMDI) é de 25 µg/kg peso corpóreo (Anvisa, 2003). Mattos et al. (2003) avaliaram animais expostos ao chumbo (ratas Wistar), encontrando efeitos fisiológicos prejudiciais a partir de

29,0 µg/g, sugerindo também um índice limite de 25,0 µg/g de chumbo.

No Brasil, em 1990, o Ministério da Saúde reviu os níveis de tolerância para chumbo em alimentos, diminuindo os níveis de aceitabilidade de 8,0 µg/g para 0,8 µg/g para a maioria dos alimentos (Brasil, 1990).

O valor encontrado na amostra 30 seria esperado já que Santana et al. (2002), encontraram esse metal em 262 crianças residentes próximas da região de coleta da amostra, uma vez que na localidade existe um fabricante de baterias automotivas que foi autuado por ter contaminado o solo e o ar com resíduo de chumbo.

5.3 Mercúrio

Com relação ao mercúrio, este foi observado em 28,6% das amostras de pólen apícola da região Sul, 35,3% da região Sudeste, 100% das amostras da região Centro-Oeste, 54,4% da região Norte e 50,0% da região Nordeste (Tabela 2).

Comparando-se as médias encontradas para as cinco Regiões Brasileiras, observa-se que a região Centro-Oeste apresentou maior índice de contaminação por mercúrio (2,13 ng/g), diferindo estatisticamente da região Sul (Tabela 3).

O mercúrio sofre grande influência do meio ambiente, podendo ser transportado a longas distâncias agregado à partículas suspensas na atmosfera (Silva et al., 2003). Os combustíveis fósseis, principalmente o petróleo, tendem a ser a principal causa da contaminação ambiental, principalmente do ar. A atmosfera desempenha, no caso da contaminação por mercúrio, um importante papel de corpo receptor das emissões naturais, podendo distribuir e redistribuir as emissões recebidas, atuando como uma importante fonte difusora de mercúrio para solos e drenagens (Marins et al., 2004).

Nascimento & Chasin (2001) citam que o mercúrio pode causar danos às raízes, podendo interferir, conseqüentemente, na absorção de água, na fotossíntese e na transpiração.

Segundo Oga (2003), sugere-se que o mercúrio atmosférico seja captado pelas folhas dos vegetais constituindo uma das grandes fontes de contaminação.

Lacerda & Marin (1997) estimaram a emissão de mercúrio no Brasil. Cerca de 10,1% é emitida pelas indústrias de cloro-álcali; as indústrias de eletro-eletrônicos, tintas e produção de energia a partir do petróleo correspondem a 0,5% do total; a pirometalúrgica de cádmio, chumbo e zinco com 3,9%; as indústrias produtoras de aço e ferro com 10,4%; o desmatamento através da queima com 7,5%; as minas de ouro, que representam a maior fonte de contaminação atmosférica, com aproximadamente 67,3% do total, apresentando a região amazônica como maior emissora de mercúrio para atmosfera, maior inclusive que as regiões industriais.

Metais como mercúrio, zinco, chumbo, cádmio, entre outros, são encontrados em sedimentos de esgotos emitidos por indústrias e residências (Oga, 2003). O mesmo autor cita que se este material for transferido para solo cultivável, provoca elevação significativa dos níveis de metais nos vegetais produzidos.

Outra razão que contribui para o agravamento do mercúrio no ambiente é a biotransformação do mercúrio inorgânico em metilmercúrio (metilHg) por bactérias, através do Ciclo do Mercúrio (Nascimento & Schasin, 2001; Oga, 2003; Bisinoti & Jardim, 2004).

Segundo Bisinoti & Jardim (2004), o metilHg é a forma mais tóxica do mercúrio e o interesse em seu estudo deve-se principalmente à capacidade de ser acumulado através da adsorção em superfícies, na ingestão de alimentos como peixes bem como em sua entrada entrópica no ambiente, em até um milhão de vezes ao longo da cadeia alimentar.

Desde o início das avaliações da poluição por metais, o mercúrio vem sendo apontado como um dos metais de importância para o monitoramento global da poluição.

Segundo Matos et al. (1996), o solo possui uma grande capacidade de retenção de metais pesados; porém, se essa capacidade for ultrapassada, os metais em disponibilidade no meio penetram na cadeia alimentar dos organismos vivos ou são lixiviados, colocando em risco a qualidade do sistema de água subterrânea. A retenção desses metais no solo pode ocorrer de diferentes formas, já que os argilominerais possuem sítios negativos onde os metais são adsorvidos por forças eletrostáticas.

Santos-Filho et al. (1993) citam valores aceitáveis de mercúrio de 0,5 $\mu\text{g/g}$ e, Faial et al. (2003), analisando peixes consumidos em Rio Branco, Estado do Acre, obtiveram uma variação de 0,01 a 1,63 $\mu\text{g/g}$. A Organização Mundial de Saúde – OMS (1976) e Anvisa (2003) estabelecem como limites para peixes carnívoros valores de 500,00 e 1000,00 $\mu\text{g/g}$, respectivamente.

6 Conclusões

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- Sendo o pólen apícola um alimento, há necessidade de estabelecer na legislação, limites de tolerância quanto à presença metais;
- O monitoramento é uma forma eficiente de prevenir a contaminação ambiental, além de verificar se os valores limites para concentrações de agroquímicos e metais, estabelecidos ou recomendados, estão sendo cumpridos após a legislação estabelecida para o pólen apícola no Brasil.

7 Referências

- Accioly, A. M. A., A. E. F. Neto, J. A. Muniz, V. Faquin, and G. A. A. Guedes. 2000. Pó de forno elétrico de siderurgia como fonte de micronutrientes e de contaminantes para plantas de milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. 35: 1483-91.
- Almeida, R. S. 2004. A industrialização e a questão ambiental na região Sudeste do Brasil. **Caminhos de Geografia**. 4(11): 53-66.
- Amaral Sobrinho, N. M. B., L. M. Costa, I. E. Dias, and N. F. Barros. 1993. Aplicação de resíduo siderúrgico em um latossolo: efeitos na correção do solo e na disponibilidade de nutrientes e metais pesados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. 17: 299-304.
- Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - RE nº 61, de 17 de março de 2003. [hppt:// www.anvisa.gov.br](http://www.anvisa.gov.br)
- Athanasopoulos, N. 1994. Flame **Methods Manual GBC for Atomic Absorption**, Victoria, Australia. 1-11.
- Auger, N., O. Kofman, T. Kosatsky, and B. Armstrong. 2005. Low-Level Methylmercury Exposure as a Risk Factor for Neurologic Abnormalities in Adults. **NeuroToxicology**. 26: 149–57.
- Baker, A. J. M., S. P. McGrath, C. M. D. Sodoli, and R. D. Reeves. 1994. The possibility of in situ heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metalaccumulating plants. **Resources Conservation and Recycling**. 11: 41-9.
- Basset, J., R. C. Denney, and G. H. Jeffery. 1981. Vogel – **Análise Inorgânica Quantitativa**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. 80-81.
- Bisinoti, M. C., and W. F. Jardim. 2004. O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. **Química Nova**. 27(4): 593-600.

- Brasil. Portaria nº 16 de 13 de março de 1990: fixa limites máximos de tolerância de chumbo em alimentos. **Diário Oficial da União**, Brasília, Seção I, p. 5436, 15 de março. 1990.
- Bohnen, H. 1995. Acidez e calagem. In: Gianello, C., C. A. Bissani and M. J. Tedesco. **Princípios de fertilidade de solo**. Porto Alegre: Departamento de Solos. Faculdade de Agronomia, UFRGS. 51-76.
- Camargo, C. E. O., and O. F. Oliveira. 1981. Tolerância de cultivares de trigo a diferentes níveis de alumínio em solução nutritiva e no solo. **Bragantia**. 40(1): 21-31.
- Campbell, A. 2002. The potencial role of aluminium in Alzheimer's disease. **Nephrology Dialysis Transplantation**. 17(2): 17-20.
- Carneiro, M. A. C., J. O. Siqueira and F. M. S. Moreira. 2001. Estabelecimento de plantas herbáceas em solo com contaminação de metais pesados e inoculação de fungos micorrízicos arbusculares. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. 36: 1443-1452.
- Cetesb - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 1993. Contaminação ambiental por chumbo em torno da indústria FAÉ S.A. - Indústria e Comércio de Metais. São Paulo.
- Duarte, R. P. S. and A. Pasqual. 2000. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. **Energia na Agricultura**. 15(1): 46-58.
- Echart, C. L., and S. Cavalli-Molina. 2001. Fitotoxicidade do alumínio: efeitos, mecanismos de tolerância e seu controle genético. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.31, n.3, p.531-541.
- Eto, K., H. Tokunaga, K. Nagashima, and T. Takeuchi. 2001. An autopsy case of minamata disease (methylmercury poisoning) – pathologica view of perpherical nerves. **Toxicology Pathology**. 30: 714-722.

- Exley, C. A. 2003. A biogeochemical cycle for aluminium? **Journal of Inorganic Biochemistry**. 97: 1-7.
- Faial, K. R. F, R. C. S. Müller, E. S. Brabo, E. C. O. Santos, M. O. Lima, I. M. Jesus, R. A. Mendes, G. C. Sá Filho, N. C. M. Pereira, A. M. M. Miranda, L. L. C. Sá, and A. F. S. Mascarenhas. 2003. Avaliação dos teores de Hg e Se em espécies de peixes consumidos na cidade de Rio Branco – Acre. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE TOXICOLOGIA, 13. **Anais...** Londrina. 16: 83.
- Foy, C. D., R. L. Chandel, and M. C. White. 1978. The physiology of metal toxicity in plants. **Annual Review Plant Physiology**. 29: 511-566.
- Fuentes, I. M., and R. R. Gil. 2003. Mercúrio y salud en la odontología. **Revista Saúde Pública**. 37.
- Gossel, T. A., and J. D. Bricker. 1994. Principles of clinical toxicology. Raven Press: New York, 447p.
- Guyton, A. C. 1998. **Fisiologia humana**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. 564p.
- Harada, M., J. Nakanishi, E. Yasoda, M. C. Pinheiro, T. Oikada, G. Guimarães, B. S. Cardoso, T. Kizaki, and H. Ohno. 2001. Mercury pollution in the Tapajós River basin, Amazon: mercury levels hair and health effects. **Environmental Int.** 27: 285-290.
- Instituto Adolfo Lutz. 1988. **I Encontro Nacional sobre Contaminantes Inorgânicos em Alimentos**. São Paulo.
- Jacques, A. V. A. 2003. A queima das pastagens naturais - efeitos sobre o solo e a Vegetação. **Ciência Rural**. 33(1): 177-181.
- Kevan, P. G. 1999. Pollinators as bioindicators of the state of the environment: species, activity and diversity. **Agriculture, Ecosystems and Environment**. 74: 373–393.
- Lacerda, L. D., and R. V. Marin. 1997. Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: The impact of gold mining. **Journal Geochemic Exploration**. 58(2-3): 223-229.

- Lahn, M., W. Sing, S. Nazario, S. Fosberg, P. Bijur, and E. J. Gallagher. 2003. Increased Blood Lead Levels in Severe Smoke Inhalation. **American Journal Emergency Medicine**. 21: 241-245.
- Larcher, W. 2000. **Ecofisiologia vegetal**. Rima: São Paulo. 531p.
- Lione A., P. W. Allen, and J. C. Smith. 1984. Aluminium coffee percolators as a source of dietary aluminium. **Food Chemical and Toxicology**. 22(3): 265-268.
- Maeso, M. C. F., E. S. M. La Torre, and A. O. Valbuena. 1994. La miel, indicador ambiental. Prácticas ecológicas para una agricultura de calidad. In: CONGRESO DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE AGRICULTURA ECOLÓGICA, 1. **Anais...** Toledo.
- Mameli, O., M. A. Caria, F. Melis, A. Solinas, C. Tavera, A. Ibba, M. Tocco, C. Flore, and A. Sanna Randaccio. 2001. Neurotoxic effect of lead at low concentrations. **PII S0361-9230(01)00467-1**.
- Manual da Provecto Ltda. 2000. Campinas – S.P. 18p.
- Marins, R. V., F. J. Paula Filho, S. R. R. Maia, L. D. Lacerda, and W. S. Marques. 2004. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. **Química Nova**. 27(5): 763-770.
- Matos, A. T., M. P. F. Fontes, C. P. Jordão, and L. M. Costa. 1996. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira Ciências do Solo**. 20: 379-386.

- Mattos, R. C. O. C., U. C. Araújo, M. F. R. Moreira, C. Caldeira, H. Ramirez, S. Mitri, R. B. Fernandes, C. R. Santos, L. S. C. Santos, S. L. Quitério, and M. F. A. Ferreira. 2003. Avaliação experimental e epidemiológica da exposição ao chumbo: aplicação do índice de ação (Pb-S 25µg/dL). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE TOXICOLOGIA, 13. **Anais...** Londrina. 16: 231.
- Nascimento, E. S., and A. A. M. Chasin. 2001. **Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos**. Salvador CRA. 176 p.
- Oga, S. 2003. **Fundamentos de toxicologia**. São Paulo: Atheneu. 474 p.
- Olmos, J. I. L., and M. N. Camargo. 1976. Ocorrência de alumínio tóxico nos solos do Brasil, sua caracterização e distribuição. **Ciência e Cultura**. 28(2): 171-180.
- Okada, I. A., A. M. Sakuma, F. D. Maio, S. Dovidauskas, and O. Zenebon. 1997. Avaliação dos níveis de chumbo e cádmio em leite em decorrência de contaminação ambiental na região do Vale do Paraíba, Sudeste do Brasil. **Revista Saúde Pública**. 31(2): 140-143.
- Organização Mundial Da Saúde – OMS. 1976. **Mercury**. Geneva,
- Paiva, H. N., J. G. Carvalho, and J. O. Siqueira. 2002. Influência da aplicação de doses crescentes de chumbo sobre o teor e o conteúdo de nutrientes em mudas de cedro (*Cedrela fissilis* Vell.). **Scientia Forestalis**. 61: 40-48.
- Quintaes, K. D. 2000. Utensílios para alimentos e implicações nutricionais. **Revista Nutrição**. 13(3): 151-156.
- Ramalho, J. F. G. P., N. M. B. Amaral Sobrinho, and A. C. X. Velloso. 2000. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. 35: 1289-1303.
- Raven, P. H., R. F. Evert, and S. E. Eichhorn. 2001. **Biologia Vegetal**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. 906p.

- Ribeiro-Filho, M. R., J. O. Siqueira, N. Curi, and J. B. P. Simão. 2001. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. **Revista Brasileira Ciência do Solo**. 25: 495-507.
- Santana, E. Q., S. N. Ahagon, Y. A. Ribeiro and M. C. Chung. 2002. Detecção de chumbo em vegetal coletado na área externa da fábrica de baterias Ajax, em Bauru/SP. **CD-ROM**. Jornada Farmacêutica, UNESP: Araraquara.
- Santos-Filho, E., R. S. Silva, A. M. Sakuma, and M. A. Scorsafava. 1993. Teores de chumbo e mercúrio em cabelo de crianças residentes em Cubatão, na região Sudeste do Brasil. **Revista de Saúde Pública**. 27: 81-86.
- Silva, G. S., R. C. Oliveira, W. R. Bastos and E. G. Silveira. 2003. Dispersão atmosférica e exposição ocupacional ao mercúrio na cidade de Porto Velho-Rondônia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE TOXICOLOGIA, 13. **Anais...** Londrina. 16: 63.
- Tebaldi, F. L. H., J. F. C. Silva, H. M. Vasquez, and J. T. L. Thiebaut. 2000. Composição Mineral das Pastagens das Regiões Norte e Noroeste do Estado do Rio de Janeiro. 3. Matéria Orgânica, Alumínio e pH dos Solos. **Revista Brasileira Zootecnia**. 29(2): 382-386.
- Toscano, C. D., and T. R. Guilarte. 2005. Lead neurotoxicity: From exposure to molecular effects. **Brain Research Reviews**. In press.
- Valsecchi, G., C. Giglioti, and A. Farini. 1995. Microbial biomass, activity, and organic matter accumulation in soils contaminated with heavy metals. **Biology and Fertility of Soils**. 20: 253-259.
- Vieira, J. L. F., and M. M. Passarelli. 1995. Aspectos toxicológicos dos compostos de mercúrio. **Revista Brasileira de Toxicologia**. 8: 9-13.

CAPÍTULO 4

IMPLICAÇÕES

A monitorização biológica, através do pólen apícola, constitui um importante instrumento na avaliação desses ambientes e, seria uma metodologia adequada para a detecção de efeitos de poluentes no ambiente e sobre os organismos. A coleta de informações permitiria prevenir e diagnosticar precocemente futuros problemas de intoxicação. Seria mais um sistema de informação importante no controle ambiental. Portanto, o emprego de bioindicadores, como o pólen apícola, seria mais um método de diagnose ambiental que forneceria informações adicionais referentes a efeitos dos agroquímicos e metais no meio ambiente e na cadeia alimentar.