



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE CIÊNCIAS DA SAÚDE

FARMÁCIA

TATIANA LOUREIRO DA SILVA DE MOURA ALVES

**DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS MULTICLASSES EM
FRUTAS E HORTALIÇAS PRODUZIDAS E/OU
COMERCIALIZADAS COMO ORGÂNICOS NO DISTRITO
FEDERAL E ENTORNO**

Brasília

2017

TATIANA LOUREIRO DA SILVA DE MOURA ALVES

**DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS MULTICLASSES EM FRUTAS E
HORTALIÇAS PRODUZIDAS E/OU COMERCIALIZADAS COMO
ORGÂNICOS NO DISTRITO FEDERAL E ENTORNO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado, como requisito parcial para aprovação ao curso de graduação em Farmácia, como obtenção de do grau de Farmacêutico na Universidade de Brasília (UnB).

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Eloisa Dutra Caldas

Coorientadora: Doutoranda Joseane de Oliveira

Mozaquatro.

Brasília

2017

TATIANA LOUREIRO DA SILVA DE MOURA ALVES

**DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS MULTICLASSES EM FRUTAS E
HORTALIÇAS PRODUZIDAS E/OU COMERCIALIZADAS COMO ORGÂNICOS
NO DISTRITO FEDERAL E ENTORNO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de graduação em Farmácia da Universidade de Brasília - UnB, como requisito para a obtenção do título de Farmacêutica na Univerdade de Brasília (UnB).

COMISSÃO JULGADORA:

**Assinatura do orientador (a)
Prof^a Dr^a Eloisa Dutra Caldas**

Prof^a Dra. Maria Hosana Conceição

Brasília, vinte e nove de novembro de dois mil e dezessete

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser maravilhoso em minha vida, por ser meu refúgio e meu guia e por me permitir chegar até aqui.

A toda a minha família, em especial ao meu esposo José Mauro de Moura Alves Junior e a minha filha Rafaela Loureiro de Moura Alves que sempre me incentivaram na busca pelo conhecimento.

A Prof.^a Dr.^a Eloisa Dutra Caldas, profissional dedicada e experiente, sempre pronta a dar sua inestimável contribuição e incentivo, e pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Toxicologia da UnB.

A aluna doutoranda Joseane de Oliveira Mozzaquatro. Muito mais que co-orientadora, exemplo de pessoa, companheira de trabalho, uma amiga maravilhosa.

A Dr.^a Patrícia Diniz Andrade, por me capacitar como aluna e aprendiz, e por todo carinho e dedicação.

Ao Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento - MAPA, pela viabilização das amostras de frutas e hortaliças do Distrito Federal e entorno.

Ao Laboratório de Toxicologia da UnB, pela viabilidade das análises das amostras de frutas e hortaliças do Distrito Federal e entorno.

Aos companheiros do Laboratório de Toxicologia, André, Beatriz, Denise, Gabriel, Jéssica e Nathalya, pelo apoio e colaboração.

RESUMO

O interesse por uma alimentação mais saudável por parte da população brasileira e do mercado internacional impulsionou a produção de alimentos orgânicos no Brasil, com crescimento de 30% ao ano. Regido pela Lei 10.831 de 2003 e o incentivo do Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), os produtores orgânicos brasileiros estão inseridos no Sistema Brasileiro de Avaliação da Conformidade Orgânica, e são submetidos à inspeção no mínimo uma vez ao ano. Os produtos orgânicos não devem apresentar resíduos de agrotóxicos, fertilizantes e hormônios, e devem ter sua qualidade sanitária garantida. O presente trabalho teve como objetivo analisar amostras de frutas e hortaliças, *in natura*, comercializados como orgânicos no Distrito Federal e entorno, quando à presença de 64 tipos de pesticidas e isômeros pertencentes as classes de organofosforados, carbamatos, piretroides e outras. Foram analisadas 62 amostras de 25 tipos de culturas diferentes, coletadas pelo Ministério da Agricultura e Abastecimento (MAPA). A extração dos pesticidas multiclassas baseou-se no método QuEChERS acetato modificado. A identificação e quantificação dos analitos foram feitas por GC-ECD/FPD, GC-MS/MS e LC-MS/MS. Dentre as amostras analisadas, 21% (13 amostras) obtiveram resultados positivos quanto a presença de pelo menos um pesticida, cujas concentrações variaram de 0,003 a 0,7 mg/kg. As culturas positivas foram alface, batata-doce, berinjela, couve, mamão, pepino, quiabo e tomate. Cipermetrina e metomil foram os pesticidas mais detectados (30,8% das amostras positivas cada um). Foram encontrados dois tipos de resíduos de agrotóxicos proibidos no Brasil, o dicrotofós na batata-doce e no tomate, e o procloraz na batata doce. Das detecções positivas, 62% apresentaram resíduos abaixo do LOQ. Contudo, não se pode afirmar que os alimentos analisados estão isentos de outros compostos, que não foram analisados neste estudo. Estes resultados poderão subsidiar ações do MAPA e do governo do Distrito Federal, no sentido de identificar produtores que não atendam a legislação vigente no que se refere a produção e denominação de produtos orgânicos.

Palavras-chave: Alimentos orgânicos, pesticidas, cromatografia, QuEChERS

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1 - Distribuição da agricultura orgânica por região em 2015..... | 14 |
| FIGURA 2 - Pesticida organofosforado (acefato), carbamato (metomil) e piretroides (permetrina e deltametrina)..... | 15 |
| FIGURA 3 - Fluxograma do método de extração QuEChERS acetato modificado..... | 22 |
| FIGURA 4 - Distribuição das amostras positivas analisadas pelo método multiresíduo..... | 26 |
| FIGURA 5 - Percentual de detecções de pesticidas do total das amostras positivas | 27 |
| FIGURA 6 - Presença de cipermetrina em amostra de berinjela, injeção em CG- μ ECD.... | 28 |
| FIGURA 7 - Presença de acefato em amostra de pepino, injetada em CG-FDP | 28 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| QUADRO 1 - Plano de amostragem para análise de resíduos de pesticidas multiclassés | 18 |
|---|----|

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 1 - Resultados das análises de frutas e hortaliças pelo método multirresíduos para as classes de organofosforados, piretroides, carbamatos e outras..... | 23 |
| TABELA 2 - Pesticidas autorizados para uso agrícola para a cultura e os LMR..... | 25 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------------------|---|
| μ ECD | <i>μElectron Capture Detector</i> |
| ANVISA | Agência Nacional de Vigilância Sanitária |
| AChE | Acetilcolinesterase |
| BPA | Boas Práticas Agrícolas |
| Ceasa-DF | Centrais de Abastecimento do Distrito Federal |
| CG | Cromatografia Gasosa |
| CG-MS/MS | Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas |
| DF | Distrito Federal |
| D-SPE | Extração em Fase Sólida Dispersiva |
| EFSA | <i>European Food Safety Authority</i> |
| FDP | <i>Flame Photometric Detector</i> |
| IBD | Instituto Biodinâmico de Desenvolvimento Rural |
| INMETRO | Instituto Nacional de Metrologia Qualidade e Tecnologia |
| Labtox | Laboratório de Toxicologia |
| LC-MS/MS | Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas |
| LMR | Limite Máximo de Resíduo |
| LOQ | Limite de Quantificação |
| MAPA | Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento |
| MgSO ₄ | Sulfato de magnésio |
| NQ | Não Quantificável |
| OF | Organofosforado |
| OTA | <i>Organic Trade Association</i> |
| PARA | Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos |
| PDP | Programa de Dados de Pesticidas do Departamento de Agricultura do EUA |
| PGA | Plataforma de Gestão Agropecuária |
| PSA | Amina primária secundária |
| QuEChERS | <i>Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe</i> |
| SM | Solução Mãe |
| STM | Solução de Trabalho de Mistura |
| UE | União Européia |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 10 |
| 2. OBJETIVOS..... | 11 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL..... | 11 |
| 2.3 OBJETIVO ESPECÍFICOS..... | 11 |
| 3. REFERÊNCIAL TEÓRICO..... | 12 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 18 |
| 4.1 AMOSTRAS..... | 18 |
| 4.2 PADRÕES E REAGENTES..... | 19 |
| 4.3 PREPARO DE SOLUÇÕES..... | 19 |
| 4.4 DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS MULTICLASSES..... | 20 |
| 4.5 PREPARO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO..... | 21 |
| 4.6 EXTRAÇÃO DOS ANALITOS DE INTERESSE..... | 21 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 23 |
| 6. CONCLUSÃO..... | 29 |
| 7. REFERÊNCIAS | 30 |

1. INTRODUÇÃO

O crescimento da consciência de preservação ecológica e a busca por alimentação cada vez mais saudável, impulsionou a agricultura orgânica no Brasil e no mundo a partir da década de 1980 (FILHO et al., 2002). No Brasil, a Lei 10.831/2003 trouxe os conceitos da produção orgânica no país, a qual tem como finalidade, dentre outras, ofertar produtos saudáveis isentos de contaminantes intencionais; preservar a diversidade biológica dos ecossistemas naturais e a recomposição ou incremento da diversidade biológica dos ecossistemas modificados em que se insere o sistema de produção; incrementar a atividade biológica do solo; promover um uso saudável do solo, da água e do ar (BRASIL, 2003).

Com o aumento da produção de produtos orgânicos, as autoridades começaram a atuar no sentido de monitorar esta atividade agrícola, como por exemplo a agência *European Food Safety Authority* (EFSA), que desde 2007 analisa resíduos de pesticidas em alimentos orgânicos. No Brasil, vários estudos demonstram a presença de resíduos de pesticidas em alimentos (JARDIM e CALDAS, 2012; ANVISA, 2017), porém, são poucos os estudos que avaliam esses resíduos em alimentos orgânicos.

Devido ao crescimento da produção orgânica e o conseqüente aumento do número de pontos de comercialização no Distrito Federal e entorno, torna-se importante o monitoramento desses alimentos, como o propósito de identificar possíveis fraudes e evitar prejuízos não apenas aos consumidores, mas também aos produtores que seguem as normas da legislação referente a produção orgânica.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Investigar a qualidade de frutas e hortaliças produzidos e/ou comercializados como produtos orgânicos no Distrito Federal e entorno quanto à presença de resíduos de pesticidas

2.2 Específicos

- Analisar as amostras para identificar a presença de resíduos de pesticidas organofosforados, carbamatos, piretroides e outros, utilizando o método multirresíduos
- Comparar os resultados obtidos em amostras positivas com o LMR estabelecido para um produto convencional.

3. REFERÊNCIAL TEÓRICO

Nos últimos anos a mudança de estilo de vida da população mundial por alimentos orgânicos, visando o benefício à saúde e ao meio ambiente, impulsionaram a produção de produtos orgânicos no país IBD, 2017. Em 2003, a cultura e comercialização dos produtos orgânicos no Brasil tem seu marco legal definido pela Lei 10.831, de 23 de dezembro de 2003. Posteriormente o Decreto N° 6.323 de 27 de dezembro de 2007 que regulamenta a referida Lei, em seu inciso XVII do artigo 2° define alimento orgânico como

Art.2°

[...]

XVII - 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 geneticamente modificados e radiações ionizantes, em qualquer fase do processo de produção, processamento, armazenamento, distribuição e comercialização, e a proteção do meio ambiente (Brasil, 2007).

Segundo o Instituto Biodinâmico de Desenvolvimento Rural (IBD), no Brasil o crescimento dos alimentos orgânicos está em 30% ao ano. Em 2013, havia 6.700 unidades de produção orgânica, hoje o número chega a 14.449, sendo 22,5% dos municípios brasileiros com produção orgânica de acordo com o Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento-MAPA (MAPA, 2016a). As exportações brasileiras de produtos derivados de alimentos orgânicos, em 2016, fecharam em R\$ 150 milhões, principalmente de açúcar, castanhas, frutas e derivados (IBD, 2017).

Em outubro de 2011 foi publicada a Instrução Normativa 46 e sua alteração publicada pela IN 17 de 2014, a qual traz uma série de substâncias que podem ser utilizadas como insumos na agricultura orgânica, como fertilizantes e corretivos. A IN 46 de 2011 traz ainda a proibição de insumos que apresentem propriedades mutagênicas ou carcinogênicas e limites máximos de contaminantes admitidos em alimentos orgânicos (BRASIL, 2011).

Os produtores orgânicos brasileiros estão inseridos no Sistema Brasileiro de Avaliação da Conformidade Orgânica e estão autorizados a utilizar o selo oficial que identifica os produtos orgânicos com validade de um ano a partir da data de sua emissão, sendo necessário renovar um novo processo de avaliação da conformidade (Brasil, 2009). Com o intuito de melhorar o monitoramento e a fiscalização dos produtos orgânicos, o MAPA cria uma nova versão da

Plataforma de Gestão Agropecuária (PGA), com informações sobre o controle de tratamentos fitossanitários e a rastreabilidade vegetal (MAPA, 2016b).

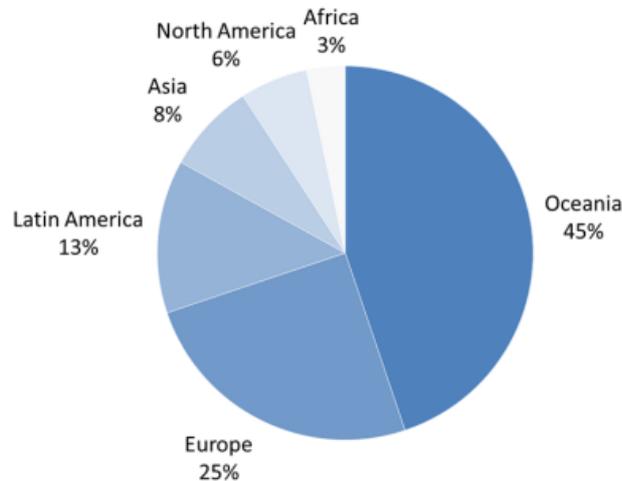
O número crescente de produtores orgânicos no Brasil está dividido basicamente em dois grupos: os pequenos produtores familiares ligados a associações e grupos de movimentos sociais, que representam 90% do total de agricultores e são responsáveis por cerca de 70% da produção orgânica brasileira, e os grandes produtores empresariais (10%) ligados a empresas privadas. Enquanto na região sul cresce o número de pequenas propriedades familiares que aderem ao sistema, no sudeste a adesão é em sua grande maioria de grandes propriedades. Os grandes produtores (com mais de 100 ha) se destacam na produção de frutas, sobretudo citros e frutas tropicais (manga, uva, etc.), além de cana-de-açúcar, café e cereais orgânicos (soja e milho, basicamente) (CAMARGO FILHO, 2004)

A predominância de pequenos produtores também é uma característica da agricultura orgânica no México, e enquanto Portugal tem produção orgânica dominada pelo cultivo de azeitonas e uvas, na Suécia, a pecuária e produção de grãos dominam o setor de orgânicos do país (ORMOND et al., 2002).

As pesquisas nos últimos anos apontam para um crescimento do comércio internacional de produtos orgânicos, de aproximadamente de U\$S 81,6 bilhões em 2015. A agricultura orgânica é praticada em 172 países e 43,7 milhões de hectares de terras agrícolas são administrados organicamente por aproximadamente 2,3 milhões de agricultores, principalmente na Oceania e Europa ilustrado na Figura 1 (WILLER e LERNOUD, 2016).

Em geral, a agricultura orgânica produz alimentos sem o uso de produtos químicos sintéticos. Alguns fazendeiros de frutas e hortaliças orgânicos, especialmente os de produtores em larga escala, rotineiramente aplicam certos pesticidas naturais derivados de fontes botânicas (como as piretrinas) e minerais, e preparações biológicas o inseticida microbiológico *Bacillus thuringiensis* (SILVA et al., 2013).

FIGURA 1. Distribuição da agricultura orgânica por região em 2015.



Fonte: WILLER e LERNOUD, 2016.

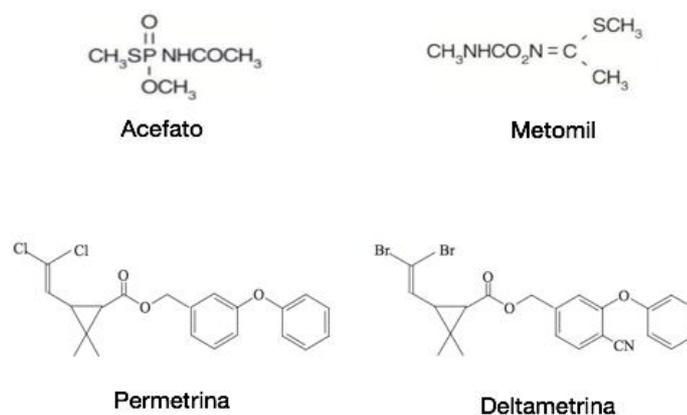
O uso de pesticidas no cultivo convencional ainda é a principal estratégia no campo para o combate e a prevenção de pragas agrícolas, garantindo alimento suficiente e de boa qualidade. Porém, o uso inadequado dessas substâncias, não seguindo as Boas Práticas Agrícolas (BPA) e as recomendações descritas no rótulo pelo fabricante durante a aplicação em determinada cultura, pode gerar resíduos acima do LMR (Limite Máximo de Resíduos) permitido pela legislação. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) os resultados do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), 4.210 das 12.051 amostras de origem vegetal analisadas de 2013 a 2015 apresentaram irregularidade para 127 pesticidas diferentes. Em destaque, os organofosforados acefato e clopirifós e o carbendazim, os quais obtiveram maior índice de detecção de resíduos de pesticidas não autorizados para as culturas analisadas de abacaxi, abobrinha, alface, arroz, banana, batata, beterraba, cenoura, cebola, couve, goiaba, mamão, manga, morango, pepino, pimentão, repolho, tomate e uva. Das 2.371 amostras consideradas insatisfatórias, 362 apresentaram resíduos em concentrações acima do LMR (PARA, 2016b).

Os pesticidas são potencialmente tóxicos ao homem e a outros organismos não alvo, podendo causar efeitos adversos ao sistema nervoso central e periférico, câncer ou ter ação imunodepressora (ECOBICHON, 2001). Os pesticidas de grande utilização são os organofosforados, carbamatos e piretroides (Figura 2). Os pesticidas organofosforados e carbamatos, possuem ação no sistema nervoso central, inibem a função da acetilcolinesterase (AChE), responsável pela hidrólise do neurotransmissor acetilcolina. Porém, a inibição causada

pelos organofosforados é quase irreversível enquanto que nos carbamatos a inibição é reversível. Entre os efeitos de intoxicação agudos mais frequentemente associados à exposição a esses compostos (exposição oral voluntária ou acidental ou exposição dérmica e inalatória durante a aplicação) estão disfunções neurocomportamentais, cognitivas e neuromusculares (ECOBICHON, 2001).

Os piretroides são compostos sintéticos análogos às piretrinas e o principal alvo de sua ação tóxica nos insetos e mamíferos é o bloqueio dos canais de sódio, cálcio e cloreto (SODERLUND et al., 2002). Porém, os mamíferos são menos sensíveis aos piretroides que os insetos, em três ordens de magnitude (RAY e FRY, 2006). Os piretroides podem ser classificados como tipo I e tipo II, que se diferenciam pela presença do grupo ciano no carbono α do 3-fenoxibenzil (na porção álcool da molécula) nos piretroides do tipo II (deltametrina) (Figura 2). Os efeitos da intoxicação aguda pelos piretroides do tipo I e II são respectivamente, a Síndrome-T (tremor) e Síndrome-CS (coreoatetose com salivação) (EPA, 2011).

FIGURA 2. Pesticida organofosforado (acefato), carbamato (metomil) e piretroides (permetrina e deltametrina).



Fonte: (ANVISA, 2016; SANTOS et al., 2007).

No Brasil, poucos estudos investigaram a presença de agrotóxicos em alimentos orgânicos. STERTZ e FREITAS (2005) analisaram 62 amostras de produtos comercializados como orgânicos na região metropolitana de Curitiba (agrião, alface, batata, cenoura, couve-flor, espinafre, morango, pepino e tomate). Cerca de 10% das amostras continham resíduos de agrotóxicos, principalmente clorotalonil, carbendazin, metalacloro e clorpirifos. No estudo

realizado por Lima, 27 amostras de morango provenientes de nove produtores orgânicos da região de Atibaia, Jarinu e Valinhos no estado de São Paulo foram analisadas, mas nenhum pesticida foi detectado nas amostras (LIMA, 2015). Apenas uma entre as 20 amostras de tomate orgânico comercializadas no Espírito Santo (2012 e 2013) apresentou resíduo de pesticida (permetrina); acefato, carbaril, carbendazim, clorpirifós, diclorvos, fenpropatrina e metamidofós também foram investigados neste estudo (SANTOS et al., 2015).

Vários países fazem com regularidade o monitoramento da presença de resíduos de agrotóxicos em alimentos, incluindo aqueles comercializados como orgânicos. De acordo com *Organic Trade Association* (OTA), as vendas de alimentos orgânicos nos Estados Unidos (EUA) aumentaram dramaticamente nas últimas duas décadas, com taxa de crescimento de 0,6 por cento ao ano, totalizando cerca de US \$ 47 bilhões em 2016. Um estudo realizado em 1991 a 1994, pelo Programa de Dados de Pesticidas do Departamento de Agricultura do EUA (PDP), mostrou que 23% das 127 amostras rotuladas como orgânicas apresentaram resíduos de pesticidas detectáveis. Cerca de 40% dos resíduos detectados nas frutas e vegetais orgânicos resultaram da presença de pesticidas de hidrocarbonetos clorados persistentes que foram banidos por muitos anos, mas ainda estão disponíveis para absorção de plantas de solo contaminado (BAKER et al, 2002).

Na Califórnia, em 2015, pesquisadores do Departamento de Regulação de pesticidas analisaram 170 amostras de frutas e vegetais rotulados como orgânicos, para mais de 350 diferentes tipos de produtos da degradação de pesticidas, totalizando em 14,7% das amostras monitoradas que apresentaram algum tipo de resíduo de pesticida (CDFA, 2015).

Dados inseridos no relatório de 2015 das atividades de controle oficial dos Estados membros da União Europeia, da Islândia e da Noruega, totalizando em 30 países mostraram que 14,2% das 5331 amostras de alimentos orgânicos analisadas foram consideradas irregulares pela presença de pesticidas, para pesquisa de uma média 220 pesticidas diferentes por amostra (EFSA, 2017). Os pesticidas de maior número de detecções foram o hexaclorobenzeno, fosetyl-AI, clorpirifós e boscalida. Dados de 2014 de 27 países mostram que 12,4% das 4792 amostras declaradas como orgânicas apresentavam resíduos de agrotóxicos, e 1,2% continham resíduos acima do LMR. No total, 136 diferentes compostos foram identificados nas amostras orgânicas (EFSA, 2016).

Na Polônia, 29 pesticidas foram investigados em 528 amostras de alimentos considerados de cultura orgânica entre 2007 e 2010, das quais 4,4% apresentaram pesticidas; 20 diferentes compostos foram identificados, sendo dez inseticidas e dez fungicidas

(WALORCZYK et al., 2013). Um estudo realizado por Fernandes e colaboradores (FERNANDES et al., 2012) não encontrou nenhum dos 25 pesticidas investigados nas 9 amostras de morangos cultivados como orgânicos em Portugal em 2009 e 2010. Na Itália, Tasiopoulou e colaboradores (TASIOPOULOU et al., 2007) analisaram pesticidas das classes de organofosforados, piretroides e organoclorados em frutas, vegetais, legumes e batata cultivados como orgânicos entre 2002 e 2005. Das 266 amostras analisadas, 5,2% apresentavam resíduos, principalmente de inseticidas organofosforados.

Estes estudos mostram que, os produtos orgânicos, ainda contêm resíduos de pesticidas em quantidades de níveis detectáveis nestes alimentos. O sistema de produção orgânica se baseia em normas de produção específicas, cuja finalidade é estabelecer estruturas que sejam sustentáveis, do ponto de vista social, ecológico e econômico (GLIESMANN, 2009). O planejamento do uso da terra é fundamental, porque o solo não é somente considerado um meio para a sustentação da planta e fornecedora de nutrientes, mas como abrigo de uma rica fauna e flora (PENTEADO 2010).

O conceito de sustentabilidade está mais presente na vida das pessoas e empresas, e tem gerado certo consenso acerca da necessidade de se propor maiores ajustes na agricultura convencional, de modo a torná-la mais viável e compatível sob o ponto de vista ambiental, social e econômico, gerando maior interesse da população por alimentos orgânicos (GLIESMANN, 2009). O monitoramento desses alimentos é uma forma de garantir a segurança alimentar, a legitimidade e qualidade do produto. Como parte disso, a realização de análises para detecção de possível contaminação por pesticidas dos produtos orgânicos no mercado, é uma estratégia fundamental para aumentar a possibilidade de identificação de possíveis fraudes e más condutas que prejudicam tanto o consumidor, como também produtores que seguem as normas legais referentes à produção orgânica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostras

As amostras de frutas e hortaliças foram fornecidas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), o qual foi responsável pela coleta e transporte das amostras até o Laboratório de Toxicologia (LabTox). Parte das amostras foi adquirida em postos de vendas de produtos orgânicos no Distrito Federal, e incluem aquelas situadas na Central de Abastecimento do Distrito Federal (Ceasa-DF), feirinhas de quadra e supermercados. A outra parte foi adquirida diretamente com produtores de alimentos orgânicos do DF e entorno.

Para a análise dos pesticidas foi coletada cerca de 1 kg de cada amostra em saco plástico, devidamente identificada e lacrada. Ao chegarem ao LabTox cada uma das amostras foi avaliada quanto à sua integridade, e posteriormente identificadas, pesadas e armazenadas a -15°C até o momento da análise. Foram analisadas um total de 62 amostras de frutas e hortaliças coletadas no período de fevereiro de 2017 a agosto de 2017. As culturas incluem: abobrinha (3), acelga (1), alface (5), almeirão (1), banana (1), batata (3), batata doce (3), berinjela (6), beterraba (1), cebola (2), cenoura (3), couve (8), couve flor (1), espinafre (1), laranja (1), mamão (2), mandioca (1), maracujá (1), pepino (2), pimentão verde (4), quiabo (3), repolho (1), rúcula (1), tomate (7).

A coleta das amostras seguiu o plano de amostragem apresentado no Quadro 1. Para as amostras controle foram utilizadas matrizes representativas, as quais não continham os analitos analisados (MAPA/ACS, 2011).

QUADRO 1. Plano de amostragem para análise de resíduos de pesticidas multiclases.

| PERÍODO | CULTURAS |
|-------------|---|
| 1º bimestre | Abobrinha, Acelga, Alface, Almeirão, Batata, Batata doce, Berinjela, Beterraba, Cebola, Cebola roxa, Cenoura, Couve, Couve-flor, Espinafre, Laranja, Mamão, Mandioca, Maracujá, Pimentão verde, Pepino, Quiabo, Rúcula, Tomate. |
| 2º bimestre | Abobrinha, Alface, Banana, Batata doce, Berinjela, Beterraba, Brócolis, Cenoura, Couve, Repolho, Tomate, Tomate cereja, Vagem. |

Este trabalho é uma parte de um grande projeto desenvolvido pelo MAPA, que investiga a qualidade de frutas e hortaliças produzidas e/ou comercializadas como produtos orgânicos no Brasil quanto à presença de resíduos de pesticidas. O Laboratório de Toxicologia da Universidade de Brasília (LabTox) é o responsável pela análise das amostras coletadas no

Distrito Federal e entorno. O LabTox é acreditado pelo Instituto Nacional de Metrologia Qualidade e Tecnologia (INMETRO) (CRL 0447) para executar o método multirresíduos (ISO 17025), possuindo uma equipe treinada e capacitada para execução dessas análises. Todos os procedimentos descritos para execução do trabalho, seguiram os Procedimentos Operacionais Padrão internos do LabTox. Caberá aos fiscais agrônômicos do MAPA identificar e tomar as ações necessárias junto aos produtores que não atendam as normas legais no que se refere a produção e denominação de produtos orgânicos.

4.2 Padrões e reagentes

Os reagentes utilizados para a determinação dos pesticidas multiclassas nas amostras foram: acetato de etila (Merck), acetato de sódio (J. T. Baker), acetonitrila grau-HPLC (Merck), ácido acético (J.T. Baker), água ultra-pura Milli-Q, filtros de seringa Millex™ (Millipore, USA), amina primária secundária (PSA) (Supelco), cloreto de sódio (J.T.Baker), formiato de amônio (Sigma-Aldrich), metanol (Merck) e sulfato de magnésio (Sigma-Aldrich).

Os padrões de pesticidas utilizados foram: acefato, azinfós etílico, azinfós metílico, carbofenotion, clorpirifós, clorpirifós metílico, clorotalonil, clortiofós, diazinona, dicrotofós, dimetoato, dissulfotom, etiona, fenamifós, fenitrotiona, fentiona, fentoato, forato, malationa, metamidofós, metidationa, mevinfós, monocrotofós, ometoato, parationa metílica, piridafentiona, pirimifós etílico, pirimifós metílico, procloraz, profenofós, protiofós, terbufós, triazofós, triclorfom, bifentrina, ciflutrina (4 isômeros), cipermetrina (4 isômeros), deltametrina, esfenvalerato, fenvalerato, lambda cialotrina, fenpropatrina, permetrina (2 isômeros), aldicarbe, aldicarbe sulfona, aldicarbe sulfóxido, carbaril, carbofurano, carbossulfano, imidacloprido, metiocarbe, metomil, pirimicarbe, propamocarbe. Todos os 64 padrões foram obtidos da Accustandard (Estados Unidos).

4.3 Preparo de soluções

Foram preparadas soluções de materiais de referência de pesticidas organofosforados, piretroides, carbamatos e outras classes.

A solução primária do analito/padrão, denominada de solução mãe (SM), foi preparada a partir da dissolução completa do material de referência em solvente apropriado, na concentração de 1 mg/mL (1000 ppm), enquanto as soluções de trabalho de mistura (STM) foram obtidas a partir da diluição dessa solução.

As STMs foram preparadas separadamente para as diferentes classes de pesticidas. Para os compostos organofosforados (OFs) foi necessário dividir os analitos em dois grupos (OF 1 e OF 2), devido alguns compostos possuírem tempo de retenção muito próximos. Primeiramente preparou-se STMs na concentração de 30 ng/μL (organofosforados e piretroides) e 10 ng/μL (carbamatos e outras classes). A partir destas soluções foram preparadas STMs nas concentrações de 3,0 ng/μL, 0,3 ng/μL e 0,03 ng/μL (organofosforados e piretroides) e 1,0 ng/μL, 0,1 ng/μL e 0,01 ng/μL (carbamatos e outras classes), as quais foram utilizadas no preparo das curvas de calibração.

4.4 Determinação de pesticidas multiclasses

A determinação de pesticidas multiclasses em frutas e hortaliças foi realizada utilizando o método analítico descrito por Jardim e colaboradores (JARDIM et al., 2014), o qual emprega o método QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*) acetato modificado para extração dos compostos. A identificação e quantificação dos pesticidas foi realizada por cromatografia gasosa acoplada aos detectores μECD (piretroides) e FPD (organofosforados) (CG μECD/FPD, CG Agilent modelo 7890), e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS/MS, HPLC Shimadzu LC-20D acoplado a um espectrômetro de massas 4000QTRAP - Applied Biosystem) para carbamatos e outras classes.

Para análise dos organofosforados e piretroides utilizou-se uma coluna OV17 (50% fenil-50% dimetil-polisiloxano) e OV-5 (5% fenil-95% dimetil-siloxano), respectivamente, com 30 m x 0,25 d.i., 0,1μm de espessura de filme. A rampa de temperatura utilizada foi: 50 °C (1 min), 30 °C/min até 150 °C (0 min), 5 °C/min até 280 °C (5 min). Tempo total 45,33 min. A temperatura do injetor (*Heather*): 250°C; Temperatura do detector FPD: 250 °C; Temperatura do detector μECD: 300 °C; vazão constante de N₂: 1 mL/min; Volume de injeção 1 μL, no modo *splitless*.

Para análise de carbamatos e outras classes utilizou-se uma coluna (*Synergi 4u Fusion RP 80 A*) 50x 2,00 mm 4 micron (*Phenomenex*) precedida de uma pré-coluna (*Fusion-RP 4 x 2,00 mm*), ambas mantidas a 40°C. A fase móvel constitui de um gradiente água e acetonitrila (80:20) (A) e metanol (B), ambos acidificados com formiato de amônio 5 mM. Fluxo de eluição a 0,25 mL/min e o gradiente: 0 - 7 min de solução B de 0%; 7 - 12 minutos em solução B 90%; 12 - 13 minutos o retorno a 0% de solução B. Tempo de equilíbrio foi de 5 min. O volume de injeção foi de 5μL. As condições para a fonte de íons do espectrômetro de massas foram: potencial de entrada de 10 V, temperatura a 500°C, gás 1 e 2 a 40psi (GS1) e 60psi (GS2)

respectivamente, voltagem de pulverização de íons a 5000 V, *curtain gas* de 30 psi, e potência média de colisão de gás

4.5 Preparo da curva de calibração

Para o preparo da curva de calibração em matriz utilizou-se uma amostra que não continha os analitos de interesse, ou seja, uma amostra de alimento orgânico. Preparou-se uma curva em matriz com cinco pontos para cada grupo de STM: piretroides (CG- μ ECD): 10 pg/ μ L, 20 pg/ μ L, 50 pg/ μ L, 200 pg/ μ L e 640 pg/ μ L; organofosforados (CG-FDP): 8 pg/ μ L, 20 pg/ μ L, 110 pg/ μ L, 500 pg/ μ L e 1100 pg/ μ L; e carbamatos e outros (LC-MS/MS): 4 pg/ μ L, 20 pg/ μ L, 50 pg/ μ L, 200 pg/ μ L e 400 pg/ μ L.

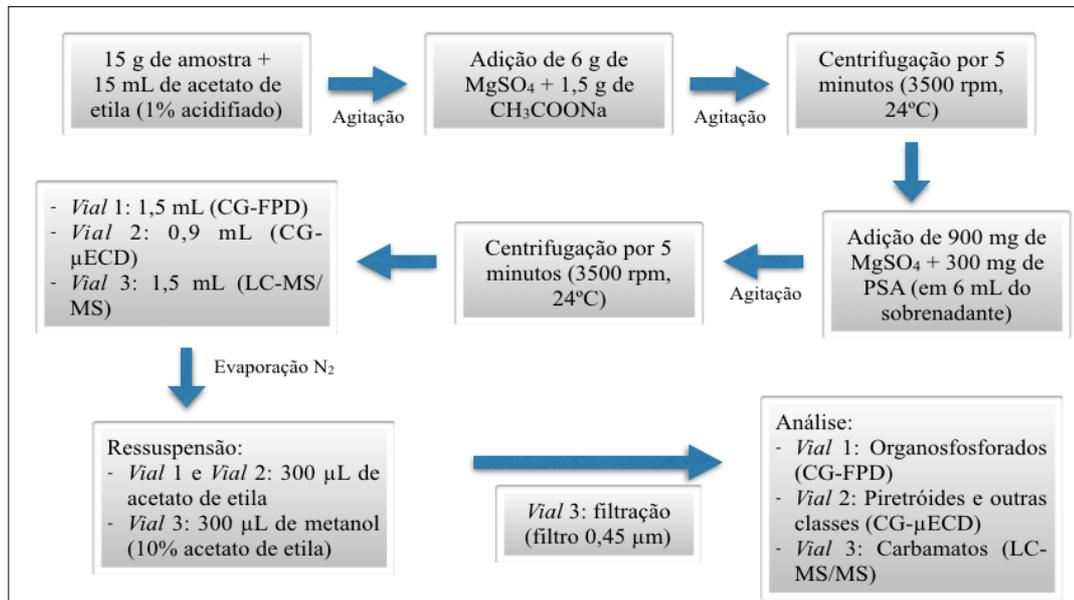
4.6 Extração dos analitos de interesse

As amostras armazenadas a -15°C foram processadas em liquidificador para melhor homogeneização e aumentar a superfície de contato da matriz a ser analisada. Pesou-se 15 g em tubo tipo Falcon® de 50 mL para cada amostra, em balança semi-analítica, em duplicata. O restante de amostra processada foi armazenado a -15°C .

O método de extração QuEChERS acetato modificado consiste basicamente em três etapas, conforme descrito na Figura 3.

- 1) Extração: agitação manual da amostra com solvente adequado (acetato de etila) para extrair os analitos de interesse;
- 2) Partição: adição de sais (MgSO_4 e CH_3COONa) para promover o efeito *salting out*, o tamponamento do pH do meio e a remoção de água;
- 3) Limpeza ou *cleanup*: feita por D-SPE (extração em fase sólida dispersiva), que consiste na agitação do extrato com uma pequena quantidade de adsorvente facilitando o processo de limpeza e eliminando interferentes. Utilizou-se amina primária secundária (PSA) e sulfato de magnésio (MgSO_4).

FIGURA 3. Fluxograma do método de extração QuEChERS acetato modificado



Fonte: (JARDIM et al., 2014)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No total foram analisadas 62 amostras de produtos comercializados como orgânicos no Distrito Federal. As amostras de frutas e hortaliças foram analisadas em duplicata, e aquelas que continham resíduos de pesticidas foram confirmadas por meio de injeção em coluna OV-5 ou OV-17, dependendo do analito presente, e comparadas com o padrão. Os resultados das análises estão apresentados na Tabela 1.

TABELA 1. Resultados das análises de frutas e hortaliças pelo método multirresíduos para as classes de organofosforados, piretroides, carbamatos e outras.

| Cultura | Amostras analisadas/ %Amostras positivas | Concentração (mg/kg) |
|----------------|---|---|
| Abobrinha | 3/0 | <LOQ |
| Acelga | 1/0 | <LOQ |
| Alface | 5/20 | Cipermetrinas: 0,56 |
| Almeirão | 1/0 | <LOQ |
| Banana | 1/0 | <LOQ |
| Batata | 3/0 | <LOQ |
| Batata doce | 3/66,7 | ¹ Procloraz: NQ ¹ Imidacloprido: NQ ² Metomil: NQ ² Dicrotofós: NQ |
| Beringela | 6/16,7 | Cipermetrinas: 0,03 |
| Beterraba | 1/0 | <LOQ |
| Cebola | 2/0 | <LOQ |
| Cenoura | 3/0 | <LOQ |
| Couve | 8/12,5 | Carbofurano 3OH: NQ |
| Couve-flor | 1/0 | <LOQ |
| Espinafre | 1/0 | <LOQ |
| Laranja | 1/0 | <LOQ |
| Mamão | 2/50 | ¹ Acefato: 0,007 ¹ Imidacloprido: NQ |
| Mandioca | 1/0 | <LOQ |
| Maracujá | 1/0 | <LOQ |
| Pepino | 2/100 | ¹ Clorotalonil: 0,05 |

| Cultura | Amostras analisadas/ %Amostras positivas | Concentração (mg/kg) |
|----------------|---|----------------------------------|
| | | ² Clorotalonil: 0,004 |
| | | ² Acefato: 0,7 |
| | | ² Cipermetrinas: NQ |
| Pimentão | 4/0 | <LOQ |
| Quiabo | 3/100 | ¹ Cipermetrinas: NQ |
| | | ¹ Imidacloprido: NQ |
| | | ² Metomil: NQ |
| | | ³ Metomil: NQ |
| Repolho | 1/0 | <LOQ |
| Rúcula | 1/0 | <LOQ |
| Tomate | 7/28,6 | ¹ Metomil: NQ |
| | | ¹ Carbaril: NQ |
| | | ¹ Dicrotofós: NQ |
| | | ² Diazinona: 0,003 |
| Total | 62/21 | |

LOQ: Limite de Quantificável; NQ: Não Quantificável (Resíduo presente, mas não quantificável);

1: amostra 1; 2: amostra 2; 3: amostra 3.

Do total de amostras, 13 (21%) apresentaram-se positivas para pelo menos um analito, em 8 culturas diferentes. A maior frequência de irregularidade quanto a detecção dos pesticidas foi obtida para as culturas, batata-doce, mamão, pepino, quiabo e tomate.

É importante ressaltar que pesticidas detectados nas amostras positivas em concentrações inferiores ao LOQ do analito presente, possam ser originários de outras fontes, ocasionados por contaminação cruzada, que não a do uso agrícola (TASIOPOULOU et al., 2007). Porém, mesmo com a presença de pesticidas não quantificáveis, para o cultivo de orgânicos é considerado como irregularidade, pois não deve estar presente nenhum resíduo. Entre as amostras analisadas com concentrações não quantificáveis incluem: a batata doce para os pesticidas procloraz (LOQ: 0,004 mg/kg), imidacloprido (LOQ: 0,004 mg/kg), metomil (LOQ: 0,001 mg/kg) e dicrotofós (LOQ: 0,004 mg/kg); a couve para o pesticida carbofurano (LOQ: 0,004 mg/kg); o mamão para o pesticida imidacloprido (LOQ: 0,004 mg/kg); o pepino para o pesticida cipermetrina (LOQ: 0,008 mg/kg); o quiabo para os pesticidas cipermetrinas (LOQ: 0,008 mg/kg), imidacloprido (LOQ: 0,004 mg/kg) e metomil (LOQ: 0,001 mg/kg) e o

tomate para os pesticidas metomil (LOQ: 0,001 mg/kg), carbaril (LOQ: 0,001 mg/kg) e dicrotofós (LOQ: 0,004 mg/kg).

Os pesticidas detectados em concentrações acima do LOQ foram: as cipermetrinas na alface e berinjela (0,56 e 0,03 mg/kg, respectivamente), a diazinona no tomate, (0,003 mg/kg), o clorotalonil no pepino (0,004 e 0,05 mg/kg) e o acefato em uma das amostras de pepino e no mamão (0,7 e 0,007 mg/kg, respectivamente). Para a cultura do tomate, os pesticidas carbaril e metomil tem uso permitido. Para a cultura do pepino os pesticidas cipermetrina e clorotalonil também são autorizados, assim como o pesticida imidacloprido para a cultura do mamão.

A Tabela 2 apresenta os pesticidas com uso autorizado detectados nas culturas analisadas, cujas concentrações estão abaixo do LMR estabelecido pela legislação. Porém, o estudo analisou alimentos orgânicos, e a presença de pesticidas já configura uma irregularidade na produção de alimentos orgânicos. Adicionalmente foram detectados pesticidas com uso proibido, como o dicrotofós para a cultura de batata-doce (amostra 1) e tomate (amostra 1). E o pesticida procloraz para a cultura de batata-doce (amostra 2). O ingrediente ativo procloraz foi proibido no Brasil após reavaliação toxicológica pela Anvisa, em agrotóxicos, conforme dispõe a Resolução RDC no 60, de 3 de fevereiro de 2016, publicada no Diário Oficial da União de 04 de fevereiro de 2016.

TABELA 2. Pesticidas autorizados para uso agrícola para a cultura e os LMR.

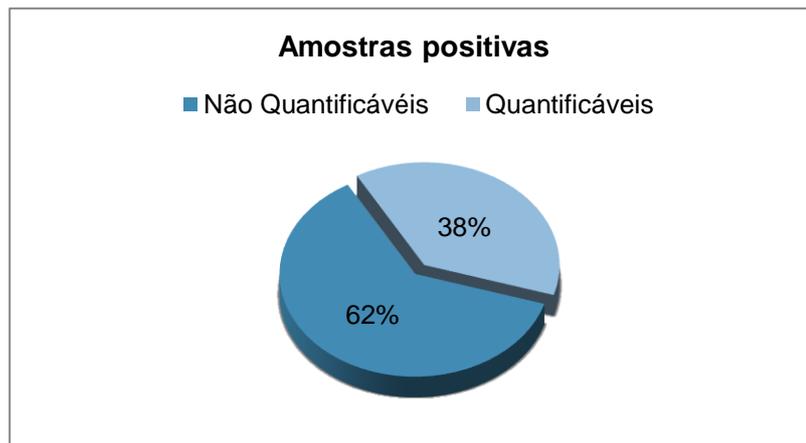
| Cultura | Concentração (mg/kg) | LMR (mg/kg) |
|----------------|---|--------------------|
| Mamão | Imidacloprido: resíduo presente, mas não quantificável (NQ) | 2,0 |
| Pepino | ¹ Clorotalonil: 0,05 | 0,1 |
| | ² Clorotalonil: 0,004 | 0,1 |
| | ² Cipermetrinas: resíduo presente, mas não quantificável (NQ). | 0,05 |
| Tomate | ¹ Metomil: NQ | 1,0 |
| | ¹ Carbaril: NQ | 0,1 |

1: amostra 1; 2: amostra 2. NQ: não quantificável (resíduo presente, mas não quantificável). LMR: Limite Máximo Residual. Fonte: ANVISA, 2016).

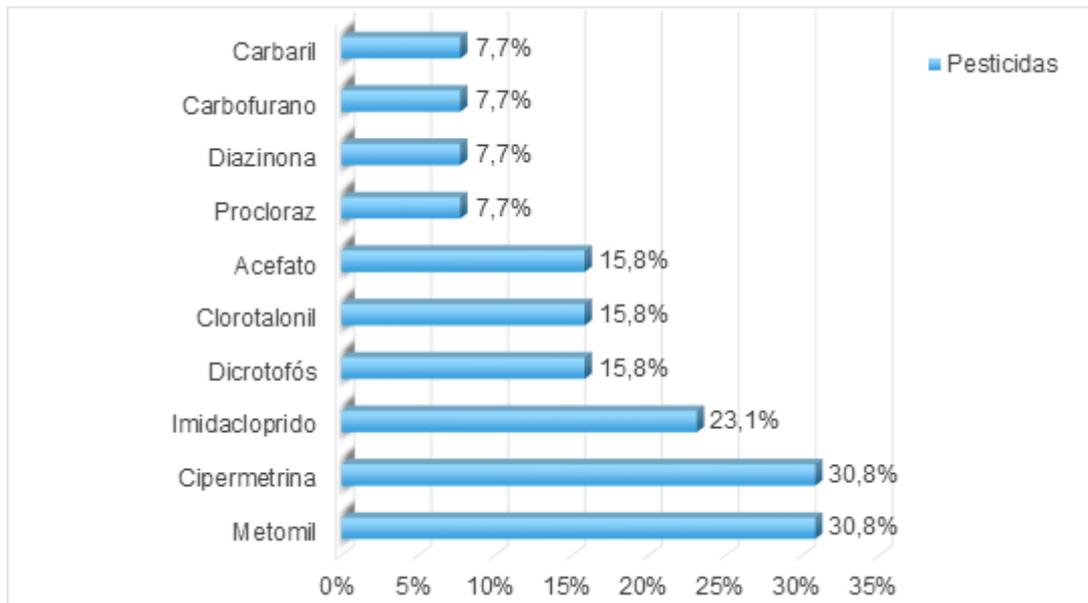
Recentemente foi publicado no Diário Oficial da União de 19 de outubro de 2017 a Resolução RDC nº 185, de 18 de outubro de 2017, a qual dispõe sobre o ingrediente ativo carbofurano que será proibido no Brasil a partir de 19 de abril de 2018, em decorrência de reavaliação toxicológica realizada pela Anvisa. Tal pesticida foi encontrado em uma amostra de couve, com uso não autorizado para a cultura.

A Figura 4 apresenta a distribuição das amostras positivas encontradas neste estudo. Dentre as 62 amostras analisadas, 13 foram positivas (21%), das quais 62% continham resíduos abaixo do LOQ.

FIGURA 4. Distribuição das amostras positivas analisadas pelo método multiresíduos.



De acordo com os resultados do PARA 2013-2015 (2016a), dos 232 pesticidas investigados nas 12051 amostras de alimentos convencionais analisados, foram detectados 134 pesticidas diferentes. O acefato e o imidacloprido estão entre os 5 pesticidas mais detectados no Programa e o acefato, metomil e cipermetrina estão entre os de maior número de detecções irregulares (presentes em culturas sem o uso registrado para estes pesticidas). No presente estudo, esses compostos também foram detectados nas amostras orgânicas analisadas, como é mostrado na Figura 5. O metomil e a cipermetrina apresentaram o maior percentual de detecções.

FIGURA 5. Percentual de detecções de pesticidas do total das amostras positivas.

As Figuras 6 e 7 representam duas injeções cromatográficas em CG- μ ECD (piretroides) de beringela e em CG-FPD (organofosforado) de pepino, respectivamente. Verifica-se a presença de cipermetrina na Figura 6 e a presença do acefato na Figura 7. A presença do pesticida se dá pela eluição dos picos na amostra no mesmo tempo de retenção daquele do padrão.

FIGURA 6. Presença de cipermetrina em amostra de berinjela, injeção em CG- μ ECD. A: STM de piretroides (200 μ g/mL) em azul e amostra de berinjela em vermelho. B: cromatograma ampliado.

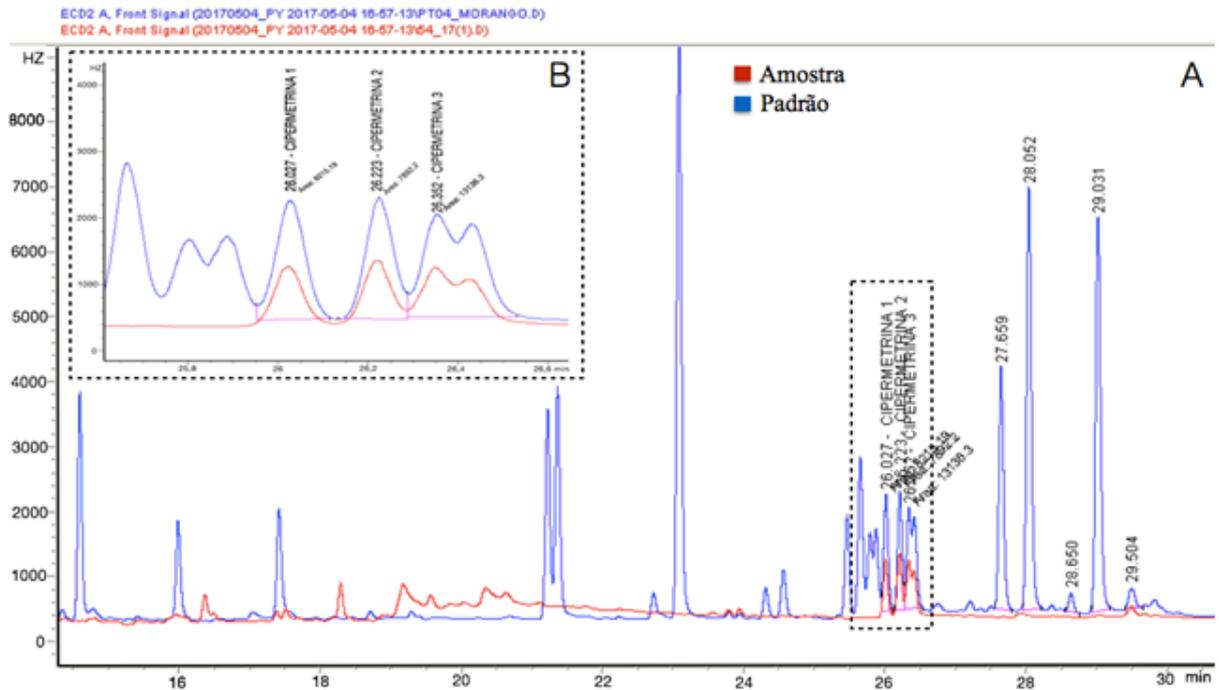
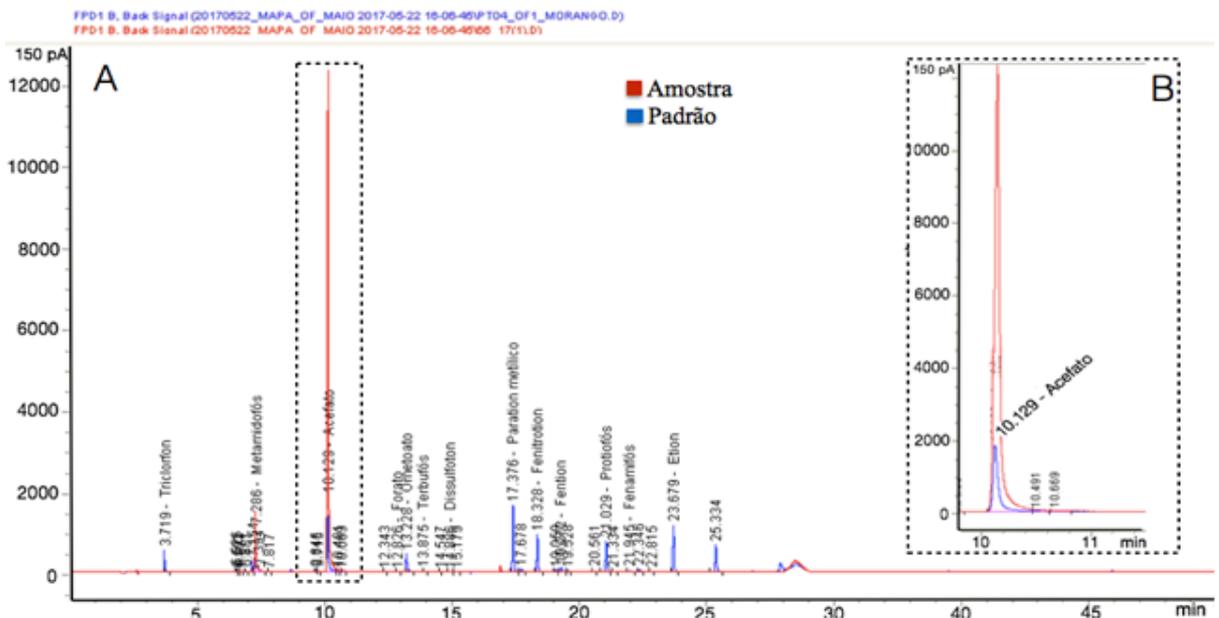


FIGURA 7. Presença de acefato em amostra de Pepino, injetada em CG-FDP. A: STM organofosforado (200 μ g/mL) em azul e amostra de pepino em vermelho. B: cromatograma ampliado.



6. CONCLUSÃO

De acordo com a Lei 10.831, de 23 de dezembro de 2003 os alimentos orgânicos são estritamente proibidos de contaminação por agrotóxicos e qualquer tipo de resíduo do mesmo.

Do total de 62 amostras monitoradas, de 24 tipos de culturas, 13 amostras (21%) apresentaram algum tipo de pesticida, sendo que 3 destas amostras (23,1%) apresentaram pesticidas que não possuem autorização de uso no Brasil. Das 21 detecções de pesticidas, o maior percentual foi para os pesticidas metomil (carbamato) e cipermetrina (piretroide), cada um presente em 30.8% das amostras positivas.

A quantidade de amostras de alimento positivas indica que a produção dos produtos orgânicos comercializados no Distrito Federal e entorno, em sua maioria, encontra-se dentro do padrão esperado, visto que a maioria obteve resíduos não detectáveis. Contudo, não se pode afirmar que os alimentos analisados estão isentos de contaminação por outros compostos, visto que o estudo analisou 64 tipos de pesticidas e isômeros. Tal estudo, mostra que é necessário a continuidade no monitoramento de alimentos orgânicos quanto a presença de pesticidas multiclasses para que o consumidor tenha alimentos seguros e confiáveis.

7. REFERÊNCIAS

- ANVISA. **Monografias de Agrotóxicos**. 2016. Disponível em:
<http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos>. Acessado em: 06/12/2017.
- ANVISA. **Resolução-RDC Nº 60, de 3 de fevereiro de 2016**. Disponível em:
ftp://ftp.saude.sp.gov.br/ftpsessp/bibliote/Informe_eletronico/2016/Iels.fev.16/Iels23/U_RS-MS-ANVISA-RDC-60_030216.pdf. Acessado em: 06/12/17.
- ANVISA. **Resolução - RDC Nº 185, de 18 de outubro de 2017**. Disponível em:
http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2922962/RDC_185_2017_COMP.pdf/25d8fe02-a61d-49dd-8c44-e27d95284fbb. Acessado em: 06/12/17.
- BAKER, B. P.; BENBROOK, C. M.; GROTH, E.; BENBROOK, K. L. **Pesticide residues in conventional, integrated pest management (IPM)-grown and organic foods: insights from three US data sets**. Food Addit. Contam., v. 19, p. 427-446, 2002.
- BRASIL. **Decreto Nº 6.323, de 27/12/2007**. Disponível em
http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2007/decreto/d6323.htm.
 Acessado em: 06/12/2017.
- BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Manual de garantia da qualidade analítica**. / Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília : MAPA/ACS, p. 177, 2011.
- BRASIL. (28 de maio de 2009). Diário Oficial da União. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. **Instrução Normativa Nº 19, de 28 de maio de 2009** - Mecanismos de Controle e Informação da Qualidade Orgânica. Seção 1.
- BRASIL. (07 de outubro de 2011). Diário Oficial da União. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. **Instrução Normativa Conjunta, Nº46, de 6 de outubro de 2011**. Seção 1.
- BRASIL. (20 de junho de 2014). Diário Oficial da União. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. **Instrução Normativa Conjunta, Nº17, de 18 de junho de 2014**. Seção 1
- CAMARGO FILHO, W. P. **Algumas considerações sobre a construção da cadeia de produtos orgânicos**. Informações Econômicas, São Paulo, v. 34, n. 2, p. 55-69, 2004.

- CDFA (California Department of Food and Agriculture). **2015 Pesticide Residues in Fresh Produce**. Disponível em:
<http://www.cdpr.ca.gov/docs/enforce/residue/resi2015/rsfr2015.htm>. Acessado em: 06/12/2017.
- ECOBICHON, DJ. **Toxic effects of pesticides**. In: Amdur, M. O. & Klaassen CD. Editors. Casarett and Doll's toxicology: the basis of poisons. 6. ed.. 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-2011-0746-0003>. Acessado em 06/12/2012.
- EFSA (European Food Safety Authority). **The 2014 European Union Report on Pesticide Residues in Food**. EFSA Journal 2016;14(10):4611. p. 70-72, 2016. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2016.4611/epdf>. Acessado em: 06/12/2017
- EFSA (European Food Safety Authority). **The 2015 European Union report on pesticide residues in food**. EFSA Journal, v. 15(4): 4791. p. 67-68, 2017. Disponível em: <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/4791>. Acessado em: 06/12/2017.
- FARINA, EMMQ; REZENDE, CL. **Assimetria informacional do mercado de alimentos orgânicos**. In: II Seminário Brasileiro da Nova Economia Institucional, Campinas, 2001. Disponível em: http://pensa.org.br/wp-content/uploads/2011/10/Assimetria_informacional_no_mercado_de_alimentos_org%C3%A2nicos_2001.pdf. Acesso em: 06/12/2017.
- FERNANDES, VC; DOMINGUES, VF; MATEUS, N; DELERUE-MATOS, C. **Pesticide residues in Portuguese strawberries grown in 2009-2010 using integrated pest management and organic farming**. Environmental Science and Pollution Research, v.19(9), p.4184-4192, 2012.
- FiBL (Research Institute of Organic Agriculture). **The World of Organic Agriculture 2017**. Fev. 2017. Disponível em:
<http://www.fibl.org/fileadmin/documents/en/news/2017/mr-world-organic-agriculture-2017-english.pdf>. Acessado em: 06/12/2017.
- FILHO, PF; ORMOND, JGP; PAULA, SRL; ROCHA, LT. **Agricultura Orgânica: Quando o passado é futuro**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 15, p. 3-34, mar. 2002

GLIESSMAN, SR. **Agroecologia - Processos ecológicos em agricultura sustentável**. 4. ed. Porto Alegre: UFRGS, 2009.

IBD (Instituto Biodinâmico De Desenvolvimento Rural). **Inspeções e Certificações Agropecuárias e Alimentícias. Brasil quer aumentar exportações de orgânicos para a América**. 2017. Disponível em: http://ibd.com.br/pt/NoticiasDetalhes.aspx?id_conteudo=462. Acessado em: 06/12/2017.

JARDIM, ANO; MELLO, DC; GOES, FCS; FROTA JR., EF; CALDAS, ED. **Pesticide residues in cashew apple, guava, kaki and peach: GC-ECD, GC-FPD and LC-MS/MS multiresidue method validation, analysis and cumulative acute risk assessment**. Food Chemistry, v. 164: p. 195-204, 2014.

LIMA, M A. **Qualidade e segurança do morango produzido nos sistemas convencional, orgânico e produção integrada**. Pouso Alegre, v. 7, n. 4, p. 47-57, Dez. 2015.

MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). **22,5% dos municípios brasileiros têm produção orgânica**. 2016a. Disponível em : <http://www.agricultura.gov.br/noticias/22-5-dos-municipios-brasileiros-tem-producao-organica>. Acessado em: 06/12/2017.

MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). **Alimento seguro**. 2016b. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/noticias/produtos-vegetais-e-organicos-vaio-ter-uma-nova-ferramenta-de-fiscalizacao>. Acessado em: 06/12/2017.

OTA (Organic Trade Association). **U.S. Organic Trade Data: 2011 to 2016**. Disponível em: https://ota.com/sites/default/files/indexed_files/OTATradeReport_10-30-2017.pdf. Acessado em: 06/12/2017.

ORMOND, P.J. et al. **Agricultura Orgânica: Quando o passado é futuro**. BNDS Setorial, Rio de Janeiro, n. 15, p. 3-34, Mar. 2002. Disponível em: <http://aao.org.br/aao/pdfs/publicacoes/cartilha-agricultura-organica-quando-o-passado-e-futuro.pdf>. Acessado:06/12/2017.

PARA. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos. **Relatório das análises de amostras monitoradas no período de 2013 a 2015**. Gerência-Geral de Toxicologia, p. 30-33, 2016a. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relat%C3%B3rio+PARA+2013-2015_VERS%C3%83O-FINAL.pdf/494cd7c5-5408-4e6a-b0e5-5098cbf759f8. Acessado em: 06/12/2017.

- PARA. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos. **Relatório das análises de amostras monitoradas no período de 2013 a 2015**. Gerência-Geral de Toxicologia, p.126, 2016b. Disponível em:
http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relat%C3%B3rio+PARA+2013-2015_VERS%C3%83O-FINAL.pdf/494cd7c5-5408-4e6a-b0e5-5098cbf759f8.
Acessado em: 06/12/2017.
- PENTEADO, SR. **Manual de fruticultura ecológica: Técnicas e práticas de cultivo**. 2. ed. Campinas: Via Orgânica, 2010.
- RAY DE, FRY JR. **A reassessment of the neurotoxicity of pyrethroid insecticides**. *Pharmacol Ther.*, v.111 (1), p. 174-193, 2006.
- SANTOS, GMADAD, et al. **Pesticide Residues in Conventionally and Organically Grown Tomatoes in Espírito Santo (Brazil)**. *Química Nova*, v. 38 (6), p. 848-851, 2015.
- SANTOS, MAT; AREAS, MA; REYES, FGR. **Piretroides Uma visão geral**. *Alimentos e Nutrição*, v. 18(3), p. 339-349, Jul/set. 2007.
- SILVA, JC; SILVA, AAS; ASSIS, RT. **Sustentabilidade e Inovações no Campo**. p. 135-138, 2013. Disponível em:
<file:///C:/Users/moura/Desktop/TCC/artigos/sustentabilidade-e-Inovacao-no-campo.pdf>. Acessado: 06/12/17.
- SODERLUND, DM; CLARK, JM; SHEETS, PP; MULLIN, LS; PICCIRILLO, VJ; SARGENT, D; STEVENS, JT; WEINER, ML. **Mechanisms of pyrethroid neurotoxicity: implications for cumulative risk assessment**. *Toxicology*, v.171(1), p. 03–59, Feb. 2002.
- STERTZ, SC; FREITAS, RJS. **Qualidade de hortícolas convencionais, orgânicas e hidropônicas na região metropolitana de Curitiba, Paraná**. *Visão Acadêmica*, Curitiba, v .6, n.1, Jan. - Jul./2005.
- TASIOPOULOU, S; CHIODINI, AM; VELLERE, F; VISENTIN, S. **Results of the monitoring program of pesticide residues in organic food of plant origin in Lombardy (Italy)**. *Jornal Environ Sci Health B*, v. 42 (7), p. 835-4, Sep-Oct. 2007. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17763041>. Acesso em: 06/12/2017.
- WALORCZYK, S; DROŹDŹYŃSKI, D; KOWALSKA J; REMLEIN-STAROSTA, D; ZIÓŁKOWSKI, A; PRZEWOŹNIAK, M; GNUSOWSKI, B. **Pesticide residues determination in Polish organic crops in 2007–2010 applying gas**

chromatography–tandem quadrupole mass spectrometry. Food Chemistry, v. 139, p. 482-487, 15 Ago 2013.

WILLER, H; LERNOUD, J. **The World of Organic Agriculture: Statistics and Emerging Trends 2016.** 1. ed. Research Institute of Organic Agriculture (FiBL) and IFOAM – Organics International, 2016.