



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUAÇÃO**  
**IFG CAMPUS GOIÂNIA**  
**MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS**

**Jackeline Miranda de Oliveira**

**AGROTÓXICOS EM HORTALIÇAS FOLHOSAS DE SISTEMAS DE PRODUÇÃO  
AGROECOLÓGICA E CONVENCIONAL NA REGIÃO METROPOLITANA DE  
GOIÂNIA**

**Goiânia, 2016.**

**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUAÇÃO**  
**IFG CAMPUS GOIÂNIA**  
**MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS**

Jackeline Miranda de Oliveira

**AGROTÓXICOS EM HORTALIÇAS FOLHOSAS DE SISTEMAS DE PRODUÇÃO  
AGROECOLÓGICA E CONVENCIONAL NA REGIÃO METROPOLITANA DE  
GOIÂNIA**

Programa de Pós-Graduação stricto sensu em Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG (PPGTPS- IFG).  
Dissertação de Mestrado. Área de Concentração: Tecnologia de Sistemas de Produção Limpa. Linha de Pesquisa: Tecnologia de Redução e Gerenciamento de Resíduos.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup>. Dra. Warde Antonieta da Fonseca-Zang.

Coorientador: Prof. Dr. Joachim Werner Zang.

Colaboradores externos: Dr. Wilson Mozena Leandro (Escola de Agronomia da UFG) e Dra. Adriane Reis Cruvinel (Lanagro-GO).

**Goiânia, 2016.**

O141 Oliveira, Jackeline Miranda de.

Agrotóxicos em hortaliças folhosas de sistemas de produção agroecológica e convencional na região metropolitana de Goiânia / Jackeline Miranda de Oliveira. – Goiânia : Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, 2016.

49f.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Warde Antonieta da Fonseca-Zang.

Coorientador: Prof. Dr. Joachim Werner Zang.

Dissertação (mestrado) – Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Programa de Pós-graduação *stricto sensu* em Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

1. Produtos químicos agrícolas. 2. Agroecologia – Goiânia. I. Fonseca-Zang, Warde Antonieta da (orientadora). II. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás. III. Título.

**CDD 632.95**

**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUAÇÃO**  
**IFG CAMPUS GOIÂNIA**  
**MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS**

Jackeline Miranda de Oliveira

**AGROTÓXICOS EM HORTALIÇAS FOLHOSAS DE SISTEMAS DE PRODUÇÃO  
AGROECOLÓGICA E CONVENCIONAL NA REGIÃO METROPOLITANA DE  
GOIÂNIA**

Programa de Pós-Graduação stricto sensu em Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG (PPGTPS- IFG) - Dissertação de Mestrado. Área de Concentração: Tecnologia de Sistemas de Produção Limpa. Linha de Pesquisa: Tecnologia de Redução e Gerenciamento de Resíduos.

---

Dra. Warde Antonieta da Fonseca-Zang (Orientadora)

---

Dr. Joachim Werner Zang (Coorientador)

---

Dra. Adriane Reis Cruvinel (Lanagro/MAPA-GO)

---

Dr. Wilson Mozena Leandro (Escola de Agronomia/UFG)

Aprovado em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus sobrinhos Vincenzo, Enrico e Valentina, meus “filhos”  
do coração.

## AGRADECIMENTOS

Inúmeras são as pessoas merecedoras dos meus mais sinceros agradecimentos e inicialmente, relato minha eterna gratidão aos meus pais que mesmo diante das adversidades me proporcionaram a oportunidade de estudar e evoluir.

Deixo aqui um agradecimento especial aos amigos, Miron Menezes e Carolina Brom Aki pelo incentivo. Sem vocês não teria dado início a essa tão importante etapa em minha vida que agora se encerra.

Agradeço à minha querida orientadora Prof<sup>a</sup> Dra. Warde Antonieta da Fonseca Zang pela paciência, dedicação, compreensão e confiança. Ao meu coorientador Prof. Dr. Joachim Werner Zang e ao Prof. Dr. Wilson Mozena Leandro, da Escola de Agronomia da Universidade Federal de Goiás, sempre muito atenciosos e gentis.

Pelo apoio na etapa de amostragem, agradeço ao Técnico Agropecuário Itamar Ângelo dos Santos, conhecido como Apinajé (*in memoriam*), também da Universidade Federal de Goiás, que não está mais entre nós, mas deixou entre seus legados uma importante contribuição a esta pesquisa.

Ao Laboratório Nacional Agropecuário em Goiás – LANAGRO-GO, pertencente ao Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, agradeço pela disponibilização do suporte técnico necessário à realização deste projeto, em especial aos meus gestores, Dra. Adriane Reis Cruvinel e Nélio Fleury Filho, do Laboratório de Resíduos e Contaminantes em Alimentos, que ao longo dos últimos anos me proporcionaram a oportunidade de obter um imensurável crescimento profissional.

Sou grata também às bolsistas Adriana Nishi e Wilsiany Ferreira, assim como ao Técnico de Laboratório Ricardo Bonfim, pelo suporte nas atividades técnicas. Agradeço também ao Fiscal Federal Agropecuário Luiz Sávio Medeiros pelo incentivo e apoio moral.

Agradeço à minha amiga e psicóloga Katiuscci Lopes, que muito fez uso de seus conhecimentos para me ouvir, incentivar e orientar, na tentativa de me ajudar a superar meus momentos difíceis.

Enfim, sou eternamente grata a todos aqueles que de alguma maneira fizeram ou fazem parte da minha vida, seja ela pessoal, profissional ou acadêmica e deixo a vocês os meus mais sinceros agradecimentos pelo carinho, dedicação e confiança dispensados ao longo desta jornada.

## **EPIGRAFE**

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis”.

(José de Alencar)

Título: Agrotóxicos em Hortaliças Folhosas de Sistemas de Produção Agroecológica e Convencional na Região Metropolitana de Goiânia.

Autora: Jackeline Miranda de Oliveira

Orientador: Dra. Warde Antonieta da Fonseca-Zang

Coorientador: Dr. Joachim Werner Zang

## RESUMO

Este trabalho rastreou resíduos de agrotóxicos em hortaliças folhosas produzidas em sistemas de produção convencional e orgânica. O plano de amostragem considerou a estação do ano, os locais de coleta e seu histórico. Vinte e seis amostras foram consideradas, nove de produção convencional e dezessete orgânicas. A metodologia abrangeu a etapa de extração dos resíduos de agrotóxicos pelo método QuEChERS, a análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detecção por Espectrometria de Massa (CLAE-EM/EM) e a avaliação pelo método multirresíduos de 125 tipos diferentes de agrotóxicos, tais como organofosforados, carbamatos, piretróides. Os resultados mostram que cerca de 27% das amostras analisadas estavam contaminadas com algum tipo de agrotóxico, segundo o Limite Máximo de Resíduos (LMR) permitido pela legislação. Lambdacialotrina foi identificada em duas amostras convencionais com concentrações dentro do Limite Máximo de Resíduos (LMR) permitido pela legislação brasileira. Imidacloprido foi observado em cinco amostras, sendo duas de sistemas de produção convencional e três de sistema orgânico, seu uso é proibido em sistema orgânico. Em uma das amostras convencionais, a concentração de Imidacloprido superou em três vezes o LMR.

**PALAVRAS-CHAVE:** resíduos de agrotóxicos, produto agroecológico, QuEChERS, CLAE-EM/EM, produção convencional, Imidacloprido, lambdacialotrina.



TITLE: PESTICIDES IN LEAFY VEGETABLES FROM AGRO-ECOLOGICAL AND CONVENTIONAL SYSTEMS IN THE METROPOLITAN REGION OF GOIÂNIA.  
AUTHOR: JACKELINE MIRANDA DE OLIVEIRA  
ADVISER: WARDE ANTONIETA DA FONSECA-ZANG  
CO-ADVISER: JOACHIM WERNER ZANG

### **ABSTRACT**

This study assesses pesticide residues in leafy vegetables from conventional and organic production systems. The sampling plan considered the season, the collection locations and their history. Twenty-six samples were considered, nine conventional and seventeen organic. The methodology included the extraction of the pesticides by the QuEChERS method and their quantification using a High-Performance Liquid Chromatography coupled to mass spectrometry (HPLC-MS / MS) with multi-residues method for 125 different types of pesticides, such as organophosphates, carbamates, and pyrethroids. The results show that about 27% of the samples were contaminated with some kind of pesticide, according to the Maximum Residue Limits (MRLs) permitted by Brazilian law. Lambda-cyhalothrin detected in two conventional samples with concentrations in accordance to the MRL. Imidacloprid detected in five samples, two from conventional and three from organic production systems, and not allowed in organic system. In one of the conventional samples, the concentration of Imidacloprid exceeded by three times the MRL.

**KEYWORDS:** pesticide residue, organic product, QuEChERS, HPLC-MS/MS, conventional agriculture, leafy lettuce, Imidacloprid, lambda-cyhalothrin.

## **LISTA DE FIGURAS**

### **CAPÍTULO I**

Figura 1: Resultados insatisfatórios por tipo de amostra (NA + LMR) /Ano: 2011.....Pág. 22

Figura 2: Resultados insatisfatórios por tipo de amostra (NA + LMR) /Ano: 2012.....Pág. 23

### **CAPÍTULO II**

Figura 1: Fluxograma representativo da coleta total de amostras.....Pág. 35

Figura 2: Fluxograma de extração pelo método QuEChERS.....Pág. 37

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1. Classes toxicológicas dos agrotóxicos com base na DL50.....	Pág. 18
Quadro 2. Distribuição das amostras analisadas segundo a presença ou a ausência de resíduos de agrotóxicos.....	Pág. 21
Quadro 3. Distribuição das amostras analisadas segundo a presença ou a ausência de resíduos de agrotóxicos.....	Pág. 22
Quadro 4. Amostras analisadas pelo PNCRC/Vegetal entre 2011 e 2014.....	Pág. 24

## **CAPÍTULO II**

Quadro 1. Gradiente da fase móvel.....	Pág. 37
Quadro 2. Resultados da avaliação comparativa das amostras coletadas na estação seca e chuvosa.....	Pág. 40
Quadro 3. Não conformidades detectadas.....	Pág. 40

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DL: Dose Letal

IA: Ingrediente Ativo

LMR: Limite Máximo de Resíduos

MRM: *Multiresidue Methods*

NA: Não Autorizado

NQ: Não Quantificado

QuEChERS: *quick, easy, cheap, effective, rugged e safe*

SPE: Solução Padrão Estoque

SPM: Solução Padrão Mista

SPMD: Solução Padrão Mista Diluída

$\mu\text{g mL}^{-1}$ : ppm (parte por milhão)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
1.1	OBJETIVO GERAL .....	16
1.2	OBJETIVO (S) ESPECÍFICO (S).....	16
<b>2</b>	<b>CAPÍTULO I - REVISÃO SISTEMÁTICA SOBRE O TEMA DA PESQUISA.....</b>	<b>17</b>
2.1	AGROTÓXICOS – ASPECTOS GERAIS .....	17
2.2	PRINCIPAIS IMPACTOS À SAÚDE HUMANA E AO MEIO AMBIENTE .....	19
2.3	PROGRAMAS PARA O MONITORAMENTO DE AGROTÓXICOS EM AMOSTRAS CONVENCIONAIS NO BRASIL...20	
2.3.1	<i>Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) - ANVISA</i> .....	20
2.3.2	<i>Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC)</i> .....	23
2.4	AGRICULTURA ORGÂNICA.....	24
2.5	TÉCNICA ANALÍTICA PARA MONITORAMENTO DE AGROTÓXICOS .....	26
2.6	REFERÊNCIAS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE O TEMA DA PESQUISA .....	27
<b>3</b>	<b>CAPÍTULO II - ARTIGO ORIGINAL .....</b>	<b>31</b>
	<b>RESUMO.....</b>	<b>31</b>
	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>41</b>
	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>41</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>42</b>
	<b>APÊNDICE A – DADOS DE COLETA.....</b>	<b>44</b>
	<b>APÊNDICE B – RESULTADOS DE CROMATOGRAMAS DE LAMBDA-CIALOTRINA.....</b>	<b>45</b>
	<b>APÊNDICE C – RESULTADOS DE CROMATOGRAMAS DE IMIDACLOPRIDO.....</b>	<b>46</b>
	<b>ANEXO A – ANALITOS E GRUPOS QUÍMICOS AVALIADOS.....</b>	<b>47</b>
	<b>RESUMO DO CURRÍCULO LATTES.....</b>	<b>49</b>

## INTRODUÇÃO

Agrotóxicos são compostos sintetizados para exercerem eficácia agronômica no controle de insetos, doenças e plantas daninhas. Alguns desses compostos podem afetar a vida selvagem, a saúde do homem do campo, a qualidade do solo e da água (CHAIM *et al.*, 2004).

Com a finalidade de regulamentar, analisar, controlar e fiscalizar produtos e serviços que envolvam riscos à saúde – agrotóxicos, componentes e afins e outras substâncias químicas de interesse toxicológico, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA coordena ações na área de toxicologia realizando a avaliação toxicológica para fins de registro dos agrotóxicos e a reavaliação de moléculas já registradas, além de normatizar e elaborar regulamentos técnicos, monografias dos ingredientes ativos e coordenar o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos nos Alimentos (PARA) em conjunto com as Vigilâncias Sanitárias (VISA) e com os Laboratórios Centrais de Saúde Pública - Lacen, (ANVISA, 2015a).

Em 2009, o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – MAPA, lançou o PNCRC - Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Alimentos em produtos de origem vegetal, que apresenta entre seus objetivos a verificação do uso adequado e seguro dos agrotóxicos, de acordo com as boas práticas agrícolas e as legislações específicas (MAPA, 2009 a). O PNCRC/Vegetal tem como função inspecionar e fiscalizar a qualidade dos produtos de origem vegetal produzidos em todo o território nacional, em relação à ocorrência de resíduos de agrotóxicos e contaminantes químicos e biológicos. São monitorados produtos de origem vegetal destinados ao mercado interno e à exportação. Atualmente, aproximadamente 80% das análises são voltadas para o mercado interno (MAPA, 2015).

O MAPA é responsável pelo regulamento técnico para os Sistemas Orgânicos de Produção, bem como as listas de substâncias e práticas permitidas para uso nestes sistemas (MAPA, 2011), além de aprovar os mecanismos de controle e informação da qualidade orgânica. (MAPA, 2009b). No entanto, a efetividade dos programas está ligada à conscientização ambiental da sociedade, especialmente dos produtores em relação ao cultivo consciente e no atendimento aos aspectos legais.

Uma das questões presentes no debate atual sobre sustentabilidade relaciona-se à agricultura orgânica e à alimentação saudável (NETO *et al.*, 2010), por isso observa-se ao longo dos últimos anos uma crescente preocupação com a adoção de práticas voltadas para produção agroecológica.

A maior parte do volume da produção orgânica mundial é proveniente de pequenas e médias propriedades familiares (SALVADOR, 2011), a produção familiar, além de fator re-

dutor do êxodo rural e fonte de recursos para as famílias com menor renda, também contribui expressivamente para a geração de riqueza, considerando a economia não só do setor agropecuário, mas do próprio país (GUILHOTO *et al.*, 2015), além disso, diante das buscas por novos sistemas produtivos e organizacionais que primem por estratégias produtivas sustentáveis, o segmento da agricultura familiar apresenta características compatíveis com o ideário da sustentabilidade (FINATTO; SALAMONI, 2008).

A produção orgânica tem como objetivo promover qualidade de vida com proteção ao meio ambiente. Para ser considerado orgânico, o produto tem que ser produzido em um ambiente em que se utilize como base do processo produtivo os princípios agroecológicos que contemplam o uso responsável do solo, da água, do ar e dos demais recursos naturais, respeitando as relações sociais e culturais. O Brasil já ocupa posição de destaque neste tipo de produção (MAPA, 2014a).

Nos diversos agroecossistemas do território nacional, as hortaliças são produzidas, predominantemente, pelo sistema de cultivo convencional, mas nos últimos anos, tem se verificado um significativo crescimento de cultivos diferenciados com destaque para aqueles em ambiente protegido e sob sistemas orgânicos (MELO; VILELA, 2007).

No Brasil, ainda são poucos os estudos relacionados ao monitoramento de agrotóxicos nos Sistemas de Produção Orgânica. Stertz (2005), realizou um comparativo em amostras de alface oriundas dos sistemas de cultivo convencional, orgânico e hidropônico, em relação à composição nutricional e contaminantes, no total foram coletadas 18 amostras. Cerca de 33% e 66,67% das amostras convencionais e hidropônicas, respectivamente, apresentaram resíduos de agrotóxicos do tipo propinebe. As amostras orgânicas não apresentaram resíduos de agrotóxicos.

Biondo e Souza (2012), após a realização de estudo para avaliação dos agrotóxicos azoxistrobina, beta-ciflutrina, difenoconazol e iprodiona em alfaces orgânicas e convencionais, alegam que embora nenhum dos tipos de agrotóxicos analisados tenham sido encontrados, o fato não restringe a aplicação de outros princípios ativos não analisados na pesquisa.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo investigar, segundo a legislação vigente, a presença de agrotóxicos em hortaliças do tipo folhagem oriundas de sistemas tanto convencional quanto agroecológico da Região Metropolitana de Goiânia, por meio da metodologia de análise para a determinação de multirresíduos de agrotóxicos por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massa, CLAE-EM/EM.

## **1.1 OBJETIVO GERAL**

Investigar a presença de agrotóxicos em hortaliças folhosas provenientes de sistemas agroecológicos (produção orgânica) e convencionais na região metropolitana de Goiânia por meio da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas (CLAE/EM-EM), em consonância com a legislação vigente.

## **1.2 OBJETIVO (S) ESPECÍFICO (S)**

- Pesquisar localidades de produção convencional e orgânica na região do projeto que atendam as expectativas da pesquisa em diferentes épocas do ano;
- Aplicar a metodologia de CLAE-EM/EM na pesquisa de resíduos de agrotóxicos de diferentes grupos químicos; e
- Verificar a conformidade dos resultados encontrados com valores permitidos pela legislação brasileira vigente.



## 2 CAPÍTULO I - REVISÃO SISTEMÁTICA SOBRE O TEMA DA PESQUISA

### 2.1 AGROTÓXICOS – ASPECTOS GERAIS

Embora a agricultura seja praticada pela humanidade há mais de dez mil anos, o uso intensivo de agrotóxicos para o controle de pragas nas lavouras existe há pouco mais de meio século. A origem dos produtos sintéticos químicos (agrotóxicos) está ligada a indústria química de produtos tóxicos, então usados como armas químicas, e então mais tarde, na agricultura como um novo mercado (LONDRES, 2011).

De acordo com a Lei nº 7.802 de 11 de julho de 1989:

Agrotóxicos são os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos [...].

O termo agrotóxico é usado no seu mais amplo sentido para composto utilizado na agricultura na prevenção ou redução de efeitos adversos de insetos. Os agrotóxicos são moléculas químicas com diferentes modos de ação e toxicidade, sendo divididos em três grandes classes: inseticidas, fungicidas e herbicidas, podendo ser ordenados quanto ao modo de ação entre sistêmicos e de contato (CHAIM *et al.*, 2004).

Os sistêmicos são aqueles que, quando aplicados nas plantas, circulam através da seiva pelos tecidos vegetais, distribuindo-se uniformemente e ampliando o seu tempo de ação. Os de contato são aqueles que agem externamente no vegetal, tendo necessariamente que entrar em contato com o alvo biológico. Mesmo estes são também, em boa parte, absorvidos pela planta, penetrando em seu interior através de suas porosidades (ANVISA, 2015b).

No Brasil, os agrotóxicos precisam ser registrados no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), no Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e na Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

Quanto à classificação, encontram-se divididos em quatro classes segundo os riscos que representam para os seres humanos, de acordo com a dosagem letal 50% (DL<sub>50</sub>), que é a quantidade de substância necessária para matar 50% dos animais testados nas condições expe-

rimentais utilizadas (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012). O Quadro 1 seguinte apresenta as classes de agrotóxicos e a cor do rótulo utilizada na advertência do produto.

Quadro 1 - Classes toxicológicas dos agrotóxicos com base na DL<sub>50</sub>.

Classe	Classificação	Cor da faixa no rótulo
I	Extremamente tóxico (DL <sub>50</sub> menor que 50 mg/kg de peso vivo)	Vermelho vivo
II	Altamente tóxico (DL <sub>50</sub> de 50 mg a 500 mg/kg de peso vivo)	Amarelo intenso
III	Medianamente tóxico (DL <sub>50</sub> de 500 mg a 5000 mg/kg de peso vivo)	Azul intenso
IV	Pouco tóxico (DL <sub>50</sub> maior que 5000 mg/kg de peso vivo)	Verde intenso

A permissão de uso de agrotóxicos está condicionada há diversos estudos. Os resultados dos estudos toxicológicos são utilizados para calcular a Ingestão Diária Aceitável (IDA) de cada ingrediente ativo, definida como a quantidade de uma substância química que pode ser ingerida diariamente pelo homem durante toda a vida, sem risco apreciável a sua saúde, à luz dos conhecimentos atuais. Outro fator a ser considerado está relacionado ao Limite Máximo de Resíduos (LMR) estabelecido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária por meio da avaliação de estudos conduzidos em campo pelos pleiteantes ao registro ou à alteração pós-registro, sendo a quantidade máxima de resíduo de agrotóxico oficialmente aceita em um alimento, em decorrência da aplicação adequada em determinada fase, indo desde sua produção até o consumo. As monografias de agrotóxicos (ANVISA, 2016) trazem, entre outras informações, os nomes comum e químico, a classe de uso, a classificação toxicológica e as culturas para as quais os ingredientes ativos encontram-se autorizados, com seus respectivos LMRs.

A oferta de ingredientes ativos disponíveis no mercado para o controle de determinadas pragas ou doenças é inexistente ou insuficiente para algumas culturas internacionalmente conhecidas como “Minor Crops” ou “Minor Uses”. No Brasil, para fins legais, definiu-se como sendo “Culturas com Suporte Fitossanitário Insuficiente” (CSFI). A baixa oferta de ingredientes ativos para as CSFI advém do desinteresse das empresas de agrotóxicos em registrar produtos para essas culturas que são de menor representatividade no mercado devido aos custos para a inclusão destas nas recomendações de agrotóxicos, já que é necessária a execução de estudos de eficiência agrônômica e de resíduos que permitem definir o Limite Máximo de Resíduo – LMR para cada inclusão (MAPA; ANVISA; IBAMA, 2015)

## 2.2 PRINCIPAIS IMPACTOS À SAÚDE HUMANA E AO MEIO AMBIENTE

O impacto de agrotóxicos no ambiente é muito adverso, independente do modo de aplicação, atinge o solo, ar e as águas. Fatores naturais como ventos e chuvas promovem sua deriva e lixiviação. O agrotóxico no meio ambiente atinge invariavelmente o homem (MMA, 2015).

Segundo CHAIM et al. (2004), o interesse na poluição potencial dos agrotóxicos tem aumentado nos últimos anos, pois:

- O aumento populacional e da atividade industrial reforça a liberação desses compostos no ambiente;
- As análises de amostras ambientais em estudos de laboratório têm mostrado a persistência de alguns compostos xenobióticos e, da mesma forma, foi observado que certos compostos lipofílicos acumulam (concentram) em organismos biológicos, alguns deles, alcançando concentrações muito altas e tóxicas;
- Os mecanismos de transporte existentes expandem os problemas locais em problemas mundiais e nos ajudam a entender o porquê dos xenobióticos ocorrerem em áreas prístinas como as da região ártica, oceanos ou áreas desérticas;
- Conceitos ecotoxicológicos modificaram-se consideravelmente devido a preocupação com a toxicidade para efeitos que são mais sutis e ocorrem sob longos períodos de tempo. (ex. carcinogenicidade).

O aumento considerável de agrotóxicos aplicados tem trazido uma série de transtornos e modificações para o ambiente tanto pela contaminação das comunidades de seres vivos que compõem, quanto pela sua acumulação nos segmentos bióticos e abióticos do ecossistema (biota, água, ar, solo, etc.). Um dos efeitos indesejados causados pelos agrotóxicos é a contaminação de espécies não-alvo, ou seja, espécies que não interferem no processo de produção (RIBAS; MATSUMURA, 2009).

A saúde humana pode ser afetada pelos agrotóxicos diretamente, por meio do contato com estas substâncias e, indiretamente, através da contaminação da biota de áreas próximas a plantações agrícolas, que acaba por desequilibrar os ecossistemas locais, trazendo uma série de injúrias aos habitantes dessas regiões (PERES et al., 2005).

A exposição a agrotóxicos pode provocar uma variedade de doenças que dependem dos produtos utilizados, do tempo de uso e da quantidade absorvida pelo corpo. Nas intoxicações agudas, de aparecimento rápido, os sintomas são bem visíveis, mas, na maioria dos casos, as contaminações são crônicas e os primeiros sinais são pouco específicos e se apresentam como

dores de cabeça, tonteira, náuseas, cansaço, falta de motivação, entre outros. A contaminação pode ocorrer por contato com a pele (via dérmica), através da inalação (via respiratória) e pela boca (via oral) (ANVISA, 2011).

### **2.3 PROGRAMAS PARA O MONITORAMENTO DE AGROTÓXICOS EM AMOSTRAS CONVENCIONAIS NO BRASIL**

Para o desenvolvimento das atividades relacionadas ao PARA, a ANVISA atua em conjuntamente com as Vigilâncias Sanitárias (VISA) e com os Laboratórios Centrais de Saúde Pública (Lacen). As agências de VISAs realizam os procedimentos de coleta dos alimentos disponíveis no mercado varejista e de envio aos laboratórios para análise com o objetivo de verificar se os alimentos comercializados apresentam agrotóxicos autorizados em níveis de resíduos dentro dos Limites Máximos de Resíduos (LMR) estabelecidos.

As amostras pertencentes ao PNCRC vegetal são coletadas pelos Fiscais Federais Agropecuários do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) sendo destinadas aos Laboratórios Nacionais Agropecuários (Lanagro) e laboratórios credenciados para análise.

Entre os objetivos deste programa destacam-se: assegurar a qualidade dos produtos de origem vegetal e seus subprodutos, conhecer o potencial de exposição da população aos resíduos nocivos à saúde do consumidor e evitar o consumo de produtos relacionados oriundos de produção na qual se tenha constatado violação dos Limites Máximos de Resíduo – LMR. Neste último caso, a cadeia de rastreabilidade existente permite a identificação do produtor e a tomada de ação com a abertura de processo de investigação para confirmar a não conformidade detectada de forma a lavrar-se um auto de infração e abertura de processo administrativo quando necessário.

#### **2.3.1 Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) - ANVISA**

De acordo com o Relatório de Atividades de 2011/2012 (PARA, 2013) e o Relatório Complementar Relativo à Segunda Etapa das Análises de Amostras Coletadas em 2012 (PARA, 2014), emitidos pelo o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), duas etapas de amostragens foram realizadas gerando um total de 1.628 amostras analisadas na primeira fase (2011) e 1.397 amostras na segunda (2012).

Em 2011, foram analisadas amostras de alface, arroz, cenoura, feijão, mamão, pepino, pimentão, tomate e uva. Destas, verificou-se que 64% foram consideradas satisfatórias quanto aos ingredientes ativos pesquisados, sendo que em 22% delas não foram detectados resíduos e 42% apresentaram resíduos dentro do Limite Máximo de Resíduos estabelecido pela ANVISA (LMR) estabelecido. 36% das amostras analisadas apresentaram resultados insatisfatórios, sendo constatada a presença de agrotóxicos em níveis acima do LMR em 2,3% do total, agrotóxicos não autorizados (NA) para a cultura em 32% do total e Resíduos acima do LMR e NA simultaneamente correspondendo a 1,9% do total. O Quadro 2, seguinte, ilustra os produtos e os resultados da ANVISA.

Quadro 2 - Distribuição das amostras analisadas segundo a presença ou a ausência de resíduos de agrotóxicos.

Produto	Nº Amostras analisadas	NA		>LMR		>LMR e NA		Total de insatisfatórios	
		(1)		(2)		(3)		(1 + 2 + 3)	
		Nº	(%)	Nº	(%)	Nº	(%)	Nº	(%)
Alface	134	55	41	1	0,7	2	1,5	58	46
Arroz	162	26	16	0	0,0	0	0,0	26	16
Cenoura	152	102	67	0	0,0	0	0,0	102	67
Feijão	217	13	6	0	0,0	0	0,0	13	6
Mamão	191	20	10	14	7,3	4	7,3	38	20
Pepino	200	71	36	10	5,0	7	5,0	88	44
Pimentão	213	178	84	2	0,9	10	0,9	190	90
Tomate	151	14	9	0	0,0	4	0,0	18	12
Uva	208	41	20	11	5,3	4	5,3	56	27
Total	1628	520	32	38	2,3	31	2,3	589	36

(1) amostras que apresentaram somente IA não autorizados (NA); (2) amostras somente com ingredientes ativos autorizados, mas acima dos limites máximos autorizados (> LMR); (3) amostras com as duas irregularidades (NA e > LMR); (1+2+3) soma de todos os tipos de irregularidades. Fonte: ANVISA, 2013.

Conforme os dados observados no Relatório Complementar relativo à segunda etapa das análises de amostras coletadas (Quadro 3), em 2012 foram analisadas 1.397 amostras e observou-se que 75% dos resultados das amostras monitoradas foram considerados satisfatórios quanto aos ingredientes ativos pesquisados, sendo que em 33% não foram detectados resíduos e 42% apresentaram resíduos com concentrações iguais ou inferiores ao LMR.

Do total de amostras monitoradas, 25% dos resultados foram considerados insatisfatórios por apresentarem resíduos de produtos não autorizados, ou autorizados, mas em concentrações acima do LMR. Em 1,9% das amostras analisadas que apresentaram resultados insatisfatórios foi constatada a presença de agrotóxicos em níveis acima do LMR, 21% apresentou agrotóxicos não autorizados (NA) para a cultura e em 1,9% do total foram constatados Resíduos acima do LMR e NA simultaneamente.

Quadro 3 - Distribuição das amostras analisadas segundo a presença ou a ausência de resíduos de agrotóxicos.

Produto	Nº Amostras analisadas	NA		>LMR		>LMR e NA		Total de insatisfatórios	
		(1)		(2)		(3)		(1 + 2 + 3)	
		Nº	(%)	Nº	(%)	Nº	(%)	Nº	(%)
Abobrinha	229	104	45	5	2,2	1	0,4	110	48
Alface	240	93	39	2	0,8	12	5,0	107	45
Feijão	245	10	4,1	4	1,6	4	1,6	18	7,3
Fubá de Milho	208	2	1,0	4	0,0	0	0,0	6	2,9
Tomate	246	28	11,4	6	2,0	5	2,0	39	16
Uva	229	57	25	5	2,2	5	2,2	67	29
Total	1397	294	21	26	1,9	27	1,9	347	25

(1) amostras que apresentaram somente IA não autorizados (NA); (2) amostras somente com ingredientes ativos autorizados, mas acima dos limites máximos autorizados (> LMR); (3) amostras com as duas irregularidades (NA e > LMR); (1+2+3) soma de todos os tipos de irregularidades. Fonte: ANVISA, 2014.

Observa-se nas Figuras 1 e 2, seguintes, que a alface, vegetal pertencente ao subgrupo dos vegetais folhosos e inserida no grupo das matrizes com alto teor de água (SANTE, 2016), ocupou o terceiro e segundo lugar entre as amostras convencionais analisadas com o maior número de resultados insatisfatórios, nos anos de 2011 e 2012, respectivamente.

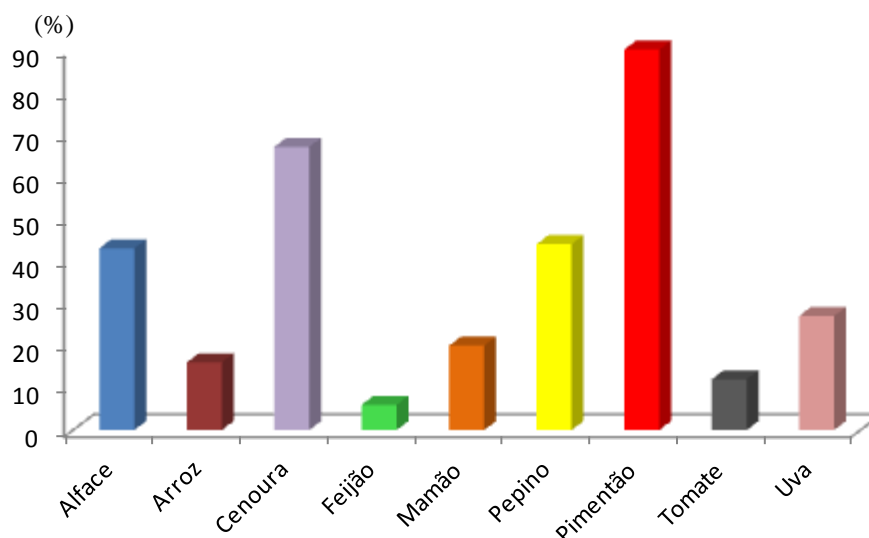


Figura 1 - Resultados insatisfatórios por tipo de amostra (NA + LMR)/Ano: 2011

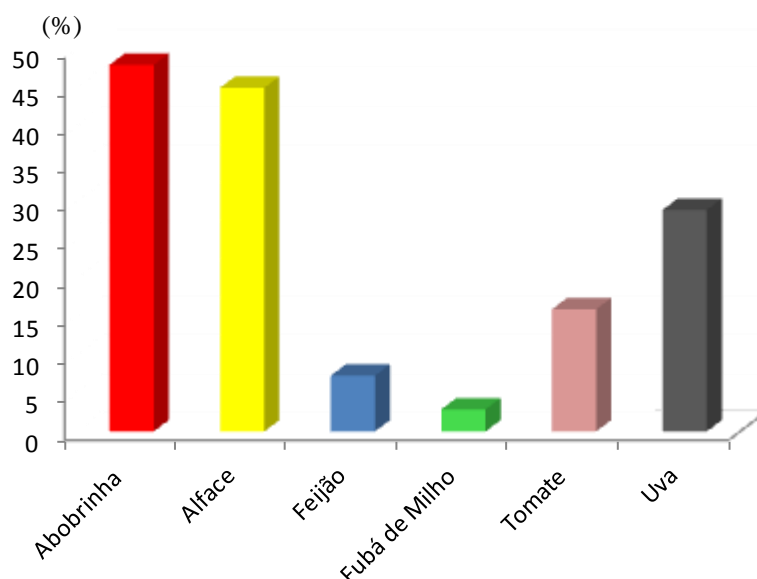


Figura 2 - Resultados insatisfatórios por tipo de amostra (NA + LMR) /Ano: 2012

### 2.3.2 Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC)

Resultados mais recentes foram publicados por meio da Portaria SDA Nº 44 (2015) referente ao Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Produtos de Origem Vegetal - PNCRC/Vegetal no ano-safra 2013/2014 para as culturas agrícolas de abacaxi, alho, amêndoa de cacau, amendoim, arroz, banana, batata, café, castanha do Brasil, cebola, feijão, kiwi, maçã, mamão, manga, milho, pimenta do reino, soja, tomate, trigo e uva.

Entre as matrizes analisadas no referido ano-safra destacam-se o abacaxi e a uva com os maiores índices de amostras com resultados não conforme (uso de substância proibidas, não permitidas para a cultura ou acima do LMR), cerca de 30% e 20%, respectivamente.

Para a alface, o último monitoramento realizado foi relacionado ao ano safra 2011/2012, estabelecido também para as culturas agrícolas de abacaxi, amendoim, arroz, banana, batata, café, castanha-do-brasil, feijão, laranja, limão, lima ácida, maçã, mamão, manga, melão, milho, morango, pimenta-do-reino, pimentão, soja, tomate, trigo e uva.

O Quadro 4, seguinte, apresenta o quantitativo de amostras analisadas e o índice de resultados não conforme entre 2011 e 2014.

Quadro 4 - Amostras analisadas pelo PNCRC/Vegetal entre 2011 e 2014.

Produto	Ano Safra 2011/2012			Ano Safra 2013/2014		
	Nº de amostras analisadas	Nº de amostras conforme	Índice de Conformidade (%)	Nº de amostras analisadas	Nº de amostras conforme	Índice de Conformidade (%)
Abacaxi	8	8	100	10	7	70
Alho	*	*	*	17	17	100
Amendoim	*	*	*	14	14	100
Alface	7	7	100	*	*	*
Arroz	28	26	92,85	46	42	91,30
Banana	14	14	100	13	13	100
Batata	25	25	100	9	9	100
Café	23	23	100	10	10	100
Cebola	*	*	*	16	10	100
Feijão	23	23	100	36	36	100
Kiwi	*	*	*	11	9	81,81
Laranja	21	16	76,19	*	*	*
Limão/Lima ácida	4	4	100	*	*	*
Maçã	144	134	93,05	110	103	93,63
Mamão	161	147	91,3	113	107	94,69
Manga	31	27	87,09	26	25	96,15
Melão	16	15	93,75			
Milho	46	43	93,47	33	32	96,97
Morango	44	22	50	*	*	*
Pêssego	28	4	14,28	*	*	*
Pimentão	45	17	37,77	*	*	*
Soja	3	3	100	24	24	100
Tomate	2	2	100	23	21	91,30
Trigo	17	8	47,05	9	9	100
Uva	67	55	82,08	50	40	80

\*Produto não monitorado no ano-safra.

## 2.4 AGRICULTURA ORGÂNICA

A produção orgânica surgiu a partir de movimentos do final do século XIX que se contrapuseram aos sistemas tradicionais de produção de alimentos, em virtude, principalmente, dos danos ambientais que deram início a uma corrente para uma alimentação saudável e uma melhor qualidade de vida (NETO et al., 2010).

De acordo com a Lei 10.831 de 23 de dezembro de 2003, considera-se sistema orgânico de produção agropecuária todo aquele em que se adotam técnicas específicas, mediante a otimização do uso dos recursos naturais e socioeconômicos disponíveis e o respeito à integridade cultural das comunidades rurais, tendo por objetivo a sustentabilidade econômica e ecológica, a maximização dos benefícios sociais, a minimização da dependência de energia não-renovável, empregando, sempre que possível, métodos culturais, biológicos e mecânicos, em contraposição ao uso de materiais sintéticos, a eliminação do uso de organismos geneti-



camente modificados e radiações ionizantes, em qualquer fase do processo de produção, processamento, armazenamento, distribuição e comercialização e a proteção do meio ambiente.

De acordo com Assis, (2006), analisando-se os princípios teóricos da agroecologia diante das características da produção familiar, verifica-se que a agroecologia se adequa mais facilmente à realidade de sistemas de organização familiar da produção agrícola. Tendo em vista as vantagens ao consumir os alimentos orgânicos, tanto para a saúde humana quanto para o ambiente, por receber um novo tratamento por meio das bases agroecológicas, a viabilidade econômica desse mercado encontra-se em considerável ascensão, favorecendo o aumento da produção e melhorando a renda dos agricultores (PADUA; SCHLINDWEIN; GOMES, 2013).

A avaliação dos critérios que norteiam a decisão de compra dos consumidores e demais aspectos relacionados à preferência por produtos orgânicos tem motivado alguns estudos (VILAS BOAS, 2005; KOHLRAUSCH, 2004; TREVISAN, 2009). Entre outros fatores, aspectos relacionados à saúde, segurança alimentar e o respeito ao meio ambiente estimulam a preferência dos consumidores por este tipo de produto.

A Instrução Normativa nº 19 de 28 de maio de 2009 do MAPA prevê mecanismos de controle e informação da qualidade orgânica a serem seguidos por pessoas físicas ou jurídicas, de direito público ou privado, que produzam, transportem, comercializem ou armazenem produtos orgânicos, ou que sejam responsáveis pela avaliação da conformidade orgânica. A referida instrução ainda dispõe sobre o Sistema Brasileiro de Avaliação da Conformidade Orgânica que é integrado por órgãos e entidades da administração pública federal e pelos organismos de avaliação da conformidade credenciados.

A certificação deste tipo de produto consiste no conjunto de regras e procedimentos adotados por uma entidade certificadora, que, por meio de auditoria, avalia a conformidade de um produto, processo ou serviço e é o ato pelo qual um organismo de avaliação da conformidade credenciado dá garantia por escrito de que uma produção ou um processo claramente identificado foi metodicamente avaliado e está em conformidade com as normas de produção orgânica vigentes (MAPA, 2009b).

Somente poderão utilizar o selo do Sistema Brasileiro de Avaliação da Conformidade Orgânica os produtos comercializados diretamente aos consumidores que tenham sido verificados por organismo de avaliação da conformidade credenciado junto ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2014b).

Para que possam comercializar diretamente ao consumidor, sem certificação, os agricultores familiares deverão estar vinculados a uma organização com controle social\*<sup>1</sup> cadastrada no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento ou em outro órgão fiscalizador federal, estadual ou distrital conveniado. Os agricultores terão de garantir a rastreabilidade de seus produtos e o livre acesso aos órgãos fiscalizadores (BRASIL, 2007).

## 2.5 TÉCNICA ANALÍTICA PARA MONITORAMENTO DE AGROTÓXICOS

O método multirresíduos (MRM, do inglês, Multiresidue Methods) consiste em analisar simultaneamente diferentes ingredientes ativos de agrotóxicos em uma mesma amostra, sendo ainda capaz de detectar diversos metabólitos. O método contribui para um monitoramento rápido e eficiente, tendo em vista o aumento da produtividade do laboratório pela diminuição significativa do tempo de análise, implicando na redução de custos. Trata-se da mais reconhecida e utilizada técnica para monitoramento de resíduos de agrotóxicos em alimentos, adotada por países como Alemanha, Austrália, Canadá, Estados Unidos, Holanda e outros (ANVISA, 2013).

Técnicas cromatográficas com detecção por espectrometria de massa são normalmente aplicadas para a determinação de resíduos de agrotóxicos em amostras de alimentos e a cromatografia líquida emergiu como uma excelente técnica, especialmente para as análises de compostos polares e termo-sensíveis que não analisados por cromatografia gasosa (HIEMSTRA; DE KOK, 2007; VENKATESWARLU, 2007).

O método QuEChERS, foi introduzido por Anastassiades et al. (2003) como uma nova abordagem para extrair uma ampla gama de agrotóxicos a partir de diferentes matrizes, e destaca-se por ser um método rápido, fácil, de baixo custo, eficiente, robusto e seguro conforme a representação em inglês das palavras *quick, easy, cheap, effective, rugged* e *safe* que deram origem à sigla.

---

<sup>1</sup> Organização de controle social: grupo, associação, cooperativa ou consórcio a que está vinculado o agricultor familiar em venda direta, previamente cadastrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, com processo organizado de geração de credibilidade a partir da interação de pessoas ou organizações, sustentado na participação, comprometimento, transparência e confiança, reconhecido pela sociedade (BRASIL, 2007).

## 2.6 REFERÊNCIAS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE O TEMA DA PESQUISA

ANASTASSIADES, M. LEHOTAY, S. J. STAJNBAHER, D. SCHENK, F. J. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partition and dispersive solid phase extraction for the determination of pesticide residue in produce. J AOAC. P 412 – 431. 2003.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Cartilha sobre agrotóxicos. Série Trilhas do Campo. 2011.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos. Relatório de Atividades 2011 e 2012. Brasília. 2013.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos. Relatório Complementar Relativo à Segunda Etapa das Análises de Amostras Coletadas em 2012. Brasília. 2014.

ANVISA (a). Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Agrotóxicos e Toxicologia. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia>>. Acesso em: 01 jun. 2015.

ANVISA (b). Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Agrotóxicos e Toxicologia. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/dd74ce0041ebad7f9d8bbd3e2b7e7e4d/Perguntas+e+respostas.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 27 jun. 2015.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Monografias Autorizadas. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos/Monografias>. Acesso em: 04 jan. 2016.

ASSIS, R. L. Desenvolvimento rural sustentável no Brasil: perspectivas a partir da integração de ações públicas e privadas com base na agroecologia. Economia Aplicada. p 75-89. 2006.

BIONDO, M.; SOUZA, S.C. Determinação de Agrotóxicos em Alfaves Orgânicas e Convencionais Produzidas no Município de São Francisco Beltrão – PR. 2012. 56f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Alimentos). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão. 2012.

BRAIBANTE, M. E. F. ZAPPE, J. A. A Química dos Agrotóxicos. Química Nova na Escola. v 34, n 1, p. 10-15. 2012.

BRASIL. Lei 7.802 de 11 de julho de 1989. Brasília, DF. 12 jul. 1989. Seção 1, p 11459.

BRASIL. Lei 10.831 de 23 de dezembro de 2003. Dispõe sobre a agricultura orgânica e dá outras providências. Brasília, DF. 24 dez. 2003. Seção 1, p 8.

BRASIL. Decreto nº 6323, de 27 de dezembro de 2007. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF. 27 dez. 2007. Seção 1, p 2.

CHAIM, A. et al. Agrotóxicos e Ambiente. 1. ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2004.

FINATTO, R. A. SALAMONI, G. Agricultura familiar e agroecologia: perfil da produção de base agroecológica do município de Pelotas/RS. Sociedade & Natureza. Uberlândia. p 199-217. 2008.

FLEURY. N., NASCIMENTO, C. A. FARIA. E. O., CRUVINEL, A. R., OLIVEIRA. J. M. Within-laboratory validation of a multiresidue method for the analysis of 98 pesticides in mango by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Food Additives and Contaminants. v. 29, n. 4, p 641–656. 2012.

GUILHOTO, J. J. M. et al. A Importância da Agricultura Familiar no Brasil e em Seus Estados. Disponível em: <[http://www.researchgate.net/publication/4731981\\_A\\_IMPORTANCIA\\_DA\\_AGRICULTURA\\_FAMILIAR\\_NO\\_BRASIL\\_E\\_EM\\_SEUS\\_ESTADOS](http://www.researchgate.net/publication/4731981_A_IMPORTANCIA_DA_AGRICULTURA_FAMILIAR_NO_BRASIL_E_EM_SEUS_ESTADOS)>. Acesso em: 29 mai. 2015.

HIEMSTRA, M., DE KOK, A.; Comprehensive multi-residue method for the target analysis of pesticides in crops using liquid chromatography– tandem mass spectrometry; Journal of Chromatography A. p 3 - 25. 2007.

KOHLRAUSCH, A. K.; CAMPOS L, M. S.; SELIG, P. M. O Comportamento do consumidor de produtos orgânicos em Florianópolis: uma abordagem estratégica. Revista Alcance. v.11, n.1 p. 157 - 177. 2004.

LONDRES, F. Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação e defesa da vida. Articulação Nacional de Agroecologia – ANA e Rede Brasileira de Justiça Ambiental – RBJA. 191p. Rio de Janeiro. 2011.

MAPA (a). Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 42, de 31 de dezembro de 2008. Institui o Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Produtos de Origem Vegetal. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 05 jan. 2009. Seção 1.

MAPA (b). Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 19 de 28 de maio de 2009. Aprova os mecanismos de controle e informação da qualidade orgânica. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 29 mai. 2009. Seção 1.

MAPA. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 46, de 06 de outubro de 2011. Estabelecer o Regulamento Técnico para os Sistemas Orgânicos de Produção Animal e Vegetal, bem como as listas de Substâncias Permitidas para uso nos Sistemas Orgânicos de Produção Animal e Vegetal. Brasília, DF, 07 out. 2011. Seção 1.

MAPA. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Orgânicos. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/desenvolvimento-sustentavel/organicos>>. Acesso em: 12 out. 2014a.

MAPA. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 18 de 20 de junho de 2014. Institui o selo único oficial do Sistema Brasileiro de Avaliação da Conformidade Orgânica e estabelece os requisitos para a sua utilização, Brasília, DF. Seção 1. 23 jun. 2014b.

MAPA. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Portaria SDA Nº 44, de maio de 2015. Brasília, DF. Seção 1. 12 mai, 2015.

MAPA. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Resíduos e Contaminantes Vegetal. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/qualidade-seguranca-alimentos-bebidas/alimentos/residuos-e-contaminantes>>. Acesso em: 26 jun. 2015.

MAPA. ANVISA. IBAMA. Manual de Procedimentos Instrução Normativa Conjunta 01, de 16 de junho de 2014. Registro de Agrotóxicos para Culturas com Suporte Fitossanitário Insuficiente – CSFI. Versão 1. Fev. 2015.

MELO, P. S. T.; VILELA. N. J. Importância da cadeia produtiva brasileira de hortaliças. 13ª Reunião Ordinária da Câmara Setorial da Cadeia Produtiva de Hortaliças / MAPA. Brasília, DF. 22 nov. 2007.

MMA. Ministério do Meio Ambiente. Agrotóxicos. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos>>. Acesso em: 19 jun. 2015.

NETO, N. C. et al. Produção Orgânica: uma potencialidade estratégica para a agricultura familiar. Revista Percurso- NEMO. v. 2, n. 2, p. 73-95, 2010.

PADUA, J. B. SCHLINDWEIN, M. M. GOMES, E. P. Agricultura familiar e produção orgânica: uma análise comparativa considerando os dados dos censos de 1996 e 2006. Interações. Campo Grande, MS. v. 14, n. 2, p. 225-235. 2013.

PERES, F. OLIVEIRA-SILVA, J. J. DELLA-ROSA. H.V. DE LUCCA, S. R. Desafios ao estudo da contaminação humana e ambiental por agrotóxicos. Ciência e Saúde coletiva. v 10. Rio de Janeiro. 2005. ISSN 1413-8123. 2005.

RIBAS, P. P. MATSUMURA, A. T. S. A Química dos Agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente. Revista Liberato. v 10, n 14, p 149-158. 2009.

SALVADOR, C. A. Agricultura Orgânica. Análise da Conjuntura Agropecuária Safra 2011/2012. Secretaria da Agricultura e do Abastecimento. Departamento de Economia Rural. Paraná. 2011.

STERZ, S.C.; FREITAS, R. J. S.; ROSA, M. I. S.; PENTEADO, P. T. P. S. Qualidade Nutricional e contaminantes de Alface (*Lactuca sativa* L.) Convencional, Orgânica e Hidropônica. Visão Acadêmica, Curitiba, v. 6, n. 1, p 51–59. 2005.

TREVISAN, S. D. P.; CASEMIRO, A. D. Consumidores de Produtos Orgânicos em Vitória da Conquista, Bahia. 2<sup>nd</sup> International Workshop / Advances In Cleaner Production “Key Elements For a Sustainable World: Energy, Water and Climate Change”. São Paulo. 2009.

VENKATESWARLU, P. MOHAN, K. R. KUMAR, Ch RAVI. SESHAIHAH. K. Monitoring of multi-class pesticide residues in fresh grape samples using liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*. P 1760 – 1766. 2007.

VILAS BOAS, L. H. B. Comportamento do Consumidor de Produtos Orgânicos: Uma Análise na Perspectiva da Teoria da Cadeia de Meios e Fins. 2005. 235 f. Tese (Doutorado em Administração). Universidade Federal de Lavras. Lavras, MG.

### 3 CAPÍTULO II - ARTIGO ORIGINAL

## **Agrotóxicos em hortaliças folhosas de sistemas de produção agroecológica e convencional na região metropolitana de Goiânia** **Pesticide in leafy vegetables from agro-ecological and conventional systems in metropolitan zone Goiânia.**

OLIVEIRA, Jackeline Miranda<sup>1,3</sup>; ZANG, Joachim Werner (Coorientador)<sup>1</sup>; CRUVINEL, Adriane Reis<sup>3</sup>. FLEURY FILHO, Nélío<sup>3</sup>; NISHI, Adriana Cândida F.<sup>3</sup>; LEANDRO MOZENA, Wilson.<sup>2</sup>; DA FONSECA-ZANG, Warde Antonieta<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Goiás – Câmpus Goiânia- GO jack.quimica@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Goiás- Câmpus Goiânia –GO; <sup>3</sup>Laboratório Nacional Agropecuário em Goiás.

### **Resumo**

Este trabalho rastreou resíduos de agrotóxicos em hortaliças folhosas produzidas em sistemas de produção convencional e orgânica. O plano de amostragem considerou a estação do ano, os locais de coleta e seu histórico. Vinte e seis amostras foram consideradas, nove de produção convencional e dezessete orgânicas. A metodologia abrangeu a etapa de extração dos resíduos de agrotóxicos pelo método QuEChERS, a análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detecção por Espectrometria de Massa (CLAE-EM/EM) e a avaliação pelo método multirresíduos de 125 tipos diferentes de agrotóxicos, tais como organofosforados, carbamatos, piretróides. Os resultados mostram que cerca de 27% das amostras analisadas estavam contaminadas com algum tipo de agrotóxico, segundo o Limite Máximo de Resíduos (LMR) permitido pela legislação. Lambdacialotrina foi identificada em duas amostras convencionais com concentrações dentro do Limite Máximo de Resíduos (LMR) permitido pela legislação brasileira. Imidacloprido foi observado em cinco amostras, sendo duas de sistemas de produção convencional e três de sistema orgânico, seu uso é proibido em sistema orgânico. Em uma das amostras convencionais, a concentração de Imidacloprido superou em três vezes o LMR.

**PALAVRAS-CHAVE:** resíduos de agrotóxicos, produto agroecológico, QuEChERS, CLAE-EM/EM, produção convencional, Imidacloprido, lambdacialotrina.

### **ABSTRACT**

This study assesses pesticide residues in leafy vegetables from conventional and organic production systems. The sampling plan considered the season, the collection locations and their history. Twenty-six samples were considered, nine conventional and seventeen organic. The methodology included the extraction of the pesticides by the QuEChERS method and their quantification using a High-Performance Liquid Chromatography coupled to mass spectrometry (HPLC-MS / MS) with multi-residues method for 125 different types of pesticides, such as organophosphates, carbamates, and pyrethroids. The results show that about 27% of the samples were contaminated with some kind of pesticide, according to the Maximum Residue

Limits (MRLs) permitted by Brazilian law. Lambda-cyhalothrin detected in two conventional samples with concentrations in accordance to the MRL. Imidacloprid detected in five samples, two from conventional and three from organic production systems, and not allowed in organic system. In one of the conventional samples, the concentration of Imidacloprid exceeded by three times the MRL.

**KEYWORDS:** pesticide residue, organic product, QuEChERS, HPLC-MS/MS, conventional agriculture, leafy lettuce, Imidacloprid, lambda-cyhalothrin.

## INTRODUÇÃO

Agrotóxicos são compostos sintetizados com a premissa de exercerem o mínimo de impacto sobre os organismos não alvo e de garantir a eficácia agrônômica no controle de insetos, doenças e plantas daninhas. No entanto, alguns desses compostos podem afetar a vida selvagem, a saúde do homem do campo, a qualidade do solo e da água (CHAIM *et al.*, 2004).

Com a finalidade de regulamentar, analisar, controlar e fiscalizar produtos e serviços que envolvam riscos à saúde – agrotóxicos, componentes e afins e outras substâncias químicas de interesse toxicológico, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA coordena ações na área de toxicologia realizando a avaliação toxicológica para fins de registro dos agrotóxicos e a reavaliação de moléculas já registradas, além de normatizar e elaborar regulamentos técnicos, monografias dos ingredientes ativos e coordenar o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos nos Alimentos (PARA) em conjunto com as Vigilâncias Sanitárias (VISA) e com os Laboratórios Centrais de Saúde Pública (Lacen), (ANVISA, 2015a).

Em 2009, o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento – MAPA, lançou o PNCRC - Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Alimentos em produtos de origem vegetal, que apresenta entre seus objetivos a verificação do uso adequado e seguro dos agrotóxicos, de acordo com as boas práticas agrícolas e as legislações específicas (MAPA, 2009a). O PNCRC/Vegetal tem como função inspecionar e fiscalizar a qualidade dos produtos de origem vegetal produzidos em todo o território nacional, em relação à ocorrência de resíduos de agrotóxicos e contaminantes químicos e biológicos. São monitorados produtos de origem vegetal destinados ao mercado interno e à exportação. Atualmente, aproximadamente 80% das análises são voltadas para o mercado interno (MAPA, 2015).

O MAPA é responsável pelo regulamento técnico para os Sistemas Orgânicos de Produção, bem como as listas de substâncias e práticas permitidas para uso nestes sistemas (MAPA, 2011), além de aprovar os mecanismos de controle e informação da qualidade orgânica. (MAPA, 2009b). No entanto, a efetividade dos programas está ligada à conscientização ambi-



ental da sociedade, especialmente dos produtores em relação ao cultivo consciente e no atendimento aos aspectos legais.

Uma das questões presentes no debate atual sobre sustentabilidade relaciona-se à agricultura orgânica e à alimentação saudável (NETO *et al.*, 2010), por isso tem-se observado ao longo dos últimos anos uma crescente preocupação com a adoção de práticas voltadas para produção agroecológica.

A maior parte do volume da produção orgânica mundial é proveniente de pequenas e médias propriedades familiares (SALVADOR, 2011), a produção familiar, além de fator redutor do êxodo rural e fonte de recursos para as famílias com menor renda, também contribui expressivamente para a geração de riqueza, considerando a economia não só do setor agropecuário, mas do próprio país (GUILHOTO *et al.*, 2015), além disso, diante das buscas por novos sistemas produtivos e organizacionais que primem por estratégias produtivas sustentáveis, o segmento da agricultura familiar apresenta características compatíveis com o ideário da sustentabilidade (FINATTO; SALAMONI, 2008).

A produção orgânica tem como objetivo promover qualidade de vida com proteção ao meio ambiente. Para ser considerado orgânico, o produto tem que ser produzido em um ambiente em que se utilize como base do processo produtivo os princípios agroecológicos que contemplam o uso responsável do solo, da água, do ar e dos demais recursos naturais, respeitando as relações sociais e culturais. O Brasil já ocupa posição de destaque neste tipo de produção (MAPA, 2014).

Nos diversos agroecossistemas do território nacional, as hortaliças são produzidas, predominantemente, pelo sistema de cultivo convencional, mas nos últimos anos, tem se verificado um significativo crescimento de cultivos diferenciados com destaque para aqueles em ambiente protegido e sob sistemas orgânicos (MELO; VILELA, 2007).

No Brasil, ainda são poucos os estudos relacionados ao monitoramento de agrotóxicos nos Sistemas de Produção Orgânica. Stertz (2005), realizou um estudo comparativo em amostras de alface oriundas dos sistemas de cultivo convencional, orgânico e hidropônico, em relação à composição nutricional e contaminantes, no total foram coletadas 18 amostras. Cerca de 33% e 66,67% das amostras convencionais e hidropônicas, respectivamente, apresentaram resíduos de agrotóxicos do tipo propinebe. As amostras orgânicas não apresentaram resíduos de agrotóxicos.

Biondo e Souza (2012), após a realização de estudo para avaliação dos agrotóxicos azoxistrobina, beta-ciflutrina, difenoconazol e iprodiona em alfaces orgânicas e convencionais,

alegam que embora nenhum dos tipos de agrotóxicos analisados tenham sido encontrados, o fato não restringe a aplicação de outros princípios ativos não analisados na pesquisa.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo investigar, segundo a legislação vigente, a presença de agrotóxicos em hortaliças do tipo folhagem, oriundas de sistemas tanto convencional quanto agroecológico da Região Metropolitana de Goiânia, por meio da metodologia de análise para a determinação de multirresíduos de agrotóxicos por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massa (CLAE-EM-EM).

## **MATERIAL E MÉTODOS**

### **Amostragem e acondicionamento**

O plano de amostragem compreendeu duas coletas. A primeira, na estação seca, entre 28 e 30 de agosto de 2014, em locais de produção e comercialização de culturas tanto orgânica quanto convencional, nos setores urbanos Itatiaia, Central e Oeste em Goiânia, Goiás. Foram amostradas catorze amostras de hortaliças folhosas de sistemas orgânicos de produção e seis amostras de produção convencional. Parte das amostras foi coletada diretamente das áreas de plantio, sendo outras adquiridas em uma feira e em um supermercado da Região Metropolitana de Goiânia (Figura 1).

A segunda fase aconteceu entre 04 e 07 de março de 2015, durante a estação chuvosa, tendo como principal objetivo, retomar a amostragem nos pontos iniciais, de modo a avaliar a presença de agrotóxicos nas hortaliças nas estações mais críticas do ano. Nesta etapa foram coletadas três amostras de hortaliças folhosas orgânicas e três convencionais.

Do total de 17 amostras orgânicas adquiridas, 9 eram certificadas.

As amostras foram acondicionadas em embalagens plásticas, codificadas para o laboratório e rotuladas, sendo então encaminhadas para serem processadas e acondicionadas.

A codificação de laboratório obedeceu aos seguintes critérios:

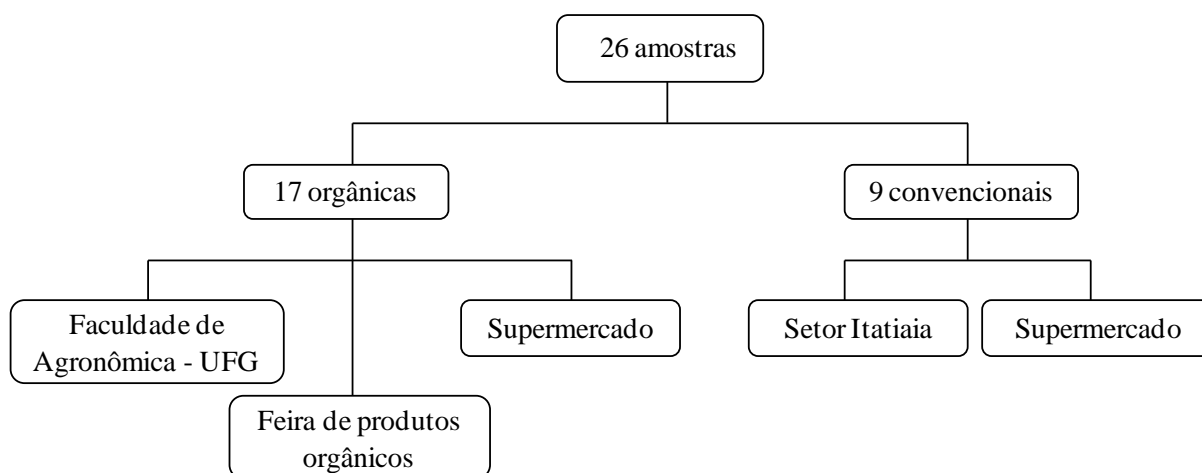
*Amostras orgânicas:* identificados pela letra “O” seguida de número sequencial por ordem de coleta.

*Amostras convencionais:* identificados pela letra “C” seguida de número sequencial por ordem de coleta.

Na etapa de processamento, foram retiradas apenas as partes contendo alto grau de sujidade, em seguida, as amostras foram trituradas em processador específico. Na sequência, realizou-se a homogeneização e tomada de uma alíquota para posterior análise. O armazena-

mento das amostras foi realizado sob temperatura controlada ( $\leq -18^{\circ}\text{C}$ ). A Figura 1 apresenta o fluxograma de planejamento de amostragem.

**Figura 1.** Fluxograma representativo da coleta total de amostras.



## Preparo de Soluções

### 1. Soluções Padrão Estoque (SPE)

Foram utilizadas Soluções Padrão Estoque (SPE) preparadas com padrões analíticos de referência certificados das marcas Sigma Aldrich e Dr. Ehrenstorfer.

As soluções foram preparadas na concentração de  $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$  utilizando-se solventes apropriados, com exceção dos padrões simazim e carbendazim, cuja concentração foi de  $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$  devido à dificuldade de solubilização. A massa foi corrigida de acordo com o grau de pureza utilizando planilha específica para o cálculo devidamente validada.

### 2. Solução padrão mista (SPM)

Uma solução padrão mista (pool) contendo todos os analitos na concentração de  $5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$  foi preparada através da diluição adequada das SPEs em acetonitrila.

### 3. Solução padrão mista diluída (SPMD)

O preparo da solução padrão mista diluída (SPMD) foi realizado por meio da diluição da solução padrão mista ( $5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) em acetonitrila, de modo a se obter a concentração de  $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ .

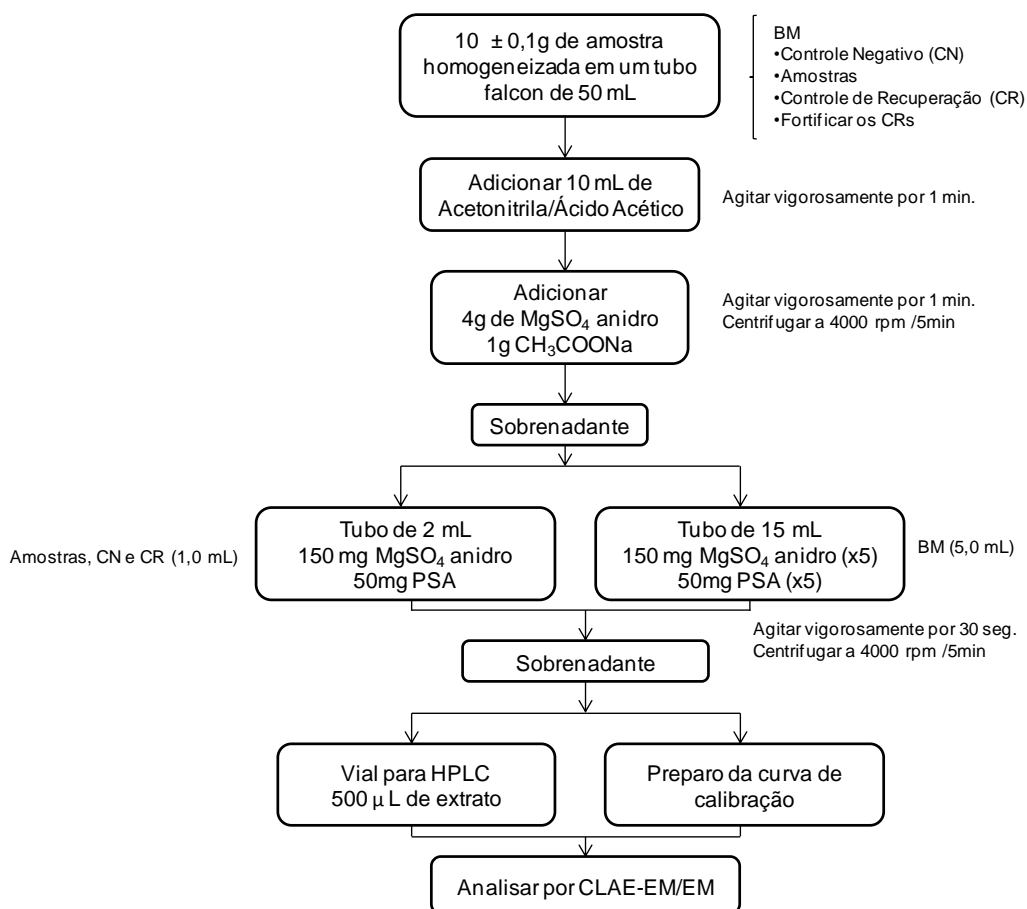
Todas as soluções preparadas foram armazenadas sob temperatura controlada ( $\leq -18 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### Procedimento de extração (QuEChERS)

O método QuEChERS, foi introduzido por Anastassiades et al. (2003) como uma nova abordagem para extrair uma ampla gama de agrotóxicos a partir de diferentes matrizes, e destaca-se por ser um método rápido, fácil, de baixo custo, eficiente, robusto e seguro conforme a representação em inglês das palavras *quick, easy, cheap, effective, rugged* e *safe* que deram origem à sigla.

Os analitos foram extraídos a partir de 10,00 g de amostra adicionando-se 10,0 mL de solução de acetonitrila/ácido acético (99:1), na presença de sulfato de magnésio anidro (4,00 g) e acetato de sódio (1,00 g), sólidos que proporcionam a separação entre as fases orgânica e aquosa.

A etapa seguinte, de purificação da amostra, foi realizada com a adição 150,0 mg de sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ) e 50,0 mg de amina primária secundária (PSA), de modo a eliminar possíveis interferentes da matriz e diminuir a presença de substâncias acumuladoras no sistema cromatográfico.

**Figura 2:** Fluxograma de extração pelo método QuEChERS.

### Análise Cromatográfica

Utilizou-se coluna de fase reversa C18 da marca Supelco nas dimensões de 50,0 x 3,0 mm e partícula de 2,7 µm que mostrou-se mais eficiente a fatores tais como ganho de sensibilidade dos analitos, maior capacidade de eluição dos mesmos e redução dos efeitos de memória (Carry Over) nos cromatogramas. Ver Quadro 1 seguinte.

**Quadro 1.** Gradiente da fase móvel.

Tempo (min)	Fase móvel A % *	Fase móvel B % *	Fluxo mL/min
- 6,0	75	25	0,5
0,0	75	25	0,5
12,00	5	95	0,5
12,1	5	95	0,6
17,00	5	95	0,6

(\*) **Fase móvel A:** Água / metanol (95:5) com formiato de amônio 5 mM e ácido fórmico 0,1 %, **fase móvel B:** Água / Metanol (5:95) com formiato de amônio 5 mM e ácido fórmico 0,1 %.

Após o procedimento de extração, foi usada a metodologia de CLAE-EM/EM em modo de ionização por Electrospray em modo positivo. Foram monitorados 125 tipos diferentes

de analitos (Ver Anexo A) pertencentes a diferentes grupos: Triazóis, Ftalimidas, Carbamatos, Imidazóis, Neonicotinóides, Dicarboximidas, Organofosforados, Oximocarbamatos, Difeníléteres, Triazinas, Benzimidazóis, Dinitroanilinas, Fosforotioatos de Heterociclo, Piridazinonas, Piretróides, Cloroacetamidas, Metilcarbamatos de Oxima, Estrobilurinas Piridinecarboxamidas, Benzilatos, Metilcarbamatos de Benzofuranila, Acetamida, Piridinil Carbinol, Pirazóis, Ácido Ariloxifenoxipropiônico.

Na análise, para a avaliação da recuperação, amostras brancas de alface foram fortificadas em triplicata com soluções mistas contendo todos os analitos avaliados nas concentrações de 10, 50 e 100  $\mu\text{g mL}^{-1}$ .

A curva de calibração foi preparada em cinco níveis de concentração: 10, 30, 50, 80 e 120  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Em concentrações acima do limite máximo as amostras tiveram que ser diluídas e reanalisadas para a confirmação dos resultados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados mostram que dois dos 125 tipos de analitos examinados foram observados nas amostras de hortaliças.

O analito Lambda-Cialotrina pertencente ao grupo químico dos piretróides utilizado como inseticida foi quantificado nas amostras provenientes de cultura convencional C1 (alface) e C3 (couve) em 0,089  $\text{mg kg}^{-1}$  e 0,068  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Seu uso agrícola é autorizado para as duas culturas em que foi detectado sendo os Limites Máximos de Resíduos (LMRs) de 1,000  $\text{mg kg}^{-1}$  para a alface e 0,100  $\text{mg kg}^{-1}$  para a couve (ANVISA, 2015). Neste sentido, ambos os valores se encontram em conformidade com os parâmetros definidos pela legislação.

Ainda nos sistemas convencionais de produção (amostrados) foi quantificado o Imidacloprido, inseticida pertencente ao grupo químico dos Neonicotinóides, as concentrações observadas para as amostras C4 (alface) e C5 (couve) foram de 1,547  $\text{mg kg}^{-1}$  e 1,697  $\text{mg kg}^{-1}$ , respectivamente.

A amostra C4 (alface) com 1,547  $\text{mg kg}^{-1}$  de imidacloprido apresentou um valor cerca de três vezes acima do LMR de 0,500  $\text{mg kg}^{-1}$ . O LMR para a couve corresponde a 2,0  $\text{mg kg}^{-1}$  (ANVISA, 2015b), estando a amostra C5 em conformidade com a legislação vigente.

O imidacloprido foi quantificado nas amostras provenientes de produção orgânica e certificada de couve O12 e O15 nas concentrações de 0,739  $\text{mg kg}^{-1}$  e 0,331  $\text{mg kg}^{-1}$ , sendo o mesmo observado nas amostras de alface crespa O17 na concentração de 0,0185  $\text{mg kg}^{-1}$ . Por

se tratar de um agrotóxico, o ingrediente ativo não faz parte da lista de substâncias permitidas para uso na produção orgânica conforme a IN nº 46 de 06 de outubro de 2011.

De acordo com a Norma Internacional SANTE (2016), documento orientativo sobre controle e validação de procedimentos de qualidade analítica para resíduos de pesticidas, a faixa de tolerância aceitável para a recuperação em métodos para detecção de agrotóxicos é de 60 – 140% para os controles na rotina. Com base nestes parâmetros, a média de recuperação obtida para os analitos nos três níveis avaliados (10, 50 e 100 mg kg<sup>-1</sup>) foi satisfatória.

As curvas de calibração obtidas para os analitos avaliados apresentaram valor de R<sup>2</sup> superior a 0,99.

Os dados observados remetem à confiabilidade do método de extração utilizado, com eficiência já comprovada internamente por meio da validação direta em outros grupos de matrizes vegetais no Laboratório Nacional Agropecuário em Goiás, a exemplo do estudo publicado por Fleury et al. (2012).

### **Avaliação comparativa**

Na segunda fase de amostragem, a coleta de folhagens no supermercado pode ser justificada devido a ser este o único estabelecimento comercialmente ativo dentre aqueles amostrados na estação seca cujo as amostras apresentaram algum índice de contaminação por agrotóxicos.

Na ocasião foram adquiridas as amostras orgânicas O15 (couve manteiga), O16 (alface americana), O17 (alface crespa) e convencionais C7 (alface crespa), C8 (alface bailarina roxa) e C9 (couve manteiga). A acelga obtida na primeira fase de amostragem não foi encontrada para a realização da análise comparativa.

**Quadro 2.** Resultados da avaliação comparativa das amostras coletadas na estação seca e chuvosa.

Matriz	Tipo	Analito	1ª etapa (estação seca)		2ª etapa (estação chuvosa)	
			Amostra (Código)	Resultado (mg kg <sup>-1</sup> )	Amostra (Código)	Resultado (mg kg <sup>-1</sup> )
Alface bailarina roxa	Convencional	Labdacialotrina	C4	NQ	C8	NQ
		Imidacloprido		1,547		NQ
Couve manteiga	Convencional	Labdacialotrina	C5	NQ	C9	NQ
		Imidacloprido		1,697		NQ
Alface crespa	Convencional	Labdacialotrina	C6	NQ	C7	NQ
		Imidacloprido		NQ		NQ
Alface crespa	Orgânica	Labdacialotrina	O11	NQ	O17	NQ
		Imidacloprido		NQ		0,018
Couve manteiga	Orgânica	Labdacialotrina	O12	NQ	O15	NQ
		Imidacloprido		0,739		0,311
Acelga	Orgânica	Labdacialotrina	O13	NQ	*	-
		Imidacloprido		NQ		-
Alface americana	Orgânica	Labdacialotrina	O14	NQ	O16	NQ
		Imidacloprido		NQ		NQ

NQ: Não quantificado; \* Não disponível para coleta

Observou-se imidacloprido como contaminante das amostras coletadas para a avaliação comparativa. Nos produtos orgânicos da segunda coleta, constatou-se a presença de imidacloprido na alface crespa e couve. Em relação aos produtos convencionais, a alface bailarina roxa e a couve, no período de seca, apresentaram uma concentração considerável de imidacloprido, no entanto, na segunda fase (estação chuvosa) estavam isentas do analito.

**Quadro 3.** Não conformidades detectadas

Tipo	Local amostragem/tipo do sistema	Código	Período	Substância Detectada	Resultado (mg kg <sup>-1</sup> )	Não conformidade
Alface	Supermercado/ convencional	C4	seca	Imidacloprido	1,547	Acima LMR
Couve	Supermercado/ orgânico	O12	seca	Imidacloprido	0,739	Não permitido
Couve	Supermercado/orgânico	O15	chuva	Imidacloprido	0,331	Não permitido
Alface	Supermercado orgânico	O17	chuva	Imidacloprido	0,018	Não permitido



## **CONCLUSÃO**

Verificou-se a conformidade dos resultados referentes às amostras de sistema convencional coletadas no Setor Itatiaia, segundo os analitos avaliados.

As amostras orgânicas, cultivadas pela Agronomia-UFG, assim como as adquiridas em uma feira de produtos orgânicos da região, encontram-se livres dos agrotóxicos monitorados evidenciando o cumprimento da legislação vigente por parte destes produtores.

Entre as amostras coletadas em supermercado, constatou-se a presença do inseticida imidacloprido acima do LMR na alface convencional e em amostras orgânicas de alface e couve, cujo uso não é permitido.

Na estação chuvosa, observou-se diminuição no uso do imidacloprido, possivelmente devido à chuva que provoca redução de sua cobertura nas folhas.

## **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Os resultados da pesquisa demonstram a importância da existência dos programas de monitoramento de agrotóxicos no Brasil para a fiscalização efetiva de alimentos, especialmente hortaliças, de forma a identificar o uso intencional de substâncias não autorizadas ou acima do limite máximo permitido.

Dados os objetivos deste trabalho, considerando a amostragem, a aplicação da metodologia do MAPA por CLAE-EM/EM na verificação de contaminação dos produtos e avaliação potencial de contaminação por pesticidas, recomenda-se a continuidade do tema e estudo de outros compostos agrotóxicos, não avaliados nesta pesquisa, incluindo a técnica de cromatografia gasosa, capaz de detectar substâncias voláteis e termicamente estáveis, bem como sua aplicação em diferentes grupos de matrizes como grãos e cereais, alimentos com alto teor de ácido ou açúcares, entre outros.

## REFERÊNCIAS

ANASTASSIADES, M. LEHOTAY, S. J. STAJNBAHER, D. SCHENK, F. J. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partition and dispersive solid acetonitrile extraction/partition and dispersive solid phase extraction for the determination of pesticide residue in produce. *J AOAC*. P 412 – 431. 2003.

ANVISA (a). Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Agrotóxicos e Toxicologia. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia>>. Acesso em: 01 jun. 2015.

ANVISA (b). Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Monografias Autorizadas. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos/Monografias>. Acesso em: 27 set. 2015.

BIONDO, M.; SOUZA, S.C. Determinação de Agrotóxicos em Alfaces Orgânicas e Convencionais Produzidas no Município de São Francisco Beltrão – PR. 2012. 56f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Alimentos). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão. 2012.

CHAIM, A. et al. Agrotóxicos e Ambiente. 1. ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2004.

FINATTO, R. A. SALAMONI, G. Agricultura familiar e agroecologia: perfil da produção de base agroecológica do município de Pelotas/RS. *Sociedade & Natureza*. Uberlândia, p 199-217. 2008.

FLEURY, N., NASCIMENTO, C. A. FARIA, E. O., CRUVINEL, A. R., OLIVEIRA, J. M. Within-laboratory validation of a multiresidue method for the analysis of 98 pesticides in mango by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Additives and Contaminants*. v. 29, n. 4, p 641–656. 2012.

GUILHOTO, J. J. M. et al. A Importância da Agricultura Familiar no Brasil e em Seus Estados. Disponível em: <[http://www.researchgate.net/publication/4731981\\_A\\_IMPORTANCIA\\_DA\\_AGRICULTURA\\_FAMILIAR\\_NO\\_BRASIL\\_E\\_EM\\_SEUS\\_ESTADOS](http://www.researchgate.net/publication/4731981_A_IMPORTANCIA_DA_AGRICULTURA_FAMILIAR_NO_BRASIL_E_EM_SEUS_ESTADOS)>. Acesso em: 29 mai. 2015.

MAPA (a). Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 42, de 31 de dezembro de 2008. Institui o Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Produtos de Origem Vegetal. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 05 jan. 2009. Seção 1.

MAPA (b). Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 19 de 28 de maio de 2009. Aprova os mecanismos de controle e informação da qualidade orgânica. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 29 mai. 2009. Seção 1.

MAPA. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 46, de 06 de outubro de 2011. Estabelecer o Regulamento Técnico para os Sistemas Orgânicos de

Produção Animal e Vegetal, bem como as listas de Substâncias Permitidas para uso nos Sistemas Orgânicos de Produção Animal e Vegetal. Brasília, DF, 07 out. 2011. Seção 1.

MAPA. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Orgânicos. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/desenvolvimento-sustentavel/organicos>>. Acesso em: 12 out. 2014.

MAPA. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Resíduos e Contaminantes Vegetal. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/qualidade-seguranca-alimentos-bebidas/alimentos/residuos-e-contaminantes>>. Acesso em: 26 jun. 2015.

MELO, P. S. T.; VILELA, N. J. Importância da cadeia produtiva brasileira de hortaliças. 13ª Reunião Ordinária da Câmara Setorial da Cadeia Produtiva de Hortaliças / MAPA. Brasília, DF. 22 nov. 2007.

NETO, N. C. et al. Produção Orgânica: uma potencialidade estratégica para a agricultura familiar. Revista Percurso- NEMO. v. 2, n. 2, p. 73-95, 2010.

SALVADOR, C. A. Agricultura Orgânica. Análise da Conjuntura Agropecuária Safra 2011/2012. Secretaria da Agricultura e do Abastecimento. Departamento de Economia Rural. Paraná. 2011.

SANTE. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. SANTE/11945/2015. rev. 0. 30 November – 1 December 2015 rev. 0 2015. Implemented by 01/01/2016.

STERZ, S.C.; FREITAS, R. J. S.; ROSA, M. I. S.; PENTEADO, P. T. P. S. Qualidade Nutricional e contaminantes de Alface (*Lactuca sativa* L.) Convencional, Orgânica e Hidropônica. Visão Acadêmica, Curitiba, v. 6, n. 1, p 51–59. 2005.

## APÊNDICE A – DADOS DE COLETA

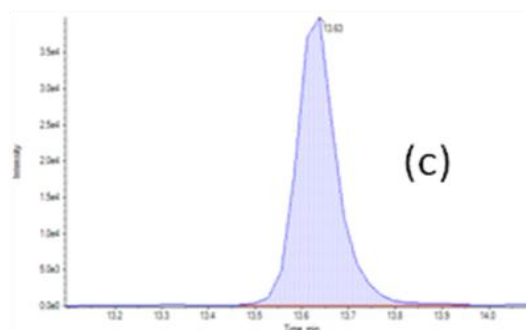
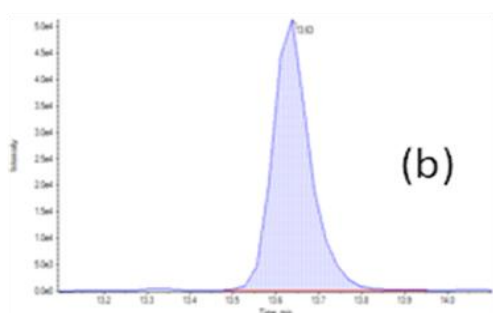
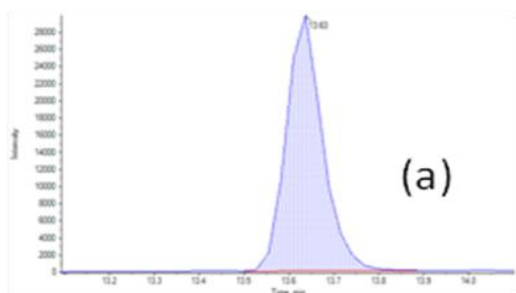
<b>Amostras coletadas na primeira etapa (estação seca)</b>						
Produto	Tipo de produção		Código	Local de coleta	Produto	
	Orgânico	Convencional			Sim	Não
Alface bailarina	x		O1	Agronomia-UFG		x
Alface Manteiga lisa	x		O2	Agronomia-UFG		x
Alface bailarina roxa	x		O3	Agronomia-UFG		x
Alface americana Lucy Brown	x		O4	Agronomia-UFG		x
Acelga	x		O5	Agronomia-UFG		x
Couve para salada	x		O6	Agronomia-UFG		x
Alface americana		x	C1	Setor Itatiaia	NA	NA
Alface crespa		x	C2	Setor Itatiaia	NA	NA
Couve		x	C3	Setor Itatiaia	NA	NA
Alface crespa	x		O7	Feira de produtos orgânicos		x
Brócolis	x		O8	Feira de produtos orgânicos		x
Alface americana	x		O9	Feira de produtos orgânicos	x	
Acelga	x		O10	Feira de produtos orgânicos		x
Alface crespa	x		O11	Supermercado	x	
Couve manteiga	x		O12	Supermercado	x	
Acelga	x		O13	Supermercado	x	
Alface americana	x		O14	Supermercado	x	
Alface bailarina roxa		x	C4	Supermercado	NA	NA
Couve manteiga		x	C5	Supermercado	NA	NA
Alface crespa		x	C6	Supermercado	NA	NA

NA: Não se aplica

<b>Amostras coletadas na segunda etapa (estação chuvosa)</b>						
Produto	Tipo de produção		Código	Local de coleta	Produto	
	Orgânico	Convencional			Sim	Não
Alface crespa		x	C7	Supermercado	NA	NA
Alface bailarina roxa		x	C8	Supermercado	NA	NA
Couve manteiga		x	C9	Supermercado	NA	NA
Couve	x		O15	Supermercado	x	
Alface americana	x		O16	Supermercado	x	
Alface crespa	x		O17	Supermercado	x	

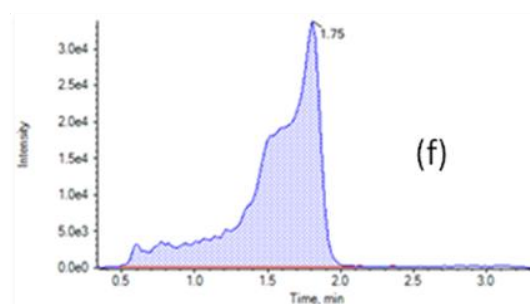
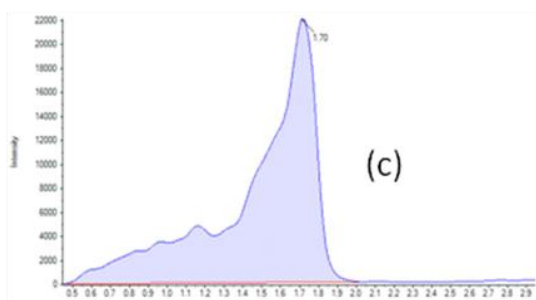
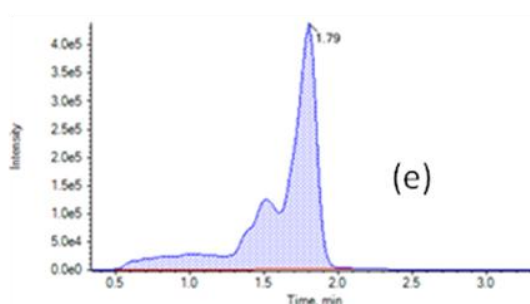
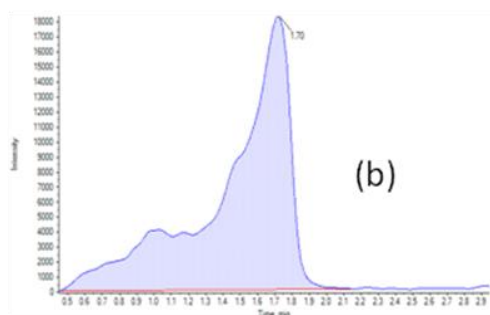
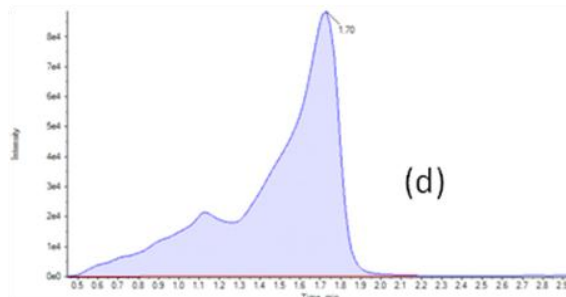
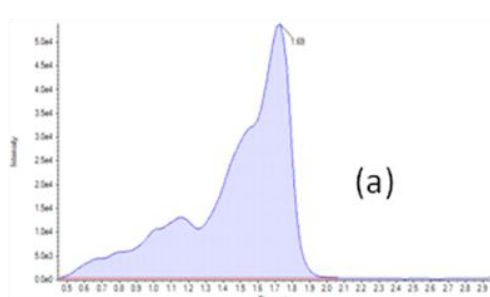
NA: Não se aplica

## APÊNDICE B – RESULTADOS DE CROMATOGRAMAS DE LAMBDA-CIALOTRINA



467.2>225.1 (a) Branco fortificado 50 mg kg<sup>-1</sup>; (b) Amostra C1; (c) Amostra C3.

### APÊNDICE C – RESULTADOS DE CROMATOGRAMAS DE IMIDACLOPRIDO



256.1>175.1 (a) Branco fortificado 50 mg kg<sup>-1</sup>; (b) Amostra C4 Diluída 100x; (c) Amostra C5 Diluída 100x, (d) Amostra O12 Diluída 10x, (e) Amostra O15, (f) Amostra O17.

## ANEXO A – ANALITOS E GRUPOS QUÍMICOS AVALIADOS

<b>Analito</b>	<b>Grupo Químico</b>	<b>Analito</b>	<b>Grupo Químico</b>
Acefato	Organofosforado	Fosalona	Organofosforado
Acetamiprida	Neonicotinóide	Fosmete	Organofosforado
Alacloro	Cloroacetanilida	Fostiazate	Organofosforado
Aldicarbe	Metilcarbamato de oxima	Furatiocarbe	Metilcarbamato de benzofuranila
Aldicarbe Sulfona	Carbamato de oxima	Hexaconazol	Triazol
Aletrina	Piretróide	Imazalil	Imidazol
Amitraz	Bis(arilformamida)	Imidacloprido	Neonicotinóide
Azinfós etílico	Organofosforado	Iprodiona	Dicarboximida
Azinfós metil	Organofosforado	Iprovalicarbe	Carbamato
Azoxistrobina	Estrobilurina	Lambdacialotrina	Piretróide
Bifentrina	Piretróide	Linuron	Uréia
Bitertanol	Triazol	Malation	Organofosforado
Boscalida	Anilida	Metalaxil	Acilalaninato
Bromopropilato	Benzilato	Metamidofós	Organofosforado
Bromuconazol	Triazol	Metconazol	Triazol
Carbaril	Metilcarbamato de naftila	Metidationa	Organofosforado
Carbendazim	Benzimidazol	Metiocarbe sulfona	Carbamato
Carbofenotion	Organofosforado	Metomil	Metilcarbamato de oxima
Carbofurano	Metilcarbamato de benzofuranila	Mevinfós (cis/trans)	Organofosforado
Carbossulfan	Metilcarbamato de benzofuranila	Miclobutanil	Triazol
Ciflutrina (isômeros)	Piretróide	Monocrotofós	Organofosforado
Cimoxanil	Acetamida	Nuarimol	Pirimidina
Cipermetrina (isômeros)	Piretróide	Ometoato	Organofosforado
Ciproconazol	Triazol	Oxifluorfem	Éter difênico
Clorfenvinfós (cis/trans)	Organofosforado	Paclobutrazol	Triazol
Clorpirifós	Organofosforado	Paraoxon etil	Organofosforado
Clorpirifós metil	Organofosforado	Paraoxon-metil	Organofosforado
Cresoxim metílico	Estrobilurina	Paration-etil	Organofosforado
Deltametrina	Piretróide	Pencicuron	Feniluréia
Diazinona	Organofosforado	Penconazol	Triazol
Diclorvós	Organofosforado	Permetrina (cis, trans)	Piretróide
Difenoconazol	Triazol	Piraclostrobina	Estrobilurina
Dimetoato	Organofosforado	Pirazofós	Fosforotioato de heterociclo
Dimetomorfe	Morfolina	Piridabem	Piridazinona
Dissulfotom	Organofosforado	Pirifenox	Piridina
Dissulfotom Sulfona	Organofosforado	Pirimicarbe	Dimetilcarbamato
Dissulfotom sulfóxido	Organofosforado	Pirimifós etil	Organofosforado
Diuron	Uréia	Pirimifós metílico	Organofosforado
Dodemorfe	Morfolina	Piriproxifen	Éter piridiloxipropílico
Epoxiconazol	Triazol	Procloraz	Imidazolilcarboxamida
Etiona	Organofosforado	Profenofós	Organofosforado
Etofemprós	Piretróide	Prometrina	Triazina
Etoprofós	Organofosforado	Propamocarbe	Carbamato
Etrinifós	Organofosforado	Propargito (mistura)	Sulfito de alquila
Fempropatrina	Piretróide	Propiconazol (isômeros)	Triazol
Fenamifós	Organofosforado	Propoxur	Carbamato
Fenamifós Sulfona	Organofosforado	Simazin	Triazina

## ANEXO A (CONTINUAÇÃO) – ANALITOS E GRUPOS QUÍMICOS AVALIADOS

<b>Analito</b>	<b>Grupo Químico</b>	<b>Analito</b>	<b>Grupo Químico</b>
Fenamifós Sulfóxido	Organofosforado	Tebuconazol	Triazol
Fenarimol	Pirimidinil carbinol	Tebufenpirade	Pirazol
Fenitrotiona	Organofosforado	Terbufós	Organofosforado
Fention sulfóxido	Organofosforado	Tiabendazol	Benzimidazol
Fentiona	Organofosforado	Tiacloprido	Neonicotinóide
Fentiona sulfona	Organofosforado	Tiametoxam	neonicotinóide
Fentoato	Organofosforado	Tiobencarbe	Tiocarbamato
Fenvalerato	Piretróide	Tiodicarbe	Metilcarbamato de oxima
Fipronil	Pirazol	Tiofanato metila	Benzimidazol
Fluazifope butil	Ácido ariloxifenoxipropiônico	Triadimefon	Triazol
Fluzilazole	Triazol	Triadimenol (isômeros)	Triazol
Flutriafol	Triazol	Triazofós	Organofosforado
Folpete	Dicarboximida	Triciclazole	Benzotiazol
Forato	Organofosforado	Triclorfom	Organofosforado
Forato sulfona	Organofosforado	Trifloxistrobina	Estrobilurina
Forato-sulfóxido	Organofosforado		



## **Resumo do Currículo Lattes**

### **Endereço para acessar:**

<http://lattes.cnpq.br/4142082679649646>

Possui graduação em Tecnologia Química Industrial pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás com pós-graduação pela Universidade Federal de Goiás em Controle de Qualidade e Gerenciamento da Produção de Alimentos. Trabalhou por mais de quatro anos em indústrias do ramo alimentício com destaque para a atividade de pesquisa e desenvolvimento tecnológico de novos produtos. Desenvolveu trabalhos de pesquisa junto ao Laboratório Nacional Agropecuário em Goiás, pertencente ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, atuando na área de desenvolvimento e validação de métodos para análise multirresíduo de agrotóxicos por cromatografia líquida e gasosa acoplada a espectrometria de massas no Laboratório de Resíduos e Contaminantes em Alimentos, local onde atualmente executa a função de Responsável pela Qualidade.