

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE  
ALIMENTOS**

**VINÍCIUS GONÇALVES LOPES**

**RESÍDUOS DE PESTICIDAS EM ABACAXI: USO E  
DETECÇÃO EM AMOSTRAS COMERCIALIZADAS NO  
MUNICÍPIO DE PALMAS- TO**

PALMAS

2020

**VINÍCIUS GONÇALVES LOPES**

**RESÍDUOS DE PESTICIDAS EM ABACAXI: USO E  
DETECÇÃO EM AMOSTRAS COMERCIALIZADAS NO  
MUNICÍPIO DE PALMAS- TO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos como requisito para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

**Linha de pesquisa:** Controle de qualidade e segurança alimentar.

**Orientador:** Prof. Dr. Guilherme Nobre Lima do Nascimento.

PALMAS

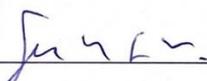
2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE  
ALIMENTOS

VINÍCIUS GONÇALVES LOPES

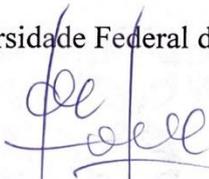
RESÍDUOS DE PESTICIDAS EM ABACAXI: USO E  
DETECÇÃO EM AMOSTRAS COMERCIALIZADAS NO  
MUNICÍPIO DE PALMAS- TO

Dissertação DEFENDIDA e APROVADA em 07 de fevereiro de 2020 pela Banca Examinadora constituída pelos membros:



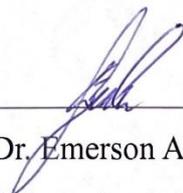
---

Prof. Dr. Guilherme N. L. do Nascimento  
Universidade Federal do Tocantins – UFT



---

Prof. Dr. Aroldo Arevalo Pinedo  
Universidade Federal do Tocantins – UFT



---

Prof. Dr. Emerson Adriano Guarda  
Universidade Federal do Tocantins – UFT

*Primeiramente a Deus por ter me guiados em todos os momentos e me  
capacitando em cada dificuldade.  
A minha família, pois são minha base de vida e meus grandes incentivadores  
além de acreditar em mim  
E a Lucas Rogado por todas apoio, compreensão e palavras que me ajudaram a  
seguir em frente*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter dado condições e possibilidades para concluir esse trabalho, por colocar pessoas maravilhosas que me deram apoio, incentivo diante das dificuldades e ajuda quando necessário.

À minha família, base de tudo e são os principais incentivadores do meu crescimento. Aos meus pais, Gilberto e Nazaré, que sempre estão ao meu lado, são meu alicerce pra eu conseguir continuar e são o que mais tenho de amor e gratidão no mundo. Amo muito vocês.

Ao meu pai, por ser engenheiro agrônomo, possuía conhecimentos necessários pra ajudar diante de alguns termos.

À minha irmã linda Camilla, que com muita paciência conseguiu me suportar diante dos estresses que a correria do mestrado pode proporcionar, assim como, ajuda na coleta das amostras.

À uma pessoa maravilhosa que poderia existir, Lucas Rogado, onde me apoiou em diversos momentos difíceis, não me deixando fraquejar e desistir, que soube com sabedoria e firmeza me trazer de volta nos momentos de desespero total quando eu achava que tudo era praticamente impossível. Você contribuiu para que tudo continuasse valendo à pena.

Aos meus queridos amigos, que bom graça e bondade me proporcionam momentos bons e ruins, pela intensidade da amizade, conselhos, brigas e carinhos os quais me fizeram crescer imensamente. Não descreverei nomes pra evitar esquecer alguém e ficar em falta com alguns.

Aos meus amigos de mestrado, em especial meu trio de amigos que tornaram essa caminhada mais que especial, vocês foram meus presentes que ganhei nesses dois anos e que carregarei para vida toda. Obrigado por todo apoio, ajuda e carinho. Obrigado Ianna, Jamayle e Rômulo. Vocês são fudas

A todos os demais colegas que me mostraram que a humildade e a dedicação são ferramentas fundamentais para o conhecimento e crescimento.

Ao meu querido orientador Professor Doutor Guilherme Nobre Lima do Nascimento por toda dedicação, esforço, ajuda, principalmente com relação a possibilidade de parcerias pra realização da parte pratica do projeto, assim por todos os conselhos que foram essenciais pra me acalmar e incentivar. Além de um grande professor, você se tornou um grande amigo. Você é 10. Obrigado!!

Agradeço aos professores Aroldo e Emerson por suas participações na banca que acrescentaram muito a essa análise e melhora do trabalho, assim como a professora Aurea Welter que durante a qualificação deixou sua colaboração pra melhoria do trabalho

Um grande agradecimento a Professora Doutora Eloisa Dutra Caldas, que com toda sua gentileza abriu as portas de seu laboratório na UNB para a realização dos testes. Você foi chave essencial para a concretização deste sonho. Imenso agradecimento também a equipe do Labtox-UNB pelo carinho e acolhimento em especial Gabriel e Joseane.

Agradeço também à segunda família que é pessoal do Ciências Básicas e da Saúde (LaCiBS) pela valorosa contribuição e pela amizade construída durante esses anos. Juntos formamos uma família que carregarei por muito tempo. Obrigado por tudo.

Por fim, à Fundação Universidade do Tocantins, representada pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, por oportunizar a realização deste trabalho. Muito obrigado!

Com muito carinho, atenciosamente

Vinícius Gonçalves Lopes

*If you can dream it, you can do it. Always remember that this whole thing started with a dream and a mouse. Walt Disney*

## RESUMO

O Brasil possui relevância mundial na agricultura, assim como é um dos maiores consumidores de agrotóxicos. Essa realidade associada a subnotificações de intoxicações, dados de amostras de alimentos acima do limite permitido da legislação vigente, possíveis flexibilizações de agrotóxicos e crescente contrabando desses produtos, fatos que justificam o objetivo desse estudo, que por meio deste, pôs-se avaliar o quadro de comercialização nas diversas regiões do Brasil, assim como relacionar com realidade de notificações de intoxicações, além de quantificar multirresíduos de pesticidas em amostras de abacaxi comercializadas no município de Palmas por Espectrofotometria/UV, LC-MS/MS e CG-MS/MS. Foi avaliado na literatura, em plataforma de dados de sistemas de notificação, tabelas estatísticas e comercialização desses produtos no período de 2013 a 2017. A realidade encontrada consistiu no crescimento gradativo da comercialização anual na maioria das regiões, sendo a região Centro-Oeste com maior índice em 2016 com média de 180 mil toneladas de ativos. Entre os mais comercializados temos o Glifosato e seus sais 2,4-D e Mancozebe, sendo classificados pelo IBAMA como perigosos (classe III). Com relação as intoxicações, há resultados discrepantes entre os sistemas de Notificações, sendo o SINAN com melhores informações com 37 casos no Brasil, enquanto que no SINITOX em 2017 não consta dados de notificação. Uma realidade com dados escassos em relação a intoxicações por alimento. Já com relação a quantificação de resíduos de agrotóxicos em abacaxis, tanto ditiocarbamatos e multirresíduos, as amostras estavam regulares, devido estarem de acordo com os parâmetros estabelecidos pela legislação, seja por estar abaixo ou igual ao LMR (Limite Máximo de Resíduos) ou abaixo do LOQ (Limite de Quantificação do método). Na metodologia de multirresíduos foram identificados 7 resíduos de pesticidas e o lambda-cialotrina com maior frequência (95,23%) seguido por deltametrina (19,04%) e tebuconazol (14,28%). Foram encontradas ainda Carbofurano (9,52%), Cipermetrina (9,52%) e Diazinona (9,52%), produtos que não são permitidos para a cultura de abacaxi, podendo evidenciar não cumprimentos da legislação vigente. Por fim, amostras com identificação de ativos, porém de acordo com legislação, no entanto estudos de risco dietético seria de grande importância para avaliar a realidade da região.

**Palavras-chave:** agrotóxicos; segurança alimentar; multirresíduos; abacaxi.

## ABSTRACT

Brazil has worldwide relevance in agriculture, as well as being one of the largest consumers of pesticides. This reality associated with underreporting of intoxications, data from food samples above the permitted limit of the current legislation, possible flexibilisations of pesticides and increasing smuggling of these products, facts that justify the objective of this study, which, through this, began to evaluate the situation of commercialization in different regions of Brazil, as well as to relate to reality of poisoning notifications, in addition to quantifying multiresidue of pesticides in pineapple samples sold in the city of Palmas by Spectrophotometry / UV, LC-MS / MS and CG-MS / MS. It was evaluated in the literature, in a data platform of notification systems, statistical tables and commercialization of these products in the period from 2013 to 2017. The reality found consisted of the gradual growth of the annual commercialization in most of the regions, being the Center-West region with greater index in 2016 with an average of 180 thousand tons of assets. Among the most commercialized are Glyphosate and its salts 2,4-D and Mancozebe, being classified by IBAMA as dangerous (class III). With regard to intoxications, there are discrepant results between the Notification systems, with SINAN having better information with 37 cases in Brazil, while in SINITOX in 2017 there is no notification data. A reality with scarce data in relation to food poisoning. Regarding the quantification of pesticide residues in pineapples, both dithiocarbamates and multiresidues, the samples were regular, due to being in accordance with the parameters established by legislation, either because it is below or equal to the MRL (Maximum Residue Limit) or below the LOQ (Limit of Quantification of the method). In the multiresidue methodology, 7 pesticide residues were identified and lambda-cyhalothrine more frequently (95.23%) followed by deltamethrin (19.04%) and tebuconazole (14.28%). Carbofuran (9.52%), Cypermethrin (9.52%) and Diazinone (9.52%) were also found, products that are not allowed for pineapple cultivation, and may show non-compliance with current legislation. Finally, samples with identification of assets, however according to legislation, however studies of dietary risk would be of great importance to assess the reality of the region.

**Keywords:** pesticides; food safety; multi-waste; pineapple.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	10
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	12
<b>2.1 Objetivo geral</b> .....	12
<b>2.2 Objetivos Específicos</b> .....	12
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	13
<b>ARTIGOS</b> .....	15
<b>ARTIGO I</b> .....	16
<b>Segurança alimentar: correlação entre agrotóxicos e intoxicação</b> .....	17
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>2. METODOLOGIA</b> .....	19
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	20
<b>4. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	25
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	26
<b>ARTIGO II</b> .....	29
<b>Quantificação de multirresíduos de pesticidas em amostras de abacaxi comercializadas no município de Palmas por Espectrofotometria/UV, LC-MS/MS e CG-MS/MS</b> .....	30
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	31
<b>2. MATERIAIS E METODOS</b> .....	33
<b>2.1 Coleta das amostras</b> .....	33
<b>2.1 Padrões e reagentes para o método espectrofotométrico</b> .....	33
<b>2.3 Determinação de ditiocarbamatos por espectrofotometria</b> .....	33
<b>2.4 Padrões e reagentes para os métodos LC-MS/MS e CG-MS/MS</b> .....	35
<b>2.5 Preparo de soluções</b> .....	36
<b>2.6 Equipamentos</b> .....	36
<b>2.7 Condições cromatográficas do LC-MS/MS</b> .....	36
<b>2.8 Condições cromatográficas do CG-MS/MS</b> .....	37
<b>2.9 Determinação de pesticidas por LC-MS/MS e CG-MS/MS</b> .....	37
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	38
<b>4. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	44
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	45
<b>3. CONCLUSÃO GERAL</b> .....	48
<b>ANEXOS</b> .....	49

## 1. INTRODUÇÃO

No Brasil, a exportação de produtos como frutas, grãos e carnes apresenta grande influência na economia, visto que, possui um mercado amplo de exportações para países da Europa, Ásia e América do Norte. Esse mercado de fruticultura nacional, em crescimento contínuo, deve-se pela ampla gama de espécies cultiváveis e pelas condições favoráveis ao cultivo, tornando – o 3º maior produtor mundial de frutas, perdendo somente para China e Índia, com colheitas significativas em laranja, banana, abacaxi, melancia, castanha-de-cajú e mamão (SEAB, 2017).

Nos solos tocantinenses, o cultivo de frutas ocorre praticamente o ano todo, devido a isso, sua produção está em constante crescimento, com destaque para a melancia, abacaxi e banana. De acordo com dados do IBGE, em 2015, a colheita de frutas no Tocantins foi de 292 mil toneladas, resultado das condições climáticas favoráveis ao cultivo (GOVERNO DO TOCANTINS, 2016).

O abacaxi possui destaque, pois é um produto exportado, alcançando mercados da Europa, além dos mercados internos no Sul e Sudeste brasileiro, superando suas próprias safras a cada ano e chegando a 19 estados brasileiros. Além de possuir algumas características que o torna atrativo para comercialização como: extraordinário perfil nutricional, principalmente devido à ampla oferta de vitamina C, carboidratos, fibra bruta, minerais viz. cálcio, potássio e antioxidantes, como ácido ascórbico, flavonoides e outros compostos fenólicos (BRAT ET AL., 2004; MHATRE ET AL., 2009).

Com objetivo de prevenção de doenças causadas por pragas que podem comprometer a produção agrícola e levar a uma escassez de alimentos no mercado, o uso de pesticidas ou agrotóxicos no campo ainda é a forma mais utilizada (ANVISA, 2018). No Brasil, mais de 90% dos produtores agrícolas fazem uso de pesticidas de diferentes classes químicas, que agem no combate de diversas pragas, incluindo insetos, fungos e plantas daninhas (IBGE, 2006).

De acordo com Carneiro et al (2012), na última década, referente ao uso dessas substâncias no mercado nacional, verificou-se um crescimento de 190%, o cenário mundial foi de 93% de crescimento, tornando o Brasil com posição de destaque no ranking de uso de agrotóxicos. Mesmo não sendo o principal produtor agrícola mundial, alcançou o topo do ranking de utilização de agrotóxicos (BOMBARDI et al, 2011).

O emprego dessas substâncias tem implicado diversos problemas, principalmente relacionados à contaminação ambiental e à saúde pública (GARCIA, 2001). Um consumo maior do que o recomendado pelas legislações, além de gerar impactos ambientais, pode vir a

prejudicar a saúde do consumidor devido a toxicidade aguda e crônica destes compostos (IBGE, 2015).

Os principais efeitos adversos referente aos agrotóxicos estão relacionados ao Sistema Nervoso Central e periférico, agente cancerígeno e ação imunodepressora (CALDAS, SOUZA, 2000). Na agricultura brasileira, entre as classes de compostos mais tóxicos com uso autorizado, encontram-se os inseticidas com ação neurotóxica organofosforados e carbamatos, que inibem a enzima acetilcolinesterase causando desde cefaléia e náusea até taquicardia, fraqueza muscular e coma em indivíduos expostos (ECOBICHON, 2001). Outras classes encontradas em larga escala em alimentos são os inseticidas piretróides e os fungicidas triazóis e ditiocarbamatos. O mecanismo de neurotoxicidade dos piretróides envolve a inibição dos canais de sódio, cálcio e cloreto voltagem dependentes, podendo prejudicar a atividade motora de mamíferos (EPA, 2011).

Diante desses fatores são necessários programas de monitoramento da qualidade dos produtos cultivados com foco na prevenção de riscos ao consumidor (CALDAS, SOUZA, 2000). A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), com objetivo de frear este cenário, estabeleceu Limites Máximos de Resíduos (LMR) de agrotóxicos que podem estar presentes nos alimentos consumidos pela população, assim como, determinar quais os agrotóxicos a serem utilizados em cada tipo de alimento (IMOTO, 2004).

Diante disto, a mesma, criou o programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), tendo como objetivo avaliar a qualidade de alimentos que chegam ao consumidor com ênfase nos resíduos de agrotóxicos (ANVISA, 2016). Este trabalho se justifica por adquirir dados de comercialização de agrotóxicos no Brasil, taxas de intoxicações por agrotóxicos em alimentos e controle de qualidade das amostras de abacaxis comercializadas em Palmas – Tocantins.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Este trabalho tem como objetivo geral a análise da qualidade de abacaxis comercializadas no município de Palmas, no que se refere a presença de pesticidas.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Realizar um levantamento da comercialização dos agrotóxicos no Brasil.
- Realizar um levantamento de dados de intoxicação alimentar nas bases do SINAN e SINITOX.
- Correlacionar a comercialização com as taxas de intoxicação.
- Avaliar amostras de abacaxi obtidas em supermercados e feiras do município de Palmas, quanto aos níveis de fungicidas ditiocarbamatos.
- Avaliar os níveis de multirresíduos nas amostras de abacaxi obtidas em supermercados e feiras do município de Palmas.

## REFERÊNCIAS

ANVISA, **Monografia de Agrotóxicos (2018)**. Disponível em <http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia>. Acessado em 24/05/2018.

ANVISA. **Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos – PARA - Relatório de atividades de 2013 a 2015**. Brasília – DF, 2016. <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relat%C3%B3rio+PARA+2013-2015+VERS%C3%83O-FINAL.pdf/494cd7c5-5408-4e6a-b0e5-5098cbf759f8>> Acessado em 11.maio.2019.

BARBOSA, P. G.A. **Desenvolvimento de método analítico para determinação multirresíduo de agrotóxicos em abacaxi utilizando as técnicas QuEChERS e CG-EM / Pablo Gordiano Alexandre Barbosa**.- 2013. 95 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

BOMBARDI, L. M. **Intoxicação e morte por agrotóxicos no brasil: a nova versão do capitalismo oligopolizado Núcleo de Estudos, Pesquisas e Projetos de Reforma Agrária – NERA**, Boletim DATALUTA. Presidente Prudente, setembro de 2011, número 45. ISSN 2177-4463.

BRAT, P., THI-HOANG, L. N., SOLER, A., REYNES, M. AND BRILLOUET, J. M. 2004. **Physicochemical characterization of a new pineapple hybrid (FLHORAN41 Cv.)**. J. Agric. Food Chem., 52:6170-77.

CALDAS, E. D.; SOUZA, L. C. K. R de S. **Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira**. Rev. Saúde Pública, 34 (5): 529-37, 2000

CARNEIRO, F F; PIGNATI, W; RIGOTTO, R M; AUGUSTO, L G S. RIZZOLO, A; MULLER, N M; ALEXANDRE, V P.; FRIEDRICH, K; MELLO, M S C. **Dossiê ABRASCO – Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Parte 1 - Agrotóxicos, Segurança Alimentar e Nutricional e Saúde**. Rio de Janeiro: ABRASCO, 2012.

DOERGE, D.R., TAKAZAWA, R.S. **Mechanism of thyroid peroxidase inhibition by ethylenethiourea**. Chem. Res. Toxicol. 1990; 3:98–101

ECOBICHON, DJ. **Toxic effects of pesticides**. In: Amdur, M. O. & Klaassen C.D., editors. Casarett and Doll's toxicology: the basis of poisons. 6º Edição. New York: Mc Graw Hill; 2001.

EPA (Environmental Protection Agency). **Pyrethrins/pyrethroid cumulative risk assessment**. U.s. Environmental protection agency office of pesticide programs. 2011.

Disponível em <<http://www.regulations.gov/#!documentDetail;D=EPA-HQ-OPP-2011-07460003>> Acessado em 03/12/2012. Acessado em 24/05/2018.

GARCIA, EDUARDO GARCIA. **Segurança e saúde no trabalho rural: A Questão dos agrotóxicos**: Fundacentro, 2001.

MHATRE, M., TILAK-JAIN, J., DE, S. AND DEVASAGAYAM, T. P. A. 2009. **Evaluation of the antioxidant activity of non-transformed and transformed pineapple: A comparative study**. Food Chem. Toxicol., 47:2696-02.

SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA E DO ABASTECIMENTO (SEAB). **Análise de conjuntura agropecuária**. 2017. Disponível em : < [http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/2017/Fructicultura\\_2016\\_17.pdf](http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/Prognosticos/2017/Fructicultura_2016_17.pdf) > Acessado em 24/05/2018

GOVERNO DO ESTADO DO TOCANTINS. **Perfil do Agronegócio Tocantinense**. 2016. Disponível em : < <https://seagro.to.gov.br/agricultura/> > < <https://central3.to.gov.br/arquivo/354694/> > Acessado em 24/05/2018.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). **Indicadores de desenvolvimento sustentável**. 2015. Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/recursosnaturais/ids/defaulttab.shtm> > Acessado em 24/05/2018.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). **Censo Agropecuário 2006. Brasil, Grandes Regiões e Unidades da Federação**. Rio de Janeiro, 2006. Disponível em <[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/agropecuaria/censoagro/brasil\\_2006/Brasil\\_censoagro2006.pdf](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/agropecuaria/censoagro/brasil_2006/Brasil_censoagro2006.pdf)> Acessado em 24/05/2018.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). **Indicadores de desenvolvimento sustentável**. 2015. Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/recursosnaturais/ids/defaulttab.shtm> > Acessado em 24/05/2018.

IMOTO, M. N. **Validação de método multirésíduo para pesticidas organohalogenados em maçã por cromatografia gasosa com captura de elétrons (CG/ECD) e cromatografia gasosa com espectrometria de massa (CG/MS)**. Dissertação de Mestrado. UFPA, Curitiba, 2004.

## **ARTIGOS**

**ARTIGO I**

**Food safety: correlation between pesticides and poisoning**

**Submetido a Revista Food Science and Technology**

## **Segurança alimentar: correlação entre agrotóxicos e intoxicação**

**Vinícius Gonçalves Lopes \*<sup>1,2</sup>, Guilherme Nobre. L. do Nascimento <sup>1,2</sup>,**

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA -UFT - Universidade Federal do Tocantins.

<sup>2</sup> Laboratório de Ciências Básicas e Saúde (*LaCiBS*). Universidade Federal do Tocantins.

\*Correspondência: Laboratório de Ciências Básicas e Saúde. Universidade Federal do Tocantins - Campus Palmas - Complexo Laboratorial de Nutrição - Avenida NS 15, 109 Norte - Plano Diretor Norte - Palmas - TO, 77001-090, Brasil. Tel. (63) 3229-4854.

### **RESUMO:**

O Brasil possui relevância mundial na agricultura, assim como é um dos maiores consumidores de agrotóxicos. Essa realidade está associada a subnotificações de intoxicações, dados de amostras de alimentos acima do limite permitido da legislação vigente, possíveis flexibilizações de agrotóxicos e crescente contrabando desses produtos. Diante deste cenário, o objetivo deste estudo foi avaliar o quadro de comercialização nas diversas regiões do Brasil, assim como relacionar com realidade de notificações de intoxicações. Foi avaliado na literatura, em plataforma de dados de sistemas de notificação, tabelas estatísticas e comercialização desses produtos no período de 2013 a 2017. A realidade encontrada consistiu no crescimento gradativo anual na maioria das regiões, sendo a região Centro-Oeste com maior índice em 2016 com média de 180 mil toneladas de ativos. Entre os mais comercializados temos os 3 principais: Glifosato e seus sais 2,4-D e Mancozebe, sendo classificados pelo IBAMA como perigosos (classe III). Com relação as intoxicações, há resultados discrepantes entre os sistemas de Notificações, sendo o SINAN com melhores informações com 37 casos no Brasil, enquanto que no SINITOX em 2017 não consta dados de notificação. Uma realidade com dados escassos em relação a intoxicações por alimento.

**Palavras-chave:** agrotóxicos; segurança alimentar; intoxicação.

### **ABSTRAT:**

Brazil has worldwide relevance in agriculture, as well as being one of the largest consumers of pesticides. This reality associated with underreporting of poisonings, food sample data above

the permitted limit of current legislation, possible pesticide flexibilities and increasing smuggling of these products. Given this scenario, the objective of this study was to evaluate the marketing situation in the various regions of Brazil, as well as to relate to the reality of poisoning notifications. It was evaluated in the literature, in the notification systems data platform, statistical tables and commercialization of these products from 2013 to 2017. The reality found was the annual gradual growth in most regions, being the Midwest region with the highest index in 2017 with an average of 180 thousand tons of assets. Among the most commercialized we have the 3 main ones: Glyphosate and its 2,4-D and Mancozebe salts, being classified by IBAMA as dangerous (class III). Regarding poisoning, there are discrepant results among Notification systems, with SINAN having better information with 37 cases in Brazil, while in SINITOX in 2017 there is no notification data. A reality with scarce data regarding food poisoning.

**Keywords:** pesticides; food safety; intoxication.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil, destaca-se por ser um país com relevância na agricultura mundial, anualmente com exportações de produtos para diversos países. Com avanço da população e por consequência da necessidade de alimentos, o uso de pesticidas ou agrotóxicos, cresceu em decorrência da necessidade de eliminar pragas nas plantações, uma vez que, prejudicavam os alimentos afetando sua comercialização (SOARES et al., 2003).

Na última década, de acordo com Ibama o consumo de agrotóxicos no Brasil destacou-se pelo crescente aumento, sendo em 2017 chegando à marca de 540 mil toneladas comercializadas, tornando-o com posição de liderança mundial no uso desses insumos. Aliado a realidade que a cada ano, são liberados novos ativos agrotóxicos para comercialização, ou seja, novos riscos ambientais e a saúde pública (IBAMA,2017)

A comercialização de agrotóxicos no Brasil é regida pela Lei 7.802/1989, regulamentada pelo decreto 4.074/2002, normativa que descreve critérios ambientais, de saúde pública e desempenho agrônômico, sendo considerada umas das mais rígidas quanto a registro de agrotóxicos (Brasil, 2012). No entanto, projeto de lei (PL 3.200/2015) corre no Congresso Nacional para aprovação e alteração da lei vigente, no qual, sendo considerada um retrocesso as conquistas legislativas, uma vez que, flexibiliza a legislação brasileira além de minimizar a concepção de toxicidade desses ativos à saúde humana e ao meio ambiente (WHO,2010 ; PELAEZ, V., TERRA, F.H.B., SILVA, L.R, 2010)

Relacionando à valores consideráveis no comércio presente em nosso país, possíveis flexibilizações no registro, crescente mercado negro de agrotóxicos, pesquisas evidenciando irregularidades no controle de qualidade em água e alimentos para o consumo, relevância de índices de intoxicação aguda e crônica da população, ambiente de trabalho de risco para trabalhadores/as agrícolas, evidencia a urgência de aprimoração das políticas públicas referente ao monitoramento da cadeia produtivas desses produtos objetivando a proteção e promoção da saúde (população e ambiental) (LONDRES, F., 2011; RIGOTTO, R., 2011., Da ROS, J.R., 2019; KLANOVICZ, JÓ, 2010; SVS/MS, 2016).

A exposição da população em geral aos agrotóxicos possui algumas vias de introdução, seja ela por oral, no qual será por meio de ingestão de alimentos e água contaminada, por via respiratória e dérmica, frequentemente encontrado nos casos de pulverizações domésticas ou agrícola, assim como, inalação durante aplicação de spray. No caso da ingestão por alimentos, a carga desses ativos presentes nesses produtos incidirá diretamente na qualidade dos mesmos e colocando o cidadão em exposição aguda e crônica. Já na via respiratória, sua porta de entrada é abrangente, no qual, o gás inalado tóxico é distribuído facilmente em grande parte organismo causando consequências nocivas e letais aos pulmões e demais órgãos (SANTOS, G.B. *et al*, 2018; SILVA, H.C.G, COSTA, J.B., 2018)

O Sistema de Informação de Agravos de Notificação (SINAN) é umas das ferramentas com dados armazenados pertinentes as intoxicações causadas dos agrotóxicos. Em meados de 2013 a 2017, foram notificados 24.148 casos de intoxicação por agrotóxico agrícola, sendo que, a subnotificação é uma realidade presente, camuflando a magnitude do problema em questão (DATASUS, 2017; ALMEIDA, M.D. *et al*, 2017).

Portanto, diante da realidade da distribuição, controle no uso desses insumos e incidência que a população está exposta diariamente, este trabalho tem como objetivo analisar indicadores que demonstrem a realidade de comercialização, assim como observar a correlação dos índices de intoxicações.

## **2. METODOLOGIA**

Foi realizada uma pesquisa da literatura, nos meses de janeiro a março de 2019, nas bases PUBMED, Science Direct, Scielo, Google Acadêmico, e levantamento dos dados de intoxicações registradas no Sistema de Informação de Agravos de Notificação (SINAN WEB) por meio da plataforma DATASUS, banco de tabelas estatística SIDRA/IBGE , IBAMA e no Sistema Nacional de Intoxicação (SINITOX).

Como facilitador do processo foram utilizados os descritores: “Agrotóxicos”, “Comercialização Agrotóxicos”, “Intoxicação endógenas por agrotóxicos”, “Legislação e mercado sobre agrotóxicos”, “SINAN”, “IBAMA”, “SINITOX”, “Pesticide” e “Toxicity”, nos idiomas português e inglês, publicados de 2010 a 2019, com exceção de legislações e manuais publicados em período anterior ao analisado.

O levantamento de dados estatísticos de comercialização de agrotóxicos e casos de intoxicações foi realizado no período de 2013 a 2017, sendo este último ano com dados disponibilizados pelas plataformas digitais.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Avaliando dados referentes a comercialização de agrotóxicos no Brasil, observados na Figura 1 e 2, há crescimento anual na comercialização dos mesmos, sendo o ano de 2017 o que apresentou maiores índices de comercialização de ingrediente ativo atingindo quase 540 mil toneladas, o que representa cerca de 10% de crescimento nesses anos.

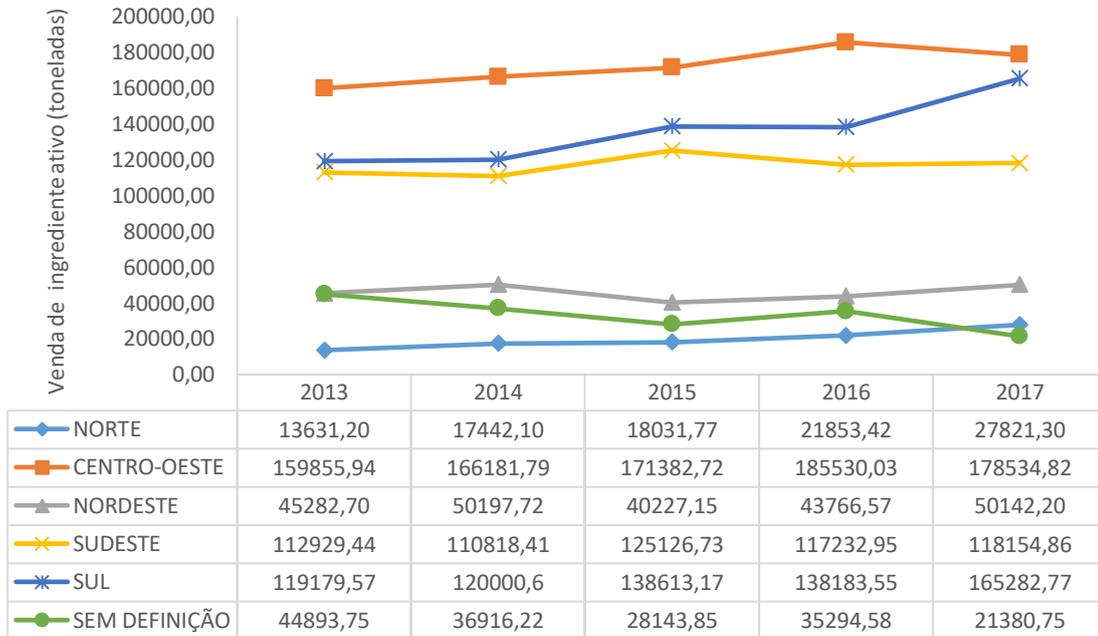
No cenário atual, a região centro – oeste apresentou a maior relevância em usos desses produtos em todos os anos analisados chegando em 2016 o recorde com média de 185 mil toneladas o que representa 34,24% da comercialização nacional, em seguida acompanhando a região sul que possuiu maior índice de comercialização em 2017, com 165 mil toneladas de ingrediente ativo atingindo 30,61% do mercado nacional. Esta realidade foi demonstrada por Pignati et al, 2017, sendo o MT, o estado com maior plantio de soja e milho no país, assim como, o que mais consumiu agrotóxicos no período de 2015, portanto, possuindo peso essencial no consumo dessas substâncias.

Entre os anos de 2015 a 2016, nota-se um decréscimo na comercialização dessas substâncias nas regiões sul (0,31%) e sudeste (6,31%), realidade semelhante identificado em estudo sobre o perfil de uso de agrotóxicas no Sudoeste do Paraná realizado por Gaboardi, Candiotto e Ramos (2019) , no qual, apresentaram dados oficiais de crescimento nos anos anteriores e queda em 2016, sugerindo como hipótese desta o contrabando devido à proximidade com a fronteira, outras hipóteses foram elencadas, no entanto, não foram feitos estudos específicos para comprovação dos mesmo como: redução na produção agrícola, redução por melhoria de técnica de manejo ou algum tipo de inconsistência nos dados.

De acordo com dados das figuras 1 e 2, observa-se resultados para comercialização de produtos “sem definição”, sendo que nas plataformas do IBAMA, consta a justificativa que esses produtos não possuem definição da região/local das vendas. Ao longo dos anos vemos

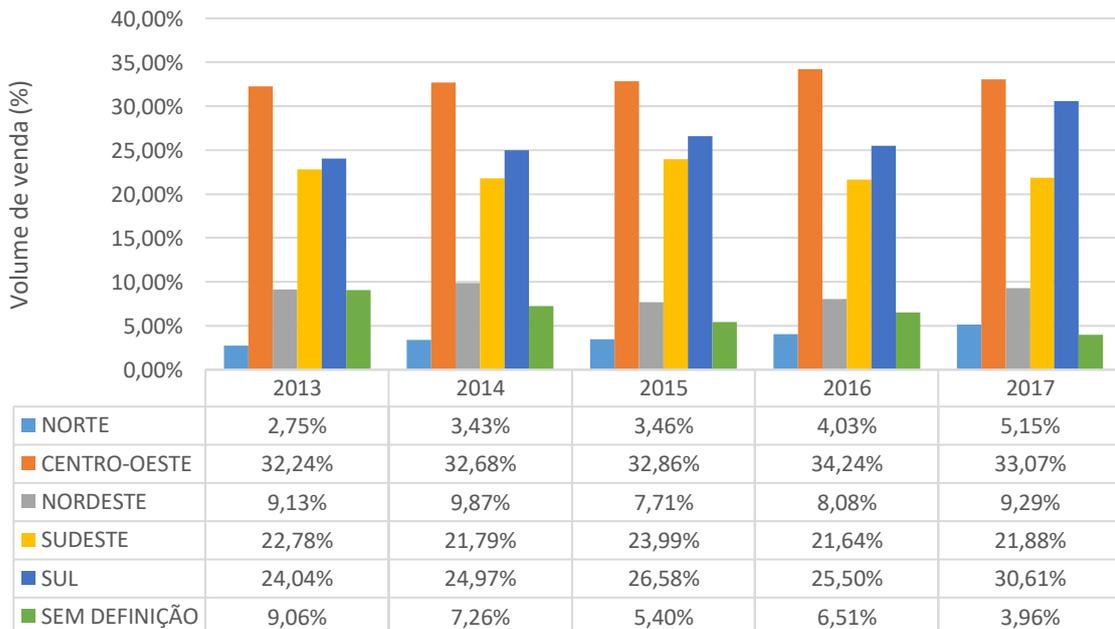
esses resultados diminuir gradativamente atingindo menor dado em 2017 com 3,96% da demanda nacional, o que ainda é um valor relevante, devido ao não conhecimento da origem desses produtos, mas podemos observar melhoria no sistema de fiscalização e comercialização desses produtos.

**Figura 1.** Comercialização de agrotóxicos no Brasil no período de 2013 a 2017.



Fonte: IBAMA

**Figura 2.** Representação (em %), por região na comercialização nacional de agrotóxicos.



Fonte: IBAMA

Na tabela 1 abaixo, estão descritos os 10 ingredientes ativos mais vendidos a cada ano do período estudado, sendo que o glifosato e seus sais, foram os principais ativos comercializados em todos os anos, atingindo em 2015 o maior consumo, aproximadamente 195 toneladas de ativo.

**Tabela 1.** Os ingredientes ativos mais vendidos no Brasil período de 2013 a 2017.

Ano	2013*	2014*	2015*	2016*	2017*
Glifosato e seus sais	185.956,13	194.877,84	194.939,60	185.602,22	173.150,75
2,4-D	37.131,43	36.513,55	48.013,26	53.374,41	57.389,35
Mancozebe	8.419,01	12.273,86	21.574,44	33.232,94	30.815,09
Acefato	22.355,41	26.190,52	19.324,66	24.858,68	27.057,66
Óleo mineral	28.347,06	25.632,86	25.773,01	27.801,09	26.777,62
Atrazina	28.394,91	13.911,37	18.869,47	28.615,70	24.730,90
Óleo vegetal	14.318,35	16.126,71	18.287,12	17.259,26	13.479,17
Dicloreto de paraquate	-	-	10.536,60	11.638,19	11.756,39
Imidacloprido	7.940,82	-	8.541,55	9.165,97	9.364,57
Oxicloreto de cobre	-	-	-	-	7.443,62
Clorpirifós	13.084,62	16.452,77	9.187,19	7.271,08	-
Metomil	8.533,26	9.801,11	-	-	-
Diurum	-	8.579,52	-	-	-

Fonte: IBAMA \*Vendas em toneladas.

Valores expressivos encontrados se justificam por ser o principal produto utilizados nas culturas de soja e cana-de-açúcar, no qual, o Brasil é destaque mundialmente pelo seu cultivo (Pignati *et al*, 2017). Em seguida, o Ácido 2,4 – Diclorofenoxiacético (2,4 –D), que em 2017 atingiu cerca de 57 toneladas vendidas em nosso mercado. Já a partir de 2015 novos ativos tiveram uma relevância maior entrando neste ranking, o Dicloreto de paraquate, imidacloprido e oxido de cobre.

Gaboardi; Candioto; Ramos (2019), elencaram realidade semelhante ao histórico nacional, sendo o glifosato e seus sais o ingrediente mais utilizado no Paraná nos anos de 2015 a 2016, assim como Pignati *et al*, 2017, em Mato Grosso nos anos de 2012 a 2016, sendo que os autores levantaram questionamentos sobre esse uso em ascensão, associando à problemas de

saúde pública elevando as taxas de intoxicações no consumidor e trabalhadores rurais e contaminações do ambiente e alimentos.

Dados sobre os tipos de agrotóxicos (herbicidas, inseticidas ou fungicidas) e principais utilizados é fundamental para os associar aos efeitos na saúde das áreas afetadas e a população em exposição. Com relação a utilização desses produtos, os inseticidas atuam no combate a insetos e lavas, os fungicidas combatem os fungos enquanto que os herbicidas combatem as plantas invasoras (GABOARDI; CANDIOTTO; RAMOS, 2019).

De acordo com a Organização Mundial de Saúde, por meio da monografia “IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans – Some organophosphate insecticides and herbicides; Volume 112” (IARC, 2017), o Glifosato, que está no ranking do produto mais comercializado, é evidenciado com potencial cancerígeno em humanos e animais, sendo classificado como perigoso ao meio ambiente, classe III, pelo IBAMA, sendo este o órgão responsável pelas atividades de análise, registros e controle dos agrotóxicos no Brasil (IBAMA, 2019).

Entre os demais produtos na tabela 1, o IBAMA classifica a maioria como classe III (perigoso), sendo eles: 2,4-D, Mancozebe, Acefato, Óleo Vegetal e Imidacloprido, já a Atrazina e o Clorpirifós são classe II (muito perigoso), sendo a comercialização destes proibida em alguns países da Europa. Portanto, possuem poder de impacto considerável por diversos efeitos prejudiciais ao meio ambiente, animais e humanos (PPDB, 2019; IBAMA, 2019).

Nota-se que associando a elevados números de ingredientes ativos no mercado e sua grande utilização, vem a possibilidade de intoxicações. Na tabela 2, descreve a relação de notificações registradas por intoxicações no Brasil, referente a ingestão de alimentos contaminados por agrotóxico agrícola, nos sistemas SINAN (Sistema de Informação de Agravos de Notificação) e SINITOX (Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas).

**Tabela 2.** Notificações registradas por intoxicação exógena, por alimentos, no Brasil

ANO	2013		2014		2015		2016		2017	
	SINAN	SINITOX								
<b>NORTE</b>	7	1	2	0	1	0	3	0	7	-
<b>CENTRO-OESTE</b>	0	2	11	3	6	0	9	1	4	-
<b>NORDESTE</b>	8	2	13	0	4	0	7	6	5	-
<b>SUDESTE</b>	7	1	4	0	4	0	4	0	17	-

<b>SUL</b>	7	1	2	0	3	0	4	0	4	-
<b>TOTAL</b>	<b>29</b>	<b>7</b>	<b>32</b>	<b>3</b>	<b>18</b>	<b>0</b>	<b>27</b>	<b>7</b>	<b>37</b>	<b>-</b>

Fonte: SINAN Net - Brasil (2019); SINITOX (2019)

Os resultados evidenciam a realidade de intoxicações por consumo de alimentos, sendo em 2017 o maior número de notificações no sistema SINAN, acompanhando aos dados de comercialização que atingiram em média maior neste respectivo ano.

Uma certa diferença nos dados analisados nos 2 sistemas, uma vez que o SINITOX apresentou dados relativamente inferiores com relação ao SINAN, sendo que em alguns anos não houve registro de dados, o que demonstra uma certa fragilidade nas notificações de intoxicações, assim como possível subnotificações nas duas realidades.

De acordo com Almeida *et al* (2017), a subnotificação é uma realidade presente em nosso país, camuflando a magnitude do fator estudado. Entre os anos de 2013 a 2017, foram notificados 24.148 casos de intoxicações por agrotóxicos agrícolas no SINAN, sendo que intoxicações por tentativa de suicídio foi o fator mais relevante atingindo a marca de 9.444 casos no período estudado e por ingestão de alimentos contaminados com 143 casos, conforme dados da tabela 2. A maior parte das notificações são referentes as reações agudas, identificadas pelo profissional de saúde, por sua vez, as intoxicações crônicas, exposições em pequenas quantidades de defensivos presentes em alimentos, são mais difíceis de serem detectadas devido sintomas clínicos serem manifestados posteriormente (LONDRES, 2011)

O programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), criado e mantido, desde 2001, pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) tem como objetivo avaliar a qualidade de alimentos que chegam ao consumidor com ênfase nos resíduos de agrotóxicos. O último relatório do PARA referente ao triênio 2013- 2015, constatou que 80,3 % dos alimentos analisados apresentaram-se de forma satisfatória, sendo que destes 38,3% apresentavam resíduos na quantidade tolerável. Com relação as amostras insatisfatórias, foi de 19,7%, tendo a maioria apresentado resíduos de agrotóxicos não autorizados para a cultura, seguido por extrapolação do limite máximo recomendado (LMR), sendo acefato, carbendazim e clorpirifós os principais grupos químicos detectados irregularmente em ambas as situações (ANVISA,2016).

De acordo com a ANVISA, as irregularidades encontrada no último relatório do PARA (2013/2015), não necessariamente apresentam riscos à saúde, devido nova metodologia utilizada no estudo, preconizada pela Organização Mundial de Saúde / Food and Agriculture Organization of the United Nations (OMS/FAO), a qual consiste na avaliação do risco agudo,

ou seja, intoxicações que podem ocorrer dentro de 24 horas após o consumo do alimento que contenha resíduos. Portanto, 98,89% das amostras não foram identificadas situações de potencial risco agudo, e em 1,11% das amostras monitoradas, identificou-se um potencial de risco agudo relativo (ANVISA, 2016).

No entanto, é evidente a dificuldade de identificar a extensão do problema a Saúde Pública, pois a relação intoxicação aguda em relação a crônica encontra-se desigual, uma vez que as intoxicações agudas, facilmente identificadas, possuem a realidade de subnotificação e as crônicas, muitas das vezes, não são percebidas como consequências do uso de agrotóxicos. Portanto, observamos um intenso consumo com registros limitados de intoxicação aguda e quase inexistentes para as intoxicações crônicas (FARIA et al. 2009; LONDRES, 2011).

Ferreira *et al* (2018) avaliaram a estimativa de ingestão de agrotóxicos organofosforados pelo consumo de frutas e hortaliças (FH), e concluíram em relação ao consumo alimentar da população brasileira, que para as crianças o metidationa excedeu o parâmetro toxicológico de segurança, no entanto, o artigo descreve que a realidade brasileira é de baixo consumo de FH, e caso este consumo alcançasse as recomendações da WHO, seis agrotóxicos excederiam a porcentagem de ingestão diária aceitável (%IDA) para crianças (diazinona, dicofol, dimetoato, metamidofós, metidationa e protiofós) e para os adultos seriam três (dicofol, metamidofós e metidationa), evidenciando novamente o uso indiscriminado desses produtos.

Estudos em outras partes do mundo evidenciaram pesquisas semelhantes de uso crônico por meio da alimentos contaminados. Na França, Nougadère *et al* (2011) avaliou o risco crônico em relação ao consumo de resíduos de agrotóxicos nos alimentos, os organofosforados apresentaram uma estimativa diária de ingestão (EDI) superior à IDA, sendo 1,8 % dos ingredientes ativos estudados estão enquadrados nessa realidade.

Já na China por meio do estudo de Chen *et al* (2011), verificou-se que 37,7% das amostras continham inseticidas, no entanto, ao avaliar o risco crônico o estudo concluiu que mesmo com alta ocorrência de resíduos este não pode ser considerado grave problema de saúde pública para aquela região.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em virtude dos dados mencionados, é evidente que os agrotóxicos são utilizados para trazer qualidade física e microbiológica ao produto comercializado, portanto, proporcionam ao consumidor final um produto atraente e comercializável, uma vez que, exterminam as pragas ou doenças que possam desenvolver nas plantações.

No entanto, o uso intenso acarreta prejuízos ao meio ambiente e saúde humana. O excesso de agrotóxicos, ao ser ingerido gera uma carga cumulativa desses ativos, causando danos ao organismo que algumas vezes são irreversíveis, uma vez que, podem ser neurológicos, câncer, distúrbios endócrinos entre outros, conforme descrito na literatura.

Para isso, faz-se necessária atuação dos órgãos competentes para fiscalização no uso e acompanhamento da concentração encontrada nesses produtos, visto que, o uso crônico é silencioso e posteriormente pode trazer os prejuízos referente à esta exposição gradativa.

Uma realidade com dados escassos em relação a intoxicações por alimentos, amostras acima do limite permitido, possibilidade de consumo crônico e demora nas publicações de dados na referida questão, faz deste tema com relevância e estímulo para pesquisas, uma vez que, o Brasil ainda tem um vasto campo a se desenvolver.

## **REFERÊNCIAS**

ALMEIDA, M.D., CAVENDISH, T.A., BUENO, P.C., ERVILHA, I.C., GREGÓRIO, L.S., KANASHIRO, N.B.O., ROHLFS, D.B., CARMO, T.F.M. **A flexibilização da legislação brasileira de agrotóxicos e os riscos à saúde humana: análise do Projeto de Lei no 3.200/2015.** Brasília – DF. Cad. Saúde Pública 2017; 33(7).

ANVISA. **Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos – PARA - Relatório de atividades de 2013 a 2015.** Brasília – DF, 2016. <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relat%C3%B3rio+PARA+2013-2015+VERS%C3%83O-FINAL.pdf/494cd7c5-5408-4e6a-b0e5-5098cbf759f8>> Acessado em 11.maio.2019.

BRASIL. **Decreto no 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências.** Diário Oficial da União 2002; 8 jan.

CHEN, C.; QUIAN, Y.; CHEN, Q.; TAO, C.; LI, C.; LI, Y . **Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from Xiamen, China.** Food Control 22 (2011) 1114e1120

Da ROS, J.R. **Falsificação e contrabando de agrotóxicos: a sociedade perde a saúde, o país perde o respeito.**

<[http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/algodao/publicacoes/trabalhos\\_cba5/320.pdf](http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/algodao/publicacoes/trabalhos_cba5/320.pdf)>  
(acessado em 20/02/2019).

FARIA, N. M. X.; ROSA, J. A. R.; FACCHINI, L. A. **Intoxicações por agrotóxicos entre trabalhadores rurais de fruticultura, Bento Gonçalves, RS.** Rev. Saúde Pública, São Paulo, v. 43, n. 2, p. 335-344, Apr. 2009.

FERREIRA, V.B, SILVA, T.T.C., GARCIA, S; R; M; SRUR, A.U.O.S. **Estimativa de ingestão de agrotóxicos organofosforados pelo consumo de frutas e hortaliças.** Cad. Saúde Colet., 2018, Rio de Janeiro, 26 (2): 216-221

GABOARDI, S. C.; CANDIOTTO, L. Z. P.; RAMOS, L. M. **Perfil do uso de agrotóxicos no Sudoeste do Paraná (2011-2016).** Revista NERA, v. 22, n. 46, p. 13-40, jan.-abr. 2019.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Boletim de Comercialização de Agrotóxicos e Afins: histórico de vendas 2000-2017.** Disponível em: < <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#historicodecomercializacao>>. Acesso em 13.fev.2019.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Avaliação do Potencial de Periculosidade Ambiental (PPA) de Agrotóxicos e Afins.** Brasília: 2019. < [http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons)> Acessado em 11.mai.2019.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER – IARC. **Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Some organophosphate insecticides and herbicides,** v. 112, 2017.

KLANOVICZ, JÓ. **Toxicity and apple production in southern Brazil.** História, Ciências, Saúde – Manguinhos, Rio de Janeiro, v.17, no.1, Jan.-Mar. 2010.

LONDRES F. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida.** Rio de Janeiro: Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa; 2011.

NOUGADÈRE, A.; RENINGER, J.C.; VOLATIER, J.L.; LEBLANC, J.C.. **Chronic dietary risk characterization for pesticide residues: a ranking and scoring method integrating agricultural uses and food contamination data.** Food Chem Toxicol. 2011;49(7):1484-510.

PELAEZ, V., TERRA, F.H.B., SILVA, L.R. **A regulamentação dos agrotóxicos no Brasil: entre o poder de mercado e a defesa da saúde e do meio ambiente.** Revista de Economia 2010; 36:27-48.

PIGNATI, W.A.; LIMA, F.A.N.S.; LARA, S.S.; CORREA, M.L.M.; BARBOSA, J.R.; LEÃO, L.H.C.; PIGNATTI, M. G. **Spatial distribution of pesticide use in Brazil: a strategy for Health Surveillance.** *Ciência & Saúde Coletiva*, 22(10):3281-3293, 2017

PPDB. **The Pesticide Properties Database. A to Z List of Pesticide Active Ingredients.** Reino Unido: University of Hertfordshire; 2019. Acessado 14. Maio.2019. Disponível em: < <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm> >

RIGOTTO R., organizadora. **Agrotóxicos, trabalho e saúde: vulnerabilidades, resistência no contexto da modernização agrícola no Baixo Jaguaribe – CE.** Fortaleza: Edições UFC/Expressão Popular; 2011.

SANTOS, G.B., FERREIRA, R.L.A., SCHÜTZ, R., ZONIN, W.J., **Riscos humanos na utilização de agrotóxicos de uma determinada área rural do município de Quatro Pontes – PR, BR.** *Braz. J. of Develop.*, Curitiba, v. 4, n. 7, Edição Especial, p. 4519-4529, nov. 2018.

SECRETARIA DE VIGILÂNCIA EM SAÚDE, MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Monitoramento de agrotóxicos na água para consumo humano no Brasil, 2014.** *Boletim Epidemiológico* 2016; 47(12). <<http://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2016/marco/23/2015-052---Agrot--xicos-publica---o.pdf> > (acessado em 18/02/2019).

SILVA, H.C.G, COSTA, J.B., **Intoxicação Exógena: Casos no estado de Santa Catarina no período de 2011 A 2015.** *Arq. Catarin Med.* 2018 jul.-set. 47(3):02-15

SOARES, W. L.; ALMEIDA, R. M. V.R; MORO, S. **Trabalho rural e fatores de risco associados ao regime de uso de agrotóxicos em Minas Gerais, Brasil.** *Cad. Saúde Pública*, 2003. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/csp/v19n4/16860>>

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Exposure to highly hazardous pesticides: a major public health concern.** Geneva: World Health Organization; 2010.

**ARTIGO II**

## **Quantificação de multirresíduos de pesticidas em amostras de abacaxi comercializadas no município de Palmas por Espectrofotometria/UV, LC-MS/MS e CG-MS/MS**

**Vinícius Gonçalves Lopes\*<sup>1,2</sup>, Eloisa Dutra Caldas<sup>3</sup>; Guilherme Nobre. L. do Nascimento<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA -UFT - Universidade Federal do Tocantins

<sup>2</sup> Laboratório de Ciências Básicas e Saúde (*LACIBS*). Universidade Federal do Tocantins

<sup>3</sup> Laboratório de Toxicologia. Universidade de Brasília

\*Correspondência: Laboratório de Ciências Básicas e Saúde. Universidade Federal do Tocantins - Campus Palmas - Complexo Laboratorial de Nutrição - Avenida NS 15, 109 Norte - Plano Diretor Norte - Palmas - TO, 77001-090, Brasil. Tel. (63) 3229-4854.

### **RESUMO**

Brasil possui relevância mundial em fruticultura e utilização de pesticidas para controle de pragas e doenças que acometem as culturas. O abacaxi encontra-se nessa realidade e com evidência na exportação. Para manutenção da qualidade e segurança dos consumidores, programas regulatórios avaliam a presença de resíduos de pesticidas em alimentos. Com isso, o objetivo deste trabalho foi quantificar multirresíduos de pesticidas em amostras de abacaxi comercializadas no município de Palmas por Espectrofotometria/UV, LC-MS/MS e CG-MS/MS. As amostras estavam regulares para resultados de ditiocarbamatos e multirresíduos devido estarem de acordo com os parâmetros estabelecidos pela legislação, seja por estar abaixo ou igual ao LMR ou abaixo do LOQ. Com relação ao multirresíduos foram identificados 7 resíduos de pesticidas e o lambda-cialotrina com maior frequência (95,23%) seguido por deltametrina (19,04%) e tebuconazol (14,28%). No entanto, Carbofurano (9,52%), Cipermetrina (9,52%) e Diazinona (9,52%) encontrados nas amostras não são permitidos para a cultura de abacaxi, podendo evidenciar não cumprimentos da legislação vigente.

**Palavras-chave:** agrotóxicos; multirresíduos; abacaxi.

## **ABSTRACT**

Brazil has worldwide relevance in fruit growing and pesticide use to control pests and diseases that affect crops. Pineapple is in this reality and with evidence in exportation. To maintain consumer quality and safety, regulatory programs assess the presence of pesticide residues in food. Thus, the objective of this work was to quantify pesticide multi-residues in pineapple samples commercialized in Palmas by Spectrophotometry / UV, LC-MS / MS and CG-MS / MS. Both dithiocarbamates and multi-residues, the samples were regular, due to being in accordance with the parameters established by the legislation, either being below or equal to the MRL or below the LOQ. Regarding the multi-residues, 7 pesticide residues were identified and lambda-cyhalothrin most frequently (95.23%) followed by deltamethrin (19.04%) and tebuconazole (14.28%). However, Carbofuran (9.52%), Cypermethrin (9.52%) and Diazinone (9.52%) found in the samples are not allowed for pineapple cultivation and may show non-compliance with current legislation.

## **1. INTRODUÇÃO**

Com o desenvolvimento da sociedade humana a demanda por alimentos se intensificou e com isso estimulou a industrialização nesse setor além do fortalecimento de diferentes modalidades agrícolas. Formas de cultivos que favorecem a produção de alimentos em larga escala, no entanto, potencializam surgimento de pragas, ervas daninhas e microrganismos, o que compromete a qualidade e rendimento da produção agrícola. Com isso, há necessidade de desenvolvimento de novos métodos de controle, entre eles: agrotóxicos e fertilizantes (BARBOSA, 2013; PIGNATI ET AL.,2017).

De acordo com dados do IBAMA, o Brasil apresentou em 2017 índices significativos de comercialização de ingredientes ativos, atingindo aproximadamente 540 mil toneladas, o que representa cerca de 10% de crescimento. Aliada a isto, o país apresenta destaque na fruticultura, com mercado amplo de exportações para a Europa, Ásia e América do Norte além do abastecimento do mercado nacional (IBAMA, 2017).

A cultura do abacaxi representa posição relevante no mercado agrícola nacional, sendo este produto produzido em praticamente todos os estados brasileiros, além de boa aceitação do mercado interno há procura deste produto no mercado externo, tornando o Brasil um dos maiores produtores mundiais. Em 2018, o país apresentou 71.860 hectares de área plantada de abacaxi com produção de 1.766.986 toneladas, sendo o estado da Paraíba como líder na produção nacional (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2018; KIST et al, 2018).

Com objetivo de avaliar a qualidade de alimentos comercializados a nível nacional com ênfase nos resíduos de agrotóxicos a Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA) criou o programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). Em seus resultados do 1º Ciclo (2017/2018 ) no relatório publicado referente ao Plano Plurianual 2017-2020 constatou 49 % das amostras analisadas com ausência de resíduos e 23% com inconformidades, tendo a maioria apresentado (17,3%) resíduos de agrotóxicos não autorizados para a cultura, seguido por extrapolação do limite máximo recomendado (LMR) e 0,5% com detecção de ativo proibido (ANVISA, 2019).

Com relação ao abacaxi analisado no PARA foram analisadas 347 amostras, destas, 306 foram consideradas satisfatórias, sendo que 162 amostras não apresentaram resíduos dos agrotóxicos pesquisados e 144 apresentaram resíduos em concentrações iguais ou inferiores ao LMR. Em 28 amostras foram detectados resíduos em concentrações acima do LMR. Os agrotóxicos carbendazim, etefom e imidacloprido foram os mais detectados nessa situação. Das amostras analisadas, 18 apresentaram agrotóxicos não autorizados para uso na cultura de abacaxi. Dentre as substâncias mais detectadas nesta situação estão azoxistrobina, ciromazina, diflubenzurom, epoxiconazol e imazalil (ANVISA, 2019).

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo analisar amostras de abacaxis comercializadas no município de Palmas – Tocantins por meio da determinação de níveis de ditiocarbamatos pelo método espectrofotômetro e multirresíduo por LC-MS e CG-MS.

## 2. MATERIAIS E METODOS

### 2.1 Coleta das amostras

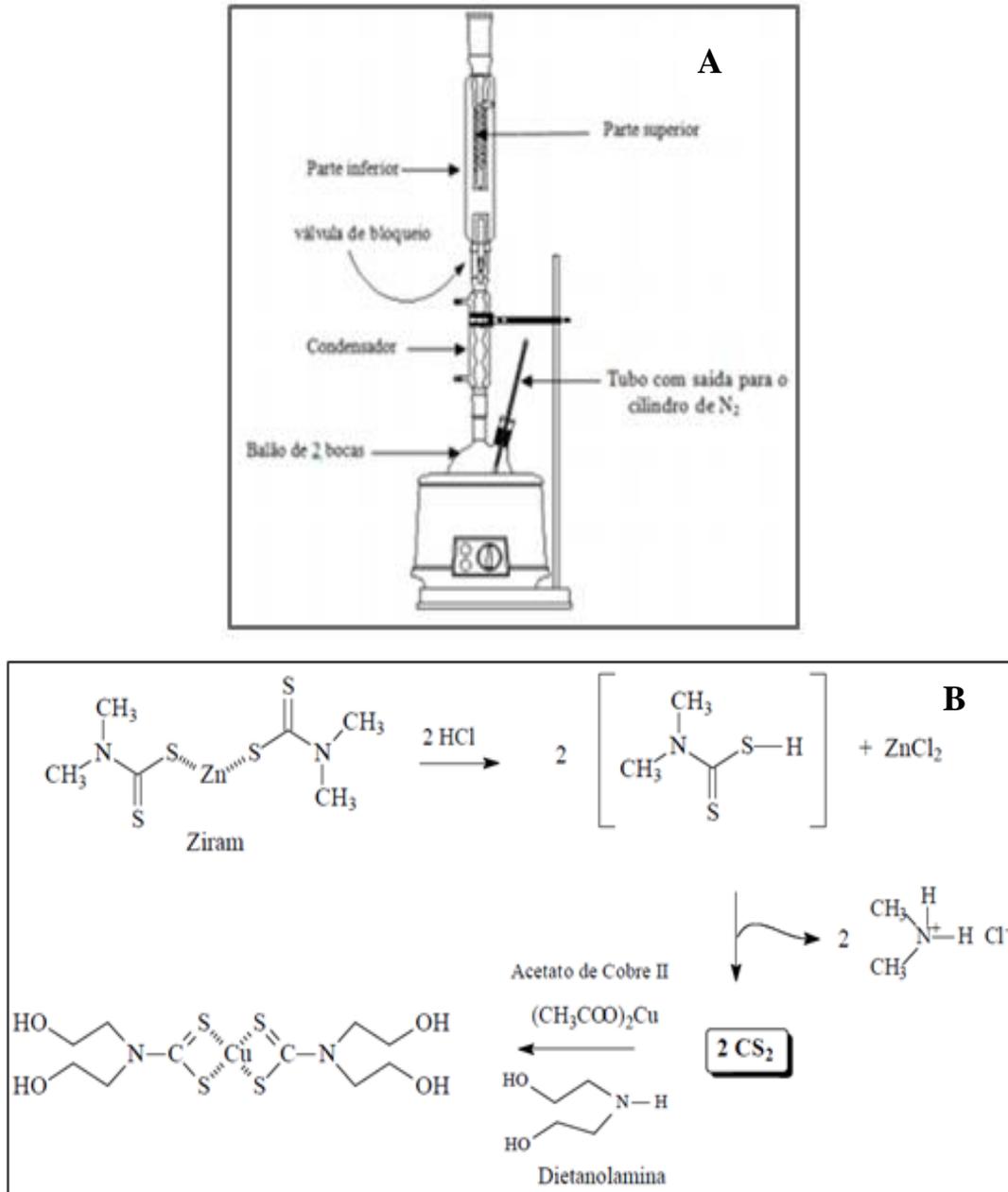
Amostras de abacaxi foram coletadas em 4 supermercados e 3 feiras diferentes de Palmas em 3 meses diferentes, totalizando ao todo 21 amostras, sendo os testes realizados em duplicata. Em cada amostra foi coletada 1 kg, identificadas e refrigeradas, posteriormente foram acondicionadas em isopor para transporte, e ao chegarem ao laboratório (Laboratório de Toxicologia - UNB) todas as amostras (fruto inteiro) foram novamente identificadas, pesadas e rapidamente congeladas (-15 °C) até o momento das análises.

### 2.1 Padrões e reagentes para o método espectrofotométrico

Padrões analíticos de mancozebe (pureza 73,50% ou 76,90%) e propinebe (pureza 78,00% ou 70,00%) foram adquiridos da empresa Dr. Ehrenstorfer® (Alemanha). Tiram (97,10%) foi obtido da AccuStandard (USA). Dissulfeto de carbono grau HPLC foi obtido da Vetec® (Brasil). Metanol e acetonitrila grau HPLC e tetra-n-butilamônio hidrogenosulfato (pureza 98%) foram obtidos da Merck® (Alemanha). Ácido etilenodiaminotetracético sal dissódico dihidratado (pureza 99,0-101,0%), fosfato de sódio dibásico anidro (pureza  $\geq 99,0\%$ ), bissulfito de sódio, L-cisteína (pureza  $\geq 99,0\%$ ), sulfato de magnésio anidro (pureza  $\geq 99,5\%$ ), foi obtido da marca Sigma-Aldrich® (França). Ácido acético glacial (pureza 100%), acetato de sódio (pureza 99,5%) e cloreto de sódio (pureza 99,97%), foram adquiridos da marca JT Baker® (México). Amina primária secundária (PSA) e carvão ativado foram obtidos da marca Supelco® (Brasil). Dietanolamina (99%), acetato de cobre II monohidratado (98-102%), acetona, álcool etílico (95%), hidróxido de sódio (99%), ácido clorídrico (32%), cloreto de estanho (98-103%), foram obtidos da marca Vetec®. Dimetil sulfato foi adquirido da Riedel-de Hën®.

### 2.3 Determinação de ditiocarbamatos por espectrofotometria

A determinação de ditiocarbamatos seguiu a metodologia desenvolvida por Caldas et al. (2001). Trata-se de um sistema vertical de reação, onde ocorre a hidrólise ácida do ditiocarbamato presente, e a liberação de CS<sub>2</sub> e a reação de complexação para posterior determinação por espectrofotometria (Figura 1).



**Figura 1.** A: Sistema vertical de reação utilizado para a hidrólise ácida da amostra para análise de ditiocarbamatos. B: reação de complexação para determinação espectrofotométrica. Fonte: Souza, 2006; Mello, 2014.

Utiliza-se 150 g de amostra homogeneizada foram transferidas para balão de duas bocas, onde foi adicionado uma solução de HCl e cloreto de estanho. O balão foi colocado em uma manta aquecedora, conectado a uma entrada de N<sub>2</sub> e a um sistema vertical onde ocorre a complexação do CS<sub>2</sub>. Neste sistema, adicionou-se uma solução de NaOH 10 % (parte inferior) e uma solução complexante de acetato de cobre (II) monohidratado e dietanolamina (parte

superior). Após 45 minutos de aquecimento, o produto da reação de complexação foi transferido para um balão volumétrico de 25 mL (certificação classe “A”), que foi completado com etanol. A intensidade do complexo de coloração amarela (Figura 1) foi mensurada em espectrofotômetro a 435 nm (Shimadzu UV 1650 PC) contra uma curva analítica de CS<sub>2</sub>, que foi submetida à mesma reação de complexação. A curva de calibração continha oito pontos, com concentrações de 0,21 a 8,4 µg/CS<sub>2</sub>, correspondente a 0,04 a 1,4 mg CS<sub>2</sub>/kg de amostra. A validação do método foi feita por meio de ensaios de recuperação com a fortificação das amostras “branco” com solução de tiram nos níveis, 0,05, 0,1, 0,2 e 1 mg/kg CS<sub>2</sub> (*n*=5 para cada nível) para as amostras de abacaxi. A conversão dos valores de tiram em CS<sub>2</sub> foi feita considerando que 1 mol de tiram (240,4 g) libera 2 moles de CS<sub>2</sub> (152,3 g). O LabTox é acreditado junto ao INMETRO pela ISO 17025 para a realização deste ensaio (CRL 0447).

#### **2.4 Padrões e reagentes para os métodos LC-MS/MS e CG-MS/MS**

As soluções primárias dos analitos foram preparadas a partir da solubilização completa dos materiais de referência sólidos em solvente apropriado, ou a partir de diluições dos materiais de referência líquidos. Para tanto, utilizaram-se balões volumétricos calibrados (Roni®) e pipetas calibradas (Gilson®), e solvente grau HPLC, tolueno (Mallinckrodt), acetato de etila (Sigma-Aldrich) e metanol (Merck). As soluções preparadas foram identificadas e armazenadas em vial âmbar a -20°C.

Foram selecionados 38 pesticidas de diferentes classes e grupos químicos, adquiridos comercialmente e utilizados no desenvolvimento desse projeto, e o solvente utilizado na preparação do padrão primário. As classes principais estudadas são os inseticidas organofosforados, carbamatos e piretróides e os fungicidas triazóis, que foram selecionados por estarem incluídos no escopo de laboratórios acreditados para execução de métodos multirresíduos em alimentos, e por serem os mais frequentes em análises de amostras do PARA.

Entre eles temos: Aldicarbe, aldicarbe sulfóxido, aldicarbe sulfona, carbaril, carbofurano, carbofurano 3OH, metomil. Acefato, clorpirifós, diazinona, dimetoato, metamidofós, monocrotofós, metidationa, profenofós, metiocarbe, imidacloprido, dicrotofós, clortiofós, epoxiconazole, procloraz, cresoxim metílico, piraclostrobina, buprofezina, azoxistrobina, imidan, paraoxon metílico, pirimicarbe, malaoxon, heptenofós, quinalfós, boscalida, fluquinconazol, tebuconazol, difenoconazol, trifloxistrobina, tiobencarbe, propamocarbe.

A maioria dos analitos apresentava-se no estado sólido, na forma de pó branco ou

amarelo, em quantidade de 10 mg. O preparo da solução mãe (SM) foi feito através da dissolução completa do material diretamente no vial de origem, e transferência quantitativa para balão volumétrico calibrado de 10 mL (Roni®), na concentração aproximada de 1 mg/mL, com pureza ajustada para cada analito. A partir da SM de cada analito, soluções de trabalho de mistura (STM) foram preparadas à medida que os compostos foram inseridos no CG-MS/MS e no LC-MS/MS.

## **2.5 Preparo de soluções**

Soluções de trabalho (STs) foram preparadas para cada analito na concentração de 10 e 1 µg/ mL, a partir da SM de 1 mg/mL. A ST de 10 µg/ mL foi preparada por meio da transferência de 100 µL da SM de 1 mg/ mL (com auxílio de pipeta automática) para balão volumétrico calibrado de 10 mL. O volume foi completado com solvente adequado (metanol ou acetato de etila). A partir desta, foi preparada a ST de 1 µg/ mL, com a transferência de 1 mL para balão volumétrico de 10 mL, completando-o com solvente. As STs foram identificadas e armazenadas em vial âmbar a – 20°C. Soluções de trabalho de mistura (STMs) de 0,1 µg/ mL foram preparadas a partir da ST de 1 µg/ mL para inserção dos analitos nos equipamentos.

## **2.6 Equipamentos**

O cromatógrafo gasoso (modelo trace GC Ultra) é equipado com injetor PTV (rampa de temperatura programada), acoplado a detector triplo quadrupolo (modelo TSQ Quantum XLS) da Thermo Scientific.

O sistema de cromatografia líquida utilizado foi um Shimadzu LC-20AD, composto por bomba binária, controlador (CBM-20A), degaseificador (DGU-20A3), injetor automático (SIL-20AC) e forno de coluna (CTO-20A), acoplado a um espectrômetro de massas triplo quadrupolo (4000QTRAP, ABSciex) com fonte TurboIonSpray. O software de controle é o Analyst® V 1.5.5.

## **2.7 Condições cromatográficas do LC-MS/MS**

As condições cromatográficas do LC-MS/MS foram estabelecidas por Jardim et al. (2014) para identificação e quantificação de 8 pesticidas e metabólitos do grupo dos carbamatos.

Foi utilizada uma coluna cromatográfica *Synergi 4u Fusion RP 80 A* 50 x 2.00 mm 4 micron (*Phenomenex*) e pré coluna *Fusion-RP 4x2.0* mm. A temperatura do forno é de 40 °C. As soluções utilizadas como fase móvel foram: metanol + 5 mmol/L de formiato de amônio (solução B) e água:acetonitrila (80:20) + 5 mmol/L (solução A). O fluxo de eluição é de 0,25 mL/min e o gradiente é: 0-7 minutos de solução B de 0% até 90%, 7-12 minutos de solução B 90% e 12-13 minutos retornar a 0% de solução B. Tempo de equilíbrio de 5 minutos, e o volume de injeção é de 5 µL de amostra. Os dados são adquiridos no modo MRM (*Multiple-Reaction-Monitoring*) e com ionização por *electrospray ESI* (*Electrospray Ionization*) no modo positivo.

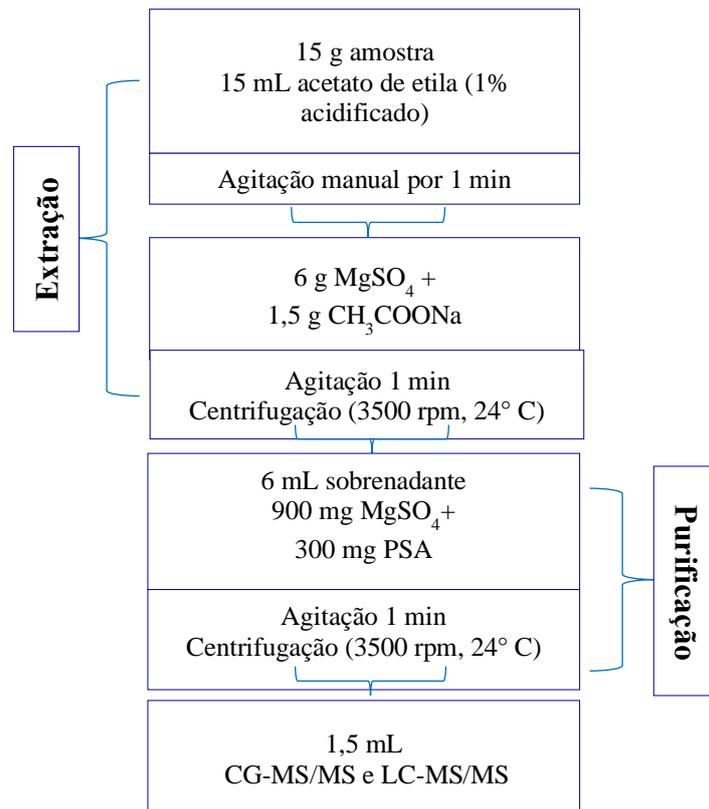
## 2.8 Condições cromatográficas do CG-MS/MS

As condições cromatográficas no modo SRM do CG-MS/MS foram estabelecidas por Jardim et al. (2014) durante o desenvolvimento e validação do método multirresíduos no LabTox para confirmação qualitativa de 39 pesticidas e metabólitos (27 organofosforados e 12 piretróides) em amostras de frutas. A coluna utilizada é TR-Pesticide II 30m X 0,25mm ID X 0,25 µm (Thermo Scientific). A rampa de temperatura do forno inicia a 90 °C, que se mantém por um minuto. Em seguida ocorre um aumento de 25 °C/min até 180 °C. A partir de então, ocorre um aumento de 5 °C/min até a temperatura de 280 °C/min. Esta é aumentada a uma taxa de 10 °C/min até a temperatura de 300 °C e o equipamento mantém essa temperatura por 6 minutos. Assim, o tempo total da corrida é de 32,6 min. A rampa de temperatura do injetor inicia a 75 °C, e em seguida ocorre um aumento de 25 °C/seg até 300 °C, a qual é mantida por 3 minutos. A partir de então, ocorre um aumento de 14,5 °C/seg até a temperatura de 330 °C e o equipamento mantém essa temperatura por 22,20 minutos. O fluxo de gás de arraste (Hélio) no injetor é de 75 mL/min e a injeção é feita no modo *splitless*. O volume da injeção é 1 µL e o fluxo do gás de arraste (hélio) na coluna é configurado para vazão constante de 1,2 mL/min. A pressão do gás de colisão (Argônio) é 1,5 mTorr, com *Cycle Time* de 0,3 segundos. O valor da emissão de corrente é de 50 µA e a temperatura da fonte 280 °C.

Foi feita injeção de 1 uL de STM de 1000 pg/uL no modo de monitoramento de íons em *full scan*, dos 4,20 min aos 32 min, monitorando íon com razão m/z entre 60 e 650, para atualização dos tempos de retenção do método SRM já existente.

## 2.9 Determinação de pesticidas por LC-MS/MS e CG- MS/MS

O método de identificação e quantificação de pesticidas multiclases desenvolvido foi baseado na extração por QuEChERS acetato modificado (Jardim et al., 2014), seguido de detecção e quantificação por GC-MS/MS e LC-MS/MS, cujas condições cromatográficas encontram-se pré-estabelecidas. A Figura 1 mostra as etapas do método de extração que foi utilizado como referência.



**Figura 2.** Método de extração e purificação dos analitos.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após análises de resíduos das amostras de abacaxis pelas metodologias de identificação e quantificação descritas acima, sendo os ditiocarbamatos por espectrofotometria expresso em mg CS<sub>2</sub>/kg e através de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS/MS) para organofosforados, piretróides e outros grupos químicos; e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS/MS) para carbamatos e outros grupos químicos.

Na tabela 1 abaixo, descreve os resultados provenientes das análises citadas:

**Tabela 1:** Resultados de análises de ditiocarbamatos e multirresíduos de amostras de abacaxis comercializadas no município de Palmas-TO.

Amostra	Remessa	Ditiocarbamatos (mg CS <sub>2</sub> /kg)	Multirresíduos (mg/kg)	LMR (mg/kg)
<b>Amostra 1 Sup 1</b>	1	< LOQ*	Lambda-cialotrina: 0,008	1
<b>Amostra 1 Sup 1</b>	2	< LOQ*	Lambda-cialotrina: 0,02	1
<b>Amostra 1 Sup 1</b>	3	Não detectado	Lambda-cialotrina: 0,04	1
<b>Amostra 2 Sup 2</b>	1	Não detectado	Lambda-cialotrina: < LOQ***	1
<b>Amostra 2 Sup 2</b>	2	Não detectado	Imidacloprido: 0,008	0,05
			Lambda-cialotrina: 0,06	1
<b>Amostra 2 Sup 2</b>	3	< LOQ*	Tebuconazol: < LOQ**	0,3
			Lambda-cialotrina: 0,03	1
			Cipermetrina: 0,1	-
<b>Amostra 3 Sup 3</b>	1	Não detectado	Lambda-cialotrina: 0,02	1
<b>Amostra 3 Sup 3</b>	2	< LOQ*	Lambda-cialotrina: 0,02	1
<b>Amostra 3 Sup 3</b>	3	< LOQ*	Lambda-cialotrina: 0,02	1
<b>Amostra 4 Sup 4</b>	1	< LOQ*	Lambda-cialotrina: 0,02	1
<b>Amostra 4 Sup 4</b>	2	< LOQ*	Carbofurano: < LOQ**	-
			Diazinona: < LOQ**	-
			Lambda-cialotrina: < LOQ***	1
<b>Amostra 4 Sup 4</b>	3	< LOQ*	Tebuconazol: < LOQ**	0,3
			Lambda-cialotrina: < LOQ***	1
			Deltametrina: 0,03	0,01
<b>Amostra 5 Feira 1</b>	1	< LOQ*	Lambda-cialotrina: < LOQ***	1
			Deltametrina: < LOQ***	0,01
<b>Amostra 5 Feira 1</b>	2	< LOQ*	Imidacloprido: 0,02	0,05
			Lambda-cialotrina: < LOQ***	1
<b>Amostra 5 Feira 1</b>	3	< LOQ*	Lambda-cialotrina: 0,01	1
<b>Amostra 6 Feira 2</b>	1	< LOQ*	Deltametrina: 0,009	0,01
<b>Amostra 6 Feira 2</b>	2	< LOQ*	Lambda-cialotrina: < LOQ***	1
<b>Amostra 6 Feira 2</b>	3	< LOQ*	Tebuconazol: < LOQ**	0,3
			Lambda-cialotrina: 0,01	1
<b>Amostra 7 Feira 3</b>	1	Não detectado	Lambda-cialotrina: 0,02	1
			Deltametrina: < LOQ***	0,01
<b>Amostra 7 Feira 3</b>	2	Não detectado	Diazinona: < LOQ**	-

			Lambda-cialotrina: < LOQ***	1
<b>Amostra 7 Feira 3</b>	3	Não detectado	Lambda-cialotrina: < LOQ***	1

LOQ: Limite de Quantificação do método LMR: Limite Máximo de Resíduos \*LOQ = 0,05 mg CS<sub>2</sub>/kg \*\*LOQ = 0,004 mg/kg \*\*\*LOQ = 0,008 mg/kg

No presente estudo, analisando a tabela 1, as amostras descritas estão de acordo com os parâmetros estabelecidos pela legislação (LMR: 1mg CS<sub>2</sub>/kg), visto que, a maioria das amostras apresentaram valores abaixo do Limite de Quantificação do método (LOQ), sendo o LOQ = 0,05 mg CS<sub>2</sub>/kg e 7 amostras não foram identificados resíduos de ditiocarbamatos.

Os ditiocarbamatos (DTs) pertencentes a classe dos fungicidas foram os resíduos mais detectados em amostras de alimentos analisadas pelos programas de monitoramento de acordo com Jardim e Caldas (2012) em seu estudo que avaliou de 2001 a 2010 programas de monitoramento para resíduos de pesticidas em alimentos no Brasil, sendo 11.5% das amostras de abacaxi positivas para ditiocarbamatos (DTs), enquanto que, para Jardim et al (2018), 1,8% das amostras positivas para DTs.

Realidade semelhante na União Europeia, de acordo com EFSA (2019), com 9,1% de DTs identificados sendo um dos mais frequente. Já Poulsen (2016) em análise de programas dinamarquês informou que os DTs e carbendazim foram os pesticidas que excederam os LMR com frequência 0,54% e 0,46% das amostras, respectivamente.

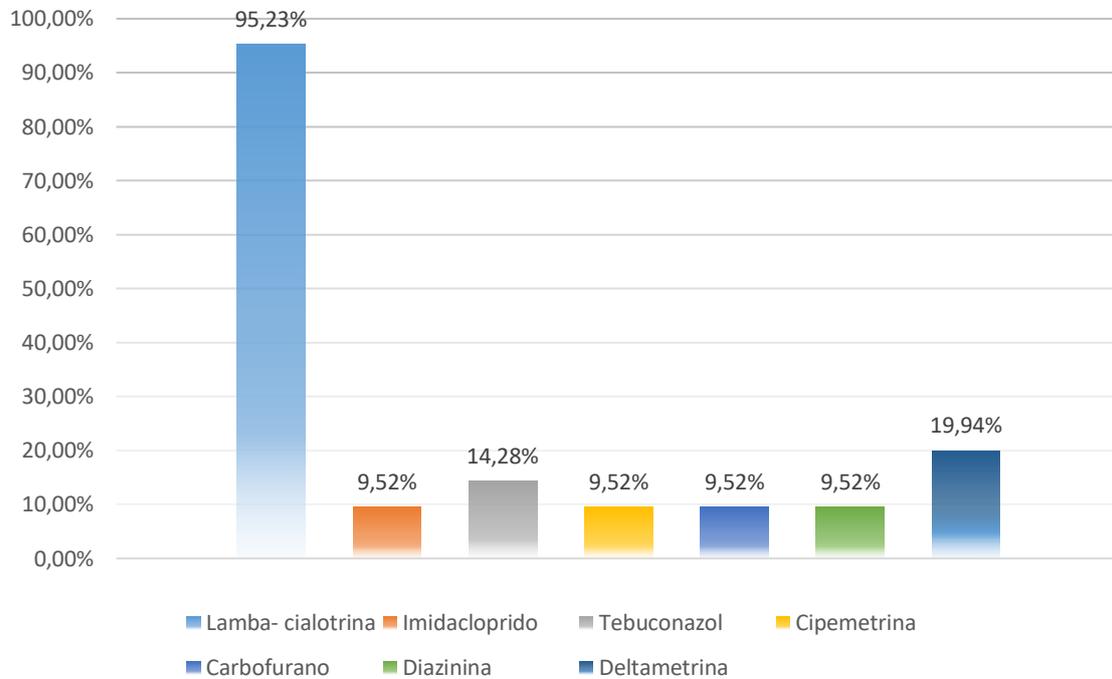
O mancozebe é o 3º ingrediente ativo mais comercializado no Brasil, segundo IBAMA (2017) em seu último relatório de comercialização. Em recente divulgação dos resultados do PARA - 1º Ciclo (2017/2018) no relatório publicado referente ao Plano Plurianual 2017-2020, 3.5 % amostras de abacaxis apresentaram detecção de ditiocarbamatos, no entanto, classificadas como regular por estar dentro da legislação.

Podemos observar resultados satisfatórios, visto que os ditiocarbamatos, em sua maioria, são grau III de toxicidade (mediamente tóxico) e possuem potencial de causar câncer na tireoide (BELPOGGI,2002; IBAMA, 2019). Aliado a dados que demonstraram não riscos a população brasileira nos consumos de alimentos (JARDIM & CALDAS, 2012; IBAMA 2017).

Com relação aos multirresíduos nas amostras de abacaxi analisadas no presente trabalho, podemos observar na tabela 1, que então em conformidade com a legislação vigente, uma vez que, estão dentro do LMR determinado. Na Figura 3, observa-se os ingredientes ativos identificados nas amostras de abacaxi e suas respectivas porcentagens. No total, foram

identificados 7 resíduos de pesticidas e o lambda-cialotrina com maior frequência (95,23%) seguido por deltametrina (19,04) e tebuconazol (14,28%).

**Figura 3:** Porcentagem de ativos de pesticidas identificados em amostras comercializadas no município de Palmas-TO.



Fonte: Própria

Na tabela 2, pode-se observar os principais produtos recomendados pelo MAPA na cultura do abacaxi, suas classes e classificações.

Tabela 2: Produtos recomendados pelo MAPA para a cultura do abacaxi

Ingrediente ativo	Classe	Classificação	
		Toxicologia	Ambiental
<b>Beta-cipermetrina</b>	Inseticida	IV	II
<b>Tiametoxam (neonicotinóide)</b>	Inseticida	III	III
<b>Imidacloprido (neonicotinóide)</b>	Inseticida	IV	III
<b>Lambda-cialotrina (piretróide)</b>	Inseticida	III	II
<b>Carbaril (metilcarbamato de naftila)</b>	Inseticida	IV	II
<b>Beta-ciflutrina (piretróide)</b>	Inseticida	IV	I
<b>Deltametrina (piretróide)</b>	Inseticida	IV	I
<b>Buprofezina (tiadiazinona)</b>	Inseticida / Acaricida	V	III
<b>Metiram (alquilenobis(ditiocarbamato)) + piraclostrobina (estrobilurina)</b>	Fungicida	IV	II
<b>Captana (dicarboximida)</b>	Fungicida	V	III
<b>Flutriafol (triazol)</b>	Fungicida	V	III
<b>Acetamiprido (neonicotinóide) + piriproxifem (éter piridiloxipropílico)</b>	Fungicida	I	I

<b>Tebuconazol (triazol)</b>	Fungicida	IV	II
<b>Tiabendazol (benzimidazol)</b>	Fungicida	V	II
<b>Piraclostrobina (estrobilurina)</b>	Fungicida	III	II
<b>Fenpiroximato (pirazol)</b>	Acaricida	IV	II

Fonte: AGROFIT (2003) Classificação: I – Extremamente tóxico, II – Altamente Tóxico, III- Medianamente tóxico, IV – Pouco Tóxico, V- Improvável de causar dado agudo.

Quase todos os resíduos encontrados nas amostras de abacaxi no município de Palmas se enquadram na tabela acima, no entanto, o ingrediente ativo Carbofurano, foi proibido no Brasil em decorrência de reavaliação toxicológica realizada pela Anvisa, conforme dispõe a Resolução RDC nº 185, de 18 de outubro de 2017, publicada no Diário Oficial da União de 19 de outubro de 2017 (BRASIL,2017)

De acordo com o relatório do PARA a presença da substância pode ser decorrente de aplicações de carbossulfano, que se converte em carbofurano. O uso do carbossulfano é proibido nas culturas de citros, arroz, batata, coco, feijão, mamão, manga, tomate, trigo, e uva devido a potenciais riscos à saúde da população. O mesmo é comumente utilizado em culturas de algodão, cana-de açúcar, milho e soja. Como encontrado, mesmo que dentro do LMR em algumas amostras de abacaxi, acredita-se que deve ter ocorrido contaminação cruzada com outras plantações próximas (ANVISA, 2019; MAPA, 2019).

Cipermetrina (9,52) e Diazinona (9,52%) foram ativos encontrados em algumas amostras sendo classificadas como inseticida/formicida e inseticida/acaricida respectivamente, e ambas com classificação II (Altamente tóxico). No entanto, esses ativos não são recomendados para cultura de abacaxi, gerando questionamentos se houve contaminação cruzada como descrito anteriormente, ou se há utilização consciente indevida desses ativos.

Estudos semelhantes de avaliação de multirresíduos em frutas são realizados a nível de Brasil e internacional, com objetivo de assegurar a qualidade dos produtos comercializados, entre eles o principal (a nível nacional) é o programa PARA que identificou alguns ativos semelhantes entre eles temos: Imidacloprido (14,41%), Lambda-cialotrina (1,15%) e Tebuxonazol (13,26%) com detecções regulares, sendo o imidacloprido também obteve 0,58 % das amostras irregulares devido está acima do LMR (ANVISA, 2019).

Barbosa et al (2018) avaliou 38 pesticidas em amostras de abacaxi no Ceará pela metodologia de QuEChERS modificado detecção de CG / MS e obteve resíduos de paration metílico, buprofezina, ametrina e fenpropatrina  $0.023 \pm 0.0037$ ,  $0.013 \pm 0.0047$ ,  $0.043 \pm$

0.0156, and  $0.031 \pm 0.0049$  mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. No entanto, assim como o presente estudo, os valores de buprofenzina identificados estão de acordo com a legislação visto que se encontram abaixo ou igual ao LMR, por outro lado, os valores para paration metílico, fenpropatrina e ametrina estão acima do LMR estabelecidos pelas agências da União Européia (UE) e da ANVISA, respectivamente. Dos pesticidas detectados, metil paration e fenpropatrina não estão autorizadas para uso em abacaxi pela legislação brasileira instituição (ANVISA).

Em amostras de sucos e frutas secas de abacaxis também foram analisadas para validações de métodos de identificação de resíduos de pesticidas realizados pelos autores Kundu et al. (2018), Ravelo-Pérez et al. (2008) e Varela-Martínez, et al. (2019) respectivamente, no qual, em seus resultados apresentaram que as identificações de pesticidas estavam regulares, ou dentro do LMR ou abaixo do LOQ.

A nível internacional, European Food Safety Authority (EFSA) publicou último relatório anual sobre análises de resíduos em alimentos pelos Estados-Membros da UE, pela Islândia e pela Noruega. Este relatório descreveu que 41,8% das amostras analisadas continham resíduos quantificados iguais ou inferiores aos níveis máximos de resíduos (LMR). Enquanto que para amostras de abacaxis 55,3% estavam iguais ou inferiores ao LMR e 7,5% estavam acima (EFSA, 2019)

Pode-se observar de acordo com a literatura e seus dados publicados, amostras dentro dos parâmetros estabelecidos pela legislação, no entanto, alguns com amostras não satisfatórios seja por ativo proibido ou por excedente no limite permitido. Para isso, estudos relacionados a avaliar o risco dietético dessas amostras torna-se uma ferramenta a mais para garantir a qualidade do produto ao consumidor.

De acordo com Anvisa, 2019 a avaliação de risco dietético seria o processo de combinação de avaliações de perigo, seja ela aguda ou crônica. Por meio da identificação dos efeitos adversos dos agrotóxicos de dose-resposta, que estabelece valores de referência abaixo dos quais não há efeitos adversos, e de exposição (quantidade a que o indivíduo é exposto) para determinar a probabilidade de ocorrência dos efeitos adversos de um resíduo de agrotóxico a um indivíduo ou população, sob condições específicas de exposição.

Na avaliação do risco agudo, a exposição é comparada à Dose de Referência Aguda (DRfA), enquanto na avaliação do risco crônico, a exposição estimada é comparada à Ingestão Diária Aceitável (IDA), no qual, quanto de substância presente nos alimentos que pode ser

ingerida diariamente ao longo da vida, sem oferecer risco apreciável à saúde do consumidor (EPA, 2016; ANVISA, 2019).

Por mais que identificados resíduos em pesticidas, alguns relatórios e estudos divulgam dados que baixo risco dietético seja agudo ou crônico, entre eles, temos a Anvisa, em seu último relatório PARA com 0,89 % de risco agudo e 0% de risco crônico, sendo nas amostras de abacaxi o resíduo etefom apresentou potencial de risco agudo, além de estar com concentrações acima do LMR, o que traz indícios de que as Boas Práticas Agrícolas (BPAs) não foram respeitadas (ANVISA, 2019).

Já Seike (2018) avaliou dados de risco de exposição a população alemão, no qual o autor descreveu que não houve indícios de problemas de saúde pública para 6 dos 11 grupos avaliados, no entanto, não obtiveram dados conclusivos a respeito de riscos ao sistema nervoso, sistema tireoidiano e células foliculares.

Por outro lado, Li et al (2018) descreveu os riscos referentes a pêsego na população chinesa, sendo que, apresentaram 39 tipos de pesticidas detectados, 92,3 das amostras presente 2 ou mais pesticidas e 3.2 % passaram do LMR. Além disto, nove pesticidas foram considerados com potencial de risco maior para a população.

#### **4. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

As amostras de abacaxis comercializadas nos municípios de Palmas apresentaram perfil de qualidade aceitável em referência em resíduos de pesticidas. Dados relevantes para descrever a realidade que o consumidor tem acesso. Com a metodologia de se avaliar em três meses consecutivos, dá a possibilidade de uma visão maior sobre a exposição que a população possa sofrer.

Mesmo com taxas abaixo do LMR, foram identificados pesticidas nas amostras e também observou ativos não permitidos na cultura pesquisada, o que torna o papel da ANVISA essencial para controle, rastreio e segurança desses produtos. No entanto, há necessidade de maiores investimentos, devido demora na divulgação dos dados das análises, tornando-os mais periódicos e que possam trazer uma realidade mais fidedigna.

Assim como, a importância que controle de pesticidas nas amostras, por meio das análises de controle de qualidade o estudo de risco agudo e crônico possui grande relevância, uma vez que, amostras aprovadas por estar dentro no LMR, possam apresentar possível risco crônico ao

indivíduo, pois a ingestão diária desse alimentos com pequenas quantidade de pesticidas possam ter aporte para surgimentos de doenças a longo prazo.

## REFERENCIAS

ANVISA. **Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos – PARA - Relatórios do Programa (2017 – 2018)**. Brasília – DF, 2019. <[http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relat%C3%B3rio+%E2%80%93+PARA+2017-2018\\_Final.pdf/e1d0c988-1e69-4054-9a31-70355109acc9](http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relat%C3%B3rio+%E2%80%93+PARA+2017-2018_Final.pdf/e1d0c988-1e69-4054-9a31-70355109acc9)> Acessado em 02 de janeiro de 2020.

Barbosa, P. G. A. **Desenvolvimento de método analítico para determinação multirresíduo de agrotóxicos em abacaxi utilizando as técnicas QuEChERS e CG-EM**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2013.

Barbosa, P. G. A., Martins, F. I. C. C., Lima, L. K., Milhome, M. A. L., Cavalcante, R. M., & Nascimento, R. F. (2018). **Statistical analysis for quality adjustment of the analytical curve for determination of pesticide multiresidue in pineapple samples**. *Food Analytical Methods*, 11(2), 466–478.

Belpoggi, F., Soffritti, M., Guarino, M., Lambertini, L., Cevolani, D., Maltoni, C., 2002. **Results of long-term experimental studies on the carcinogenicity of ethylenebis-dithiocarbamate (Mancozeb) in rats**. *Annals of New York Academy of Sciences* 982, 123–136.

BRASIL. **Resolução RDC nº 185, de 18 de outubro de 2017**, publicada no Diário Oficial da União de 19 de outubro de 2017. <[http://www.in.gov.br/materia/-/asset\\_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19362345/do1-2017-10-19-resolucao-n-185-de-18-de-outubro-de-2017-19362255](http://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19362345/do1-2017-10-19-resolucao-n-185-de-18-de-outubro-de-2017-19362255)>. Acessado em :08 de janeiro de 2020

Caldas, E. D., Conceição, M.H., Miranda, M.C., Souza, L.C.K.R., Lima, J.F. **Determination Of Dithiocarbamate Fungicide Residues In Food By A Spectrophotometric**

**Method Using A Vertical Disulfide Reaction System.** J. Agric. Food Chem. 2001, 49 (10), 4521-4525.

EFSA. (2019). **The 2017 European Union Report on pesticide residues in food.** EFSA Journal, 2019;17(6):574312. <  
<https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2019.5743>> Acesso em 08 de janeiro de 2020.

EPA - U.S. Environmental Protection Agency, 2016. **Pesticide Cumulative Risk Assessment: Framework for Screening Analysis Purpose.** U.S. Environmental Protection Agency. < <https://www.regulations.gov/document?D=EPA-HQ-OPP-2015-0422-0019>>. Acessado em 12 de janeiro de 2020.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Boletim de Comercialização de Agrotóxicos e Afins: histórico de vendas 2000-2017.** Disponível em: < <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#historicodecomercializacao>>. Acesso em 12 dezembro de 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento sistemático da produção agrícola 2018.** Rio de Janeiro, 2018. <<https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pam/tabelas>> Acesso em 12 de dezembro de 2019.

Jardim, A. N. O.; Mello, D.C.; Goes, F. C. S.; Junior, E.F.F.; Caldas, E.D. **Pesticide residues in cashew apple, guava, kaki and peach: GC-ECD, GC-FPD and LC-MS/MS multiresidue method validation, analyses and cumulative acute risk assessment.** Food Chem. Istry. 2014, 164, 195-204.

Jardim, A.N.O., Mello, D.C., Brito, A.P., van der Voet, H., Boon, P.E., Caldas, E.D., **Probabilistic dietary risk assessment of triazole and dithiocarbamate fungicides for the Brazilian population, Food and Chemical Toxicology** (2018), doi: 10.1016/j.fct.2018.05.002.

Kist, B. B., Carvalho, C., Treichel, M., & Santos, C. E. (2018). **Anuário Brasileiro da Fruticultura – Brazilian fruit yearbook** (1st ed.). Rio Grande do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz.

Kundu, S.A; BHATTACHARYYA, A.; SINGUA, D.; SAHA, S.; BHATTACHARYYA, A.; ROY, S.; **Development of a multiresidue method for**

**determination of 86 multiclass pesticides in pineapple juice using gas chromatography tandem mass spectrometry.** *Journal of Crop and Weed*, 14(2): 174-182 (2018).

Li, Z., Nie, J., Yan, Z., Cheng, Y., Lan, F., Huang, Y., Chen, Q., Zhao, X., Li, A., **A monitoring survey and dietary risk assessment for pesticide residues on peaches in China,** *Regulatory Toxicology and Pharmacology* (2018), doi: 10.1016/j.yrtph.2018.06.007.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - Coordenação-Geral de Agrotóxicos e Afins/DFIA/DAS (2019). AGROFIT - Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários. Copyright © - < [http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons)> Acessado em 08 de Janeiro de 2020.

Mello, D. C. (2014). **Determinação dos fungicidas ditiocarbamatos etilenobisditiocarbamatos (EBDC) e propinebe em alimentos por HPLCplc-UVv.** Dissertação Master, Universidade de Brasília, 2014.

Pignati, W.A.; Lima, F.A.N.S.; Lara, S.S.; Correa, M.L.M.; Barbosa, J.R.; Leão, L.H.C.; Pignatti, M. G. Spatial distribution of pesticide use in Brazil: a strategy for Health Surveillance. *Ciência & Saúde Coletiva*, 22(10):3281-3293, 2017

Ravelo-Pérez, L.M, Hernández-Borges, J. Rodríguez-Delgado, M.A. **Multi-walled carbon nanotubes as efficient solid-phase extraction materials of organophosphorus pesticides from apple, grape, Orange and pineapple fruit juices.** *J. Chromatogr. A* 1211 (2008) 33–42.

Sieke, C., **Probabilistic cumulative dietary risk assessment of pesticide residues in foods for the German population based on food monitoring data from 2009 to 2014,** *Food and Chemical Toxicology* (2018), doi: 10.1016/j.fct.2018.09.010.

Souza, M.V. (2006). **Resíduos de Agrotóxicos Ditiocarbamatos e Organofosforados em Alimentos Consumidos no Restaurante Universitário – UnB: Avaliação da Exposição Humana.** Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde) — Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

Varela-Martínez, D.A.; González-Curbelo, M.A.; González-Sálamo, J. Hernández-Borges, J. **Analysis of multiclass pesticides in dried fruits using QuEChERS-gas chromatography tandem mass spectrometry.** *Food Chemistry* 297 (2019) 124961

### **3. CONCLUSÃO GERAL**

O Brasil com sua realidade de grande importância na fruticultura, cenário positivo para exportações e crescimento na comercialização de pesticidas, faz-se necessário controle regular e incentivos a órgãos que fiscalizam a utilização destes pesticidas e análises de resíduos dos mesmo em alimentos consumidos pela população.

Este trabalho serviu de base para elucidar e acrescentar informações a cerca da qualidade de abacaxis comercializados em Palmas e avaliar a que nível o consumidor está exposto a ingestão diária de resíduos de agrotóxicos. Mesmo dentro de um contexto onde o país apresenta altas taxas e utilização de ativos, as amostras apresentaram realidade positiva e estando dentro dos limites permitidos pela legislação. Novos estudos tornam-se interessantes para avaliação do risco de consumo crônico na população descrita.

## **ANEXOS**

## COMPROVANTE SUBMISSÃO ARTIGO I



Food Science and Technology

[Home](#)

[Author](#)

# Submission Confirmation

Print

---

Thank you for your submission

---

**Submitted to**

Food Science and Technology

**Manuscript ID**

CTA-2019-0395

**Title**

Food safety: correlation between pesticides and poisoning

**Authors**

Lopes, Vinicius  
do Nascimento, Guilherme

**Date Submitted**

28-Dec-2019

## CROMATOGRAMAS

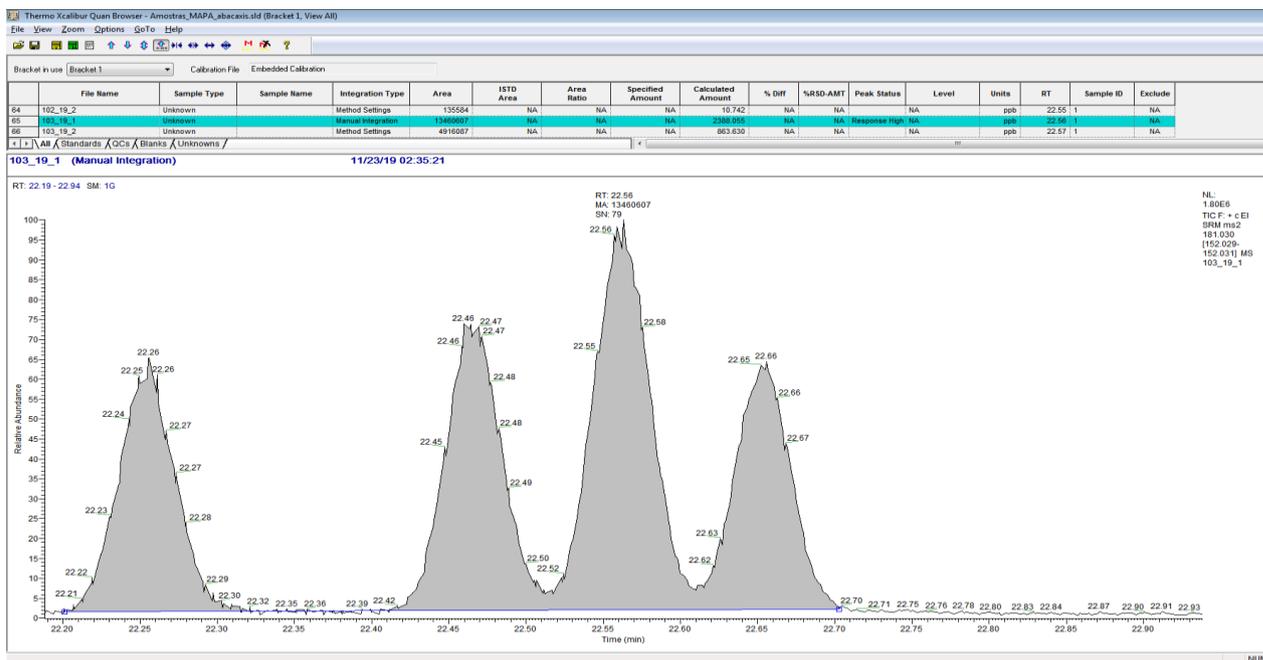


Figura 1: Cromatograma de uma amostra de abacaxi positiva para o composto Cipermetrina (concentração: 0,1 mg/kg).

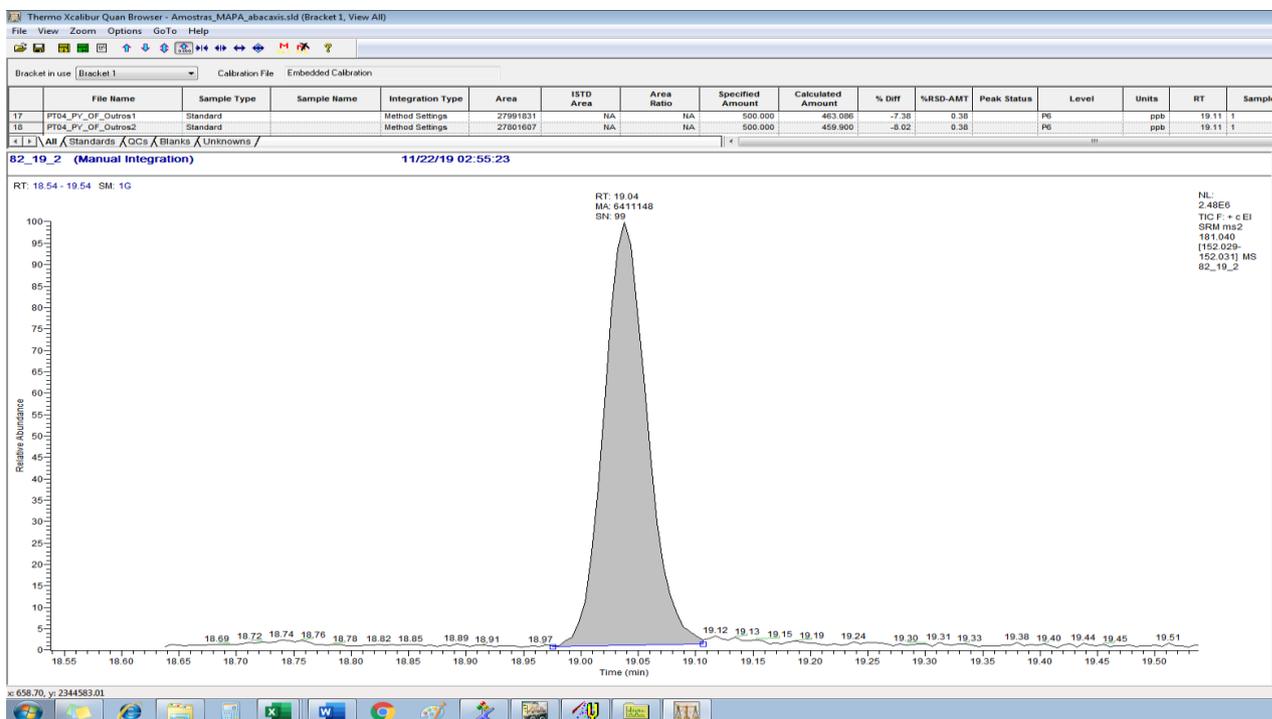


Figura 2: Cromatograma de uma amostra de abacaxi positiva para o composto lambda-cialotrina (concentração: 0,02 mg/kg).

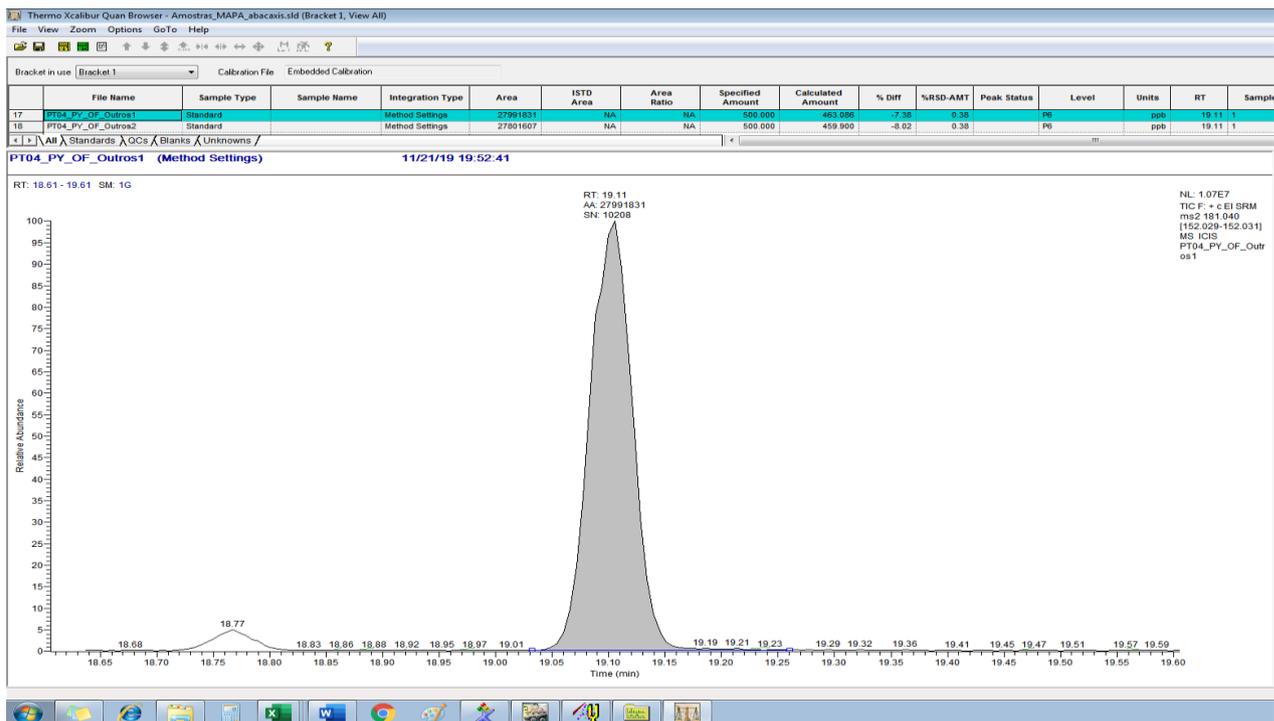


Figura 3: Padrão de lambda-cialotrina em matriz (concentração: 500 pg/ul)