



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

**ANÁLISE DE RESÍDUOS DE FUNGICIDAS DITIOCARBAMATOS EM
HORTALIÇAS PRODUZIDAS NA REGIÃO DE VARGEM BONITA,
DISTRITO FEDERAL**

FAUSTO JAIME MIRANDA DE ARAUJO

BRASÍLIA/DF
MARÇO/2019



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

**ANÁLISE DE RESÍDUOS DE FUNGICIDAS DITIOCARBAMATOS EM
HORTALIÇAS PRODUZIDAS NA REGIÃO DE VARGEM BONITA,
DISTRITO FEDERAL**

FAUSTO JAIME MIRANDA DE ARAUJO

ORIENTADORA: Profa. Dra. ANA MARIA RESENDE JUNQUEIRA
CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. ELOISA DUTRA CALDAS

BRASÍLIA/DF
MARÇO/2019



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

**ANÁLISE DE RESÍDUOS DE FUNGICIDAS DITIOCARBAMATOS EM
HORTALIÇAS PRODUZIDAS NA REGIÃO DE VARGEM BONITA,
DISTRITO FEDERAL**

FAUSTO JAIME MIRANDA DE ARAUJO

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM AGRONOMIA.**

APROVADO POR:

Profa. ANA MARIA RESENDE JUNQUEIRA, Ph.D (UnB-FAV)
(ORIENTADORA)

Profa. MICHELLE SOUZA VILELA, Dra. (UnB-FAV)
(EXAMINADORA INTERNA)

Profa. MARIA HOSANA CONCEIÇÃO, Dra. (UnB-FCE)
(EXAMINADORA EXTERNA)

BRASÍLIA/DF, 26 DE MARÇO DE 2019.

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo incentivo e apoio.

Ao Paulo César, sua esposa, Maria Luíza, sua filha, Jéssica, e amigos, Pastor Júnior, Adoniran e Isnard, pela compreensão e ajuda nos momentos tão difíceis que estamos passando. Sem isso eu não teria conseguido. Muito obrigado.

Aos colegas de trabalho, especialmente ao comandante Major Japhet, pelo apoio.

À professora Doutora Ana Maria Resende Junqueira, por aceitar ser minha orientadora, pelas diretrizes dadas, pela supervisão, por todos os ensinamentos repassados ao longo do curso, por viabilizar a parceria com a EMATER-DF, bem como com o Laboratório de Toxicologia, do Departamento de Farmácia, da Faculdade de Ciências da Saúde da Universidade de Brasília.

À professora Doutora Eloisa Dutra Caldas, por aceitar ser minha co-orientadora, por disponibilizar as instalações do Laboratório de Toxicologia para realização das análises e por contribuir de forma tão significativa para realização deste trabalho, com seu conhecimento e experiência.

À toda equipe do Laboratório de Toxicologia, pela contribuição na realização das análises, em especial, à Doutoranda Denise Carvalho de Mello, pela dedicação, supervisão e acolhida em vários momentos desta jornada.

À EMATER, Unidade de Vargem Bonita - DF, especialmente, ao Engº Agrônomo Claudinei Machado Vieira, por intermediar o contato com os produtores rurais e assim viabilizar a realização desta pesquisa.

A todos que colaboraram ao longo do processo, em especial, aos professores e colegas do Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade de Brasília, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Resíduos de agrotóxicos em alimentos são uma problemática em todo o mundo, por poder causar potenciais riscos agudos e crônicos à saúde dos consumidores. Ditiocarbamatos são os fungicidas mais utilizados no Brasil e um dos agrotóxicos mais identificados nos programas de monitoramento governamentais realizados no Brasil. Este trabalho teve como objetivos analisar os níveis de resíduos de fungicidas ditiocarbamatos em hortaliças produzidas na região de Vargem Bonita, que produz parte das hortaliças comercializadas no Distrito Federal, e comparar os níveis encontrados com os limites máximos de resíduos (LMR) para esses alimentos estabelecidos pela Anvisa. Foram coletadas 71 amostras de hortaliças diversas diretamente de 23 produtores da Vargem Bonita no período de junho a novembro de 2018. As amostras foram imediatamente levadas ao Laboratório de Toxicologia da UnB e os níveis de ditiocarbamatos, determinados pelo método indireto, que determina por espectrofotometria o CS₂ produzido em meio ácido pelo ditiocarbamato presente na amostra. No total, oito amostras (11,3%) continham resíduos de ditiocarbamatos acima do limite de quantificação do método (0,05 mg/kg CS₂). Cinco amostras eram de alface, com níveis de 0,06 a 0,5 mg/kg CS₂, abaixo do LMR para essa cultura. Resíduos também foram encontrados em amostras de salsa, coentro e chicória (0,09-0,10 mg/kg CS₂), culturas para as quais não existe registro de ditiocarbamatos no país. Essas culturas têm um número limitado de agrotóxicos registrados, o que, provavelmente, tenha sido a razão do uso ilegal dos ditiocarbamatos.

Palavras-chave: Agrotóxicos, Limite Máximo de Resíduos, Espectrofotometria, CS₂.

ABSTRACT

Pesticide residues in food is a problem worldwide, as it may pose a potential acute and chronic risks to consumers' health. Dithiocarbamates are the most commonly used fungicides in Brazil and one of the most identified pesticides in Brazilian Governmental monitoring programs. This work aimed to analyze residues of dithiocarbamates in vegetables produced in the region of Vargem Bonita, which produces part of the vegetables sold in the Federal District, and compare with the maximum residues levels (MRL) for dithiocarbamates in the food commodities established by ANVISA. A total of 71 samples were collected directly from 23 growers and immediately transported to the Toxicology Laboratory of the University of Brasilia. Dithiocarbamate residues were analyzed by the spectrophotometric indirect method that determine the CS₂ generated by the acid digestion of the dithiocarbamate present in the sample. Eight samples (11.3%) contained residues above the limit of quantification of the method (0.05 mg/kg CS₂), from which five were lettuce samples, at levels from 0.06 to 0.5 mg/kg CS₂, below the MRL for this crop. Samples of parsley, coriander and chicory also contained dithiocarbamate residues (0.09-0.10 mg/kg CS₂), although there is no registered use of dithiocarbamates in these crops in the country. The limited number of registered pesticides probably is the reason for the illegal use of dithiocarbamate in parsley, coriander and chicory.

Keywords: Pesticides, Maximum Residues Levels, Spectrophotometry, CS₂.

LISTA DE ABREVIACÕES

Anvisa - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
DRfA - Dose de Referência Aguda
FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations (Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura)
IA - Ingrediente Ativo
IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IDA - Ingestão Diária Aceitável
IMEA - Ingestão Máxima Estimada Aguda
LACEN - Laboratório Central de Saúde Pública
LMR - Limite Máximo de Resíduo
MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
PARA - Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos
PNCRC - Programa Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes
POP - Procedimento Operacional Padrão
SNVS - Sistema Nacional de Vigilância Sanitária

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	PROBLEMÁTICA E RELEVÂNCIA	1
	Objetivo Geral.....	2
	Objetivos Específicos	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Agrotóxicos.....	3
2.2	Percepção de trabalhadores rurais sobre rótulos e bulas de agrotóxicos	6
2.3	Fungicidas ditiocarbamatos	7
2.4	Resíduos de agrotóxicos em alimentos.....	11
	2.4.1 Resíduos de agrotóxicos em hortaliças	16
2.5	Riscos da exposição a agrotóxicos na dieta	19
2.6	Análise de resíduos de ditiocarbamatos.....	20
3	MATERIAL E MÉTODOS	23
3.1	Local de coleta de amostras.....	23
	3.1.1 Coleta de amostras.....	24
3.2	Reagentes e equipamentos	26
3.3	Soluções de análise.....	27
3.4	Preparo das amostras	27
3.5	Metodologia da Análise.....	27
	3.5.1 Etapa de digestão da amostra	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5	CONCLUSÕES	35
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação toxicológica dos agrotóxicos baseada na Dose Média Letal em ratos (DL ₅₀), relevante para risco ocupacional.	5
Tabela 2: Classificação dos agrotóxicos quanto ao Potencial de Periculosidade Ambiental.	5
Tabela 3: Estrutura dos ditiocarbamatos de uso autorizado no Brasil (Anvisa, 2018a) ..	8
Tabela 4: Relação das culturas associadas ao LMR e aos ingredientes ativos de ditiocarbamatos autorizados no Brasil.	9
Tabela 5: Resultados do monitoramento do PARA do período de 2013 a 2015 para hortaliças, mostrando o número de amostras analisadas, com resíduos detectados e insatisfatórias (uso não autorizado e/ou resíduos acima do LMR).	18
Tabela 6: Resultados das análises de resíduos de ditiocarbamatos em hortaliças produzidas no Núcleo Rural Vargem Bonita, DF.	30

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Resultados do PARA no período de 2013 a 2015. Fonte: Anvisa, 2016.	13
Figura 2: Percentual de amostras de hortaliças positivas para ditiocarbamatos no PARA (2013 - 2015). Fonte: Anvisa, 2016.	19
Figura 3: Hidrólise ácida do ditiocarbamato Ziram (Mello, 2014).	21
Figura 4: Sistema horizontal de hidrólise de ditiocarbamatos (Cullen, 1964).	22
Figura 5: Modelo do sistema vertical de reação para determinação de resíduos de ditiocarbamatos por CS ₂ , proposto por Caldas et al. (2001).	23
Figura 6: Aparelhagem do sistema vertical no Laboratório de Toxicologia.	29
Figura 7: Equipamento espectrofotômetro.	29

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Tipo de hortaliça e número de amostras coletadas em cada propriedade. ...	25
--	----

1 INTRODUÇÃO

1.1 PROBLEMÁTICA E RELEVÂNCIA

O crescimento da população mundial aumentou a demanda por produção de alimentos, o que exigiu incrementos de tecnologias na agricultura. A partir da década de 1960, o novo modelo agrícola, conhecido como Revolução Verde, difundiu-se para o todo o mundo, estendendo-se para os países subdesenvolvidos. Esse modelo consistia no uso de um conjunto de tecnologias como agrotóxicos, fertilizantes, corretivos de solo, mecanização, cultivares de alto rendimento, técnicas de irrigação, dentre outras, objetivando o alcance de maiores índices de produtividade (SPADOTTO, 2004).

Os agrotóxicos aumentam a produtividade agrícola por protegerem as culturas das pragas e de plantas daninhas e por reduzirem a necessidade de mão-de-obra. No entanto, como estas substâncias têm efeito biocida e não atingem somente os organismos alvo, eles podem gerar riscos para o meio ambiente e o homem se utilizados de forma incorreta, acarretando problemas como contaminação do solo e da água e altos níveis de resíduos em alimentos. Como consequência, pode haver riscos de efeitos negativos em organismos terrestres e aquáticos e impacto na saúde humana, tanto pelo consumo de água e alimentos, como no manuseio e aplicação desses produtos (SPADOTTO, 2004).

Desde 2008, o Brasil está entre os três maiores consumidores de agrotóxicos no mundo. Dados da Organização para Agricultura e Alimentação das Nações Unidas (FAO) mostram que a China foi o maior consumidor em 2016, com cerca de 1,8 milhões de toneladas, seguida pelo Brasil e Estados Unidos, com aproximadamente 0,4 milhões toneladas cada (REMBISCHEVSKI E CALDAS, 2018).

Para garantir segurança contra os riscos causados pelos agrotóxicos é necessário que estes sejam utilizados de forma correta, seguindo as recomendações técnicas de uso, ou as Boas Práticas Agrícolas (BPA), e as medidas de segurança durante o manuseio e a aplicação, evitando intoxicação dos trabalhadores. O uso das BPA no campo garante que os resíduos de agrotóxicos nos alimentos não estejam acima do limite máximo de resíduo (LMR) e seja seguro para o consumidor. Para isso, é essencial que os trabalhadores rurais

tenham percepção dos riscos e conhecimento da forma correta de utilização, bem como que hajam programas de análise e controle dos níveis de agrotóxicos na água, no solo e principalmente nos alimentos. As perguntas que direcionaram as ações deste trabalho são: As hortaliças produzidas na região de Vargem Bonita - Distrito Federal (DF) contêm resíduos de fungicidas do grupo dos ditiocarbamatos? Os níveis presentes estão de acordo os LMR destes fungicidas nesses alimentos?

Para responder aos questionamentos, estabeleceu-se o objetivo de analisar a presença de resíduos de ditiocarbamatos, grupo de fungicidas mais utilizado no Brasil, nas principais hortaliças, na sua maioria folhosas, produzidas na região de Vargem Bonita - Distrito Federal.

1.2 OBJETIVOS

Objetivo Geral

Avaliar a presença de resíduos de fungicidas ditiocarbamatos em hortaliças produzidas no Distrito Federal.

Objetivos Específicos

- Coletar amostras de hortaliças diretamente dos produtos da região de Vargem Bonita - DF
- Analisar em laboratório amostras de hortaliças quanto à presença de resíduos de fungicidas ditiocarbamatos.
- Constatada a presença de resíduos, verificar se os valores se enquadram dentro dos limites permitidos pela legislação e comparar os níveis encontrados com os aqueles observados nos estudos no Brasil e em outros países.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Agrotóxicos

A definição de agrotóxicos e afins, de acordo o Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei Federal 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, de acordo com o inciso IV do artigo 1º, é:

IV - agrotóxicos e afins - produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 2002).

O processo de registro dos agrotóxicos envolve três órgãos governamentais: o Ministério da Saúde (MS), através da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), que estabelece o Limite Máximo de Resíduo (LMR), a Ingestão Diária Aceitável (IDA) dos ingredientes ativos e a classificação toxicológica dos produtos formulados; o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), que avalia a eficiência agrônômica e aprova o rótulo do produto e o Ministério do Meio Ambiente (MMA), através do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama), que avalia o impacto do agrotóxico no meio ambiente e em outros organismos vivos (BRASIL, 2002). Atualmente, existem mais de 450 ingredientes ativos de agrotóxicos registrados no Brasil, que incluem além de substâncias sintéticas, organismos de controle biológico (ANVISA, 2018b). Esses ingredientes ativos estão formulados em mais de 2000 produtos comercializados no país (AGROFIT, 2019).

Os agrotóxicos são divididos em três grandes classes: inseticidas, fungicidas e herbicidas, apesar de haver ainda os rodenticidas, moluscicidas, nematocidas e acaricidas.

Os primeiros inseticidas sintetizados foram os organoclorados e os organofosforados, introduzidos na agricultura nas duas primeiras décadas após a segunda guerra mundial. Os organoclorados foram banidos na maioria dos países a partir da década de 1970 (no Brasil em 1985) por serem muito persistentes e por tenderem a bioconcentrar nos organismos, com grande impacto para o meio ambiente e organismos não alvos, principalmente aves. Os organofosforados, compostos derivados do ácido fosfórico, são menos persistentes do que os organoclorados, mas são mais tóxicos para mamíferos, pois da mesma forma que nos insetos, agem inibindo a enzima acetilcolinesterase, responsável pela degradação do neurotransmissor acetilcolina. Os herbicidas são os agrotóxicos mais utilizados no mundo, porém oferecem menor risco ecológico e toxicológico, pois a maioria desses compostos é inibidora seletiva da fotossíntese, um mecanismo específico para plantas, apresentando baixa toxicidade aguda para mamíferos (SILVA e FAY, 2004). Como os herbicidas são aplicados antes da emergência da planta ou no solo, não entram em contato direto com a cultura e os níveis encontrados nos alimentos são muito baixos. Depois dos herbicidas, os fungicidas, principalmente os ditiocarbamatos são os mais utilizados na agricultura, tanto durante o cultivo como na pós-colheita, e por isso são os mais detectados nos alimentos.

No que se refere ao trabalhador rural, o parâmetro mais importante de toxicidade dos agrotóxicos se refere à Dose Média Letal (DL50), por via oral (MACHADO NETO e MACHADO, 2007). A partir desse parâmetro, os agrotóxicos podem ser classificados conforme a Tabela 1, informação que deve ser incluída no bula e rótulo do produto agrotóxico.

Tabela 1: Classificação toxicológica dos agrotóxicos baseada na Dose Média Letal em ratos (DL₅₀), relevante para risco ocupacional.

CLASSIFICAÇÃO	COR DA FAIXA	DL₅₀ em ratos
Classe I: extremamente tóxico	Vermelha	Menor que 50 mg/kg de peso vivo
Classe II: altamente tóxico	Amarela	De 50 mg a 500 mg/kg de peso vivo
Classe III: medianamente tóxico	Azul	De 500 mg a 5.000 mg/kg de peso vivo
Classe IV: pouco tóxico	Verde	Maior que 5.000 mg/kg de peso vivo

Fonte: Adaptado de Embrapa (2018).

Quanto ao potencial de periculosidade ambiental, os agrotóxicos são classificados conforme descrito na Tabela 2, informação que também consta da bula/rótulo do produto.

Tabela 2: Classificação dos agrotóxicos quanto ao Potencial de Periculosidade Ambiental.

CLASSES	PERICULOSIDADE AMBIENTAL
Classe I	ALTAMENTE PERIGOSO ao meio ambiente
Classe II	MUITO PERIGOSO ao meio ambiente
Classe III	PERIGOSO ao meio ambiente
Classe IV	POUCO PERIGOSO ao meio ambiente

Fonte: Adaptado de Ibama (2018).

O uso inadequado de agrotóxicos, inclusive como agente suicida, tem levado a vários casos de intoxicação no mundo, incluindo no Brasil. Segundo o Sistema Nacional de Informação Toxicológica, ocorreram 3311 intoxicações por agrotóxicos no Brasil em 2016, sendo que 3% dessas intoxicações foram letais (SINITOX, 2016). Dados do Sistema Nacional de Agravos de Notificação (SINAN) mostram que 16,5% das 4297

intoxicações exógenas que ocorreram no Distrito Federal entre 2009 e 2013 envolveram agrotóxicos (MAGALHÃES E CALDAS, 2018).

2.2 Percepção de trabalhadores rurais sobre rótulos e bulas de agrotóxicos

Para Abreu e Alonzo (2014), é essencial que os trabalhadores possuam consciência dos riscos e um certo nível de conhecimento das medidas de segurança que devem ser adotadas nas atividades que envolvem manuseio e aplicação de agrotóxicos. Por obrigatoriedade legal, os rótulos e bulas desses produtos devem abranger informações referentes aos procedimentos de utilização correta para que não haja riscos de intoxicação e de contaminação do ambiente e dos alimentos. Os trabalhadores precisam, portanto, de saber analisar os rótulos e bulas, de compreender suas informações e de aplicá-las durante as atividades. É evidente a importância do entendimento das informações presentes nos rótulos das embalagens de agrotóxicos e também nas suas bulas para a prevenção de intoxicação direta, nas atividades ocupacionais, ou indireta, através da contaminação de alimentos.

Rótulos e bulas informam quais equipamentos de proteção individual devem ser utilizados, o grau de toxicidade do produto, a dose recomendada. No entanto, percebe-se que muitos trabalhadores rurais desconhecem estas informações e ignoram os procedimentos de segurança, o que aumenta o risco de intoxicação. A principal hipótese para a causa também está relacionada ao baixo nível de escolaridade desses trabalhadores.

Castelo Branco (2003), avaliando o conhecimento do rótulo de inseticidas por agricultores da região do Núcleo Rural de Vargem Bonita, no Distrito Federal, verificou que 50% dos arrendatários e meeiros tinham até 4 anos de estudo. Entre os trabalhadores de carteira assinada (58% do total), 10% eram analfabetos, 40% tinham até 4 anos de estudo e 50% até 8 anos. Os 88% dos agricultores que liam os rótulos dos produtos buscavam principalmente informação sobre EPI (equipamento de proteção individual) necessário para a aplicação (41%), dosagem correta de uso (29%) e período de carência (18%). Porém, o autor concluiu que os trabalhadores liam o rótulo, identificavam o EPI que deveriam utilizar, mas que não o utilizavam. Num outro estudo conduzido no Distrito Federal, quase 90% dos trabalhadores reconheceram que os agrotóxicos podem causar dano para a saúde, porém, a maioria raramente ou nunca usavam EPI durante o trabalho

(PASIANI et al., 2012). No estudo de Silva (2017) com produtores de morango de Brazlândia, o autor concluiu que é baixo o nível de percepção do risco, o que pode estar correlacionado com o baixo nível de escolaridade e a ausência de orientação de uso correto dos produtos e de EPI. Segundo a pesquisa, 40% dos produtores não concluíram sequer o ensino médio, 6,7% são analfabetos e 42% afirmaram que nunca utilizam EPI.

Um estudo realizado por Araujo et al (2007) em Nova Friburgo, no Rio de Janeiro encontrou que 76 % dos agricultores entrevistados tinham até 7 anos completos de estudo e apenas 24 % tinham mais que 8 anos completos. Cerca de 50% dos agricultores entrevistados liam a rotulagem descrita nos produtos agrotóxicos, mas apenas 73% desses seguiam as recomendações ali contidas, principalmente devido aos termos de difícil compreensão para eles.

Recena e Caldas (2008) identificaram que os agricultores de Culturama – MS não estavam familiarizados com os pictogramas desenhados nos rótulos e bulas dos produtos agrotóxicos e que estes reclamaram do tamanho das letras e da linguagem técnica utilizada. Os autores concluíram que os rótulos e bulas nem sempre alcançam o objetivo esperado, de gerar percepção e consciência dos riscos dos produtos nos trabalhadores e fazer com que eles adotem práticas seguras no uso dos agrotóxicos, como uso correto do EPI, pois percebeu-se que os trabalhadores não os utilizam da forma correta.

Esses estudos demonstram a baixa percepção e interpretação das informações de rótulos e bulas dos agrotóxicos por parte dos trabalhadores rurais, o que pode influenciar no uso de forma inadequada destes produtos.

2.3 Fungicidas ditiocarbamatos

Os ditiocarbamatos são um grupo de fungicidas não sistêmicos amplamente utilizados em várias culturas, no mundo todo (CALDAS et al, 2006). São compostos derivados do ácido ditiocarbâmico, e subdivididos em dimetilditiocarbamatos, como ferbam, ziram e tiram; etilenobisditiocarbamatos (EBDC), como mancozebe, manebe, zinebe e metiram; monometildimetilcarbamato, como exemplo o metam sódico e propilenobisditiocarbamato, como o propinebe.

A relevância toxicológica dos ditiocarbamatos deve-se principalmente a seus dois produtos de degradação, a etileno tiouréia (ETU), produzida pelos EBDC e a propilenotiouréia (PTU), produzida pelo propineb. Esses metabólitos mostraram serem carcinogênicos e mutagênicos em ratos (BASTOS et al., 2007; BELPOGGI et al., 2002).

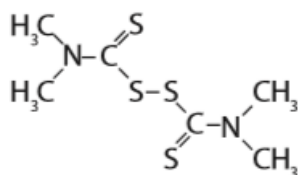
Cinco ditiocarbamatos são registrados em 53 culturas no Brasil: o tiram, para aplicação no solo e tratamento de sementes, o metam-sódio para tratamento de solo, e o mancozebe, metiram e propinebe para aplicação foliar e pós-colheita (mancozebe) (ANVISA, 2018b). O mancozebe é o terceiro agrotóxico mais utilizado, seguido apenas pelos herbicidas glifosato e 2,4 D (IBAMA, 2017). A Tabela 3 mostra a estrutura desses compostos e o grupo químico a que pertencem.

Tabela 3: Estrutura dos ditiocarbamatos de uso autorizado no Brasil (Anvisa, 2018a)

Ditiocarbamato	Estrutura	Grupo Químico
Mancozeb		Etileno bis ditiocarbamato
Metiram		Etileno bis ditiocarbamato
Metam sódico		Metil ditiocarbamato de sódio
Propinebe		Propileno bis ditiocarbamato

Continua

Tiram



Dimetil ditiocarbamato

Limites Máximos de Resíduos (LMR) de agrotóxicos refletem os níveis máximos que podem ser encontrados nos alimentos quando o produto é aplicado no campo de acordo com as boas práticas agrícolas (BPA), ou instruções de uso do produto constantes na bula/rótulo, incluindo a dose e o número máximo de aplicações permitidas para o controle da praga e o tempo de carência, que indica o intervalo entre a última aplicação e a colheita. Os LMRs de ditiocarbamatos no Brasil variam de 0,1 mg/kg de CS₂ para culturas de alho a 4,0 mg/kg de CS₂ para pêssigo (ANVISA, 2018b). A Tabela 4 mostra a cultura, o LMR (como CS₂) e os ditiocarbamatos registrados em cada cultura no Brasil.

Tabela 4: Relação das culturas associadas ao LMR e aos ingredientes ativos de ditiocarbamatos autorizados no Brasil.

Cultura	LMR de CS₂ (mg/Kg)	Ingrediente ativo
Abacate	1,0	Mancozebe
Abacaxi	1,0	Metiram
Abóbora	1,0	Mancozebe
Algodão	1,0	Mancozebe, Metiram e Tiram
Alface	3,0	Metiram
Alho	0,1	Mancozebe e Metiram
Amendoim	0,3	Mancozebe e Tiram
Arroz (sem casca)	0,5	Mancozebe e Tiram
Aveia	0,3	Tiram
Banana	1,0	Mancozebe
Batata	0,1	Mancozebe, Metam, Metiram, Propinebe e Tiram
Berinjela	0,5	Mancozebe

Continua

Cultura	LMR de CS₂ (mg/Kg)	Ingrediente ativo
Beterraba	0,3	Mancozebe e Metiram
Brócolis	0,5	Mancozebe
Café	0,3	Mancozebe
Cana-de-açúcar	0,07	Mancozebe
Cebola	1,0	Mancozebe, Metiram e Propinebe
Cenoura	0,1	Mancozebe, Metam e Metiram
Cevada	1,0	Mancozebe e Tiram
Citros	2,0	Mancozebe
Couve	1,0	Mancozebe
Couve-flor	0,5	Mancozebe
Cravo	UNA*	Mancozebe
Dália	UNA	Mancozebe
Ervilha	0,3	Mancozebe e Tiram
Eucalipto	UNA	Mancozebe
Feijão	0,3	Mancozebe, Metam, Propinebe e Tiram
Feijão-Vagem	0,3	Mancozebe
Fumo	UNA	Mancozebe, Metam e Propinebe
Figo	2,0	Mancozebe
Gladíolo	UNA	Mancozebe
Hortênsia	UNA	Mancozebe
Maçã	2,0	Metiram, Mancozebe e Propinebe
Mamão	3,0	Mancozebe
Manga	1,0	Mancozebe
Maracujá	1,0	Mancozebe e Metiram
Melancia	0,3	Mancozebe e Metiram
Melão	1,0	Mancozebe, Metiram e Propinebe
Milho	0,3	Mancozebe e Tiram
Morango	0,2	Metam
Orquídeas	UNA	Mancozebe

Continua

Cultura	LMR de CS₂ (mg/Kg)	Ingrediente ativo
Pastagens	1,0	
Pepino	0,3	Mancozebe e Metiram
Pêra	3,0	Mancozebe
Pêssego	4,0	Mancozebe e Metiram
Pimentão	1,0	Mancozebe, Metiram e Propinebe
Repolho	1,0	Mancozebe
Rosa	UNA	Mancozebe e Metiram
Seringueira	UNA	Mancozebe
Soja	0,3	Mancozebe e Tiram
Tomate	0,1	Mancozebe, Metam, Metiram e Propinebe
Trigo	1,0	Mancozebe e Tiram
Uva	3,0	Mancozebe, Metiram e Propinebe

*UNA = Uso Não Alimentar

Fonte: Anvisa (2018b).

2.4 Resíduos de agrotóxicos em alimentos

No Brasil existem dois programas governamentais de monitoramento de resíduos de agrotóxicos nos alimentos. O Programa Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC) é coordenado pelo MAPA, que incluiu os produtos vegetais a partir de 2008. O Programa de Análises de Resíduos de Agrotóxicos (PARA) foi criado pela ANVISA) em 2001 (ANVISA, 2016; JARDIM et al., 2012). Ambos programas têm com intuito de verificar se os níveis de resíduos estão dentro dos LMRs estabelecidos pela Anvisa, se os produtos utilizados estão registrados no país, se foram aplicados somente nas culturas para as quais estão autorizados e de acordo com as BPA.

Jardim et al. (2012) avaliou os resultados dos dois programas governamentais relacionados às amostras coletadas no país no período de 2001 a 2010. No total, foram

analisadas 13.556 amostras de 22 frutas e vegetais, além de arroz e feijão. Resíduos de agrotóxicos foram encontrados em 48,3% das amostras, sendo que 13,2% apresentaram alguma irregularidade, principalmente quanto à presença de agrotóxicos não permitidos para a cultura. Menos de 3% das amostras continham resíduos acima do LMR. Maçã, mamão, pimentão e morango foram as culturas com maior percentual de amostras positivas (~80%), sendo os ditiocarbamatos os mais detectados (41,6% das amostras analisadas), seguido dos inseticidas organofosforados (30,8%).

De acordo com o último relatório do PARA, no período de 2013 a 2015 foram analisadas 12.051 amostras de 25 alimentos de origem vegetal que mais representam a dieta da população brasileira. São eles: abacaxi, abobrinha, alface, arroz, banana, batata, beterraba, cebola, cenoura, couve, feijão, goiaba, laranja, maçã, mamão, mandioca (farinha), manga, milho (fubá), morango, pepino, pimentão, repolho, tomate, trigo (farinha) e uva. Foram investigados 232 agrotóxicos diferentes. Os resultados indicaram que 80,3% das amostras analisadas foram consideradas satisfatórias, sendo que 42,0% não apresentaram resíduos de nenhum agrotóxico e 38,3% apresentaram resíduos abaixo do LMR. Das amostras insatisfatórias, 3 % apresentaram concentração de resíduos acima do LMR e 18,3% apresentaram resíduos de agrotóxicos não autorizados para a cultura (ANVISA, 2016). A Figura 1 mostra os resultados do mais recente relatório do PARA.

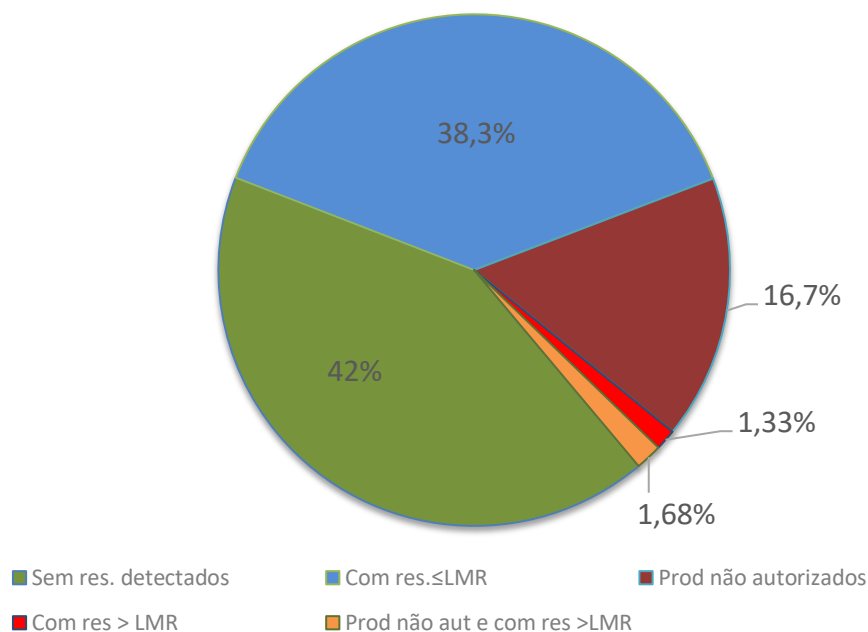


Figura 1: Resultados do PARA no período de 2013 a 2015. Fonte: Anvisa, 2016.

Dos 232 agrotóxicos pesquisados, 134 foram detectados nos alimentos analisados, principalmente carbendazim, ditiocarbamatos, acefato e tebuconazol (ANVISA, 2016). Os alimentos com os maiores percentuais de amostras com resíduos foram pimentão (91,8%), morango (63,4%), pepino (57,4%), alface (54,2%), cenoura (49,6%), abacaxi (32,8%), beterraba (32,6%) e mamão (30,4%) (ANVISA, 2016).

Tratando-se especificamente dos ditiocarbamatos, foram 1.480 amostras em que os resíduos estavam em níveis permitidos (concentrações \leq LMR), correspondendo a 97% do total, 22 amostras continham resíduos de ditiocarbamatos em cultura para a qual não são autorizados (1,4%) e 23 amostras continham resíduos acima do LMR (1,6%) (ANVISA, 2016).

Ainda no Brasil, os estudos que avaliaram os níveis de agrotóxicos nos alimentos reportam resultados similares. Vivian et al. (2006) analisaram 68 produtos hortigranjeiros comercializados em uma feira agroecológica da cidade de Santa Maria, RS, quanto à presença de resíduos de fungicidas ditiocarbamatos. Na maioria (82,5%) não foi detectada a presença de resíduos, mas resíduos foram encontrados em algumas amostras de mamão,

tomate e maçã, mesmo sendo estes oriundos de cultivo agroecológico. Todos os valores residuais identificados não ultrapassarem os de LMR estabelecidos pela ANVISA.

Caldas et al. (2004) analisaram 520 amostras de alimentos (mamão, banana, maçã, morango, laranja, batata, tomate, arroz e feijão) coletadas no mercado local do Distrito Federal, quanto aos resíduos de ditiocarbamatos. Os autores verificaram que 60,8% das amostras apresentaram níveis detectáveis destes agrotóxicos, com os maiores teores (até 3,8 mg de CS₂/kg) encontrados em morango, mamão e banana. Em nenhuma amostra de arroz foi detectado o fungicida e em feijão apenas uma amostra apresentou resíduos. Caldas et al. (2011) analisaram resíduos de inseticidas organofosforados e ditiocarbamatos nos alimentos do restaurante universitário da Universidade de Brasília. Das 175 amostras analisadas, 43% continha pelo menos um composto organofosforado, em níveis de até 1,83 mg/kg. Cerca de 70% das amostras apresentaram resíduos de ditiocarbamatos desses fungicidas em níveis de até 0,51 mg/kg de CS₂. Jardim et al. (2015) analisaram 238 amostras de caqui, caju, goiaba e pêssigo coletados no comércio de Distrito Federal, encontrando mais de 70% das amostras contendo pelo menos um dos 47 agrotóxicos analisados, com ditiocarbamatos presentes em 46,5% delas. Todos os agrotóxicos encontrados nas amostras de caqui, caju e goiaba, inclusive ditiocarbamatos, não tinham autorização de uso, mostrando a não utilização de BPA pelos agricultores, provavelmente devido a um número limitado de produtos registrados para essas culturas.

Carvalho e Barbosa (2013) realizaram análises de resíduos de agrotóxicos organofosforados e ditiocarbamatos na cultura de tomate consumidos no estado de Minas Gerais entre 2006 e 2008, encontrando que 66% das 136 amostras apresentaram resíduos de ditiocarbamatos e/ou organofosforados, principalmente metamidofós e clorpirifós etil, agrotóxicos não autorizados para a cultura de tomate. Os níveis de resíduos de ditiocarbamatos identificados nas amostras analisadas estavam abaixo do LMR.

Gorenstein (2008) analisou entre dezembro de 2006 a maio de 2007 resíduos de agrotóxicos em 110 amostras de frutas e em 130 amostras de hortaliças, coletadas na companhia de entrepostos e armazéns gerais de São Paulo (CEAGESP). Do total de amostras, 58% apresentaram resíduos, sendo 3,3% acima do LMR e 27,5% resíduos de agrotóxicos sem registro para as culturas nas quais foram detectados. O percentual de

amostras com produtos sem registro nas primeiras é foi maior entre as hortaliças (39,2%) que nas frutas (13,6%). Isto indica que os olericultores tiveram mais dificuldades no controle de pragas e no atendimento da legislação, por terem menor diversidade de produtos químicos para controle de pragas, do que os produtores de espécies frutíferas.

Vários países possuem programas de monitoramento de resíduos de agrotóxicos em alimentos, incluindo Austrália (DAWR, 2017), Estados Unidos (FDA, 2018) e países da União Europeia (EFSA, 2017). Os últimos relatórios dos programas da Austrália e da União Europeia mostram os ditiocarbamatos como um dos principais agrotóxicos encontrados nas amostras analisadas. Na África do Sul, Mutengwe et al. (2016), realizaram monitoramento de resíduos de agrotóxicos em alimentos, a maioria frutas (99,3%), exportados de 2009 a 2014. Foram identificados 73 agrotóxicos presentes em 56,5% das amostras, das quais 0,8% apresentaram múltiplos resíduos. Não conformidades detectadas devido ao uso de agrotóxicos não registrados corresponderam a 0,73%; a valores que excederam o LMR, 0,32. Valores acima do LMR estavam, principalmente, associados a laranja (43,4%), abacate (27,8%), toranja (7,4%) e limão (6,6%).

No Egito, Dogheim et al. (1999; 2001) realizaram monitoramento de resíduos de agrotóxicos em frutas e hortaliças nos anos de 1995-1996, encontrando de 24-43% das amostras com resíduos detectáveis, cerca de 2% delas acima do LMR. Em 1995, resíduos de ditiocarbamatos foram encontrados em 70,4% do total de amostras positivas. Na Dinamarca, Jensen et al. (2008) encontraram 7,1% das 5.721 amostras de 26 frutas e hortaliças avaliadas de 1998 a 2003 contendo resíduos, bem abaixo dos níveis identificados pelo programa nacional de monitoramento dinamarquês, que detectou a presença de ditiocarbamatos entre 10 e 26,6% das amostras de frutas analisadas. Na Polônia, das 1.026 amostras de frutas e hortaliças coletadas entre 2010 e 2012, 36,6% continham resíduos de agrotóxicos, porém em apenas 1,8% os valores ultrapassaram o LMR, e 2,7% continham agrotóxicos não autorizados para uso naquela cultura (SZPYRKA et al., 2014). Ainda na Polônia, foram investigados 182 agrotóxicos em 696 amostras, das quais 66,5% continham resíduos de 34 agrotóxicos, com 3% das amostras acima do LMR (LOZOWICKA, 2015).

Na Itália, Tasiopoulou et al. (2007) realizaram um estudo de identificação de resíduos de agrotóxicos em frutas e hortaliças convencionais e orgânicas produzidas na Lombardia no período de 2002 a 2005. Cerca de 25% das 3.242 amostras convencionais continham resíduos, das quais 36 amostras acima do LMR. Para as 266 amostras orgânicas, sete continham resíduos de agrotóxicos, e apenas uma apresentou resíduos acima do LMR. Na Espanha, Berrada et al. (2010) encontraram resíduos de agrotóxicos em 27% das 429 amostras analisadas, com LMR ultrapassado em apenas 16 amostras. Os resíduos presentes em maior número de amostras foi de ditiocarbamatos, detectados em 32% das amostras positivas. Também na Espanha, Fernandez et al. (2012) avaliaram as concentrações de resíduos de ditiocarbamatos em frutas e vegetais comercializadas na província da Galícia no período de setembro a novembro de 2010. Foram analisadas 150 amostras de maçã, uva para vinho, alface, pimenta, tomate e morango. Encontraram resíduos em todas as amostras analisadas, com exceção das amostras de morango. Em 6% delas, especificamente em alface e pimenta, o LMR foi ultrapassado.

2.4.1 Resíduos de agrotóxicos em hortaliças

A definição adotada pela Anvisa para hortaliças é a citada pela Resolução da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos - CNNPA - nº 12, de 1978, em seu item 1: “1. Definição - Hortaliça é a planta herbácea da qual uma ou mais partes são utilizadas como alimento na sua forma natural” (ANVISA, 2018c).

As partes comestíveis das hortaliças são classificadas em: raízes, bulbos, frutos, folhas, tubérculos, inflorescência imatura, vagens e sementes imaturas e talos tenros. Hortaliças folhosas são todas aquelas cujas partes consumidas como alimentos são as folhas, como exemplos: alface, coentro, rúcula, repolho, couve, chicória, salsa, agrião, espinafre, almeirão, mostarda, dentre outras. Hortaliças não folhosas são aquelas onde a parte comestível não são as folhas, como exemplos: cenoura, beterraba, pepino, abóbora, pimentão, batata, dentre outras, conforme consta em ABCSEM (2018).

De acordo com Almeida et al. (2009), cerca de 3 a 5 % do volume de agrotóxicos vendidos no Brasil em 2009 foram utilizados em hortaliças, cujo consumo aumentou em 8% entre os anos de 2004 a 2008. Os mesmos autores afirmaram que, em princípio, esses dados, quando analisados isoladamente, não despertam grandes preocupações, quando comparados com dados de uso de agrotóxicos em outras culturas como soja, milho, cana, algodão e citros, que, juntos, consumiram 87% dos agrotóxicos comercializados naquele ano. No entanto, quando se considera a quantidade produzida e a áreas cultivada de hortaliças, que são produzidas em pequenas propriedades, pela agricultura familiar, com pouca mecanização, os dados tornam-se mais preocupantes, pois demonstram que é alto o volume de agrotóxicos aplicados nas hortaliças produzidas em todo o país. Adicionalmente, existe uma subnotificação de registro de agrotóxicos comercializados para hortaliças devido à restrição de uso para várias espécies, o que pode aumentar os números, podendo chegar a ser de 30 a 40% maior do que o atualmente registrado. Cerca de 20% dos ingredientes ativo de fungicidas comercializado no Brasil em 2009 foram destinados ao uso em hortaliças, o que representa um volume considerável de agrotóxicos, 6,5 mil toneladas de ingrediente ativo e 10 mil toneladas de produto formulado, o que pode levar a afirmar que o consumo de fungicidas em hortaliças é entre 8 a 16 vezes maior do que na cultura da soja.

Para Nascimento (2013), de acordo com relatos de produtores, é comum ocorrerem falhas na aplicação de agrotóxicos em hortaliças. As mais comuns são o uso de produtos não autorizados para as culturas e a alta frequência de aplicação em curtos espaços de tempo, por terem espécies de ciclos curtos e curto período de vida útil, o que faz com que o período de carência muitas vezes não seja respeitado. Essas falhas contribuem para o aumento dos níveis de agrotóxicos nessas culturas e um risco maior para o consumidor de alimentos.

Das 25 culturas analisadas pelo PARA em 2013-2015, 12 eram hortaliças, com 1.167 amostras de hortaliças folhosas (alface, couve e repolho), 1.676 amostras de hortaliças não folhosas (abobrinha, pepino, pimentão e tomate) e 2.486 de hortaliças classificadas como raiz, tubérculo e bulbo (batata, beterraba, cebola, cenoura e mandioca).

A Tabela 5 traz o número de amostras analisadas em cada uma das 12 espécies de hortaliças no PARA, amostras com resíduos e o número de amostras insatisfatórias (amostras com resíduos acima do LMR e/ou com presença de agrotóxicos não autorizados para cada cultura).

Tabela 5: Resultados do monitoramento do PARA do período de 2013 a 2015 para hortaliças, mostrando o número de amostras analisadas, com resíduos detectados e insatisfatórias (uso não autorizado e/ou resíduos acima do LMR).

Hortaliça	Analisadas	Detectadas ^a	Insatisfatórias	Uso não autorizado	>LMR
Abobrinha	216	175	168	168	7
Alface	448	226	163	153	37
Batata	742	276	33	31	2
Beterraba	261	73	68	68	0
Cebola	495	50	34	34	0
Cenoura	518	372	184	184	0
Couve	228	101	78	70	20
Mandioca	470	15	13	13	0
Pepino	487	269	145	138	13
Pimentão	243	238	216	214	19
Repolho	491	145	79	75	8
Tomate	730	684	234	200	62
TOTAL	5329	2705	1415	1348	168

a. Contendo resíduos de pelo menos um agrotóxico analisado. Fonte: Anvisa, 2016. Fonte: Anvisa, 2016.

Das 448 amostras de alface analisadas, 37 delas continham resíduos de imidacloprido, difenoconazol e clotianidina acima do LMR. Dentre os agrotóxicos detectados como não autorizados para a alface, destacou-se o carbendazim, detectado em 9,2% das amostras analisadas. Quanto a couve, foram analisadas 228 amostras e em 20 foi detectada a presença de resíduos de lambda-cialotrina, deltametrina, acefato e clorfenapir acima do LMR, e 70 amostras apresentaram agrotóxicos não autorizados para uso, principalmente o tiametoxam, detectado em 6,1% das amostras analisadas. Das 491

amostras de repolho analisadas, 8 continham resíduos de tiametoxam, profenofós, acefato, indoxacarbe e fempropatrina acima do LMR, e 75 amostras apresentaram agrotóxicos não autorizados para uso na cultura, principalmente o fungicida procimidona detectado em 15,2% das amostras analisadas (ANVISA, 2016).

Das 12 hortaliças analisadas no PARA, 6 foram analisadas para ditiocarbamatos, com pimentão e tomate as culturas com maior percentual de amostras positivas (Figura 2). Alface foi a hortaliça com mais amostras irregulares em relação a ditiocarbamatos (5%).

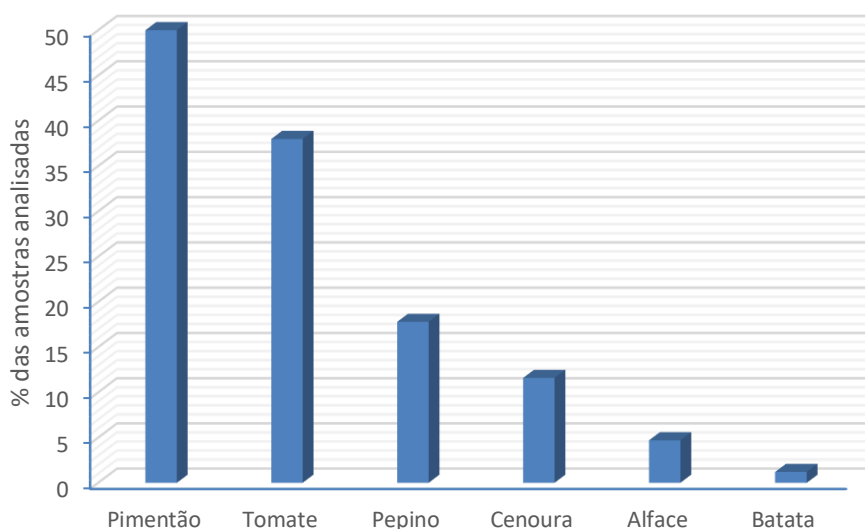


Figura 2: Percentual de amostras de hortaliças positivas para ditiocarbamatos no PARA (2013 - 2015). Fonte: Anvisa, 2016.

2.5 Riscos da exposição a agrotóxicos na dieta

Os dados dos programas de monitoramento permitem realizar uma avaliação do risco da exposição a resíduos de agrotóxicos pelo consumo dos alimentos. Nesse processo, estima-se a exposição ao agrotóxico, que considera além dos níveis de resíduos nos alimentos, o consumo dos alimentos pela população e o peso corpóreo dessa população (JARDIM E CALDAS, 2009). A exposição é então comparada com o

parâmetro toxicológico de segurança do agrotóxico, que para o risco agudo é a DRfA (Dose de Referência Aguda) e para o risco crônico a IDA (Ingestão Diária Aceitável), expressos em mg/kg peso corpóreo. A IDA é quantidade máxima que, se ingerida diariamente durante toda a vida, não oferece risco significantes à saúde, à luz dos conhecimentos atuais. A DRfA se refere à exposição num período de até 24 h. Risco pode existir quando a exposição é maior que o parâmetro toxicológico.

A Anvisa realizou apenas a avaliação do risco agudo em seu último monitoramento (2013 a 2015). A avaliação da exposição aguda foi realizada para os agrotóxicos detectados que possuem DRfA estabelecida, considerando-se os 25 alimentos monitorados pelo PARA no período, e em média, apenas 1% das amostras apresentavam resíduos que poderiam representar um risco agudo para a população (ANVISA, 2016).

Apesar da alta incidência de resíduos de ditiocarbamatos em alimentos, principalmente frutas e hortaliças, estudos de avaliação do risco conduzidos por Caldas e colaboradores utilizando dados de resíduos do Laboratório de Toxicologia da UnB e dados do PNCRC e do PARA (CALDAS et al., 2004; 2006; 2011; JARDIM et al., 2015; 2018), têm demonstrado que a exposição crônica a esses fungicidas não representa um risco para a saúde da população brasileira.

2.6 Análise de resíduos de ditiocarbamatos

A maioria dos fungicidas ditiocarbamatos são polímeros insolúveis em solventes orgânicos normalmente utilizados em análises de resíduos de pesticidas (CONCEIÇÃO, 2002). Dessa forma, a metodologia mais utilizada para determinar ditiocarbamatos em alimentos atualmente, consiste na determinação indireta do produto de degradação dissulfeto de carbono (CS_2), comum a todos os ditiocarbamatos, com resultados expressos em mg CS_2 /kg de amostra. Nessas técnicas, o CS_2 é liberado após digestão da amostra em solução ácida, sendo posteriormente quantificado por espectrofotometria ou por cromatografia gasosa (CALDAS et al., 2001; CONCEIÇÃO, 2002). A determinação de ditiocarbamatos por CS_2 é rápida e sensível, entretanto, apresenta a impossibilidade de distinguir os ditiocarbamatos, uma vez que o CS_2 formado pode ser originado de qualquer ditiocarbamato presente na amostra. Além disso, esses métodos podem fornecer

resultados falso-positivos para alimentos das famílias *Brassicaceae*, como couve, repolho e brócolis, os quais possuem geração fitogênica de CS₂. Plantas da família *Amaryllidaceae*, como cebola e cebolinha, também possuem diferentes compostos de enxofre em suas composições, que são liberados através de reações enzimáticas e podem formar CS₂ sob condições de análise (PERZ et al., 2000).

Cullen (1964), citado por Caldas (2001), introduziu a técnica de quantificação do CS₂ por espectrofotometria, posteriormente modificada por Keppel (1969), que consiste na determinação do complexo cúprico formado após a liberação do CS₂ durante a decomposição ácida do ditiocarbamato na presença de cloreto de estanho como agente redutor. O CS₂ liberado durante a hidrólise é complexado em uma solução de acetato cúprico, dietanolamina e etanol. O complexo é analisado no espectrofotômetro a 435 nm e os resultados são expressos em mg CS₂/kg de alimento

A Figura 3 demonstra a reação de hidrólise ácida do ditiocarbamato ziram, mostrando a formação de CS₂.

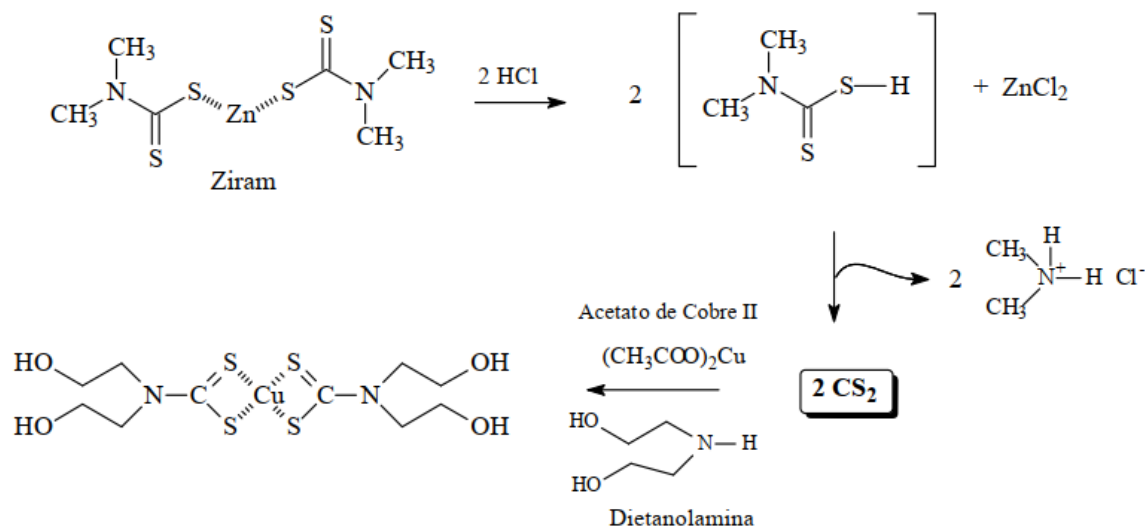


Figura 3: Hidrólise ácida do ditiocarbamato Ziram (Mello, 2014).

Na proposta apresentada por Cullen (1964), a reação ocorre em um sistema onde seus componentes dispostos horizontalmente (Figura 4). Nele, a amostra contendo ácido sofre um aquecimento sob refluxo e o CS₂ liberado é carreado através do sistema com

auxílio de um fluxo de nitrogênio, ou pela aplicação de um pequeno vácuo. O composto passa por soluções de limpeza, chegando em uma solução reagente, que tem a função de adsorver o CS₂ (CULLEN, 1964; CRNOGORAC e SCHWACK, 2009). Entretanto, esse sistema apresenta diversas conexões, sendo, portanto, de difícil montagem e suscetível a vazamentos.

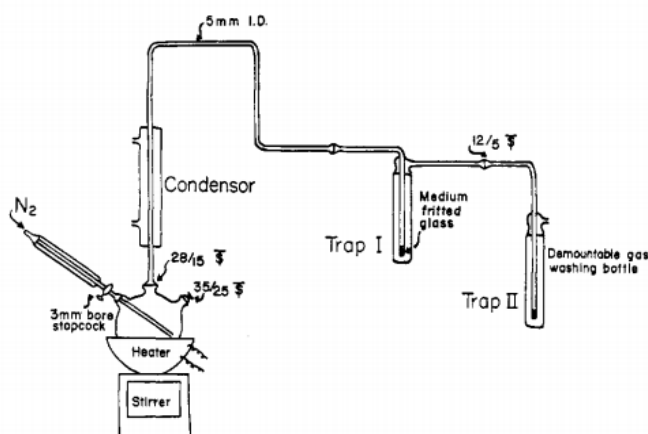


Figura 4: Sistema horizontal de hidrólise de ditiocarbamatos (Cullen, 1964).

Caldas et al. (2001) desenvolveram um novo sistema de reação para análise de ditiocarbamatos, onde seus componentes estão dispostos verticalmente. O sistema vertical é compacto, de fácil montagem e limpeza, menos sujeito a vazamentos e ocupa menos espaço na bancada (CALDAS et al., 2001). No sistema vertical, assim como no sistema horizontal, a amostra contendo o ácido é submetida a um aquecimento e o CS₂ liberado é transportado pelo sistema através de um fluxo de nitrogênio, passando por uma solução de limpeza previamente adicionada na parte inferior e complexado com uma solução de acetato de cobre, dietanolamina e etanol, localizada na parte superior. A válvula de bloqueio impede qualquer refluxo do sistema de CS₂ produzido no balão de reação. O complexo obtido é analisado no espectrofotômetro em 435 nm. O método espectrofotométrico é muito utilizado por ser de baixo custo e por possuir poucas etapas (CALDAS et al., 2004). O sistema vertical está demonstrado na Figura 5.

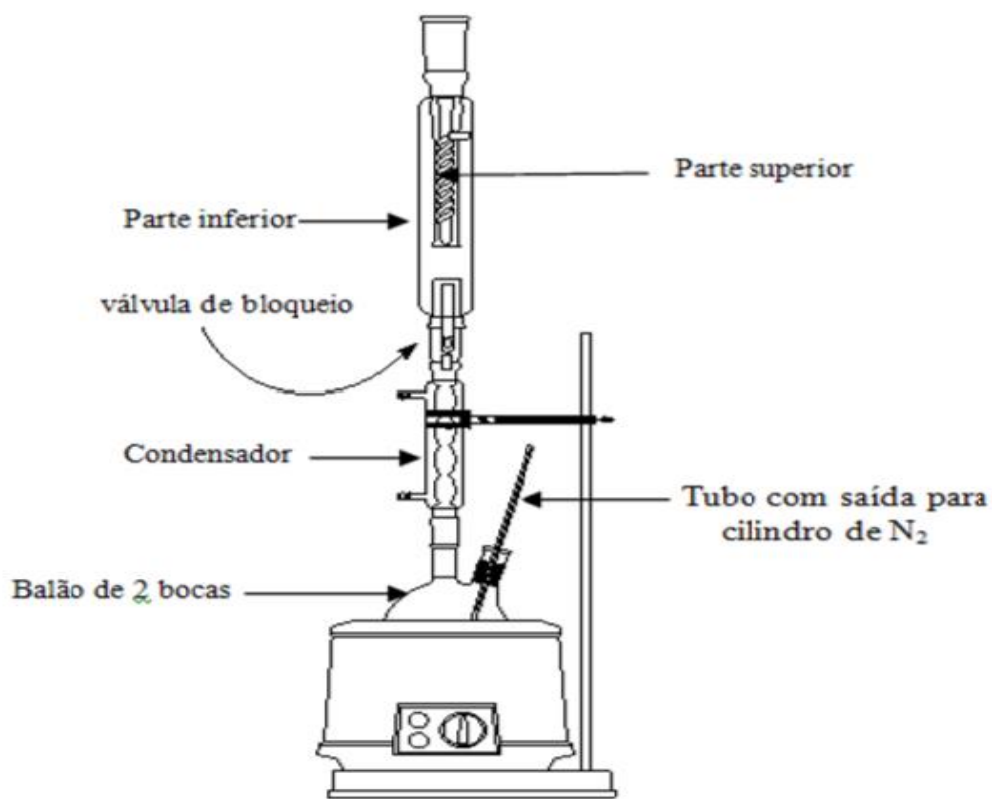


Figura 5: Modelo do sistema vertical de reação para determinação de resíduos de ditiocarbamatos por CS₂, proposto por Caldas et al. (2001).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Local de coleta de amostras

As amostras de hortaliças foram colhidas na região de Vargem Bonita, no Distrito Federal. As análises químicas foram realizadas no Laboratório de Toxicologia, do Departamento de Farmácia, da Faculdade de Ciências da Saúde da Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro.

O Núcleo Rural Vargem Bonita é uma comunidade rural pertencente à região administrativa do Park Way, no Distrito Federal. É dividida em chácaras de produção agrícola e lotes residenciais. É composta por 67 chácaras, das quais 56 produzem

efetivamente hortaliças, na maioria folhosas. A área média de cada propriedade é de 04 hectares, tendo, portanto, toda a região área útil cultivada de aproximadamente 224 hectares. A região produz hortifrútiis que abastece a CEASA, bem como restaurantes, supermercados e verdurões de todo o Distrito Federal. As culturas com maior produção em termos de área plantada são a alface com 103 hectares/ano, brócolis com 24 hectares/ano, couve e cebolinha com 15 hectares/ano cada, coentro com 12 hectares/ano e rúcula com 10 hectares/ano, considerando vários ciclos ao longo do ano para todas.

3.1.1 Coleta de amostras

Foram coletadas 84 amostras de hortaliças em 23 das 40 propriedades produtoras de hortaliças na Vargem Bonita - DF. Ocorreram quatro coletas no período de 28/06/2018 a 06/11/2018 (Quadro 1). De cada espécie foi coletada apenas uma amostra em cada propriedade. Não houve mais de uma coleta na mesma chácara. A Chácara 23 possui selo de produção orgânica. Os demais são produtores convencionais e utilizam agrotóxicos no cultivo.

Quadro 1: Tipo de hortaliça e número de amostras coletadas em cada propriedade.

CHÁCARA	HORTALIÇAS	N. Amostras
PRIMEIRA COLETA (28/06/2018)		
Chácara 01	Alface Rosa Mimosa; Alface Crespa; Espinafre.	03
Chácara 02	Alface crespa; Cebolinha; Salsa; Coentro.	04
Chácara 03	Alface Americana; Coentro.	02
Chácara 04	Alface americana	01
Chácara 05	Cebolinha; Agrião; Salsa; Rúcula; Coentro.	05
SEGUNDA COLETA (04/09/2018)		
Chácara 06	Tomate Cereja; Pimenta Dedo-de-Moça; Vagem Rasteira; Coentro; Alface Crespa.	05
Chácara 07	Pimentão; Abóbora Baianinha; Abóbora Itália.	03
Chácara 08	Gengibre; Beterraba; Salsa; Alface Crespa; Alface Roxa; Alface Americana.	06
Chácara 09	Gengibre; Abóbora Itália.	02
Chácara 10	Beterraba	01
Chácara 11	Coentro; Salsa; Alho Poró.	03
Chácara 12	Alface Americana	01
TERCEIRA COLETA (30/10/2018)		
Chácara 13	Pimentão; Batata Doce; Salsa; Alface Crespa; Cebolinha; Beterraba; Chuchu; Abóbora Itália; Pimenta de Cheiro; Alho Poró; Inhame; Cenoura; Abóbora Moranga.	13
Chácara 14	Alface Crespa; Cebolinha; Espinafre; Alface americana.	04
Chácara 15	Salsa	01
Chácara 16	Cebolinha; Jiló; Pimenta de cheiro.	03
Chácara 17	Abóbora Menina; Alho Poró.	02

Continua

CHÁCARA	HORTALIÇAS	N. Amostras
Chácara 18	Alho Poró	01
QUARTA COLETA (06/11/2018)		
Chácara 19	Alface Americana; Alface Mimosa Roxa; Alface Crespa; Alface lisa.	04
Chácara 20	Espinafre; Alface Americana; Alface Mimosa Roxa; Alface Crespa; Rúcula.	05
Chácara 21	Alface Mimosa Verde; Alface Americana; Cebolinha; Alface romana; Chicória; Alface lisa; Alface crespa; Alface mimosa roxa; Berinjela japonesa; Abóbora Itália.	10
Chácara 22	Pimentão	01
Chácara 23	Cenoura; Alface Crespa; Abóbora Itália; Abóbora Menina.	04
N° TOTAL DE AMOSTRAS = 84		

3.2 Reagentes e equipamentos

Hidróxido de sódio (NaOH, pureza 98%), dietanolamina (pureza 99%) e álcool etílico absoluto foram obtidos da marca Dinâmica[®]. Acetato de cobre II monohidratado (pureza 98-102%) e cloreto de estanho II (SnCl₂, pureza 98-103%) foram obtidos da marca Vetec[®]. Ácido clorídrico (HCl, pureza 32%) foi adquirido da marca Anidrol[®].

Espectrofotômetro modelo UV-1650 PC da marca Shimadzu[®], balança semi-analítica da marca Bel Mark[®] (modelo 2200), mantas aquecedoras das marcas Quimis[®] (modelo Q321K-25) e Fisatom[®] (modelo 102E), balões volumétricos calibrados de 25 mL, da marca Laborglas[®].

3.3 Soluções de análise

Solução de digestão: preparada a partir da transferência de 31,25 g de SnCl_2 para um erlenmeyer de 4 L contendo aproximadamente 200 mL de água destilada e 500 mL de HCl 32%. O volume é completado para 2.5 L com água destilada.

Solução de hidróxido de sódio 10% (m/v): preparada a partir da transferência de 100 g de NaOH para um balão de 1 L e completando-se o volume com água destilada.

Solução complexante: preparada através da transferência quantitativa com etanol de 0,096 g de acetato de cobre II e 200 g de dietanolamina para um balão volumétrico de 2 L. O volume é completado com etanol.

3.4 Preparo das amostras

Foram coletadas cerca de 1 kg de cada amostra, que ao chegarem no laboratório, foram armazenadas em freezer a temperaturas $< -15^\circ\text{C}$ e processadas no dia seguinte. O processamento foi realizado com as amostras ainda congeladas, cortando-as em pequenos pedaços e de forma rápida, a fim de evitar a degradação dos ditiocarbamatos. As amostras processadas foram armazenadas em freezer até o momento da análise.

3.5 Metodologia da Análise

A análise espectrofotométrica foi realizada usando o sistema vertical proposto por Caldas et al. (2001) (Figura 5). Nesse sistema, o CS_2 liberado após hidrólise ácida é carregado com auxílio de um fluxo de nitrogênio, passando por uma solução de NaOH 10% m/v, a qual retém os vapores ácidos oriundos da digestão do alimento. Em seguida, o CS_2 forma um complexo amarelo ao reagir com uma solução complexante, o qual é lido no espectrofotômetro em 435 nm contra uma curva analítica de CS_2 .

3.5.1 Etapa de digestão da amostra

Cerca de 150 g de cada amostra foram pesados em um balão de duas bocas de 500 mL ou 1000 mL. Em uma proveta de 25 mL, foram medidos 20 mL de solução de hidróxido de sódio 10% m/v e transferidos para a parte inferior do conjunto móvel do sistema (Figura 5). Da mesma forma, 15 mL da solução complexante foram medidos e adicionados à parte superior do conjunto móvel do sistema (Figura 6). Em seguida, foram acrescentados 175 mL de solução de digestão ao balão de duas bocas contendo a amostra. O balão foi colocado em uma manta aquecedora revestida com papel alumínio e conectado ao condensador e ao tubo com saída para N₂ (Figura 6). Todas as conexões foram vedadas com graxa de silicone. Logo após, foram abertas a válvula do N₂ até obter-se um fluxo de gás suave e contínuo, e a válvula de água para permitir a sua passagem pelos condensadores. O reostato da manta aquecedora foi regulado no máximo e quando percebeu-se um refluxo de vapor no interior do condensador o reostato foi regulado em um valor intermediário.

A amostra permaneceu digerindo por um período de 45 minutos. Ao término da etapa de digestão, o conteúdo da parte superior foi transferido quantitativamente com etanol para um balão volumétrico de 25 mL. O branco foi preparado em um balão de 25 mL, colocando-se 15 mL da solução complexante e completando-se o volume com etanol. Branco é uma solução que contém todos os componentes da amostra com exceção do analito (substância investigada). Ele permite que o aparelho responda exclusivamente à substância desconhecida. O espectrofotômetro foi zerado com o branco e a solução obtida após a digestão da amostra foi lida no equipamento em 435 nm e quantificada com uma curva analítica de CS₂ previamente preparada. O resultado é obtido em mg CS₂/kg de amostra.

O LOQ do método utilizado no presente estudo é de 0,05 mg CS₂/kg. Este método foi validado no LabTox-UnB e é acreditado junto ao Inmetro pela ISO 17025 (número da acreditação: CRL-0447).

As Figuras 6 e 7 mostram o sistema vertical e o aparelho Espectrofotômetro utilizados nas análises no Laboratório de Toxicologia.

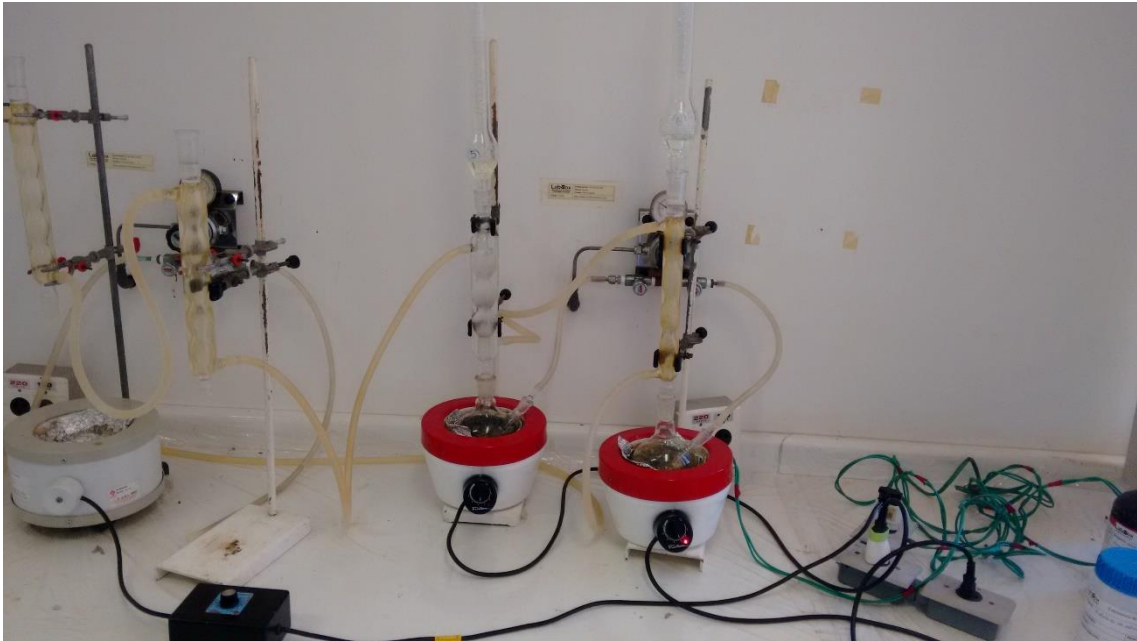


Figura 6: Aparelhagem do sistema vertical no Laboratório de Toxicologia.

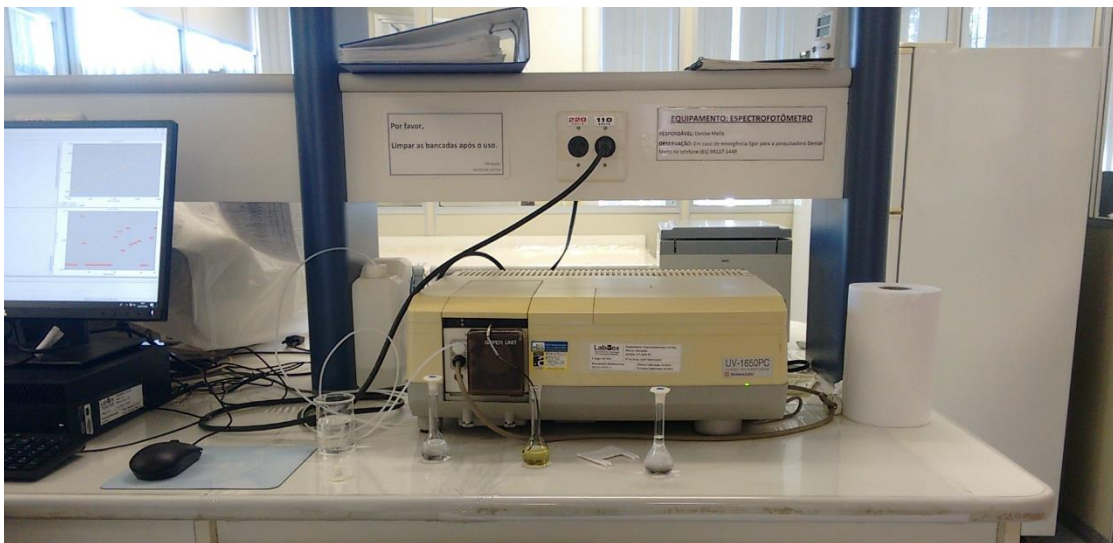


Figura 7: Equipamento espectrofotômetro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 6 mostra os resultados das análises das amostras coletadas no Núcleo Rural Vargem Bonita, DF. Também fornece os LMR para cada cultura, de acordo com a legislação nacional (ANVISA, 2018), permitindo comparar se os níveis de resíduos identificados estão ou não dentro dos parâmetros aceitáveis.

Tabela 6: Resultados das análises de resíduos de ditiocarbamatos em hortaliças produzidas no Núcleo Rural Vargem Bonita, DF.

HORTALIÇA (Amostra)	Chácara	Concentração (mg CS₂/kg)	LMR (mg CS₂/kg)
Alface Mimosa Roxa (01)	01	<0,05	3,0
Alface Crespa (02)	01	<0,05	3,0
Espinafre (03)	01	<0,05	NR
Alface Crespa (04)	02	<0,05	3,0
Cebolinha ** (05)	02	0,1	NR
Salsa (06)	02	0,09	NR
Coentro (07)	02	0,1	NR
Alface Americana (08)	03	0,5	3,0
Coentro (09)	03	<0,05	NR
Alface Americana (10)	04	<0,05	3,0
Cebolinha ** (11)	05	0,05	NR
Agrião * (12)	05	1,4	NR
Salsa (13)	05	<0,05	NR
Rúcula * (14)	05	0,4	NR
Coentro (15)	05	<0,05	NR
Tomate Cereja (16)	06	<0,05	0,1
Pimenta Dedo de Moça (17)	06	<0,05	NR

Continua

HORTALIÇA (Amostra)	Chácara	Concentração (mg CS₂/kg)	LMR (mg CS₂/kg)
Vagem Rasteira (18)	06	<0,05	0,3
Coentro (19)	06	<0,05	NR
Alface Crespa (20)	06	0,06	3,0
Pimentão (21)	07	<0,05	3,0
Abóbora Baianinha (22)	07	<0,05	1,0
Abóbora Itália (23)	07	<0,05	1,0
Gengibre (24)	08	<0,05	NR
Beterraba (25)	08	<0,05	0,3
Salsa (26)	08	<0,05	NR
Alface Crespa (27)	08	<0,05	3,0
Alface Roxa (28)	08	0,07	3,0
Alface Americana (29)	08	0,2	3,0
Gengibre (30)	09	<0,05	NR
Abóbora Itália (31)	09	<0,05	1,0
Beterraba (32)	10	<0,05	0,3
Coentro (33)	11	<0,05	NR
Salsa (34)	11	<0,05	NR
Alho Poró ** (35)	11	0,2	NR
Alface Americana (36)	12	<0,05	3,0
Pimentão (37)	13	<0,05	1,0
Batata Doce (38)	13	<0,05	0,1
Salsa (39)	13	<0,05	NR
Alface Crespa (40)	13	<0,05	3,0
Cebolinha ** (41)	13	0,08	NR
Beterraba (42)	13	<0,05	0,3
Chuchu (43)	13	<0,05	NR
Abóbora Itália (44)	13	<0,05	1,0
Pimenta de Cheiro (45)	13	<0,05	NR

Continua

HORTALIÇA (Amostra)	Chácara	Concentração (mg CS₂/kg)	LMR (mg CS₂/kg)
Alho Poró ** (46)	13	0,09	NR
Inhame (47)	13	<0,05	NR
Cenoura (48)	13	<0,05	0,1
Abóbora Moranga (49)	13	<0,05	1,0
Alface Crespa (50)	14	<0,05	3,0
Cebolinha ** (51)	14	0,2	NR
Espinafre (52)	14	<0,05	NR
Alface Americana (53)	14	<0,05	3,0
Salsa (54)	15	<0,05	NR
Cebolinha ** (55)	16	0,1	NR
Jiló (56)	16	<0,05	NR
Pimenta de Cheiro (57)	16	<0,05	NR
Abóbora Menina (58)	17	<0,05	1,0
Alho Poró ** (59)	17	0,2	NR
Alho Poró ** (60)	18	0,2	NR
Alface Americana (61)	19	<0,05	3,0
Alface Mimosa Roxa (62)	19	<0,05	3,0
Alface Crespa (63)	19	<0,05	3,0
Alface Lisa (64)	19	<0,05	3,0
Espinafre (65)	20	<0,05	NR
Alface Americana (66)	20	<0,05	3,0
Alface Mimosa Roxa (67)	20	<0,05	3,0
Alface Crespa (68)	20	<0,05	3,0
Rúcula * (69)	20	1,1	NR
Alface Mimosa Verde (70)	21	<0,05	3,0
Alface Americana (71)	21	<0,05	3,0
Cebolinha ** (72)	21	0,07	NR
Alface Romana (73)	21	<0,05	3,0

Continua

HORTALIÇA (Amostra)	Chácara	Concentração (mg CS₂/kg)	LMR (mg CS₂/kg)
Chicória (74)	21	0,09	NR
Alface Lisa (75)	21	<0,05	3,0
Alface Crespa (76)	21	0,2	3,0
Alface Mimosa Roxa (77)	21	<0,05	3,0
Berinjela (78)	21	<0,05	0,5
Abóbora Itália (79)	21	<0,05	1,0
Pimentão (80)	22	<0,05	1,0
Cenoura Orgânica (81)	23	<0,05	0,1
Alface Crespa Orgânica (82)	23	<0,05	3,0
Abóbora Itália Orgânica (83)	23	<0,05	1,0
Abóbora. Menina Orgânica (84)	24	<0,05	1,0

NR = Não registrado pela Anvisa

* = Espécies que podem apresentar resultados falsos positivos (Família *Brassicaceae*)

** = Espécies que podem apresentar resultados falsos positivos (Família *Amaryllidaceae*)

As hortaliças das famílias *Brassicaceae* e *Amaryllidaceae* podem gerar resultados falso-positivos para análises de resíduos de ditiocarbamatos por CS₂, conforme mencionado anteriormente no presente trabalho. Neste estudo, todas as amostras coletadas pertencentes às famílias *Brassicaceae* (agrião e rúcula) e *Amaryllidaceae* (cebolinha e alho poró) apresentaram resultados positivos para CS₂ no método utilizado (0,05-1,1 mg CS₂/kg), possivelmente devido à geração fitogênica de CS₂ nesses tipos de culturas (PERZ et al., 2000). Por esse motivo, no âmbito do resultado dessa pesquisa, essas 13 amostras não foram consideradas, pois não é possível diferenciar a origem do CS₂ identificado através do método utilizado.

Das 71 amostras analisadas e consideradas nesse estudo, foram obtidos resultados positivos para 8 amostras, incluindo salsa, coentro, chicória e alface (0,06-0,5 mg CS₂/kg). Por ser a hortaliça mais produzida na região de Vargem Bonita, a alface foi a

cultura com o maior número de amostras coletadas durante esse estudo (27 amostras) e também foi a que apresentou o maior número de amostras positivas (5 amostras).

Os ditiocarbamatos não são fungicidas sistêmicos e sim de contato, ou seja, não translocam pela planta. Por este motivo, é pouco provável que resíduos sejam encontrados em hortaliças do tipo raiz ou tubérculo, como beterraba e cenoura (CALDAS et al., 2006). Essa pode ser uma explicação para o fato de não terem sido identificados resíduos do fungicida em nenhuma amostra desse grupo de hortaliças.

A porcentagem de amostras de alface positivas foi de 18,5% e todas as amostras apresentaram detecções inferiores ao LMR. No relatório apresentado por ANVISA (2016), das 448 amostras de alface analisadas, 21 (4,7%) continham resíduos do fungicida e das 21 amostras positivas, 4,7% estavam em situação irregular, por apresentarem resíduos de ditiocarbamatos acima do LMR. No presente trabalho, nenhuma amostra foi classificada como irregular.

Vale ressaltar que o único ditiocarbamato autorizado para alface é o metiram, sendo seu LMR de 3 mg CS₂/kg (ANVISA, 2018). Porém, a metodologia de análise utilizada nesse trabalho não permite identificar o tipo do fungicida aplicado no campo, já que todos se degradam a CS₂, e não é possível saber se estão regulares quanto à presença de agrotóxicos não autorizados. Com relação às amostras positivas de salsa, coentro e chicória, a ANVISA não reporta o LMR para estas espécies, estando, portanto, irregulares quanto à legislação brasileira.

Resultados semelhantes ao deste trabalho foram encontrados em diversos estudos realizados no Brasil. Vivian et al. (2006), identificaram resíduos de ditiocarbamatos em 17,6% das amostras de hortaliças e nenhuma apresentou valores acima do LMR. Runtzel et al. (2017), em uma análise crítica dos dados obtidos do PARA sobre os ditiocarbamatos em maçãs no período de 2003 a 2012, perceberam que a porcentagem de amostras contaminadas foi alta em alguns anos: 32,1% em 2003, 83,9% em 2004 e 81,9 % em 2007. Porém, nos anos de 2003, 2006 e 2007, por exemplo, não houve nenhuma amostra com resíduos acima do LMR. Nas análises de Caldas et al. (2004), a porcentagem de amostras com presença de ditiocarbamatos foi de 60,8%. No entanto, concluiu-se que a

ingestão de ditiocarbamatos através do consumo dos alimentos estudados (mamão, banana, maçã, morango, laranja, batata, tomate, arroz e feijão) não representa risco para a saúde dos consumidores, pois a ingestão diária estimada é inferior à dose diária aceitável. Carvalho e Barbosa (2013), analisaram resíduos de ditiocarbamatos e organofosforados em tomates produzidos em Minas Gerais nos anos de 2006, 2007 e 2008. Foram 136 amostras e 90 (66,18%) apresentaram resíduos de ditiocarbamatos e/ou organofosforados. No entanto, nenhuma amostra apresentou resíduos de ditiocarbamatos em concentrações acima do LMR.

Resultados semelhantes também foram encontrados em estudos realizados em outros países. Dogheim et al. (1999), constataram que resíduos de ditiocarbamatos foram encontrados em 70,4% do total das amostras analisadas, mas apenas em uma, o valor excedeu o LMR. No trabalho de Dogheim et al. (2001), foram identificados ditiocarbamatos em apenas 9,4% das amostras analisadas e em duas os resíduos estavam acima do LMR. Jensen et al. (2008), encontraram resíduos de ditiocarbamatos em apenas 7,1% das amostras analisadas. Resíduos de ditiocarbamatos foram identificados por Fernandez et al. (2012), em todas as amostras de frutas e hortaliças analisadas, com exceção apenas para o morango. No entanto, em apenas 6% das amostras (de alface e pimenta) os resíduos excederam o LMR.

5 CONCLUSÕES

Das 71 amostras de hortaliças analisadas para a presença de ditiocarbamatos, apenas em oito (11,3%) foi identificada a presença de fungicida. Destas, cinco são de alface, para as quais o uso está autorizado, segundo a legislação brasileira. Os níveis identificados são inferiores ao LMR estabelecido pela ANVISA, constatando-se não haver irregularidade no uso.

Em três amostras (4,2%), chicória, salsa e coentro, foi identificado resíduo de ditiocarbamato acima do limite de detecção do método. Como não existe fungicida do grupo de ditiocarbamatos registrado para as três culturas, não havendo determinação de

LMR pela ANVISA, foi observada não conformidade com a legislação, incorrendo em ilegalidade, caracterizada pelo uso da substância em cultura onde não se constata o registro do produto.

Salsa, coentro e chicória são consideradas *Minor Crops* (culturas com suporte fitossanitário insuficiente), conforme a INC N° 1/2014.

Nas propriedades de onde foram coletadas as amostras nas quais foi constatada a presença de fungicida ditiocarbamato em salsa, chicória e coentro são as mesmas onde foi constatada a presença do agrotóxico em alface. Infere-se que a prática de uso do fungicida em alface resultou na utilização nas demais hortaliças folhosas, incorrendo em ilegalidade, considerando a ausência de registro e consequente autorização de uso para as demais culturas.

Como não foi objetivo do trabalho avaliar o conhecimento dos produtores acerca do registro e autorização de uso de fungicidas ditiocarbamatos, não é possível afirmar em que situação o produto foi utilizado, especificamente, se havia ou não conhecimento por parte do produtor de que sua utilização em coentro, salsa e chicória seria incorrer em infração.

Embora o número de amostras de hortaliças com resíduo de fungicida ditiocarbamato tenha sido muito baixo, recomenda-se o monitoramento constante, sob a tutela do Estado, para a mitigação de qualquer risco advindo do uso desta substância.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCSEM – Associação Brasileira de Comércio de Sementes e Mudanças. **Folhosas: Seminário Nacional. O Mercado de Folhosas: Números e Tendências.** Disponível em: http://www.abcsem.com.br/upload/arquivos/O_mercado_de_folhosas__Numeros_e_Tendencias_-_Steven.pdf. Acesso em: 26 de fevereiro de 2018.

ABREU, P. H. B.; ALONZO, H. G. A. **Trabalho rural e riscos à saúde: uma revisão sobre o “uso seguro” de agrotóxicos no Brasil.** *Ciência & Saúde Coletiva*, V. 19(10), P. 4197-4208, 2014.

ADISSI, P. J.; PINHEIRO, F. A. **Análise de risco na aplicação manual de agrotóxicos: o caso da fruticultura do litoral sul paraibano.** XXV Encontro Nac. de Eng. De Produção. Porto Alegre, RS, Brasil, 29 out a 01 de nov de 2005.

AGROFIT. **Produtos Formulados.** Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento -Coordenação-Geral de Agrotóxicos e Afins/DFIA/DAS. http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Acesso em: 18 de março de 2019

ALMEIDA, V. E. S.; CARNEIRO, F. F.; VILELA, N. J. **Agrotóxicos em hortaliças: segurança alimentar, riscos socioambientais e políticas públicas para promoção da saúde.** *Tempus. Actas em Saúde Coletiva*, vol. 4, n. 4, p. 84-99. 2009.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos - PARA. Relatório das Análises de Amostras Monitoradas no Período de 2001 a 2007.** Brasília, junho de 2008.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Relatório de análise de resíduos em alimentos. Relatório complementar relativo à segunda etapa das análises de amostras coletadas em 2012.** Brasília, outubro de 2014.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos - PARA. Relatório das Análises de Amostras Monitoradas no Período de 2013 a 2015.** Brasília, novembro de 2016.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos (PARA).** Disponível em: [https:// http://www.anvisa.gov.br/ programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para](https://http://www.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para). Acesso em: 23 de maio de 2018a.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Regularização de Produtos – Agrotóxicos - Monografias Autorizadas.** Disponível em: [https:// http://www.anvisa.gov.br/ registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas](https://http://www.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas). Acesso em: 23 de maio de 2018b.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Legislação.** Resolução - CNNPA nº 12, de 1978. Disponível em: [https:// http://www.anvisa.gov.br/anvisalegis/resol/12_78_hortalicas.htm](https://http://www.anvisa.gov.br/anvisalegis/resol/12_78_hortalicas.htm). Acesso em: 26 de fevereiro de 2018c.

ARAUJO, A. C. P.; NOGUEIRA, D.P.; AUGUSTO, L. G. S. **Impacto dos praguicidas na saúde: estudo da cultura de tomate.** Rev. Saúde Pública, v.34 (3), p.309. Universidade de São Paulo, 2000.

ARAUJO, A. J.; LIMA, J. S.; MOREIRA, J. C.; JACOB, S. C.; SOARES, M. O.; MONTEIRO, M. C. M.; AMARAL, A. M.; KUBOTA, A.; MEYER, A.; COSENZA, C. A. N.; NEVES, C.; MARKOWITZ, S. **Exposição múltipla a agrotóxicos e efeitos à saúde: estudo transversal em amostra de 102 trabalhadores rurais, Nova Friburgo, RJ.** Ciência & Saúde Coletiva, V. 12(1), p.115-130, 2007.

BASTOS, L. H. P.; GOÉS, H.C.A.; CARDOSO, M. H. W. M.; GOUVÊA, A. V.; DIAS, D. P.; ALMEIDA, R. R. R.; NÓBREGA, A.; ABRANTES, S. **Ensaio de Proficiência**

para Análise de Dtiocarbamatos em Polpa de Banana. Revista Quim. Nova, Vol. 30, n. 1, p.32-35, 2007.

BELPOGGI, D.; MALTONI, C. **Results of long-term experimental studies on the carcinogenicity of ethylene-bis-dithiocarbamate (maconzeb) in rats.** Ann NY AcadSci, v. 982, p.123-136.

BERRADA, H.; FERNANDEZ, M.; RUIZ, M. J.; MOLTO, J. C.; MAÑES, J.; FONT, G. **Surveillance of pesticide residues in fruits from Valencia during twenty months (2004/05).** Food Control, v. 21, p.36–44, 2010.

BOMBARDI, L. M. **Intoxicação e morte por agrotóxicos no Brasil: a nova versão do capitalismo oligopolizado.** Bol. Dataluta. 2011 set;(45):1-21.

BRASIL. Ministério do Trabalho. Norma Regulamentadora nº 6 – **Equipamentos de Proteção Individual**, Portaria nº 3.214, de 08 de jun. 1978. Diário Oficial da União, Brasília, 1978.

BRASIL. **Decreto nº 4074, de 04 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. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm >. Acesso em: 29 nov. 2017.

BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.** Secretaria de Defesa Agropecuária. Departamento de Defesa e Inspeção vegetal. Coordenação de Fiscalização de Agrotóxicos. Software: Agrofit. Disponível em: <

<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumosagricolas/agrotoxicos/agrofit>. > Acesso em: 23 Mai 2018.

CALDAS, E. D.; CONCEIÇÃO, M. H.; MIRANDA, M. C. 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., v. 49, n. 10, p. 4521-4525, 2001.

CALDAS, E. D.; MIRANDA, M. C. C.; CONCEIÇÃO, M. H.; SOUZA, L. C. K. R. **Dithiocarbamates residues in brazilian food and the potential risk for consumers.** Food and Chem. Toxic., v. 42, p. 1877-1883, 2004.

CALDAS, E. D.; TRESSOU, J.; BOON, P. E. **Dietary exposure of Brazilian consumers to dithiocarbamate pesticides – A probabilistic approach.** Food and Chemical Toxicology, v. 44, p. 1562–1571, 2006.

CALDAS, E. D.; REBELO, F. M.; HELIODORO, V. O.; MAGALHÃES, A. F. A.; REBELO, R. M. **Poisonings with pesticides in the Federal District of Brazil.** Clinical Toxicology, vol. 46, n. 10, P. 1058–1063, 2008.

CALDAS, E. D.; SOUZA, M. V.; JARDIM, A. N. O. **Dietary risk assessment of organophosphorus and dithiocarbamate pesticides in a total diet study at a Brazilian university restaurant.** Food Additives and Contaminants Vol. 28, n. 1, p. 71–79, January 2011.

CARVALHO, R. D. E.; BARBOSA, F. H. F. **Resíduos de agrotóxicos organofosforados e ditiocarbamatos presentes na cultura de tomate consumidos no estado de minas gerais nos anos de 2006, 2007 e 2008: avaliação da exposição humana.** Revista de Biologia e Ciências da Terra, v., 13, n. 1, 2013.

CASTELO BRANCO, M. **Avaliação do Conhecimento do Rótulo dos Inseticidas por Agricultores em uma Área agrícola do Distrito Federal.** Horticultura Brasileira, Brasília, v. 21, n. 3, p. 570-573, julho-setembro 2003.

CONCEIÇÃO, M. H. **Resíduos de pesticidas em tomates: metodologia analítica e avaliação de exposição humana.** Tese de doutorado, UnB, Brasília, 2002.

CRNOGORAC, G.; SCHWACK, W. **Residue analysis of dithiocarbamate fungicides.** Trends in Analytical Chemistry, v. 28, n. 1, p. 40-50, 2009.

DAWR. National Residue Survey Annual Report 2015–16. Australian Government. Department of Agriculture and Water Resources. <http://www.agriculture.gov.au/ag-farm-food/food/nrs/nrs-results-publications/plant-product-monitoring-2016-17>. Acesso em: 16 março 2019

DOGHEIM, S. M.; GADALLA, S. A.; MARSIFY, A. M. **Monitoring of Pesticide Residues in Egyptian Fruits and Vegetables During 1995.** Journal OF AOAC International, v. 82, n. 4, 1999.

DOGHEIM, S. M.; GADALLA, S. A.; MARSIFY, A. M. **Monitoring of Pesticide Residues in Egyptian Fruits and Vegetables During 1996.** Journal of AOAC International, v. 84, n. 2, 2001.

DUNCK, E. A. F. M. **Agrotóxicos e a intervenção do capital na agricultura.** Revista de Direito Agrário e Agroambiental | e-ISSN: 2526-0081 | Minas Gerais | v. 1 | n. 2 | p. 221 – 237. Jul/Dez. 2015.

EFSA. The 2015 European Union Report on Pesticide Residues in Food. European Food Safety Authority. The EFSA J. 15(4), 4791 [134 pp.]

EMATER DF – Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Distrito Federal. **Núcleo rural Vargem Bonita**. Disponível em: < [https:// http://www.emater.df.gov.br/](https://http://www.emater.df.gov.br/)>. Acesso em: 15 de janeiro de 2019.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias. Ageitec – Agência Embrapa de Informação Tecnológica – **Uso de Agrotóxicos**. Brasília, DF. Disponível em: <https://ww.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fohg6co02wyiv8065610dc2ls9ti.html>. Acesso em: 26 de fevereiro de 2018.

FDA. **Pesticide Residue Monitoring Program Reports and Data, 2014-2016**. US Food and Drugs Administration. <https://www.fda.gov/food/foodborneillnesscontaminants/pesticides/ucm2006797.htm>. Acesso em 19 de março 2019.

FERNANDEZ, O. L.; OTERO, R. R.; BARREIRO, C. G.; GANDARA, J. S. **Surveillance of fungicidal dithiocarbamate residues in fruits and vegetables**. Food Chemistry, v. 134, p. 366–374, 2012.

FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ. **SINITOX - Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas**. Disponível em: <https://sinitox.icict.fiocruz.br/dados-nacionais>. Acesso em: 21 de novembro de 2017.

GARCIA, E. G. **Segurança e saúde no trabalho rural: contribuição para uma abordagem mais abrangente**. Dissertação apresentada à Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 1996.

GARCIA, E. G.; BUSSACOS, M.A.; FISCHER, F.M. **Impacto da legislação no registro de agrotóxicos de maior toxicidade no Brasil**. Rev. Saúde Pública, v. 39, n. 5, 832-839, São Paulo, 2005.

GREGOLIS, T. B. L.; PINTO, W. J.; PERES, F. **Percepção de riscos do uso de agrotóxicos por trabalhadores da agricultura familiar do município de Rio Branco, AC.** Rev. Bras. Saúde Ocupacional, v. 37, p. 99-113, São Paulo 2012.

GORENSTEIN, O. **Monitoramento de resíduos de agrotóxicos realizado pela ceagesp no período de dezembro de 2006 a maio de 2007.** Ver. Informações Econômicas, SP, v.38, n.6, jun. 2008.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Avaliação do Potencial de Periculosidade Ambiental (PPA) de Agrotóxicos e Afins.** Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/avaliacao-ambiental-para-registro-de-agrotoxicos-seus-componentes-e-afins-de-uso-agricola/ppa>. Acesso em: 26 de fevereiro de 2018.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos.** <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em: 18 de março de 2019.

JARDIM, A.N.O; CALDAS, E. D. **Exposição humana a substâncias químicas potencialmente tóxicas na dieta e os riscos para saúde.** Química Nova (Impresso) , v.32, p.1898 - 1909, 2009.

JARDIM, A. N. O.; CALDAS, E. D. **Brazilian monitoring programs for pesticide residues in food - Results from 2001 to 2010.** Food Control, v.25, p. 607-616, 2012.

JARDIM, A. N. O.; MELLO, D. C.; GOES, F. C. S.; FROTA JUNIOR, E. F.; CALDAS, E.D. **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.

JARDIM ANO, MELLO DC, BRITO AP, VAN DER VOET HILKO, BOON P, CALDAS ED. **Probabilistic dietary risk assessment of triazole and dithiocarbamate**

fungicides for the Brazilian population. Food and Chemical Toxicology, 118:317-327, 2018.

JENSEN, B. H.; ANDERSEN, J.H.; PETERSEN, A.; CHISTENSEN, T. **Dietary exposure assessment of Danish consumers to dithiocarbamate residues in food: A comparison of the deterministic and probabilistic approach.** Food Additives and Contaminants, v. 25, n. 6, p. 714–721, 2008.

LEMES, V. R. R.; BARRETTO, H.C.; KUSSUMI, T.A.; COLACIOPPO, S. **Avaliação de resíduos de ditiocarbamatos e etilenotioréia (ETU) em mamão e sua implicação na saúde pública.** Rev Inst Adolfo Lutz, 64(1):50-7, 2005.

LOZOWICKA, B. **Health risk for children and adults consuming apples with pesticide residue.** Science of the Total Environment, v. 502, p.184–198, 2015.

MACHADO NETO, J. G.; MACHADO, R.F. **Avaliação de equipamentos de aplicação de herbicidas em operação de repasse em cana-de-açúcar e segurança para o trabalhador.** Planta Daninha, Viçosa-MG, v. 25, n. 4, p. 877-887, 2007.

MAGALHÃES, R. **Avaliação de políticas e iniciativas públicas de segurança alimentar e nutricional: dilemas e perspectivas metodológicas.** Rev. Ciência & Saúde Coletiva, v. 19(5), p.1339-1346, 2014.

MAGALHÃES, AFA; CALDAS, E.D. **Two health information systems to characterize poisoning in Brazil- a descriptive study.** Journal of Public Health, 40:1 - 9, 2018.

MELLO, D. C. **Determinação dos fungicidas ditiocarbamatos etilenobisditiocarbamatos (EBDC) e propinebe em alimentos por HPLC-UV.** Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade de Brasília. Brasília, 2014.

MUTENGWE, M. T.; CHIDAMBA, L.; KORSTEN, L. **Pesticide residue monitoring on South African fresh produce exported over a 6-Year Period.** Journal of Food Protection, v. 79, n. 10, p. 1759–1766, 2016.

NASCIMENTO, R. M. **Impactos dos agrotóxicos na contaminação ambiental da produção de hortaliças no Baixo Rio Natuba, Pernambuco.** Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal de Pernambuco. Recife, PE, 2013.

OVIEDO, M. T. P. **Resíduos de agrotóxicos em hortaliças comercializadas em campinas – São Paulo.** Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas - Unicamp. Campinas, SP, 2002.

OVIEDO, M. T. P.; TOLEDO, M. C. F.; VICENTE, E. **Resíduos de agrotóxicos piretróides em hortaliças.** Revista Pesticidas: Ecotoxicologia e Meio Ambiente, Curitiba, v. 13, jan./dez. 2003.

PASIANI JO; TORRES, P.; SILVA, J. R. C. V.; DINIZ, B. Z.; CALDAS, E.D. **Knowledge, Attitudes, Practices and Biomonitoring of Farmers and Residents Exposed to Pesticides in Brazil.** International Journal of Environmental Research and Public Health (Print), v.9, p.3051 - 3068, 2012.

PÉREZ, M. A.; SEGURA, A.; GARCÍA, R.; COLINAS, T.; PÉRRER, M.; VÁZQUEZ, A.; NAVARRO, H. **Residuos de laguicidas organofosforados en cabezuela de brócoli (*brassica oleracea*) determinados por cromatografía de gases.** Rev. Int. Contam. Ambiental, v. 25 (2), p. 103-110, 2009.

PERZ, C. R.; LISHAUT, H. V.; SCHWAK, W. **False positive results in the dithiocarbamate residue analysis by the acid digestion method.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 48(3), p. 792- 796, 2000.

RECENA, M. C. P., CALDAS, E. D. **Percepção de risco, atitudes e práticas no uso de agrotóxicos entre agricultores de Culturama, MS.** Rev Saúde Pública. 42 (2), 294-301, 2008.

REMBISCHEVSK, P.; CALDAS, E. D. **Agroquímicos para controle de pragas no Brasil: análise crítica do uso do termo agrotóxico como ferramenta de comunicação de risco.** Rev. Vig. San., v. 6, n. 4, p. 2-12, 2018.

RUNTZEL, C.L.; GALVÃO, S.; PEREIRA, M.N.; SOARES, C.E.; SCUSSEL, V.M. Resíduos de agrotóxicos do grupo de ditiocarbamatos em maçãs (*Malus domestica Borkh*) *in natura* no Brasil – 10 anos. Pubvet – Medicina Veterinária e Zootecnia, v.11, n.5, p.452-459, Mai, 2017.

SCHMIDT, M. L. G; GODINHO, P. H. **Um breve estudo acerca do cotidiano do trabalho de produtores rurais: intoxicações por agrotóxicos e subnotificação.** Revista Brasileira de Saúde Ocupacional, São Paulo, 31 (113): 27-40, 2006.

SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F. **Agrotóxicos e Ambiente. Capítulo 1 - Agrotóxicos: Aspectos Gerais.** Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias. Brasília – DF, 2004.

SILVA, N. D. B. **As externalidades negativas do uso de agrotóxicos e a qualidade de vida no trabalho: o caso dos produtores de morango do assentamento Betinho – DF.** Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronegócios, da Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da Universidade de Brasília (UnB). Brasília, DF, 2017.

SINITOX (Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas) Fundação Oswaldo Cruz. Centro de Informação Científica e Tecnológica. Estatística anual de casos de intoxicação e envenenamento. <http://sinitox.icict.fiocruz.br/>

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; LUCHINI, L. C.; Andréa, M. M. EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias. Documentos 42. **Monitoramento do Risco Ambiental de Agrotóxicos: princípios e recomendações**. Jaguariúna, SP, 2004.

SZPYRKA, E.; KURDZIEL, A.; MATYASZEK, A.; PODBIELSKA, A.; RUPAR, J.; STOIK-BOROWIEL, M. **Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from the region of south-eastern Poland**. Food Control, v. xxx, p. 1- 6, 2014.

TASIOPOULOU, S.; CHIODINI, A. M.; VELLERE, F.; VISENTIN, S. **Results of the monitoring program of pesticide residues in organic food of plant origin in Lombardy (Italy)**. Journal of Environmental Science and Health, v. 42, p. 835–841, 2007.

VIERO, C. M.; CAMPONOGARA, S.; VAZ, M. R. C.; COSTA, V.Z.; BECK, C. L. C. **Sociedade de risco: o uso dos agrotóxicos e implicações na saúde do trabalhador rural**. Santa Maria: Escola Anna Nery 20(1) Jan-Mar 2016.

VIVIAN, R.; SILVA, R. C.; MARQUET, R. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R.; PIZZUTI, I. R. **Avaliação de produtos hortigranjeiros, quanto a presença de produtos pesticidas, comercializados em feiras livres agroecológicas**. Rev. Bras. de Agroecologia, v. 1, n.1, 2006.

YAMASHITA, M. G. N. **Análise de rótulos e bulas de agrotóxicos segundo dados exigidos pela legislação federal de agrotóxicos e afins e de acordo com parâmetros de legibilidade tipográfica**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Desenho Industrial da Universidade Estadual Paulista – UNESP. Bauru, São Paulo, SP, 2008.