



# PANORAMA DA CONTAMINAÇÃO POR RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS NA CULTURA DE PIMENTÃO (*Capsicum annuum* L.) COMERCIALIZADOS NA CIDADE DO RIO DE JANEIRO

Carmo SV<sup>1</sup>, Bastos LHP<sup>1</sup>, Oliveira AC<sup>1</sup>, Santos ACLB<sup>1</sup>, Frota MO<sup>1</sup>, Cardoso MHWM<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde-INCQS-FIOCRUZ

## Introdução

A agricultura é uma importante atividade econômica no Brasil. Por consequência, o processo produtivo agrícola brasileiro está cada vez mais dependente dos agrotóxicos e fertilizantes químicos, sendo considerado nos últimos anos o maior mercado mundial de agrotóxicos<sup>1</sup>.

Com o aumento no consumo de agrotóxicos as preocupações com o excesso de resíduos dessas substâncias em alimentos ganham relevância e tornam-se cada vez mais frequentes. No Brasil algumas iniciativas são realizadas a fim de avaliar e promover a qualidade dos alimentos consumidos pela população provenientes de culturas tratadas com estas substâncias. Dentre essas, têm sido executados programas de monitoramento de resíduos de agrotóxicos em alimentos, com o objetivo de avaliar continuamente os níveis de resíduos nos produtos<sup>2</sup>.

No último relatório do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos de Alimentos (PARA) divulgado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) em 2013, o pimentão liderou a lista dos alimentos mais contaminados por agrotóxicos, 91,8 % das amostras analisadas apresentaram alguma contaminação<sup>3</sup>.

O pimentão (*Capsicum annuum* L.) é uma das hortaliças de maior consumo no Brasil, principalmente pela região nordeste e sudeste. Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), SP e MG são os principais estados produtores e respondem por 35 % da produção nacional<sup>4,5</sup>.

O consumo médio de pimentão no Brasil em 2008-2009, segundo a Pesquisa de Orçamento Familiar (POF), foi de 0,584 kg/habitante/ano. A região nordeste, esteve acima desta média, com um consumo de 0,802 kg/habitante/ano. Em seguida a região sudeste com 0,539 kg/habitante/ano, sendo o RJ o estado de maior consumo, com 0,678 kg/habitante/ano, acima da média nacional<sup>6</sup>.

Atualmente cerca de 529 ingredientes ativos (IA) são permitidos no Brasil de acordo com os critérios de uso e indicação estabelecidos em suas monografias. Para a cultura de pimentão, são permitidos pela ANVISA 47 agrotóxicos: **azadiractina**, **azoxistrobina**, buprofezina, boscalida, casugamacina, ciantraniliprole,  $\alpha$ -cipermetrina, **clomazona**, **clorfenapir**, **clorotalonil**, **compostos a base de cobre**, cresoxim metílico, **deltametrina**, **difenoconazol**, dimetomorfe, **ditiocarbamatos (mancozebe, metiram e propinebe)**, **enxofre**, espinetoram, **estreptomina**, **etiona**, fluopicolida,

flutriafol, formetanato, fluxapiroxade, **11-hexadecenol**, **imidacloprido**, indoxicarbe, **iprodivona**, **iprovalicarbe**, lambda-cialotrina, **metconazol**, **metiocarbe**, **piraclostrobina**, **piriproxifem**, propamocarbe, tebuconazol, teflubenzurom, **tetradifona**, **tiabendazol**, **tiacloprido**, **tiametoxam**, **trifluralina** e **3,6,9-tricosatrieno**<sup>7</sup>. Entretanto, há um conflito quanto à permissão do uso de alguns IA nessa cultura, no MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) são permitidas 38 substâncias: abamectina, acefato, acetato de 4,7,10-tridecatrienila, acetato de 4,7-tridecatrienila, oxitetraciclina, triclorfom, 1,4-dimetoxibenzeno, além das destacadas acima<sup>8</sup>.

Considerando os riscos ambientais e a segurança alimentar é necessário avaliar continuamente o nível dessas substâncias nos alimentos usando métodos analíticos eficientes e seguros.

Esse trabalho determinou resíduos de agrotóxicos em pimentão, utilizando o método de extração QuEChERS<sup>9</sup> com detecção por cromatografia gasosa acoplada a detector por micro captura de elétrons - Ni<sup>63</sup> (CG- $\mu$ DCE), a fim de avaliar o panorama do produto comercializado na cidade do RJ.

## Material e Métodos

Foram analisadas 21 amostras de pimentão, sendo 17 da agricultura convencional e 4 da orgânica, adquiridas nos mercados locais do município do RJ, no período de 2013 a 2015.

O método de extração está apresentado na Figura 1.

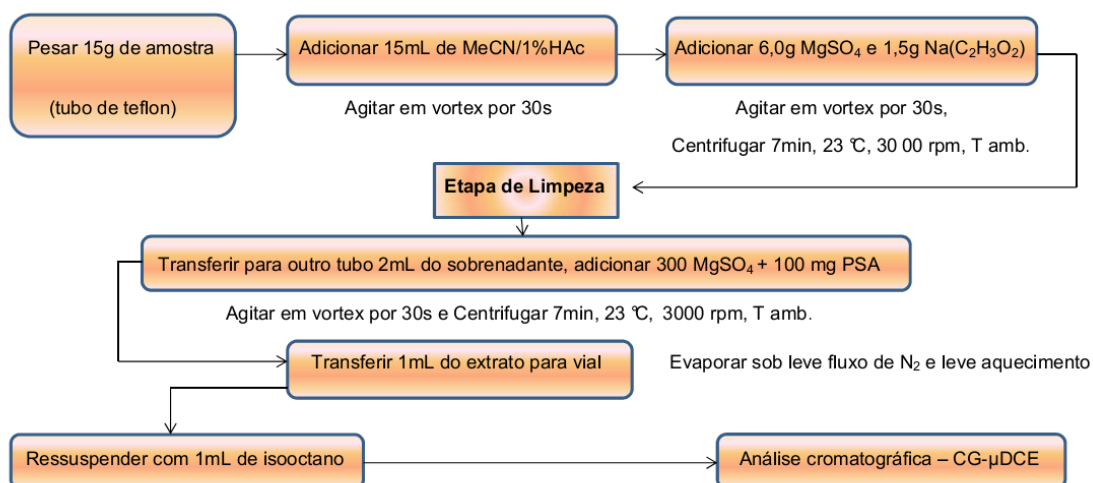


Figura 1: Fluxograma do método QuEChERS.

As condições cromatográficas foram: sistema de injeção automático e estação de trabalho com o software *ChemStation*. Temperatura do injetor e detector de 230 °C e 300 °C, respectivamente. Coluna 5 % fenil metil siloxano de 30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m. Programação de temperatura do forno de 80 °C (0 min) @ 30 °C/min até 180 °C (8 min) @ 2 °C/min até 200 °C (5 min) @ 6 °C/min até 280 °C (15 min). Fluxo de gás carreador Hélio de 1,2 mL min<sup>-1</sup>, fluxo da purga do septo de 2,9 mL min<sup>-1</sup>, fluxo total de 64,1 mL min<sup>-1</sup>, fluxo de gás *make up* (Nitrogênio) de 60 mL min<sup>-1</sup>, modo de injeção *splitless* com abertura da válvula de 0,75 min



e volume de injeção de 1,0  $\mu\text{L}$ . Tempo total de corrida de 60 min e integração pelo parâmetro de área de picos.

Para a confirmação das substâncias encontradas, utilizou-se um cromatógrafo a gás com detector por espectrometria de massas do tipo quadrupolo (CGAR-EM-IE) com monitoramento por modo de rastreamento de íons específicos (SIM) - sistema de injeção automático e estação de trabalho com o software *ChemStation*; temperatura do injetor (modo *splitless*) 270 °C; coluna DB 17 ms; programação de temperatura do forno de 100 °C (1 min) @ 20 °C/min até 250 °C @ 5 °C/min até 300 °C (11,5 min); fluxo de gás carreador Hélio de 1,0 mL min<sup>-1</sup>; temperatura da fonte de ionização por impacto de elétrons de 230°C e voltagem de 70 eV; temperatura do quadrupolo de 150°C - e o um cromatógrafo líquido de ultra eficiência com detector por espectrometria de massas sequencial do tipo triploquadrupolo (UHPLC-ESI-MS/MS), com monitoramento de reações múltiplas (MRM)<sup>10</sup>.

## Resultados e Discussão

Foram avaliados 53 resíduos de agrotóxicos nas 21 amostras de pimentão adquiridas, sendo 39 validados para essa matriz: 2,4'-DDD, 2,4'-DDE, **2,4'-DDT**, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, **4,4'-DDT**, **acetacoloro**, alacloro, aldrin, bifentrina, bioaletrina, **captana**, carbofenotona, ciflutrina, cipermetrina, **clorfenapir**, **clorotalonil**, clorpirifós, clorpirifós metil, **deltametrina**, **dicofol**, dieldrin, endossulfam ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\text{SO}_4$ ), endrin, **EPN**, esfenvalerato, fenpropatrina, fenitrotiona, fenvalerato, fipronil, **flucitrinato**, folpete, **forato**, HCB, HCH ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ),  $\gamma$ -HCH, heptacloro, lambda-cialotrina, **malationa**, metidationa, **metoxicloro**, mirex, oxifluorfem, permetrina, procimidona, tetradifona, trifluralina, **triflucistrobina** e vinclozolina. Destas, 11 substâncias destacadas não foram validadas para a matriz pimentão<sup>10,11</sup>.

Para a identificação dos resíduos encontrados nas amostras, foram utilizados os seguintes critérios: o tempo de retenção obtido nas amostras em relação ao tempo de retenção das Substâncias Químicas de Referência de Agrotóxicos (SQRAs) e a intensidade relativa da área dos picos detectados na amostra avaliada e na SQRA.

A confirmação das substâncias encontradas foi realizada por CGAR-EM-IE e por UHPLC-ESI-MS/MS, onde foram monitoradas, no mínimo, duas transições específicas (íon precursor  $\rightarrow$  íon fragmento) para cada substância analisada.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos, mostrando os resíduos de agrotóxicos encontrados nas 21 amostras analisadas e o resultado final considerando a condição legal no Brasil de cada substância encontrada.



**Tabela 1 - Avaliação de amostras de pimentão por CG- $\mu$ DCE no período de 2013 a 2015.**

AMOSTRA		RESÍDUO DE AGROTÓXICO ENCONTRADO	LQ mg kg <sup>-1</sup>	CONC. ENCONTRADA mg kg <sup>-1</sup>	LMR mg kg <sup>-1</sup>	CONFIRMAÇÃO	RESULTADO	
CONVENÇIONAL	2013	A	NARA	-	-	-	-	SATISFATÓRIO
		B	Azoxistrobina	NV	-	0,50	UHPLC-ESI-MS/MS	SATISFATÓRIO
	2014	A	NARA	-	-	-	-	SATISFATÓRIO
		B	Fenpropatrina	0,02	0,13	NA	CGAR-EM (IE)	INSATISFATÓRIO
		C	Clorfenapir	NV	0,05	0,30	CGAR-EM (IE)	SATISFATÓRIO
		D	Clorfenapir	NV	0,11	0,30	CGAR-EM (IE)	SATISFATÓRIO
		E	Clorfenapir	NV	0,12	0,30	CGAR-EM (IE)	INSATISFATÓRIO
			Fenpropatrina	0,02	< LQ	NA	CGAR-EM (IE)	
			Lambda-cialotrina	0,02	< LQ	0,20	CGAR-EM (IE)	
	2015	A	Oxifluorfen	0,02	< LQ	NA	-	INSATISFATÓRIO
			Triflouxistrobina	NV	0,01	NA	UHPLC-ESI-MS/MS	
		B	NARA	-	-	-	-	SATISFATÓRIO
		C	Clorfenapir	NV	0,01	0,30	CGAR-EM (IE)	INSATISFATÓRIO
			Clorotalonil	NV	0,04	5,00	-	
			Esfenvalerato	0,02	< LQ	NA	-	
			Lambda-cialotrina	0,02	0,02	0,20	CGAR-EM (IE)	
		D	Triflouxistrobina	NV	0,01	NA	UHPLC-ESI-MS/MS	INSATISFATÓRIO
			Cipermetrina	0,02	0,07	NA	-	
			Clorfenapir	NV	0,08	0,30	CGAR-EM (IE)	
			Clorotalonil	NV	0,06	5,00	-	
			Esfenvalerato	0,02	< LQ	NA	-	
		E	Fenpropatrina	0,02	< LQ	NA	CGAR-EM (IE)	INSATISFATÓRIO
			Cipermetrina	0,02	0,04	NA	-	
			Esfenvalerato	0,02	< LQ	NA	-	
	F	Fenpropatrina	0,02	< LQ	NA	CGAR-EM (IE)	INSATISFATÓRIO	
		Clorfenapir	NV	0,01	0,30	CGAR-EM (IE)		
		Clorotalonil	NV	0,01	5,00	-		
		Fenpropatrina	0,02	< LQ	NA	CGAR-EM (IE)		
	G	Triflouxistrobina	NV	0,01	NA	UHPLC-ESI-MS/MS	INSATISFATÓRIO	
		NARA	-	-	-	-		
NARA		-	-	-	-			
NARA		-	-	-	-			
I	Clorfenapir	NV	0,04	0,3	CGAR-EM (IE)	INSATISFATÓRIO		
	Triflouxistrobina	NV	0,08	NA	UHPLC-ESI-MS/MS			
J	Clorfenapir	NV	0,03	0,3	CGAR-EM (IE)	SATISFATÓRIO		
ORGÂNICA	2013	A	NARA	-	-	-	-	SATISFATÓRIO
		B	NARA	-	-	-	-	SATISFATÓRIO
		C	NARA	-	-	-	-	SATISFATÓRIO
		D	NARA	-	-	-	-	SATISFATÓRIO





**NARA** - Não Apresentou Resíduo de Agrotóxico, dentre as substâncias analisadas; **LQ** - Limite de Quantificação; **LMR** - Limite Máximo Permitido; **NV** - Não Validada para o pimentão; **NA** - Monografia Não Autorizada para o pimentão.

Das amostras de pimentão convencionais analisadas 47 % foram consideradas insatisfatórias, apresentando resíduos de produtos não autorizados à cultura. Esse resultado ressalta um problema já identificado anteriormente em outros programas, na qual produtores de pequenas culturas utilizam agrotóxicos não autorizados em razão do número reduzido de produtos registrados a cultura, ocasionado pela falta de interesse das empresas que desenvolvem/formulam os agrotóxicos em registrar a substância para culturas em que o retorno será menor que o investimento para o registro.

Cinquenta e três por cento das amostras foram satisfatórias para a agricultura convencional, entretanto 24 % apresentaram pelo menos um IA para o pimentão dentro dos LMRs e 29 % não apresentaram qualquer resíduo de agrotóxico, dentre os analisados. Embora as amostras sejam satisfatórias, essas apresentaram diferentes IA permitidos em uma mesma amostra, essa condição deveria ser contemplada pela legislação nacional.

As amostras provenientes da agricultura orgânica (total de 4) foram consideradas satisfatórias, por não apresentarem resíduos de agrotóxicos, dentre as substâncias pesquisadas.

Os resultados obtidos referem-se a um grupo específico de agrotóxicos avaliados (total 53), entretanto existem outras substâncias também utilizadas na cultura, e não detectáveis pela técnica abordada.

## Conclusão

Diante dos resultados apresentados, conclui-se que a situação do pimentão é preocupante, apesar dos esforços voltados para essa cultura. Entretanto, considerando os resultados obtidos nas amostras satisfatórias, é possível produzir a cultura sem a presença dessas substâncias, ou pelo menos de acordo com o que preconiza as boas práticas agrícolas e a legislação brasileira vigente. Assim, as ações realizadas pelos programas de monitoramento, bem como as ações educativas ressaltando a necessidade das boas práticas agrícolas, devem ser reforçadas para garantir ao consumidor o acesso a um alimento seguro.

## Referências

1. Associação Brasileira de Saúde Coletiva. Dossiê ABRASCO: Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde - Parte 1 - Agrotóxicos, Segurança Alimentar e Nutricional e Saúde. Rio de Janeiro: *World Nutrition*; 2012.
2. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Análise das Violações encontradas em Alimentos nos Programas Nacionais de Monitoramento de Agrotóxicos. São Paulo: Embrapa Meio Ambiente; 2013.
3. Agência Nacional de Vigilância Sanitária [homepage na internet]. Relatório de atividades de 2011 e 2012 – Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) [acesso em 08 jan 2015]. Disponível em:



<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Programa+de+Analise+de+Residuos+de+Agrotoxicos+em+Alimentos>

4. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária [homepage na internet]. *Capsicum*: pimentas e pimentões no Brasil [acesso em 08 jan 2015]. Disponível em: <http://www.cnph.embrapa.br/capsicum/especies.htm>

5. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística [homepage na internet]. Tabela 2.6.24 - Produção e valor da produção de pimenta e pimentão, segundo as Grandes Regiões e Unidades da Federação - 2006 [acesso em 08 jan 2015]. Disponível em: [ftp://ftp.ibge.gov.br/Censos/Censo\\_Agropecuario\\_2006/Segunda\\_Apuracao/tabelas\\_pdf/tab\\_2\\_6.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Censos/Censo_Agropecuario_2006/Segunda_Apuracao/tabelas_pdf/tab_2_6.pdf)

6. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa de Orçamentos Familiares – 2008-2009: Aquisição alimentar domiciliar *per capita*. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística; 2010.

7. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. [homepage na internet]. Monografias autorizadas [acesso em 14 jun 2015]. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Programa+de+Analise+de+Residuos+de+Agrotoxicos+em+Alimentos>

8. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento [homepage na internet]. Relatório Consolidado de Ingredientes Ativos [acesso em 08 jun 2015]. Disponível em: [http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons)

9. Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbauer D, Schenck FJ. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *J AOAC Int.* 2003; 86(2): 412-31.

10. Carmo SV. Implementação, Validação e Análise de Resíduos de Agrotóxicos em matriz pimentão. Rio de Janeiro. Monografia [Especialista em Vigilância Sanitária] – Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde-Fundação Oswaldo Cruz; 2015.

11. Cardoso MHW, Gouvêa AV, Carmo SV, Costa LC, Bastos LHP. Validação do método QuEChERS modificado para análise de resíduos de agrotóxicos na matriz pimentão. [Apresentação In: XVIII Encontro Nacional de Analistas de Alimentos – ENAAL e IV Congresso Latino Americano de Analistas de Alimentos; 2013 set 15-18; São Paulo, Brasil]. *Gestão e Inovação Tecnológica* ISSN 2175-1781, 1 CD-ROM.