

Determinação de Paraquate em maçãs do tipo Gala, Fuji, Argentina e Verde

Quantitative determination of Paraquat in apples of Gala, Fuji, Argentina and Verde types

Renata Antunes Estaiano de Rezende^I 

Maria Aparecida Nicoletti^{II,*} 

Allan Gabriel de Angeles Pereira^I 

Bruno Oliveira Serafim^I 

Danilo Francisco da Paixão^I 

Joyce dos Santos Diniz^I 

Leticia Clug Bastos Gama^I 

Luan Passos da Silva^I 

Juliana Weckx Peña Muñoz^{III} 

André Rinaldi Fukushima^{IV} 

RESUMO

Introdução: O Brasil é um dos líderes mundiais no consumo de agrotóxicos, gerando bilhões de reais por ano em valores crescentes. O herbicida Paraquate é uma molécula considerada altamente hidrofílica utilizada em plantações de milho, soja, batata, maçã, entre outros. **Objetivo:** Determinar a presença e o teor de Paraquate em maçãs do tipo Gala, Fuji, Argentina e Verde, em presença e ausência de casca e discutir seus limites aceitáveis nas legislações vigentes brasileira e europeia. **Método:** Determinar a quantidade de Paraquate por meio de metodologia adaptada utilizando um espectrofotômetro UV/VIS em amostras de maçãs já mencionadas com e sem casca. **Resultados:** Dos tipos estudados de maçãs considerando a fruta com a casca, embora o Paraquate estivesse presente em todas, somente os tipos Verde e Gala estariam aprovados pela regulamentação da Comissão Europeia, a Argentina seria aprovada pelos limites da Anvisa e a Fuji seria reprovada pelas duas regulamentações. **Conclusões:** Há a necessidade de constante fiscalização por meio da análise de teor de agrotóxicos em alimentos, bem como de novas legislações que estabeleçam a obrigatoriedade da informação do tipo de agrotóxico utilizado no produto e o limite residual permitido.

PALAVRAS-CHAVE: Herbicida; Maçã; Paraquate; Agrotóxico; Limite Máximo de Resíduo; Saúde Pública

ABSTRACT

Introduction: Brazil is one of the world leaders in consumption of agrochemicals, generating billions of reais/year and this fact is increasing. The herbicide Paraquat has a highly hydrophilic molecule and it is used in the control of weeds in many types of plantations. **Objective:** To determine the presence and content of Paraquat in apples using the following types from the national market: Gala, Fuji, Argentina and Verde, with or without peel and to analyze the residual Paraquat content according to the Brazilian and European legislation. **Method:** An adapted methodology (UV/VIS spectrophotometer) was used in apples' types with or without peel. **Results:** Considering the studied types of apples, although Paraquat was present in all of them, only the Verde and Gala types would be approved by European regulations. Argentina type would be approved only by the limits stated by Anvisa and Fuji type would not be approved by none of the regulations. **Conclusions:** There is a need for constant inspection by analyzing the content of pesticides in food as well as legislation that establishes mandatory information about the type of agrochemical used and the corresponding residual limit allowed.

KEYWORDS: Herbicides; Apple; Paraquat; Agrochemical; Maximum Allowable Concentration; Public Health

^I Universidade São Judas Tadeu, São Paulo, SP, Brasil

^{II} Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil

^{III} Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil

^{IV} Faculdade de Ciências da Saúde IGESP (FASIG), São Paulo, SP, Brasil

* E-mail: nicoletti@usp.br



INTRODUÇÃO

Segundo dados da Associação Brasileira de Saúde Coletiva (Abrasco), no período de 2002 a 2011, o consumo de agrotóxicos no Brasil cresceu 42% (599,5 milhões de litros em 2002 e 852,8 milhões de litros em 2011), ou seja, uma porcentagem assustadora¹.

Dentre os inúmeros agrotóxicos presentes em alimentos no Brasil, um dos mais utilizados é o Paraquate². Sua molécula, dicloro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina, atua no organismo humano causando intenso estresse oxidativo, o que provoca lesão nas células e tecidos devido à quantidade de espécies reativas, geradas pelo mecanismo de oxirredução na presença do fosfato de dinucleótido de nicotinamida e adenina (NADPH)³. Tais lesões ocorrem devido às intoxicações pelas vias oral, absorção cutânea ou por inalação^{4,5}.

Na maioria dos casos, a causa da morte em intoxicação por Paraquate é por fibrose pulmonar^{5,6}, pois se distribui rapidamente por todo o organismo através da circulação sanguínea e se fixa rápida e precocemente nos tecidos com intensa vascularização⁵. Devido à sua alta capacidade intoxicante, o Paraquate vem sofrendo uma reavaliação toxicológica desde 2008, sendo banido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) apenas em 2017 e, atualmente, os agricultores passam por um processo de transição com prazo legal de utilização de três anos para adequação à medida estabelecida⁷.

A proibição do Paraquate após o prazo de transição estabelecido pela Anvisa⁸ é vista com grande preocupação pelo setor de agricultura do país, já que ele é utilizado em larga escala em lavouras de grãos, legumes e frutas e, entre elas, a maçã.

No Brasil, a produção de maçã se concentra em duas cultivares: Gala e Fuji, que representam em torno de 90% da área plantada⁹. Dentre as outras cultivares, existe a chamada maçã Argentina¹⁰, e a maçã Verde, conhecida como *Granny Smith*⁹.

O objetivo desse estudo foi determinar a quantidade residual de Paraquate em maçãs do tipo Gala, Fuji, Argentina e Verde (de produção nacional), com e sem casca, comercializadas na região da Mooca, em São Paulo/SP. Foram adotados como valores de referência os limites estabelecidos pela Anvisa em relação ao mercado nacional e o da Comissão Europeia, mais rígido, considerando que grande parte de nossa exportação de maçãs vai para o mercado europeu.

MÉTODO

A determinação do teor de Paraquate em maçãs (Gala, Fuji, Argentina e Verde) foi adaptada a partir do método preconizado por Pereira e Dantas¹¹, o qual tem como base a reação de complexação entre o Paraquate e ditonito de sódio, que resulta na formação de um composto de coloração azulada, cuja absorbância foi determinada em espectrofotômetro (Shimadzu UV/VIS mini 1240 - calibrado), a 600 nm de comprimento de onda. A preparação/diluição das amostras foi realizada de acordo com as recomendações de Zweig¹². Para se obter

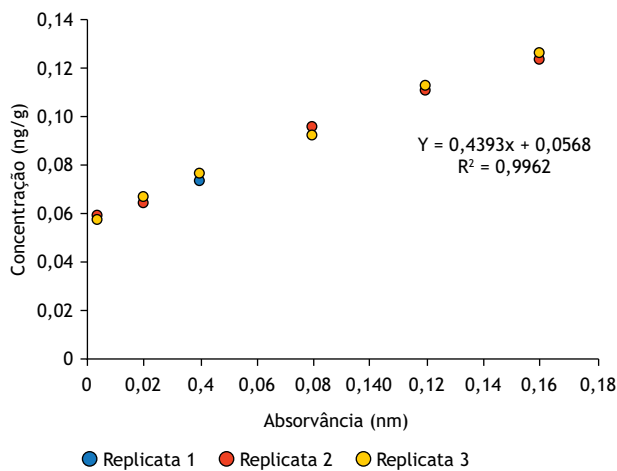
a curva padrão, foi preparada uma solução contendo 0,021 g de Paraquate em um litro de água ultrapurificada (sistema Milli Q) (solução 1). Desta solução 1, foram transferidos 10 mL para um balão volumétrico de 500 mL e o volume foi completado com água ultrapurificada (sistema Milli Q), correspondendo à concentração de 0,4 mg/L (solução 2); da mesma, foram transferidos 5 mL para um volume final de 250 mL, obtendo-se uma solução a 0,008 mg/L (solução 3). Posteriormente foi pipetado o volume de 10 mL das soluções 2 e 3 e alíquotas de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 mL da solução 1 (equivalendo a 8 soluções com 0,00008; 0,004; 0,02; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16 e 0,2 mg de Paraquate), que foram transferidos para balões volumétricos de 100 mL. Em cada um dos balões foi adicionado um volume de 10 mL de solução de ditonito de sódio a 1% em NaOH 0,1N, completando-se o volume com água ultrapurificada (sistema Milli Q). Os sucos das amostras de maçãs foram preparados a partir da introdução da fruta inteira, ou seja, com casca (seis unidades de cada tipo), na centrífuga Walita Juicer RI1861 e, também, em outra condição, ou seja, maçãs sem casca (seis unidades de cada tipo), sendo que as amostras tiveram sua casca removida manualmente com o auxílio de faca em espessura de aproximadamente 1,5 mm-2,0 mm e lavadas, em seguida, com água corrente e introduzidas no mesmo equipamento, também, de acordo com cada tipo utilizado no estudo. Para a realização do efeito matriz foram adicionados 10 mL de cada um dos sucos amostra totalizando 80 mL, denominado como *mix*. Para a leitura em espectrofotômetro foram utilizados 2 mL do *mix* + 2 mL de todas as alíquotas realizadas anteriormente. As análises foram realizadas em triplicata.

Para garantir a confiabilidade do método analítico proposto para quantificar o Paraquate por espectrofotometria foram construídas três curvas analíticas (com seis pontos de concentração - Figura). Foram determinados alguns parâmetros de validação do método como: faixa linear, linearidade (Tabela 1), sensibilidade, limite de detecção e limite de quantificação do equipamento. Faixa linear: foram construídas curvas analíticas para o Paraquate no intervalo de concentração de 0,40 a 200,0 µg/L-1 e, quando a reta começou a sofrer um desvio de linearidade, este valor de concentração foi tomado como sendo o valor máximo a ser determinado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a análise dos resultados foram utilizadas as médias obtidas para cada tipo e condição. Cada item obteve sua análise feita em triplicata, desvio-padrão (DP) e coeficiente de variação (CV), como apresentado na Tabela 2.

Para valores de referência foram levados em consideração os definidos pelas diretrizes da Comissão Europeia¹³ (padrão internacional por apresentar um limite mais rígido) que é de 0,02 mg/kg e, também, pela Anvisa¹⁴ (padrão nacional) que é 0,05 mg/kg, ou seja, o limite nacional é maior e poderá impactar na exportação de maçãs dependendo do país comprador.



Fonte: Elaborada pelos autores, 2019.

Figura. Determinação da linearidade e equação da reta.

Nota-se a presença de níveis residuais de Paraquate em todas as amostras analisadas.

Entretanto, considerando-se a legislação vigente no país, apenas a maçã Fuji (com casca) apresenta resíduos acima dos limites permitidos segundo o regulamento da Anvisa, que determina um Limite Máximo de Resíduo (LMR) de 0,05 mg/kg para maçã¹⁴ e,

portanto, não poderia estar sendo comercializada no país; já na Fuji sem casca observa-se que o limite encontrado está em conformidade somente com o padrão nacional. As maçãs do tipo Verde (com e sem casca), Gala (com e sem casca) e Argentina sem casca cumprem os limites pela Comissão Europeia e, também, da Anvisa.

Relatório decorrente do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA)¹⁵ apresentou os resultados do monitoramento de resíduos de agrotóxicos em alimentos monitorados no período de 2013 a 2015. Ao todo, foram analisadas 12.051 amostras de 25 alimentos de origem vegetal representativos da dieta da população brasileira: foram analisadas 764 amostras de maçã. Destas, 683 amostras foram consideradas satisfatórias, sendo que dez não apresentaram resíduos dos agrotóxicos pesquisados e 673 apresentaram resíduos em concentrações iguais ou inferiores ao LMR. No total, foram detectados 47 agrotóxicos diferentes dentre os 185 pesquisados. Das amostras analisadas, 68 apresentaram agrotóxicos não autorizados para a cultura de maçã¹⁵.

Há a necessidade de uma maior fiscalização sobre o uso dos defensivos agrícolas, como o Paraquate que além dos problemas de saúde que poderão ser desencadeados por meio da exposição ou ingestão, também podem causar mortes de trabalhadores da agropecuária pela intoxicação por agrotóxicos¹⁶.

Tabela 1. Valores obtidos para a determinação da linearidade do método.

Média (das três determinações)	Desvio-Padrão	Coefficiente de Variação
0,057333333	0,000577350	1,007006283
0,064666667	0,001154701	1,785619389
0,074333333	0,001154701	1,553408796
0,094000000	0,001732051	1,842607242
0,111333333	0,000577350	0,518578086
0,124666667	0,001527525	1,225287619
0,134333333	0,000577350	0,429789282
0,094380952	0,001043004	1,194613814

Fonte: Elaborada pelos autores, 2019.

Tabela 2. Resultados obtidos dos quatro tipos de amostras de maçã, com e sem casca.

Amostras das maçãs	Peso (g)	1ª análise (mg/kg)	2ª análise (mg/kg)	3ª análise (mg/kg)	Média (mg/kg)	DP	CV
Verde sem casca	217,51	0,012	0,012	0,012	0,012	0,00037425	2,999915834
Verde com casca	217,51	0,018	0,019	0,018	0,018	0,00052412	2,796472982
Gala sem casca	113,12	0,01	0,010	0,010	0,010	8,16326E-05	0,80693854
Gala com casca	113,12	0,012	0,012	0,012	0,012	4,36102E-05	0,36112158
Argentina sem casca	159,02	0,012	0,012	0,012	0,012	0	0
Argentina com casca	159,02	0,026	0,028	0,025	0,026	0,000119267	4,44653877
Fuji sem casca	128,80	0,040	0,037	0,038	0,039	0,000162628	4,15639109
Fuji com casca	128,80	0,051	0,055	0,055	0,054	0,000249158	4,57990743

DP: desvio-padrão; CV: coeficiente de variação.

Legenda das cores: **vermelho**: reprovação segundo as duas legislações utilizadas; **amarelo**: aprovação segundo os limites estabelecidos pela Anvisa; **azul**: aprovação pelas duas legislações, considerando que, para a da Comissão Europeia, o limite estabelecido é menor e, portanto, uma vez cumprindo o valor máximo permitido teria, também, aprovação pela legislação nacional.

Fonte: Elaborada pelos autores, 2019.



Segundo a Anvisa, para haver uma alimentação saudável, é preciso que ela seja segura para o consumo, ou seja, estar livre de contaminação¹⁷. Portanto, o consumidor dos alimentos deve ter informações disponibilizadas pelos fornecedores/distribuidores referentes ao tipo de agrotóxico utilizado e o LMR nos alimentos a serem adquiridos e precisa-se de legislação para que isso ocorra de maneira que o consumidor possa fazer sua compra consciente.

O direito à informação e o direito à saúde do consumidor não podem ser lesados e, portanto, regulamentações aditivas devem ser estabelecidas nesse mercado¹⁸.

CONCLUSÕES

Dentre as amostras de maçãs, apenas três estavam acima do limite estabelecido para exportação e uma amostra estava inadequada tanto para exportação quanto para distribuição interna. São necessários a discussão para a criação de legislação que estabeleça a obrigatoriedade da informação a respeito do agrotóxico utilizado no alimento, bem como o LMR estabelecido legalmente no produto a ser adquirido e a indicação da quantidade presente no alimento.

REFERÊNCIAS

1. Carneiro FF, Augusto LGS, Rigotto RM, Friedrich K, Búrigo AC, organizadores. Dossiê Abrasco: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Rio de Janeiro: Escola Politécnica de Saúde Joaquim Venâncio; 2015[acesso 2 maio 2018]. Disponível em http://www.abrasco.org.br/dossieagrototoxicos/wp-content/uploads/2013/10/DossieAbrasco_2015_web.pdf
2. Ferreira I. Estudo indica agrotóxicos mais frequentes em alimentos consumidos no Brasil. *Jornal da USP*. 6 dez 2016[acesso 2 maio 2018]. Disponível em <https://jornal.usp.br/?p=58224>
3. Martins T. Herbicida paraquat: conceitos, modo de ação e doenças relacionadas. *Semina Cienc Biol Saude*. 2013;34(2):175-86. <https://doi.org/10.5433/1679-0367.2013v34n2p175>
4. Schmitt GC, Paniz C, Grotto D, Valentini J, Schott KL, Pombum VJ et al. Aspectos gerais e diagnóstico clínico laboratorial da intoxicação por paraquat. *J Bras Patol Med Lab*. 2006;42(4):235-43. <https://doi.org/10.1590/S1676-24442006000400003>
5. Serra A, Domingos F, Prata MM. Intoxicação por paraquat. *Acta Med Port*. 2003;16:25-32.
6. Elnga N, Merlin C, Le Guern R, Kom-Tchameni R, Ducrot YM, Pradier M et al. Clinical features and prognosis of paraquat poisoning in French Guiana. *Medicine*. 2018;97(15):1-7. <https://doi.org/10.1097/MD.00000000000009621>
7. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa. Voto da diretoria de regulação sanitária N° 56, Processo N° 25351.056773/2013-21: analisa a reavaliação toxicológica do ingrediente ativo paraquate. Brasília: Agência Nacional de Vigilância Sanitária; 2017[acesso 28 set 2018]. Disponível em <http://portal.anvisa.gov.br/documents/219201/2782895/Voto+Renato+Paraquate/fa409d90-a520-4302-9815-f39b683da509>
8. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa. Resolução RDC N° 190, de 30 de novembro de 2017. Altera a resolução da diretoria colegiada N° 177, de 21 de setembro de 2017, que dispõe sobre a proibição do ingrediente ativo paraquate em produtos agrotóxicos no país e sobre as medidas transitórias de mitigação de riscos. *Diário Oficial União*. 1 dez 2017.
9. Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas – Sebrae. O cultivo e o mercado da maçã. Brasília: Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas; 2018[acesso 10 jun 2019]. Disponível em <http://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/artigos/o-cultivo-e-o-mercado-da-maca,ea7a9e665b182410VgnVCM100000b272010aRCRD>
10. Bobbio PA, Bobbio FO. Pigmentos naturais: introdução à química de alimentos. 2a ed. São Paulo: Varela; 1995.
11. Pereira W, Dantas RL. Qualidade de tubérculos de batata-semente tratados com paraquat e o desenvolvimento de uma metodologia simplificada de detecção de resíduos do herbicida. *Planta Daninha*. 1995;13(1):32-8. <https://doi.org/10.1590/S0100-83581995000100006>
12. Zweig G. Analytical methods for pesticides, plant growth, regulators, and food additives. Nova York: Academic Press; 1963.
13. European Commission - EU. EU pesticides database: current MRL values. Brussels: European Commission; 2016[acesso 28 set 2018]. Disponível em <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.CurrentMRL&language=EN&pestResidueId=172>
14. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa. Índice monográfico: paraquate. Brasília: Agência Nacional de Vigilância Sanitária; 2018[acesso 12 jun 2019]. Disponível em <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/P01%2B%2BParaquate.pdf/0ec98b27-1b1f-49de-b788-7bbaa9dfb191>
15. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa. Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos para relatório das análises de amostras monitoradas no período de 2013 a 2015. Brasília: Agência Nacional de Vigilância Sanitária; 2016[acesso 13 jun 2019]. Disponível em http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relat%C3%B3rio+PARA+2013-2015_VERS%C3%83O-FINAL.pdf/494cd7c5-5408-4e6a-b0e5-5098cbf759f8
16. Santana VS, Moura MCP, Nogueira FF. Occupational pesticide poisoning, 2000-2009, Brazil. *Rev Saude Publica*. 2013;47(3):598-606. <https://doi.org/10.1590/S0034-8910.2013047004306>



17. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa. Alimentação saudável: fique esperto! 2a ed. Brasília: Agência Nacional de Vigilância Sanitária; 2008.

18. Teixeira, T. Saúde e direito à informação: o problema dos agrotóxicos nos alimentos. Rev Dir Sanit. 2017;17(3):134-59. <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9044.v17i3p134-159>

Contribuição dos Autores

Todos os autores participaram da concepção, planejamento (desenho do estudo), aquisição, análise, interpretação dos dados e redação do trabalho. Todos os autores aprovaram a versão final do trabalho.

Conflito de Interesse

Os autores informam não haver qualquer potencial conflito de interesse com pares e instituições, políticos ou financeiros deste estudo.



Esta publicação está sob a licença Creative Commons Atribuição 3.0 não Adaptada.

Para ver uma cópia desta licença, visite http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/deed.pt_BR.