

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DOS ALIMENTOS**

**QUALIDADE DO LEITE PRODUZIDO EM SISTEMAS
ORGÂNICO E CONVENCIONAL**

TESE DE DOUTORADO

Vanusa Granella

Santa Maria, RS, Brasil

2013

QUALIDADE DO LEITE PRODUZIDO EM SISTEMAS ORGÂNICO E CONVENCIONAL

Vanusa Granella

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós Graduação em
Ciência e Tecnologia dos Alimentos, Área de Concentração em Ciência e
Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM,
RS), como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Ciência e Tecnologia dos Alimentos

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ijoni Hilda Costabeber

Santa Maria, RS, Brasil

2013

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Granelle, Vanusa
QUALIDADE DO LEITE PRODUZIDO EM SISTEMAS ORGÂNICO E
CONVENCIONAL / Vanusa Granelle.-2013.
129 p.; 30cm

Orientador: Ijoni Hilda Costabeber
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, RS, 2013

1. Análises físico-químicas. 2. Contagem de células
somáticas. 3. Perfil de ácidos graxos. 4. Resíduos de
agrotóxicos. 5. Segurança alimentar. I. Hilda Costabeber,
Ijoni II. Título.

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Rurais
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**QUALIDADE DO LEITE PRODUZIDO EM SISTEMAS ORGÂNICO E
CONVENCIONAL**

elaborada por
Vanusa Granella

como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Ciência e Tecnologia dos Alimentos

COMISSÃO EXAMINADORA:

Ijoni Hilda Costabeber, Dr^a. (UFSM)
(Presidente/Orientadora)

Helenice Gonzalez de Lima, Dr^a. (UFPEL)

Joice Sifuentes dos Santos, Dr^a. (UEL)

Tatiana Emanuelli, Dr^a. (UFSM)

Julio Viégas, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 27 de novembro de 2013.

Dedico

Aos meus pais Olívia e Edemar (*in memoriam*) pelo exemplo de dedicação e persistência e por acreditarem em mim;

Ao meu esposo Vanderlei, pelo amor, companheirismo e apoio incondicional em todos os momentos;

À minha filha Geisieli, pelo amor, carinho e por tornar a minha vida muito especial;

Ao meu irmão Evandro Carlos, pelo amor e incentivo.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e pelo plano de amor que tens pra mim.

À Universidade Federal de Santa Maria e ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos por mais uma oportunidade de crescimento profissional.

Aos professores e funcionários do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos pelos ensinamentos e colaboração durante a realização do curso de Doutorado.

À prof^a. Dr^a. Ijoni Hilda Costabeber, por ter concedido a oportunidade de realização do meu projeto de Doutorado, concretização de um sonho.

Ao prof. Dr. José Laerte Nörnberg, por ter aceitado o convite de co-orientador, pela orientação, apoio e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

À prof^a. Dr^a. Tatiana Emanuelli, pelas sugestões em momentos de dúvidas durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao prof. Dr. Renius pela atenção e auxílio com as análises estatísticas.

Aos professores Dr^a. Maira Balbinotti Zanela, Dr. Clair Jorge Olivo e Dr^a. Neila Silvia P. dos Santos Richards pela colaboração no exame de qualificação.

À banca examinadora dessa tese, pela receptividade ao convite e por todas as contribuições.

À bolsista Cristiane Grigoletto Ventorini pela ajuda na realização das análises, apoio e amizade.

Às alunas de iniciação científicas do Laboratório de Poluentes Persistentes (LAPP), Leandra Soldatelli, Juliana Ceolin, Andriely Moreira Bersch que em algum momento colaboraram com o desenvolvimento do trabalho, meu muito obrigado.

À Rosane Noal, pela amizade e colaboração na realização das análises físico-químicas.

Às pessoas especiais: Cláudia, Fernanda, Carla, Ana Catarina, Ricardo, Olavo Ghedini, Paulo Gustavo Celso, Diego e Vinícios. Não tive a oportunidade de conhecer pessoalmente todos, mas ainda assim acreditaram e confiaram no meu trabalho, ajudando com a coleta das amostras.

Às famílias de agricultores que aceitaram participar dessa pesquisa, agradeço profundamente pela atenção.

Aos colegas e aos amigos do grupo de Pesquisa: Susana Mohr, pela disponibilidade em ajudar com seu conhecimento, por dividir as preocupações, sempre incentivando com palavras positivas, enfim pela amizade; Giane Magrini Pigatto, pelo companheirismo, incentivo e colaboração em grande parte do desenvolvimento do trabalho, pela amizade cativada; Thiago Guilherme Schwanz, pelo convívio, amizade e colaboração na realização das análises cromatográficas; Joseane Mozzaquatro, pelo apoio, disponibilidade, parceria de congressos e amizade. Vocês tornaram os obstáculos mais amenos.

Ao casal de amigos Alessandra da Silva Araújo e Luis Camilo Araújo pela amizade e auxílio na coleta de amostras.

À Andréia Bellincanta pela amizade incentivadora e “socorro” com sua terapia de florais nos momentos mais difíceis.

Ao meu grupo de círculo do ECC (Encontro de Casais com Cristo), Joel e Lisene, Maria e Ildo, Juraci e Miriam, Sadi e Evonir, Demétrio e Elizete, João e Rita, pela amizade sincera, apoio e orações que sempre me fortaleceram.

À doutoranda Mariana Moura Ercolani Novack pela valiosa ajuda na realização das análises de ácidos graxos.

Ao Laboratório de Análises de Resíduos de Agrotóxicos (LARP), especialmente ao prof. Dr. Renato Zanella pela realização de parte das análises cromatográficas (LC-MS/MS).

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro que possibilitou o desenvolvimento deste projeto.

A todos, que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos
Universidade Federal de Santa Maria

QUALIDADE DO LEITE PRODUZIDO EM SISTEMAS ORGÂNICO E CONVENCIONAL

AUTORA: Vanusa Granella

ORIENTADORA: Ijoni Hilda Costabeber

CO-ORIENTADOR: José Laerte Nörnberg

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 27 de novembro de 2013.

A preocupação com segurança alimentar, bem-estar animal e impactos no meio ambiente causados pelos sistemas intensivos de produção, tem levado a um maior interesse por alimentos que sejam oriundos de um sistema de produção sustentável. Neste contexto, a produção de leite orgânico no Brasil cresceu consideravelmente nos últimos anos, porém pouco se sabe sobre a qualidade deste alimento produzido no país. Para avaliar a qualidade do leite orgânico foram realizadas análises que contemplaram aspectos da qualidade higiênica, composição química e a segurança quanto à presença de resíduos químicos. Cinco marcas de leite orgânico pasteurizado certificado e cinco de leite pasteurizado convencional comercializados em três Estados brasileiros foram coletadas entre maio de 2011 e março de 2012, com intervalo de dois meses, totalizando 29 amostras de leite orgânico (LO) e 27 de leite convencional (LC). As coletas de leite cru foram feitas de julho de 2011 a maio de 2012, também bimestrais, em 20 propriedades orgânicas e 20 propriedades convencionais na região Oeste de Santa Catarina, totalizando 120 amostras de LO e 115 de LC. No leite pasteurizado foram realizadas análises físico-químicas e o perfil de ácidos graxos. No leite cru foram realizadas as análises de composição química, contagem de células somáticas (CCS) e contagem bacteriana total (CBT). Ambos os tipos de leite foram submetidos à determinação de agrotóxicos e medicamentos veterinários. Comparando-se os resultados do leite cru, entre os dois sistemas de produção, não foi encontrado diferença para o valor médio de gordura, proteína e sólidos totais, assim como para CCS. O leite orgânico apresentou melhor qualidade em relação a contaminação microbiana e teor superior de lactose. Para o leite pasteurizado com exceção do extrato seco desengordurado (ESD), todos os valores médios dos parâmetros físicos e químicos atenderam aos limites da legislação brasileira. O perfil de ácidos graxos sofreu efeito da origem geográfica, e em menor escala o efeito da sazonalidade, provavelmente por diferenças no regime alimentar. Os leites obtidos no Rio Grande do Sul e em São Paulo se caracterizaram por possuir valores superiores de ácidos graxos promotores da saúde, entre eles o ácido linoléico conjugado (CLA), enquanto os leites coletados no Distrito Federal se caracterizaram por concentrações superiores de ácidos graxos saturados. Os resultados para o leite cru e pasteurizado indicam que o manejo orgânico por si só, não influenciou na qualidade do leite quanto aos aspectos de composição química, que são determinados por vários fatores que independem do sistema de produção. Não foram encontrados medicamentos veterinários em nenhuma das amostras analisadas. Quanto à contaminação por agrotóxicos não houve diferença quando considerado o número de amostras contaminadas em ambos os sistemas de produção. Os resultados indicam a necessidade de monitorar o leite quanto a presença de agrotóxicos a fim de melhorar a segurança alimentar, principalmente para leite orgânico, que deve estar livre desse tipo de contaminantes.

Palavras-chave: Análises físico-químicas. Contagem de células somáticas. Perfil de ácidos graxos. Resíduos de agrotóxicos. Segurança alimentar.

ABSTRACT

Thesis of Doctorate
Post-Graduate Program in Food Science and Technology
Federal University of Santa Maria

QUALITY OF MILK PRODUCED IN ORGANIC AND CONVENTIONAL SYSTEMS

AUTHOR: VANUSA GRANELLA

ADVISER: IJONI HILDA COSTABEBER

CO-ADVISER: JOSÉ LAERTE NÖRNBERG

Place and Date of Defense: Santa Maria, November 27th, 2013.

The concern about food safety, animal welfare, and environmental impacts caused by intensive production systems has led to an increasing interest in foods derived from a sustainable production system. In this context, organic milk production in Brazil has grown considerably in recent years, but little is known about the quality of the food produced in the country. In order to evaluate the quality of organic milk, the hygienic quality, chemical composition, and safety concerning pesticide residues was assessed. Five brands of certified organic pasteurized milk and five brands of conventional pasteurized milk commercialized in three Brazilian states were collected between May 2011 and March 2012, every two months, totaling 29 samples of organic milk (OM) and 27 conventional milk (CM). The collection of raw milk samples was made every two months, from July 2011 to May 2012 in 20 organic farms and 20 conventional farms in western Santa Catarina, totaling 120 OM and 115CM samples. In pasteurized milk, physicochemical analyzes were performed and the fatty acid profile was determined. In raw milk, chemical composition analyzes, somatic cell count (SCC), and total bacterial count (TBC) were carried out. Both types of milk were subjected to the determination of pesticides and veterinary drugs. When the results of raw milk production in the two systems were compared, no difference for the mean value of fat, protein and total solids, or SCC was found. Organic milk showed better quality in relation to microbial contamination and higher content of lactose. For pasteurized milk with the exception of non fat solids, all average values of physical and chemical parameters of milk met the limits of the Brazilian legislation. The fatty acid profile was affected by geographical origin, and to a lesser extent, the effect of season, probably due to differences on the feeding regime. The milk obtained in Rio Grande do Sul and São Paulo were characterized by having higher values of health-promoting fatty acids, including conjugated linoleic acid (CLA). However, the milk collected in the Federal District was characterized by higher concentrations of saturated fatty acids (SFA). The results for raw and pasteurized milk indicate that the organic management alone had no effect on milk quality regarding chemical composition, which are determined by several factors that are independent of the production system. No veterinary drugs was found in any of the samples analyzed. However, for contamination with pesticides no difference was observed when considering the number of contaminated samples in either production system. Results indicate the need to monitor milk for the presence of pesticides in order to improve food safety, especially for organic milk, which should be free of such contaminants.

Keywords: Physicochemical analyses. Somatic cell count. Fatty acids profile. Pesticide residues. Food safety.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

MANUSCRITO 1

Figura 1 - Biplot dos scores e loadings da análise de componente principal mostrando a relação entre os compostos químicos de leites orgânicos pasteurizados e origem geográfica e estações do ano..... 83

LISTA DE TABELAS

ARTIGO

Tabela 1 – Cronograma da coleta de amostras: Rio Grande do Sul (LO1 e LC1), São Paulo (LO2, LO3, LO4 e LC2, LC3, LC4) e Distrito Federal (LO5 e LC5).....	56
Tabela 2 – Resíduos de agrotóxicos ($\mu\text{g L}^{-1}$) em leites pasteurizados integrais orgânicos (LO) e leites pasteurizados integrais convencionais (LC).....	57

MANUSCRITO 1

Tabela 1 - Análise descritiva dos dados físico-químicos das amostras de leites orgânicos pasteurizados integrais de cinco laticínios brasileiros.....	83
Tabela 2 - Composição de ácidos graxos (mg g^{-1} de gordura) de leite orgânico pasteurizado integral de cinco laticínios brasileiros.....	84

MANUSCRITO 2

Tabela 1 – Composição química, contagem de células somáticas (CCS) e contagem bacteriana total (CBT) de leites orgânicos e convencionais.....	103
Tabela 2 - Características das propriedades orgânicas e convencionais.....	104
Tabela 3 – Níveis de agrotóxicos (mg L^{-1}) em amostras de leite orgânico e convencional...	105

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Características físicas e químicas do leite pasteurizado segundo a IN 62 (BRASIL, 2011a)..... 28

MANUSCRITO 1

Quadro 1- Apresentação das 5 propriedades quanto aos dados de produção leiteira e manejo alimentar..... 57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AChE - Enzima acetilcolinesterase
ANOVA – Análise de variância
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BPA - Boas práticas agrícolas
CBT - Contagem bacteriana total
CCS - Contagem de células somáticas
CLA - Ácido linoléico conjugado (*Conjugated linoleic acid*)
CMT - California Mastitis Test
CON – Convencional
COOPLEFORSUL - Cooperativa dos Produtores de Leite de Formosa do Sul
COOPERAL - Cooperativa dos Agricultores Familiares de Novo Horizonte
CV - Coeficiente de variação
DCNT - Doenças crônicas não transmissíveis
 Δ^9 -desaturase – Enzima Δ^9 -dessaturase
DF – Distrito Federal
DP – Desvio padrão
EFA - Ácidos graxos essenciais (*Essential fat acids*)
ESD - Extrato seco desengordurado
EST – Extrato Seco Total
GABA - Ácido gama-aminobutírico
AI - Índice de aterogenicidade (*Atherogenicity index*)
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDF - *International Dairy Federation Standard*
IFOAM - *International Federation of Organic Agriculture Movements*
 α -LA - Alfa-linolênico
LARP - Laboratório de Análises de Resíduos de Agrotóxicos
LC - Leite convencional
LCFA - Ácidos graxos de cadeia longa (*Long chain fatty acid*)
LC-MS/MS - Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas em Séi
LDL - Lipoproteína de baixa densidade (*Low density lipoprotein*)
LMR - Limite máximo de resíduo
LO - Leite orgânico
LOD – Limite de detecção
LOQ – Limite de quantificação
MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MCFA - Ácidos graxos de cadeia média (*Medium chain fatty acid*)
MG – Minas Gerais
MUFA - Ácidos graxos monoinsaturados (*Monounsaturated fatty acids*)
n-3 – Ácidos graxos ômega 3
n-6 – Ácidos graxos ômega 6
OGMs - Organismos geneticamente modificados
ORG - Orgânico
PCA - Análise de componentes principais (*Principal Component Analysis*)
PCBs - Bifenilos policlorados
PNCRB - Plano Nacional de Controle de Resíduos Biológicos
PR - Paraná

PUFA - ácidos graxos poliinsaturados (*Poyunsaturated fatty acids*)
QuEChERS – *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*
rpm – Rotações por minuto
RS – Rio Grande do Sul
RSD – Desvio padrão relativo (*Relative standard deviation*)
SC – Santa Catarina
SCFA - Ácidos graxos de cadeia curta (*Short chain fatty acid*)
SFA - Ácidos graxos saturados (*Saturated fatty acids*)
SP – São Paulo
ST - Sólidos totais
UFA – Ácidos graxos insaturados (*Unsaturated fatty acids*)
UFC – Unidade formadora de colônia
UHT – Ultra alta temperatura (*Ultra high temperature*)
VA - Ácido vacênico
WHO/OMS – Organização Mundial da Saúde (*World Health Organization*)
g – Grama
mg – Miligrama
µg – Micrograma
L – Litro
mL – Mililitro
mm - Milímetro
µm - Micrometro
cm³ – Centímetro cúbico
°C – Grau Celsius
°H - Grau Horvert
% - Porcentagem
Σ - Somatório
2,4-D – Ácido diclorofenoxiacético

LISTA DE APÊNDICES

Apêndice 1 - Agrotóxicos determinados nas amostras de leite.....	125
Apêndice 2 - Medicamentos veterinários determinados nas amostras de leite.....	127

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	29
2 OBJETIVOS	31
2.1 Objetivo geral	31
2.2 Objetivos específicos	31
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
3.1 Leite Orgânico	33
3.2 Qualidade do Leite	34
3.2.1 Qualidade higiênica.....	34
3.2.2 Análises físico-químicas.....	38
3.2.3 Perfil de ácidos graxos do leite.....	40
3.2.4 Resíduos químicos no leite.....	43
3.2.4.1 Medicamentos de uso veterinário	44
3.2.4.2 Resíduos de agrotóxicos	46
4 ARTIGOS CIENTÍFICOS	51
4.1 Artigo 1 - RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM LEITES PASTEURIZADOS ORGÂNICOS E CONVENCIONAIS	51
Resumo	53
Abstract	53
Introdução	54
Material e Métodos	55
Resultados e Discussão	57
Conclusões.....	59
Referências	59
4.2 MANUSCRITO 1 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS EM LEITE ORGÂNICO PASTEURIZADO PRODUZIDO NO BRASIL	63
Resumo	65
Abstract	65
Introdução	66
Material e Métodos	67
Resultados e Discussão	71
Conclusões.....	77
Referências	77
4.3 MANUSCRITO 2 – QUALIDADE DO LEITE ORGÂNICO E CONVENCIONAL EM PROPRIEDADES RURAIS COM BASE EM AGRICULTURA FAMILIAR NA REGIÃO SUL DO BRASIL	87
Resumo	89
Abstract	89
Introdução	90
Material e Métodos	91
Resultados e Discussão	92
Conclusões.....	98
Referências	99
5 DISCUSSÃO	107
6 CONCLUSÕES	113
REFERÊNCIAS	115
APÊNDICES	125

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas duas décadas tem-se observado um aumento do interesse por uma alimentação mais natural e pela preservação do meio ambiente, o que tem chamado a atenção dos consumidores para alimentos produzidos nos princípios da produção orgânica/agroecológica. Segundo Sundrum (2001) a produção orgânica está crescendo, em virtude da preocupação com segurança alimentar, bem-estar animal e impactos no meio ambiente causados pelos sistemas intensivos de produção.

Este modelo de produção vem sendo questionado, em virtude do emprego de tecnologias, tais como o uso intensivo de agrotóxicos e fertilizantes, mecanização e sementes geneticamente melhoradas, com a finalidade de aumentar a produtividade agrícola, porém devido a falta de boas práticas na aplicação dos produtos, levaram a disposição de resíduos que são potencialmente perigosos para a saúde humana e ambiental. A partir disso, a produção orgânica tem sido apontada como um caminho. De acordo com Torjusen et al. (2001) a agricultura orgânica tem sido praticada desde a década de 20, como resposta ao processo de industrialização da agricultura, marcado pela tecnificação.

O crescimento da consciência ecológica, aliada à desconfiança no sistema de produção e distribuição de alimentos convencionais, em decorrência de problemas alimentares ocorridos na Europa com a doença da vaca louca, contaminação de alimentos com dioxina, ressurgimento da febre aftosa e insegurança quanto aos alimentos originários de organismos geneticamente modificados (OGMs/transgênicos), tem propiciado um vertiginoso crescimento da demanda de alimentos obtidos de sistemas orgânicos de produção (FEIDEN et al., 2002).

De acordo com os princípios da agricultura orgânica definidos pela Federação Internacional de Movimentos de Agricultura Orgânica, esta é destinada a produzir alimento de alta qualidade e valor nutritivo que contribui para manutenção da saúde e bem-estar (IFOAM, 2013). Para isso, na produção de alimentos é vetado o uso de fertilizantes, agrotóxicos, medicamentos veterinários e aditivos alimentares que podem ter efeitos adversos para a saúde.

Segundo a Bio Brazil Fair (Feira Internacional de Produtos Orgânicos e Agroecologia) em dados apresentados pela representante da IFOAM na 9ª edição do Fórum Internacional de Agricultura Orgânica e Sustentável realizado em São Paulo, nos dias 27 e 28 de junho de 2013, a área mundial destinada ao plantio de orgânicos cresceu 300% de 1999 a 2011, alcançando a marca de 37,2 milhões de hectares. No Brasil embora o número de propriedades certificadas para a produção de leite orgânico ainda seja pequeno, se comparado

ao de projetos de frutas, hortaliças e cereais orgânicos, acredita-se no aumento da demanda por esse produto e seus derivados.

A produção pecuária orgânica se caracteriza pela prevenção de enfermidades, ou seja, se faz o possível para manter os animais em boas condições de saúde a partir do respeito ao comportamento natural dos mesmos, esse gerenciamento do bem-estar animal, aliado a menor utilização de insumos químicos sintéticos, hormônios e antibióticos, proporciona a produção de alimentos mais saudáveis (VALLE et al., 2007).

Frente a essas diferenças fundamentais, sobretudo no que se refere a alimentação e nos cuidados sanitários com animais de produção orgânica em relação a produção convencional, faz-se necessário avaliar a qualidade do leite produzida no sistema orgânico. A qualidade do leite é determinada pelo sabor, inocuidade, integridade e valor nutritivo (FAGAN et al., 2008). Segundo Fonseca e Santos (2000), a boa qualidade do leite é também caracterizada pelas análises físico-químicas, ausência de agentes patogênicos e contaminantes (antibióticos, inseticidas, sanitizantes, micotoxinas), adição de água e presença de sujidades, reduzida contagem de células somáticas (CCS) e baixa contaminação microbiana.

Em vários países onde a produção leiteira orgânica já é uma realidade consolidada, estudos mostram que o leite orgânico tem pouco ou nenhuma diferença em relação ao convencional, quando se consideram parâmetros como a composição química média do leite (TOLEDO et al., 2002) e CCS (SATO et al., 2005). No entanto, quanto a qualidade da gordura, ou seja, diferença na distribuição e concentração de ácidos graxos, o leite orgânico apresenta maior quantidade de ácidos graxos poliinsaturados (PUFA), ácido linoléico conjugado (CLA) e ácidos graxos n-3 (COLLOMB et al., 2008; ELLIS et al., 2006; PRANDINI et al., 2009).

Porém é importante ressaltar que, de acordo com Toledo et al. (2002) esses resultados podem ser diferentes em outros países ou regiões, além disso, poucas investigações tem sido feitas no Brasil sobre a qualidade do leite orgânico. Assim, o objetivo desta Tese de Doutorado é avaliar a qualidade nutricional e higiênica do leite orgânico e também a segurança alimentar quanto a presença de resíduos de agrotóxicos e medicamentos veterinários, com a finalidade de contribuir para a caracterização dos leites oriundos da produção orgânica no país.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a qualidade de leites orgânicos abrangendo a segurança sanitária e o valor nutricional, em comparação com leites convencionais.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar e comparar os teores de resíduos de agrotóxicos e medicamentos veterinários em leite pasteurizado produzido no sistema orgânico e convencional;
- Avaliar a qualidade do leite pasteurizado produzido no sistema orgânico quanto a suas características físico-químicas e perfil de ácidos graxos;
- Investigar a influência de diferenças regionais e efeito sazonal nas características físicas e químicas dos leites orgânicos pasteurizados;
- Avaliar e comparar a qualidade do leite cru produzido nos sistemas orgânico e convencional, quanto a sua composição química, contagem bacteriana total (CBT) e contagem de células somáticas (CCS), bem como presença de resíduos de agrotóxicos e medicamentos veterinários.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Leite Orgânico

O leite é um alimento que consiste em fonte de água, compostos orgânicos e inorgânicos essenciais para o desenvolvimento do corpo humano (CEBALLOS et al., 2009), por isso é um dos alimentos de origem animal consumido em grande escala pela população mundial. É crescente a demanda por produtos lácteos com qualidade e inocuidade, sendo a produção orgânica uma alternativa. Não somente os consumidores tem se interessado por esses produtos, mas também políticas governamentais e órgãos ligados a proteção do meio ambiente (CEDERBERG; MATTSSON, 2000).

No Brasil, a pecuária leiteira está evoluindo nesta atividade, porém a produção de leite no sistema orgânico ainda é incipiente em relação à produção no sistema convencional, que em 2012 alcançou 33,054 bilhões de litros. De acordo com Soares et al. (2012) em 2005, a produção de leite orgânico no Brasil foi de 2,4 milhões de litros, o que correspondia a 0,01% do total de leite produzido no país, já em 2010 a produção correspondeu a 0,02%, com um total de 6,8 milhões de litros.

Entre as justificativas para esta baixa produção, Langoni et al. (2009) elencaram a falta de extensão rural viabilizando o processo para pequenos produtores, a carência de pesquisas científicas adequando a produção animal ao sistema orgânico, a alimentação, a adubação de pastagens, os padrões raciais e os cuidados sanitários com o rebanho, como o controle de endo e ectoparasitos e de mastite.

A produção orgânica de origem animal deve obedecer as diretrizes dispostas na Lei nº 10.831, de 23 de dezembro de 2003, regulamentada pelo decreto nº 6323 de 27 de dezembro de 2007, que dispõe sobre a agricultura orgânica e dá outras providências (BRASIL, 2003). De acordo com esta legislação, o conceito de sistema orgânico de produção agropecuária e industrial abrange os denominados: ecológico, biodinâmico, natural, regenerativo, biológico, agroecológico, permacultura entre outros.

Segundo Fonseca (2009) a origem das terminologias, independentemente do conjunto de práticas adotado, em geral para efeito de regulamentação, a terminologia biológica está ligada aos países de língua francesa e a terminologia ecológica está mais ligada aos países de língua espanhola. A terminologia orgânica está ligada aos países de língua inglesa e/ou de

origem anglo-saxônica e foi adotada pelas normas internacionais como referência para a agricultura orgânica.

É importante esclarecer que o sistema agroecológico de produção de leite não deve ser obtido somente na troca de insumos químicos por insumos orgânicos/biológicos/ecológicos. Sugere-se uma série de procedimentos para que o leite de uma propriedade seja considerado agroecológico. Estes procedimentos dizem respeito à alimentação do rebanho, instalações e manejo, escolha de animais, sanidade, preocupação com a preservação ambiental, condição socioeconômica dos produtores e, sobretudo, a segurança alimentar.

3.2 Qualidade do Leite

3.2.1 Qualidade higiênica

A qualidade higiênica do leite é importante tanto do ponto de vista da saúde pública quanto tecnológico. Serão abordados no estudo dois parâmetros que refletem a qualidade do leite sob os aspectos relacionados acima, contagem bacteriana total (CBT) e contagem de células somáticas (CCS).

A disponibilidade de nutrientes, a alta atividade de água e o pH próximo à neutralidade, tornam o leite um meio extremamente favorável ao desenvolvimento microbiano (ARCURI et al., 2006). A quantidade e o tipo de microrganismos se referem às condições higiênicas durante as várias etapas de obtenção do leite na propriedade, portanto a contagem total de microrganismos é utilizada para monitorar a qualidade do leite cru, sendo esta fundamental, para a obtenção de leite pasteurizado e derivados lácteos de alta qualidade (ELMOSLEMANI et al., 2010).

Segundo Arcuri et al. (2006) a obtenção do leite de vacas saudáveis, em condições higiênicas adequadas, e o seu resfriamento imediato são as medidas fundamentais e primárias para garantir a qualidade e a segurança do leite e seus derivados. Deve-se ressaltar que o principal requisito para a produção de produtos lácteos de alta qualidade é a produção de leite de alta qualidade nas propriedades leiteiras (BARBANO; MA; SANTOS, 2006).

Apesar da produção de leite no Brasil ter apresentado um crescimento significativo nos últimos anos e da grande importância econômica desta atividade, o setor leiteiro no país apresenta algumas características marcantes, como o predomínio de pequenos e médios produtores, e devido a este perfil, geralmente ocorre falta de informação, assistência técnica e investimento na produção leiteira, trazendo como principais consequências uma baixa

produtividade e baixa qualidade, identificada por altas contagens microbianas (MONTEIRO et al., 2007; NERO et al., 2009).

A má qualidade do leite cru e por consequência, dos leites pasteurizado e UHT, assim como de derivados, está relacionada a fatores como deficiências no manejo e higiene da ordenha, índices elevados de mastite, manutenção e desinfecção inadequadas dos equipamentos, refrigeração ineficiente e mão de obra desqualificada, entre outros (SANTANA et al., 2001).

Os padrões de qualidade do leite produzido pelo sistema orgânico seguem a legislação atual, que dá as diretrizes e normas para a qualidade do leite produzido e comercializado no país, definidos pela Instrução Normativa nº 62 (IN 62) do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2011). Esta determina no mínimo uma análise mensal, e o limite máximo a ser aceito para o leite cru refrigerado de produtores da região Sul, Sudeste e Centro-Oeste foi estabelecido em 600.000 UFC/mL até 30/06/2014. A partir desta data, passa para 300.000 UFC/mL até 30/06/2016 e depois cai para 100.000 UFC/mL.

Na literatura existem muitos estudos que avaliaram a qualidade microbiológica no leite cru obtido pelo sistema convencional de produção, mas com relação aos dados para leite obtido pelo sistema orgânico são poucos os resultados encontrados, principalmente a respeito do leite orgânico produzido no Brasil.

Nenhuma diferença foi encontrada entre as contagens microbianas feitas em leites orgânicos e convencionais, em estudos conduzidos por Müller e Sauerwein (2010) na Alemanha. Porém Luukkonen et al. (2005), que compararam o leite orgânico finlandês com o leite convencional obtido na mesma área geográfica, encontraram contagens bacterianas significativamente menores no leite orgânico, durante todo o período pesquisado. No Brasil, Campos (2004) encontrou contagens inferiores em amostras de leite orgânico obtidas na região de Botucatu – SP. De acordo com Luukkonen et al. (2005), esse resultado pode ser justificado pela diferença de manejo entre os dois sistemas. Na produção orgânica existe exigência de densidades máximas dos animais em área externa permitida por (m^2), sendo que os animais são criados mais livres, em instalações que melhoram as condições de temperatura, umidade e ventilação.

Além da CBT, outro parâmetro muito utilizado para avaliar a qualidade do leite é a CCS. Entre os problemas de saúde que afetam o gado leiteiro, a mastite infecciosa é a enfermidade de maior prevalência, determinando redução na produção de leite, perdas pelo descarte e morte de animais e custos com tratamento. A CCS do leite indica de maneira

quantitativa o grau de infecção da glândula mamária, sendo um critério de qualidade mundialmente utilizado por indústrias, produtores e entidades governamentais (SANTOS, 2007). Esta contagem pode indicar a saúde do úbere de um rebanho inteiro ou de um animal individual (MÜLLER; SAUERWEIN, 2010).

A CCS representa as células originárias do sangue do animal (glóbulos brancos ou leucócitos) que migram da corrente sanguínea para o interior dos alvéolos, onde o leite é secretado, com o objetivo de combater os agentes causadores da mastite (MACHADO et al., 2009), podendo também ser células de descamação do úbere. No entanto, em uma glândula mamária infectada, as células de defesa correspondem entre 98 e 99% das células encontradas no leite (MACHADO et al., 2000).

Altas CCS afetam a qualidade do leite. Os principais compostos do leite, em maior ou menor grau, são afetados pela presença de mastite. Ma et al. (2000) avaliaram os efeitos da CCS no *shelf-life* de leite pasteurizado. As amostras com elevados valores de CCS apresentaram aumento nas médias de ácidos graxos livres e hidrólise da caseína numa velocidade duas a três vezes maiores do que as amostras com baixa CCS. Este resultado segundo os autores contribuiu para o surgimento de defeitos sensoriais como rancidez e amargor em leites cujas CCS estavam altas.

Muitas propriedades que estão envolvidas com a produção orgânica de leite utilizam formulações a base de plantas medicinais para a assepsia dos tetos, sendo práticas não totalmente padronizadas e que podem comprometer a qualidade do leite em relação à CCS e CBT. Conforme Lima et al. (2006) a adequada higiene da glândula mamária é talvez a medida isolada mais importante na prevenção de novas infecções intramamárias. Existe uma relação direta entre número de bactérias presentes nos tetos e a taxa de infecções na glândula mamária.

Além disso, no sistema convencional de produção de leite, o tratamento e prevenção da mastite é feito na maioria com antibióticos. No sistema de produção orgânico as intervenções terapêuticas devem ser baseadas em métodos alternativos, como o uso de fitoterapia e homeopatia, sendo proibido a utilização rotineira de antibióticos.

Desta forma, a CCS tem sido usada em vários estudos para investigar se as diferenças no sistema de produção orgânico são efetivas ou não para o controle da mastite. Toledo et al. (2002) encontraram diferenças significativas entre amostras de leite orgânico e leite convencional em fazendas pequenas, com menores valores de células somáticas em leites orgânicos, embora as quantidades encontradas em ambos os sistemas, revelaram uma boa saúde do úbere dos animais de todas as fazendas investigadas.

Resultados diferentes foram relatados por Luukkonen et al. (2005), no qual as amostras de leite orgânico coletadas no verão apresentaram valores significativamente mais elevados de CCS do que o convencional, enquanto nas amostras coletadas no inverno os resultados não diferiram entre si. Na Suíça, Roesch et al. (2007) relataram a prevalência de mastite subclínica em amostras de leite de animais do sistema orgânico e médias de CCS maiores em leite obtido 31 dias após o parto, sendo que 102 dias após o parto as amostras coletadas em ambos os sistemas de produção apresentaram valores semelhantes. Segundo os autores, os resultados indicam que animais criados no sistema orgânico têm mais dificuldade para manter a saúde do úbere logo após o parto. Outro fator pode ser a restrição do uso de antibióticos para tratamento e profilaxia das infecções do úbere.

Haskell et al. (2009) avaliaram 80 propriedades (40 ORG e 40 CONV) no Reino Unido, com a intenção de determinar se o manejo orgânico afetava a CCS através da análise de coletas individuais e, concluíram que as medidas de controle usadas nas fazendas de produção orgânica, tiveram eficácia semelhante àquelas usadas nas fazendas não-orgânicas para o controle da mastite. Na Alemanha, Müller e Sauerwein (2010) compararam a CCS em amostras de um total de 68 fazendas (35 ORG e 33 CONV) por 17 meses, os autores concluíram, que não houve diferença significativa para CCS entre os leites referentes aos rebanhos estudados.

No Brasil, em Botucatu (SP), Campos (2004) também relatou altas CCS em leite orgânico, enquanto Ribeiro et al. (2009) encontraram valores médios de células somáticas abaixo de 500.000 cel/mL em amostras de leite de quatro propriedades orgânicas. Os autores observaram que somente uma das propriedades apresentou leite com valores acima de 750.000 cel/mL, limite estabelecido pela Instrução Normativa nº 51 (IN 51), vigente na época da realização da pesquisa (BRASIL, 2002). Resultados semelhantes foram encontrados por Langoni et al. (2009) em amostras de três das quatro propriedades orgânicas avaliadas, os valores de CCS estavam dentro dos limites da legislação.

Fazendo-se um apanhado geral dos resultados comentados acima, nota-se que a mastite pode representar um problema para o sistema de produção orgânica. Embora as diferenças não sejam marcantes, são necessários mais estudos, principalmente no Brasil. Cabe ressaltar que, segundo a IN 62 (BRASIL, 2011), nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste, o limite máximo atual de 600.000 cel/mL, passará para 300.000 cel/mL a partir de 01/07/2014. Levando-se em consideração os valores relatados pelos estudos realizados no país, revela-se necessário buscar estratégias para diminuir a incidência de mastite nos animais de ambos os sistemas de produção.

3.2.2 Análises físico-químicas

O leite de qualidade deve apresentar composição química (sólidos totais, gordura, proteína, lactose e minerais), microbiológica (contagem total de bactérias), organoléptica (sabor, odor, aparência) e proveniente de animais saudáveis, com número de células somáticas que atendam os parâmetros exigidos internacionalmente (RIBEIRO et al., 2000).

As análises das características físicas e da composição do leite constituem importantes ferramentas analíticas que permitem avaliar o estado de conservação e eventuais anormalidades do leite enquanto matéria-prima e produto, servindo para verificar se atendem aos critérios estabelecidos pela indústria e aos padrões legais. Além disso, estas análises são utilizadas no programa de pagamento do leite aos produtores, existem programas de pagamento do leite em função da qualidade, principalmente por valores elevados de proteína e gordura.

Conforme descrito por Tronco (2010) a água é o componente mais abundante no qual se encontram em solução os demais compostos. Alguns minerais apresentam-se na forma de solução iônica, a lactose e a albumina em solução aquosa, a caseína e os fosfatos em dispersão coloidal e a gordura na forma de pequenos glóbulos constituindo uma emulsão. A composição média do leite é de 87,3 % de água, 4,9% de lactose, 3,3% de proteínas, 3,6% de gordura e 0,9% de minerais.

Embora haja na literatura valores médios para os principais componentes do leite, é importante ressaltar que esses valores podem variar bastante devido a vários fatores. Entre os fatores determinantes para o teor de sólidos do leite pode-se citar a raça, a alimentação, o ambiente e a saúde dos animais. Além destes, outras variáveis podem influenciar a composição química do leite: período de lactação, idade, estação do ano, fatores fisiológicos e intervalo entre ordenhas (COSTA et al., 1992; TRONCO, 2010).

O teor de sólidos totais (ST) ou extrato seco total (EST) engloba todos os componentes do leite, exceto a água dando idéia se a composição do leite está dentro da normalidade. O conhecimento do teor de sólidos do leite é fundamental, pois influencia no rendimento dos produtos lácteos. O teor de sólidos do leite citado na literatura encontra-se entre 12,5 a 13% (TRONCO, 2010). Segundo Ribas et al. (2004) a concentração de sólidos totais abaixo de 12,1%, é prejudicial às indústrias de laticínios, pois proporciona menor rendimento na transformação do leite em produtos derivados.

Conforme o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade do Leite Pasteurizado da IN 62 (BRASIL, 2011a), o leite pasteurizado deve atender aos padrões apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 – Características físicas e químicas do leite pasteurizado segundo a IN 62 (BRASIL, 2011a).

Requisitos	Integral	Semidesnatado	Desnatado
Gordura (g/100g)	Mín. 3,0	0,6 a 2,9	Máx. 0,5
Acidez (g ác. Láctico/100mL)	0,14 a 0,18 para todas as variedades quanto ao teor de gordura		
Sólidos não gordurosos (g/100g)	Mínimo de 8,4		
Índice crioscópico	-0,530°H a -0,550°H (equivalentes a -0,512°C e a -0,531°C)		

A determinação da composição do leite é fundamental para definir a sua qualidade nutricional e aptidão para processamento e consumo humano (PEREIRA; MACHADO; SARRIES, 2001). Assim como as análises físicas, as quais complementam os dados da composição química que servem para demonstrar a qualidade geral do leite.

A acidez informa de maneira indireta o grau de contaminação do leite, pois o aumento da acidez após a ordenha ocorre geralmente devido ao desdobramento da lactose em ácido láctico por ação de enzimas dos microrganismos que se encontram no leite. Os componentes do leite que contribuem para a acidez natural do leite são o dióxido de carbono, as proteínas e os sais de fosfatos e citratos (PERES, 2001). Resumidamente, a acidez informa indiretamente o estado de conservação do leite e sua estabilidade térmica.

A determinação da densidade e do índice crioscópico permitem verificar a ocorrência de fraudes, principalmente da adição de água. Entretanto, no caso da densidade, este não é um teste conclusivo para determinação desta fraude, uma vez que a sua alteração também pode ser consequência de variações na composição química do leite, como por exemplo, excesso de gordura ou processo de desnate (FONSECA; SANTOS, 2000).

A crioscopia é considerada uma análise de precisão, utilizada para determinar a qualidade do leite cru e processado. O ponto de congelamento é influenciado principalmente pelas variações nos teores de lactose e de cloretos do leite. De acordo com Tronco (2010) oscilações dos componentes do leite podem alterar a crioscopia e estão associadas à fase de lactação, estação do ano, clima, alimentação, doenças dos animais, processo de pasteurização ou esterilização, estado de conservação da matéria-prima, entre outros.

Alguns estudos comparam a composição química entre leites produzidos nos diferentes sistemas de produção: orgânico e convencional. Segundo Toledo et al. (2002) não houve diferenças significativas na composição do leite cru orgânico em relação ao convencional em estudo realizado na Suécia. Na Finlândia, Luukkonen et al. (2005) encontraram teores menores de gordura e proteína no leite orgânico, porém a lactose apresentou teores mais elevados. Não há ainda resultados conclusivos, quando comparados o leite dos sistemas de produção orgânica e convencional quanto à composição química, provavelmente em função de que são muitos os fatores que interferem neste parâmetro.

3.2.3 Perfil de ácidos graxos do leite

A gordura do leite, na sua maior proporção, está formada por triglicerídeos (97-98%), pequenas quantidades de esteróis, ácidos graxos livres e fosfolípidos (TRONCO, 2010). São mais de 400 diferentes ácidos graxos, sendo cerca de 30 os principais, que diferem entre si, quanto ao comprimento da cadeia carbônica, que pode variar de 4 a 24 átomos de carbono, estas possuem diferentes posições das insaturações, configuração posicional, geométrica e grupos funcionais (SIMONATO, 2008).

Embora nos últimos anos as recomendações sejam para que se faça restrição da gordura animal, devido a sua associação com algumas doenças, é crescente o número de informações sobre componentes nutricionais considerados benéficos à saúde humana, que fazem parte da fração lipídica do leite.

A alta proporção de ácidos graxos saturados (SFA) na gordura láctea tem sido ligada a efeitos negativos à saúde, como aumento da lipoproteína de baixa densidade (LDL-colesterol ruim), considerado um fator de risco para o desenvolvimento de doenças cardiovasculares e obesidade (HU; MANSON; WILLET, 2001). Estudos apontam que estes efeitos parecem estar relacionados especificamente com os ácidos láurico (C12:00), mirístico (C14:00) e palmítico (C16:00) (TEMME et al., 1996).

No entanto, a gordura do leite contém grupos de ácidos graxos insaturados considerados benéficos, os quais estão relacionados com impactos positivos a saúde, especialmente o ácido linoléico conjugado (CLA) e os ácidos graxos ômega 3 (n-3) (BUTLER et al., 2011a). Além disso, o leite é fonte dos antioxidantes lipossolúveis (α -tocoferol e carotenóides), que atuam em tecidos biológicos bem como em alimentos (BERGAMO et al., 2003).

Estudos em modelos animais têm demonstrado que o consumo de CLA promove a redução do risco de câncer, reduz a porcentagem de gordura corporal, aumento a massa muscular, diminui a aterosclerose, melhora a hiperinsulinemia, estimula o sistema imune e altera a razão lipoproteína de baixa densidade/lipoproteína de alta densidade (AKALIN et al., 2007).

Além do CLA, outros ácidos graxos e suas relações estão ligados a diversos efeitos na saúde humana. Os ácidos linoleico (C18:2n 6) e o α -linolênico (C18:3n 3) são necessários para manter sob condições normais, as membranas celulares, as funções cerebrais e a transmissão de impulsos nervosos (MARTIN et al., 2006). Estes ácidos graxos são denominados essenciais, pois não são sintetizados pelo organismo, sendo os principais ácidos graxos das famílias n-6 e n-3 e podem ser precursores para a síntese de outros ácidos graxos das famílias n-6 e n-3 (MARTIN et al., 2006).

Geralmente as dietas ocidentais possuem baixa ingestão de ácidos graxos n-3 em relação aos ácidos graxos n-6, pois com a industrialização ocorreu mudança do hábito alimentar, elevando o consumo de óleos refinados ricos em ácido linoléico, o que acarretou em aumento da razão n-6:n-3, a qual tem sido relacionada com doenças crônicas, como doenças cardiovasculares, câncer e doenças inflamatórias autoimunes (MARTIN et al., 2006; SIMOPOULOS, 2002).

Desta forma, nos últimos anos, pesquisas têm sido realizadas com a intenção de alterar o perfil lipídico do leite, principalmente na tentativa de aumentar as concentrações do total de ácidos graxos poliinsaturados, CLA, α -linolênico (α -LA) e reduzir os teores de ácidos graxos saturados.

De acordo com Chilliard et al. (2007) o perfil dos ácidos graxos do leite é essencialmente determinado pelo: (i) equilíbrio de ácidos graxos da dieta, (ii) grau de hidrogenação ruminal; e (iii) atividade da dessaturase mamária. De maneira geral, estudos prévios têm evidenciado que a composição de ácidos graxos do leite é afetada principalmente pelo regime alimentar, sendo definido que o leite obtido de animais alimentados à base de pastagem fresca apresenta níveis mais elevados de ácidos graxos insaturados, sobretudo o CLA e α -LA.

O isômero *cis*-9, *trans*-11, corresponde a mais de 75% do total de CLA, o qual é derivado do ácido linoléico e α -linolênico (BUTLER et al., 2009), a partir da isomerização e hidrogenação pela ação de bactérias do rúmen, bem como pela atividade da enzima Δ^9 -dessaturase na glândula mamária (COLLOMB et al., 2006). Portanto, os níveis de CLA estão

ligados à concentração de ácido α -LA e ácido linoléico presentes na dieta oferecida aos animais (CHILLIARD et al., 2007).

Assim, para aumentar a proporção de ácidos graxos insaturados secretados no leite estudos sugerem a inclusão de diferentes combinações de óleos vegetais, alteração da relação volumoso:concentrado e aumento da oferta de pastagem fresca (BUTLER et al., 2008; EIFERT et al., 2006).

Este fato deixa o manejo orgânico em vantagem em relação ao convencional, pois geralmente a dieta dos animais é baseada em maiores quantidades de pastagens frescas em detrimento ao uso de concentrados e/ou pastagens conservadas (feno, silagem). Por esta razão, tem-se um maior conteúdo de ácidos graxos poliinsaturados e fibras na dieta, o que permitiria a maior síntese de CLA no rúmen e conseqüentemente teores mais elevados no leite (PRANDINI et al., 2009).

Pesquisas realizadas comparando o valor nutricional do leite orgânico e seus derivados, em relação aos convencionais, têm demonstrado que tanto o leite orgânico cru quanto os produtos lácteos orgânicos apresentam perfil de ácidos graxos de melhor qualidade. Em produtos de origem animal, os alimentos orgânicos apresentam teores superiores de vitaminas lipossolúveis, ácidos graxos ômega-3, CLA e ácidos graxos poliinsaturados (PUFA), sendo que alguns estudos indicam também menores percentuais de gorduras saturadas.

Segundo Bergamo et al. (2003), todos os produtos lácteos orgânicos italianos analisados por eles, apresentaram teores mais elevados de β -caroteno, α -tocoferol e CLA quando comparados com os convencionais. Resultados semelhantes foram encontrados por Butler et al. (2008) no Reino Unido, para as concentrações de CLA, ácido graxo ômega-3, vitamina E e carotenóides, ressaltando que os níveis desses nutrientes chegaram a ser 60% maior em algumas amostras de leite orgânico. Também no Reino Unido, Ellis et al. (2006) já haviam comprovado maior proporção de PUFA e ácido graxo ômega-3 em leite orgânico. Os autores ainda constataram que o leite orgânico apresentava menor razão entre os ácidos graxos n-6 e n-3 (a qual é considerada benéfica) do que o leite convencional.

Collomb et al. (2008) analisaram o perfil de ácidos graxos de amostras de leite orgânico e leite convencional na Suíça e observaram os seguintes resultados: não houve diferença significativa entre os dois sistemas quanto ao teor de ácidos graxos saturados (SFA), enquanto que as amostras de leite orgânico apresentaram concentrações significativamente mais elevadas de PUFA e CLA.

No Brasil, Fanti et al. (2008) analisaram leites pasteurizados integrais orgânicos e convencionais oriundos da cidade de São Paulo quanto ao perfil lipídico, os resultados mostraram menores teores de ácidos graxos saturados e concentrações superiores (2,8 vezes maior) de CLA nos leites provenientes do sistema orgânico.

Os níveis de CLA, ácido vacênico e ácido linolênico também foram superiores em leite orgânico, nas avaliações realizadas por Prandini et al. (2009), quando compararam leite orgânico destinado a produção de queijo Grana Padano na Itália, com leite obtido pelo sistema convencional. Os queijos também foram analisados e mantiveram os índices, demonstrando que o processamento não teve efeito sobre os compostos, preservando as vantagens oferecidas pelos produtos lácteos orgânicos.

Corroborando com os resultados anteriores, outros estudos confirmam que na composição da gordura do leite orgânico predominam ácidos graxos benéficos à saúde e que estes não se alteram durante o processamento, preservando os índices superiores nos derivados (BUTLER et al., 2009; 2011a; 2011b).

3.2.4 Resíduos químicos no leite

As doenças oriundas de alimentos contaminados são provavelmente o maior problema de saúde no mundo contemporâneo (WHO, 2009). Entre os três tipos de contaminação que os alimentos podem sofrer, a biológica, química e física, geralmente se dá mais atenção para a contaminação biológica, pois é a mais importante em termos de números. Sabe-se que mais de 60% das enfermidades de origem alimentar são causadas por agentes microbiológicos (PANZA et al., 2006).

Na produção de leite também se observa que em geral, os esforços são focados na busca pela melhoria da qualidade microbiológica, sendo a contaminação química ainda tratada com menor importância. De acordo com Silva (2011), a contaminação do leite por resíduos de antibióticos, agrotóxicos, metais pesados, desinfetantes e outros contaminantes ainda não são investigados de forma eficaz e adequada pelas autoridades sanitárias do país.

A contaminação química dos alimentos pode afetar a saúde humana após uma única exposição ou, mais frequentemente, após a exposição continuada, e principalmente se for ainda considerada a exposição simultânea a várias substâncias químicas na dieta.

O efeito cumulativo, oriundo de resíduos químicos, em baixos níveis nos alimentos é responsável por diversos efeitos crônicos (BASTOS et al., 2011). Os efeitos crônicos estão relacionados à possibilidade de associação entre exposição a agrotóxicos e doenças como

cânceres (JOBIM et al., 2010), endocrinopatias, neuropatias entre outras (WAISSMANN, 2007). Desta forma, as doenças crônicas não transmissíveis (DCNT) constituem um dos maiores problemas mundiais de saúde pública, comprometendo o desenvolvimento humano de todos os países (ANVISA, 2011). A Organização Mundial da Saúde prevê um aumento de óbitos por DCNT, de 15%, entre 2010 e 2020 (OMS, 2010).

Para obter mudanças neste quadro, são necessárias atitudes de prevenção e redução da contaminação por meio da implementação de boas práticas agrícolas e veterinárias. Além disso, o investimento na produção orgânica tem sido reconhecido como uma alternativa. Reitera-se a importância da produção leiteira orgânica para o país, pois o leite é um alimento que pode conter vários compostos tóxicos adquiridos, principalmente durante sua produção, transporte e industrialização.

As principais vias de contaminação do leite por agrotóxicos e medicamentos veterinários são por meio de alimentos contaminados (rações, pastagens, etc.) que são oferecidos aos animais, água, ou de compostos que estão presentes na camada superior do solo e no ar (DAGNAC et al., 2009). Pela aplicação destes produtos no corpo dos animais, currais, ou até mesmo nas áreas de processamento do leite (domissanitários) (GOULART, 2008). Assim, como pelo uso de antibióticos em doenças infecciosas, principalmente para prevenção e tratamento da mastite.

Uma vez ingeridos, os pesticidas lipofílicos podem ser absorvidos no intestino e chegar ao sistema circulatório. Pesticidas altamente solúveis em lipídios, tendem a se concentrar em tecidos com alto teor de gordura, como tecido adiposo, cérebro, fígado, rins e leite (TSIPLAKOU et al., 2010). Segundo Rodrigues et al. (2011) entre os alimentos, o leite se destaca como participante no topo da cadeia alimentar e como biomarcador de poluição ambiental.

A seguir serão relatados alguns dados da literatura sobre os contaminantes químicos mais comuns encontrados no leite produzido pelo sistema convencional e paralelamente o relato de poucos estudos que avaliaram a presença de alguns desses contaminantes em leite orgânico.

3.2.4.1 Medicamentos de uso veterinário

No sistema convencional de produção de leite é comum o uso de medicamentos veterinários, que são definidos como qualquer substância ou combinação de substâncias

químicas utilizadas para o tratamento ou para a prevenção de doenças em animais, correção ou modificação das funções fisiológicas em animais (McEVOY, 2002).

Entre os medicamentos de uso veterinário os antibióticos destacam-se como os usados com maior frequência, em decorrência da sua utilização no tratamento de animais com mastite (NASCIMENTO; MAESTRO; CAMPOS, 2001) um dos maiores problemas sanitários do rebanho, sendo considerada uma doença de alta relevância, responsável por perdas significativas de produção e alterações da qualidade do leite (PEREIRA; MACHADO; SARRÍES, 2001).

Os antibióticos são eliminados pelo leite durante seu período de carência, entretanto, quando estas drogas são utilizadas de maneira indevida ou quando o período de carência estabelecido não é respeitado, podem ser detectados no leite podendo causar problemas relacionados à saúde pública e ao processamento de derivados na indústria de laticínios.

Os resíduos de antimicrobianos podem acarretar reações alérgicas em consumidores sensíveis, cujos efeitos variam de reações cutâneas, náuseas, vômitos, podendo chegar a choque anafilático (DAYAN, 1993). A exposição contínua do indivíduo aos resíduos de antibióticos pode gerar um aumento da resistência das bactérias e alterações no equilíbrio da flora intestinal (NASCIMENTO et al., 2001).

O leite contaminado por resíduos de antimicrobianos pode, ainda, acarretar problemas tecnológicos na indústria de laticínios, o principal deles é a inibição de culturas sensíveis utilizadas na produção de iogurtes, queijos e outros produtos fermentados. Ainda pode ocorrer formação de odores desagradáveis na manteiga e no creme. A pasteurização tem pouco ou nenhum efeito sobre o conteúdo de resíduos de antibiótico no leite (BRITO; LANGE, 2005).

O fato do tratamento térmico não reduzir resíduos de antibióticos fica comprovado por alguns trabalhos que mostram a presença de resíduos desse tipo de composto em leites processados. Em leite pasteurizado, em Piracicaba-SP, foi detectado resultado positivo para substâncias antimicrobianas em grande percentagem de amostras, 48 (50%) das 96 amostras analisadas (NASCIMENTO et al., 2001). Em municípios do Estado do Ceará, 76,67% das 30 amostras analisadas continham antibióticos (SOUSA et al., 2010). Moraes et al. (2010) avaliaram 57 amostras de leite obtidas no comércio da cidade do Rio de Janeiro, onde 25 indicaram presença de tetraciclinas (44%), 2 de β -lactâmicos (3,5%), 4 de estreptomicina/diidroestreptomicina (7%) e 6 de tetraciclinas e β -lactâmicos (10,5%). Vieira et al. (2012) detectaram resíduos destes mesmos grupos de antimicrobianos em 15(19%) das 79 amostras de leite pasteurizado do tipo B, obtidos em estabelecimentos comerciais do

Estado do Paraná. Fonseca et al. (2009) verificaram resíduos de antibióticos em 4 de 100 amostras de leite UHT.

Outro estudo, realizado em amostras de leite cru de quatro regiões produtoras de leite no Brasil, Nero et al. (2007) detectaram resíduos de antibióticos em 24 (11,4%) das 210 amostras avaliadas, sendo 20,6% de 63 amostras da região de Londrina-PR, 8,0% de 50 amostras da região de Botucatu-SP, 8,5% de 47 amostras da região de Viçosa-MG, e 6,0% de 50 amostras da região de Pelotas-RS.

No sistema de produção orgânica o uso de antibióticos só é permitido em situações graves, para fins terapêuticos, conforme a Instrução Normativa nº 46 (BRASIL, 2011b), desde que o tempo de carência seja duas vezes maior do que o indicado e não ocorra mais do que dois tratamentos no período de um ano. Isso reduz as chances de contaminação do produto com resíduos antimicrobianos.

No Brasil são escassos os resultados de pesquisas com leite orgânico. Campos (2004) analisou resíduos de antibióticos beta-lactâmicos em amostras de leite orgânico e leite convencional produzidos na região de Botucatu-SP. O leite convencional apresentou 6,67% de amostras positivas e os resultados foram negativos para o leite orgânico. Em estudo realizado por Ribeiro et al. (2009), que avaliaram amostras de leite orgânico provenientes de quatro pequenas propriedades rurais do interior de São Paulo, totalizando 148 animais, foram encontrados resíduos de antimicrobianos em amostras de leite de quatro animais (2,7%) de duas diferentes propriedades.

Os resultados indicam que os procedimentos sanitários recomendados pela legislação não estão sendo seguidos, em ambos os sistemas de produção, ficando evidente a necessidade de maior fiscalização.

3.2.4.2 Resíduos de agrotóxicos

Os agrotóxicos são compostos químicos especialmente empregados pelo homem para destruir, repelir ou mitigar pragas, tendo também função preventiva (LARINI, 1999). Esses produtos são usados na agricultura, agropecuária e em saúde pública, abrangendo os inseticidas, os herbicidas e os fungicidas. Essa classificação é de acordo com o organismo alvo: herbicidas - controle de plantas daninhas ou invasoras; inseticidas - controle de insetos; fungicidas - controle de fungos; acaricidas - controle de ácaros; formicidas - controle de formigas e nematocidas - controle de nematóides.

Segundo dados do IBGE, mais de 90% dos agricultores brasileiros fazem uso de agrotóxicos para o controle de pragas (IBGE, 2006). Isso torna o Brasil um dos maiores consumidores mundiais de agrotóxicos. De maneira geral, o consumo destes agentes decresce na seguinte ordem: herbicidas > inseticidas > fungicidas (BASTOS et al., 2011).

Em vista do uso intensivo de agrotóxicos no país, a exposição humana e ambiental a esses produtos tem sido objeto de preocupação dos órgãos de saúde, da comunidade científica e dos consumidores. Já é conhecido que a presença de resíduos de agrotóxicos nos alimentos é resultado direto do uso desses compostos no campo, e a dieta é uma via potencial de exposição humana (JARDIM, 2012).

A partir da percepção dos efeitos tóxicos promovidos pelos pesticidas organoclorados, partiu-se em busca de outros compostos menos persistentes ao meio ambiente e que tivessem alta eficácia em relação às pragas, surgindo então os organofosforados e os carbamatos. Porém, com o passar do tempo, verificou-se que essas classes também oferecem preocupação quanto a sua toxicidade ao ser humano, levando a uma gradual substituição pelos pesticidas piretróides, pois estes sofreriam uma biotransformação e excreção mais rápidas em mamíferos (DI MUCCIO et al., 1997).

Sendo assim, na agropecuária, a maioria dos agentes quimioterápicos registrados e qualificados para serem usados como ectoparasiticidas para grandes animais são os organofosforados, carbamatos, ivermectina e os piretróides (FAGAN, 2006).

Dentre os grupos químicos mais utilizados estão os organofosforados e os carbamatos. Os organofosforados são absorvidos pelo organismo humano através de todas as vias possíveis incluindo o trato gastrintestinal, a via respiratória, a via dérmica e as membranas mucosas (LARINI, 1999). São rapidamente hidrolisados, tanto no meio ambiente, como nos meios biológicos, e altamente lipossolúveis, com alto coeficiente de partição óleo/água (OGA; CAMARGO; BATISTUZZO, 2008). Mas, é interessante ressaltar que as condições ácidas (por exemplo, no estômago ou rúmen) aumentam a sua estabilidade e promovem sua persistência (OSWEILER, 1998 apud FAGAN, 2006).

Compostos organofosforados exercem toxicidade sistêmica aguda inibindo a enzima acetilcolinesterase (AChE) através de um processo de fosforilação. Isto leva a um acúmulo do neurotransmissor acetilcolina na terminação nervosa, que produz os sinais comuns de intoxicação por organofosforados (OGA; CAMARGO; BATISTUZZO, 2008). É o grupo químico mais comumente envolvido com envenenamento por causa da inibição acetilcolinesterase (YANG et al., 2012). Os sinais de intoxicação aguda devido a exposição

aos organofosforados incluem transtornos de visão enfraquecida, vômito, ansiedade, confusão mental e hipertensão arterial (LARINI, 1999).

A exposição crônica aos organofosforados também está relacionada, entre outros, ao câncer, efeitos teratogênicos, neuropatias periféricas tardias e toxicidade reprodutiva (CALDAS; SOUZA, 2000). Além disso, alguns compostos do grupo dos organofosforados podem alterar outras enzimas, a principal delas é a esterase neurotóxica (TRAPÉ, 2013). Os organofosforados também atuam como desreguladores endócrinos em humanos (LACASANA et al., 2010).

À semelhança dos organofosforados, o mecanismo de toxicidade dos carbamatos é a inibição da acetilcolinesterase, diferenciando-se pelo fato de que a combinação é mais reversível (LARINI, 1999). Apresentam baixa ação residual, com pouca estabilidade no meio ambiente e não existem evidências de bioacumulação em organismos vivos, sendo que 80 a 90% dos compostos são eliminados após 48 horas de contato (OGA; CAMARGO; BATISTUZZO, 2008).

Além da ação decorrente da inibição reversível da acetilcolinesterase, os inseticidas carbamatos possuem outros efeitos em organismos vivos, incluindo um decréscimo da atividade metabólica do fígado, decréscimo na síntese cerebral de fosfolípidos, alterações dos níveis de serotonina no sangue e diminuição da atividade da glândula tireóide (LARINI, 1999).

Os inseticidas piretróides são também largamente utilizados na agricultura, pecuária, domicílios, campanhas de saúde pública e tratamento de ectoparasitas (OGA; CAMARGO; BATISTUZZO, 2008). São compostos sintéticos, que apresentam estruturas semelhantes à piretrina, substância extraída das flores de crisântemo (*Chrysanthemum cinerariaefolium*) (LARINI, 1999).

São facilmente absorvidos através do trato digestivo e pela via respiratória, mas são pouco absorvidos pela via dérmica (LARINI, 1999). Isto explica a sua baixa biodisponibilidade cutânea no organismo, é de 1%, contra 36% na absorção gástrica (OGA; CAMARGO; BATISTUZZO, 2008).

O principal alvo de ação tóxica dos piretróides nos insetos e mamíferos é o bloqueio do canal de sódio, o que prolonga a corrente de sódio durante o potencial de ação. Além deste, outros mecanismos de ação são propostos para os piretróides, como, antagonismo do ácido γ -aminobutírico (GABA), estimulação dos canais de cloro, modulação da transmissão colinérgica nicotínica, aumento da liberação de norepinefrina e ações no íon cálcio (OGA; CAMARGO; BATISTUZZO, 2008).

Os sinais mais comuns de intoxicação aguda por vários tipos de piretrinas e piretróides por via digestiva são: dor epigástrica, náuseas e vômitos, sendo que os sintomas sistêmicos mais importantes são: sonolência, cefaléia, fraqueza, fasciculações musculares intensas nas extremidade e alterações do nível de consciência, que variam de sonolência a torpor e coma, observados nos casos mais graves (LARINI, 1999; OGA; CAMARGO; BATISTUZZO, 2008).

Além dos inseticidas, outra classe que merece atenção na pecuária leiteira são os herbicidas. Atualmente são amplamente usados para o controle de plantas indesejadas em pastagens e culturas de cereais, alimentação básica utilizada na dieta do rebanho leiteiro. Dentre eles se destaca o 2,4-D (ácido 2,4 diclorofenoxiacético). Este composto é bem absorvido pela via digestiva e inalatória, mas apresenta reduzida absorção pela pele. Não são acumulados no tecido adiposo, mas ligam-se amplamente às proteínas, sendo que a meia-vida do 2,4-D no organismo humano é de 13 a 39 horas (OGA; CAMARGO; BATISTUZZO, 2008).

Exposições ocupacionais provocam irritação dos olhos, nariz e garganta, erupções cutâneas e algumas alterações urinárias. Estudos em diferentes espécies animais, demonstraram que o 2,4-D é teratogênico e embriotóxico (LARINI, 1999). O 2,4-D está proibido na Suécia desde 1991 devido a suspeita de efeitos carcinogênicos nos agricultores que usaram este produto (CEDERBERG; MATTSSON, 2000).

Na literatura existe uma gama muito grande de trabalhos determinando agrotóxicos em leite, porém a grande maioria se trata de pesquisas avaliando o grupo químico dos organoclorados. Estes são contaminantes persistentes no meio ambiente que podem estar presente nos alimentos por que possuem alta estabilidade e tendência a se concentrar na gordura (YAGÜE et al., 2001). Para os agrotóxicos menos persistentes, como os comentados acima, nos últimos anos vem sendo grande o número de trabalhos que pesquisam o desenvolvimento de métodos analíticos para sua determinação (FERNANDEZ-ALVAREZ et al., 2008; JEONG et al., 2012; YANG, et al., 2012; RODRIGUES et al., 2011; TIAN, 2011). De modo que ainda são limitados os estudos que se destinam somente a determinação destes agrotóxicos no leite, especialmente no leite orgânico.

Seguem os dados de alguns estudos relacionados a presença de agrotóxicos em leite. Nero et al. (2007) verificaram a ocorrência de organofosforados e carbamatos no leite produzido em quatro regiões leiteira do Brasil e entre as 209 amostras analisadas, pelo menos um desses compostos foi encontrado em 196 (93,8%) amostras, ressaltando-se que todas as amostras coletadas na região de Pelotas-RS, apresentaram resultado positivo para pelo menos

um dos compostos avaliados e as amostras com maior percentual de agrotóxicos foram da região de Botucatu-SP.

Outros dois estudos verificaram a presença de organofosforados e carbamatos no leite coletado no agreste de Pernambuco e encontraram elevada incidência de organofosforados e carbamatos. Mattos et al. (2010) pesquisaram 53 propriedades, sendo nove positivas para carbamatos, em 14 detectou-se organofosforados e em duas houve detecção simultânea de carbamatos e organofosforados, o que representa 47% das amostras positivas para pelo menos um dos pesticidas. Fagnani et al. (2011) coletaram 30 amostras de leite, sendo que destas, doze (40%) continham resíduos, seis (20%) positivas para organofosforados e cinco (16,7%).

Na Itália Pagliuca et al. (2006) determinaram resíduos de organofosforados em leite cru, sendo que o clorpirifós e acefato foram os compostos encontrados com maior frequência.

Vassilieff et al. (2004) analisaram a presença de piretróides em 12 amostras de leite pasteurizado adquiridas de supermercados de Botucatu-SP, das quais duas apresentaram índices de contaminação de piretróide superiores aos aceitáveis pela legislação brasileira.

Em leite orgânico Campos (2004) detectou resultados positivos para resíduos de organofosforados, sendo que o leite orgânico apresentou maior número de amostras positivas do que no leite convencional, estudo realizado com amostras de leite coletadas em Botucatu-SP.

Como pode-se perceber, a contaminação do leite com agrotóxicos é um problema de saúde pública, sendo que o leite e produtos lácteos são consumidos em grande quantidade por crianças, adolescentes e adultos. São alimentos recomendados especialmente para dieta de idosos, por ser fonte de cálcio, contribuem na prevenção da osteoporose, doença com alta incidência nesta faixa etária. Também é importante salientar que no caso das crianças, a exposição a estes compostos pode oferecer um risco ainda maior, pois seu sistema de defesa não está completamente desenvolvido, além disso, a taxa de ingestão de xenobióticos por peso corpóreo é superior a de adultos. Desta forma, é fundamental o monitoramento de resíduos de agrotóxicos no leite, para que os dados sirvam como indicadores da contaminação de produtos de origem animal.

4 ARTIGOS CIENTÍFICOS

4.1 ARTIGO – RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM LEITES PASTEURIZADOS ORGÂNICOS E CONVENCIONAIS

Vanusa Granella; Cristiane Grigoletto Ventorini; Giane Magrini Pigatto; José Laerte Nörnberg; Ijoni Hilda Costabeber. **Semina Ciências Agrárias**, Londrina, v.4, n.4, p. 1731-1740, jul.ago. 2013.

Resíduos de agrotóxicos em leites pasteurizados orgânicos e convencionais

Pesticide residues in organic and conventional pasteurized milks

Vanusa Granella^{1*}; Cristiane Grigoletto Ventorini²; Giane Magrini Pigatto³; José Laerte Nörnberg⁴; Ijoni Hilda Costabeber⁴

Resumo

A produção de leite orgânico vem ganhando destaque como resposta à demanda global do mercado por produtos ecológicos. São escassos os dados sobre este produto no Brasil. O objetivo do estudo foi verificar a contaminação por resíduos químicos de leites pasteurizados orgânicos e convencionais comercializados em três Estados brasileiros. Foram analisadas cinco marcas de leite pasteurizado orgânico certificadas e cinco marcas de leite pasteurizado convencional. As amostras foram submetidas à determinação de 88 compostos (79 agrotóxicos e 9 medicamentos veterinários). Para a extração dos analitos aplicou-se o método QuEChERS modificado. Para identificação e quantificação dos resíduos utilizou-se Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas em Série (LC-MS/MS). Os resultados mostraram que tanto o leite orgânico quanto o convencional apresentaram apenas contaminação por agrotóxicos. Das 56 amostras obtidas, cinco (8,9%) continham resíduos de agrotóxicos, sendo que destas, três eram amostras de leite orgânico (duas foram positivas para clomazone e uma para clorpirifós). Nas duas amostras positivas do leite convencional, em uma detectou-se monocrotofós e em outra clorpirifós. Embora tenha havido baixa frequência de amostras positivas e três dos agrotóxicos detectados estavam abaixo dos limites de quantificação, os dados encontrados preocupam, pois o monocrotofós teve seu uso proibido no Brasil e o clorpirifós apresentou concentrações acima do limite estabelecido pela legislação vigente, indicando irregularidades. Esses resultados reafirmam a importância dos programas de monitoramento de agrotóxicos e contaminantes químicos no leite, visto que o leite é um dos alimentos de origem animal mais consumidos no país. Também demonstram que a produção orgânica de leite não está em conformidade com a legislação vigente.

Palavras-chave: Leite, leite orgânico, qualidade de leite, manejo orgânico, limite máximo de resíduo, método QuEChERS

Abstract

The production of organic milk has been gaining attention due to global market demand for ecological products. However, data about this product are still very limited in Brazil. The aim of this study was to investigate the chemical residue contamination of organic and conventional pasteurized milk sold in three Brazilian states. Five certified brands of pasteurized organic milk and five conventional milk brands were analyzed. The samples were subjected to the determination of 88 compounds (79 pesticides and 9 veterinary drugs). For the extraction of the analytes we applied the modified QuEChERS method and for the identification and quantification of the residue we used Liquid Chromatography Coupled

¹ Discente de Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, Santa Maria, RS. E-mail: vanupop@bol.com.br

² Discente de Graduação do Curso de Farmácia, UFSM, Santa Maria, RS. E-mail: crisventorini@hotmail.com

³ Discente de Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, UFSM, Santa Maria, RS. E-mail: gipigatto@yahoo.com.br

⁴ Profs. Drs. do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos, UFSM, Santa Maria, RS. E-mail: jlnornberg@yahoo.com.br; ijonicostabeber@gmail.com

* Autor para correspondência

to Mass Spectrometry in Series (LC-MS/MS). Results showed that both organic and conventional milk presented only pesticides contamination. Of the 56 samples, five (8.9%) contained pesticides residues. Three of them being samples of organic milk; two of which, were positive for clomazone and one for chlorpyrifos. In the conventional milk positive samples, one showed monocrotophos the other presented chlorpyrifos. Although there was a low frequency of positive samples and three of the pesticides detected were below the limit of quantification, there is concern regarding these results since the use of monocrotophos has been prohibited in Brazil, and chlorpyrifos showed concentrations above the maximum limit residue, indicating irregularities. Our results reaffirm the importance of monitoring pesticide programs and chemical contaminants in milk, since milk is one of the most consumed animal food in the country. Moreover, our findings showed that the organic milk production is not in compliance with current legislation.

Key words: Milk, organic milk, milk quality, organic management, maximum residue limit, QuEChERS method

Introdução

O leite é considerado uma das mais completas fontes de nutrientes, sendo o alimento de origem animal mais consumido pela população brasileira, além de ter importante papel na alimentação de grupos populacionais mais susceptíveis, como crianças e idosos (ANVISA, 2009). Desta forma, é crescente a demanda por leite e derivados lácteos com qualidade e inocuidade, sendo a produção orgânica uma alternativa com fortes indicativos para uma alimentação mais saudável.

Os agrotóxicos são usados no controle químico de pragas, levando a redução do índice de doenças para seres humanos e animais e incrementando a produção agrícola. No entanto, muitos destes agentes químicos podem permanecer ativos no meio ambiente por longos períodos, afetando os ecossistemas. Dos compostos usados em grande escala, encontram-se, inicialmente, os organoclorados, seguidos dos organofosforados, carbamatos, piretróides e toda uma série de derivados de triazinas, dentre outros (LARA; BATISTA, 1992).

Apesar dos benefícios econômicos, a intensa utilização de agrotóxicos, como se tem registrado principalmente em países em desenvolvimento, como no Brasil, pode oferecer risco à saúde humana. Isso se deve ao mau uso dos agrotóxicos em decorrência da sua aplicação inadequada, do uso sem controle, da não observação de carências (intervalo de segurança entre a aplicação e a

colheita dos alimentos) e uso de ingredientes ativos não autorizados para as culturas. Esse fato tem contribuído para o crescimento do mercado de alimentos orgânicos. Entre as principais motivações dos consumidores de produtos orgânicos, está a preocupação com a saúde e com o meio ambiente, pois eles acreditam estar adquirindo um produto isento de ou com baixa contaminação química. Conforme Kouba (2003), a princípio o manejo orgânico resulta em produto seguro, puro e livre de contaminantes químicos.

A produção leiteira orgânica difere da convencional, consideravelmente, na produção de alimentos para os animais, no regime alimentar, no tratamento com antibióticos e quimioterápicos e no manejo dos animais (FALL et al., 2008). No Brasil, a Lei nº 10.831 sobre agricultura orgânica, considera leite orgânico aquele produzido em um sistema que busca otimizar o uso de recursos naturais e socioeconômicos disponíveis, sem o emprego de agrotóxicos, antibióticos ou outros insumos sintéticos e de organismos geneticamente modificados, de modo que sejam ofertados produtos saudáveis, isentos de contaminantes intencionais e se promova a proteção do meio ambiente (BRASIL, 2003).

Sabe-se de vários riscos químicos associados ao leite e seus derivados. Beltrame e Machinski Junior (2005) relataram que alguns contaminantes comumente encontrados no leite são: aflatoxina M₁, metais tóxicos, bifenilos policlorados (PCBs),

medicamentos de uso veterinário, resíduos de agrotóxicos e resíduos de material de limpeza. Segundo Kampire et al. (2011), o leite é um líquido ideal para dissolver contaminantes ambientais, como os agrotóxicos, pois a maioria é lipossolúvel.

A contaminação do leite por agrotóxicos ou outros grupos de contaminantes pode ocorrer de diferentes maneiras: a) a partir do consumo de resíduos presentes na dieta dos animais ou do contato destes com o solo, água e ar contaminados (DAGNAC et al., 2009); b) pelo uso de domissanitários nos currais e estabelecimentos de produção leiteira e c) pelo uso de produtos veterinários no gado leiteiro (KAN; MEIJER, 2007; KAN, 2009).

Uma vez que os agrotóxicos são excretados pelo leite, acabam chegando até o homem por meio do consumo do leite e dos produtos lácteos. Os agrotóxicos têm sido associados a severos problemas de saúde. Além de efeitos agudos, estes melhor descritos, tendo em vista o processo de intoxicação mais imediato, muitos danos crônicos vêm sendo relatados, dentre os quais se destacam problemas respiratórios, disfunção hepática, manifestações psiquiátricas, mudanças citogenéticas, desregulação endócrina, neurotoxicidade, efeitos na reprodução humana e no sistema imunológico, entre outros (AMR, 1999; BILA; DEZOTTI, 2007; FARIA et al., 2005; LEE et al., 2004; MEYER et al., 2003; NERO et al., 2007). Portanto, a ocorrência de resíduos de agrotóxicos em leite pode ser considerada um problema de saúde pública. Desta forma, é relevante que se faça o monitoramento em amostras de leite pasteurizado obtidas no comércio que refletirão as concentrações dos contaminantes presentes no alimento consumido. A literatura é rica em trabalhos que avaliam a qualidade do leite convencional pasteurizado, mas são poucos os dados sobre o leite

orgânico produzido e comercializado no Brasil. Nesse sentido, este estudo teve como objetivo avaliar a presença de agrotóxicos e medicamentos veterinários em leites pasteurizados orgânicos e convencionais comercializados em três Estados brasileiros.

Material e Métodos

Coleta de amostras

Cinco marcas de leite pasteurizado integral de produção orgânica certificada e cinco marcas de leite pasteurizado integral convencional, foram coletadas entre maio de 2011 e março de 2012, com intervalo de dois meses. Para cada marca de leite orgânico (LO) foi coletada uma marca de leite convencional (LC) na mesma cidade. Duas marcas (LO1 e LC1) foram obtidas em um município do estado do Rio Grande do Sul (n=10), seis marcas (LO2, LO3, LO4 e LC2, LC3, LC4) de dois municípios do estado de São Paulo (n=34) e duas marcas (LO5 e LC5) do Distrito Federal (n=12), conforme Tabela 1. Totalizando 56 amostras, 29 de leite pasteurizado integral orgânico e 27 de leite pasteurizado integral convencional. As amostras, em suas embalagens originais, foram transportadas em caixas isotérmicas com gelo reciclável em proporção suficiente para manter a refrigeração (entre 4 a 7°C) na temperatura recomendada para conservação do leite pasteurizado durante sua comercialização. No momento da chegada das mesmas na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), após homogeneização, uma alíquota de 50 mL de cada amostra foi colocada em frascos identificados e encaminhados ao Laboratório de Análises de Resíduos de Agrotóxicos (LARP) da UFSM para as análises de interesse. As alíquotas eram então congeladas a -20 °C até o momento da análise.

Tabela 1. Cronograma da coleta de amostras: Rio Grande do Sul (LO1 e LC1), São Paulo (LO2, LO3, LO4 e LC2, LC3, LC4) e Distrito Federal (LO5 e LC5).

Coletas	Origem das amostras									
	RS		SP					DF		
	LO1	LC1	LO2	LO3	LO4	LC2	LC3	LC4	LO5	LC5
Mai/11	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Jul/11	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Set/11	1	1	1	1	1	1	1	-	1	1
Nov/11	1	1	1	1	1	-	1	1	1	1
Jan/12	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Mar/12	-	-	1	1	1	1	1	1	1	1
Total amostras	5*	5*	6	6	6	5*	6	5*	6	6

Obs: * Não foi possível realizar a coleta de algumas amostras, pois estavam em falta no mercado nos meses previstos para realização das coletas.

Fonte: Elaboração dos autores.

Análise de resíduos

Foram determinados 88 compostos, sendo 79 agrotóxicos (principais grupos químicos avaliados: organofosforados, carbamatos, piretróides, triazinas, entre outros) e 9 medicamentos veterinários (antibióticos). Todos os padrões utilizados foram adquiridos de Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg (Alemanha).

Para a extração dos compostos e purificação do extrato, aplicou-se o método QuEChERS modificado e para a identificação e quantificação dos resíduos utilizou-se a Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massa em Série (LC-MS/MS), conforme Prestes (2011).

Preparo das amostras: Extração e Clean up

Transferiu-se 10 mL de amostra, previamente homogeneizada, para tubos de polipropileno com tampa rosqueada (capacidade 50 mL). Adicionou-se 10 mL de acetonitrila contendo 1% (v/v) de ácido acético e agitou-se manualmente, de forma vigorosa, por cerca de 1 minuto. Em seguida, acrescentou-se 4 g de sulfato de magnésio anidro e 1,7 g de acetato de sódio anidro, repetindo-se a agitação e após centrifugou-se a 3500 rpm por 8 minutos. Na seqüência, transferiu-se 4 mL de extrato para outro

tubo de polipropileno (capacidade 15 mL) contendo 600 mg de sulfato de magnésio anidro e 500 mg de sorvente C_{18} , sendo repetidos os procedimentos de agitação e centrifugação. O extrato foi transferido para *vial* com capacidade para ± 2 mL, sendo em seguida analisado por LC-MS/MS.

Análise cromatográfica

Para determinação dos analitos foi utilizado um sistema de cromatografia líquida acoplada a um espectrômetro de massas que consta de: um cromatógrafo a líquido Varian 320-MS acoplado com espectrômetro de massas do tipo Triplo Quadrupolo operando no modo MS/MS. A separação dos compostos foi realizada em uma coluna analítica Pursuit XRS C_{18} (100 x 2 mm d.i., 2,4 μ m). A fase móvel era constituída de uma solução de formiato de amônio 5 mmol L⁻¹ (A) e metanol (B), usando uma vazão de 0,15 mL min⁻¹.

Foi utilizado um gradiente de eluição das duas fases móveis de 75% (A) e 25% (B) de 0 a 2 min; alterando até 5% (A) e 95% (B) em 15 min (permanecendo até 20 min); alterando até atingir 75% (A) e 25% (B) em 25 min (permanecendo até 30 min). O volume de extrato injetado foi de 3 μ L. O tempo total de análise foi de 30 minutos.

O método foi previamente validado, obtendo-se resultados satisfatórios para todos os parâmetros testados (seletividade, linearidade, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), exatidão (recuperação) e precisão (RSD %)). Todos os compostos apresentaram percentuais de recuperação entre 70 e 120% e $RSD \leq 20\%$. O método apresentou limite de detecção de $2 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que o limite de quantificação foi de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ com exceção de 10 dos 79 agrotóxicos e 1 das 9 drogas veterinárias que apresentaram LOD de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e LOQ de $20 \mu\text{g L}^{-1}$.

Resultados e Discussão

Na Tabela 2 encontram-se o número de amostras positivas para presença de resíduos de agrotóxicos

e os níveis desses resíduos nas amostras de leites pasteurizados orgânicos e convencionais avaliadas neste estudo. Verificou-se que, das 56 amostras analisadas, cinco (8,9%) foram positivas para pelo menos um agrotóxico. Cabe ressaltar que em nenhuma das amostras foram detectados medicamentos veterinários. Quanto aos compostos encontrados, ainda que em concentração menor que o LOQ ($20 \mu\text{g L}^{-1}$), duas amostras de leite orgânico apresentaram o clomazone, do grupo químico isoxazolidinona, pertencente à classe dos herbicidas, o qual pode ser empregado em culturas como milho, soja e arroz. Até o momento não foi estabelecido limite máximo de resíduo (LMR) para este composto no leite na legislação brasileira e *Codex Alimentarius*.

Tabela 2. Resíduos de agrotóxicos ($\mu\text{g L}^{-1}$) em leites pasteurizados integrais orgânicos (LO) e leites pasteurizados integrais convencionais (LC).

Mês/ano	Nº de amostras analisadas		Nº de amostras com Agrotóxicos		Composto	Nível de Resíduo $\mu\text{g L}^{-1}$
	LO	LC	LO	LC		
Maio/2011	05	05	02		Clomazone	<LOQ
	-	-	-	01	Monocrotofós	<LOQ
Julho/2011	05	05	0	0	-	<LOD
Setembro/2011	05	04	0	0	-	<LOD
Novembro/2011	05	04	0	0	-	<LOD
Janeiro/2012	05	05	01		Clorpirifós, etil	12
	-	-	-	01	Clorpirifós, etil	14
Março/2012	04	04	0	0	-	<LOD

<LOQ: concentração abaixo do limite de quantificação do método;

<LOD: concentração abaixo do limite de detecção para todos os compostos analisados.

Fonte: Elaboração dos autores.

Uma das amostras de leite convencional analisada foi positiva para monocrotofós (LOQ de $10 \mu\text{g L}^{-1}$), composto pertencente ao grupo químico dos organofosforados. Mesmo que não tenha sido possível quantificá-lo, a sua presença no leite é preocupante, pois é um composto que apresenta elevada toxicidade aguda e neurotoxicidade. Devido a este fato, seu uso está proibido no Brasil desde 2006 pela ANVISA (2006). Sabe-se que, após a

proibição dos organoclorados, os organofosforados passaram a ser os agrotóxicos mais utilizados no mundo (ARAÚJO et al., 2007). Embora sejam menos persistentes no ambiente, possuem efeito tóxico mais agudo para seres humanos e outros mamíferos (GALLI et al., 2006; RODRIGUES et al., 2011).

Outro agrotóxico detectado foi o clorpirifós, também do grupo dos organofosforados. Esse

composto foi encontrado em uma amostra de leite orgânico e uma amostra de leite convencional, ambos com níveis acima do limite de referência ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) estabelecido pelo Plano Nacional de Controle de Resíduos Biológicos (PNCRB) para produtos de origem animal (BRASIL, 2012), mas abaixo do LMR definido pelo *Codex Alimentarius* ($20 \mu\text{g L}^{-1}$). O clorpirifós é um inseticida de amplo espectro e, por isso, um dos ingredientes ativos amplamente empregados no controle de pragas com usos na área vegetal (pastagens e culturas como o milho, a soja, o sorgo e o trigo) e produtos formulados na área animal (26 ectoparasitas). Devido a isto e segundo levantamento realizado por Bastos et al. (2011), foi identificado entre os compostos que possuem maior chance de contaminar o leite. Por sua natureza não polar, a molécula de clorpirifós possui baixa solubilidade em água ($\leq 2 \text{ mg L}^{-1}$), passando facilmente, a partir de partições aquosas, para as fases orgânicas no ambiente; portanto, o risco de exposição humana é alto (RACKE, 1993). Segundo a classificação toxicológica dos inseticidas pelo Ministério da Saúde (ANVISA, 2012) é altamente tóxico (classe II).

Outros estudos já demonstraram a presença de organofosforados em leite. Nero et al. (2007) encontraram alta percentagem de contaminação em amostras coletadas em quatro regiões do Brasil, sobretudo as pertencentes a região de Botucatu (SP). Campos (2004), também em Botucatu (SP), avaliou resíduos de organofosforados em leite orgânico e convencional e detectou resultados positivos, sendo que o leite orgânico apresentou maior número de amostras positivas. Fagnani et al. (2011) estudaram a contaminação do leite no agreste Pernambucano e as amostras analisadas apresentaram elevada incidência de organofosforados e carbamatos. Na Itália Pagliuca et al. (2006) determinaram resíduos de organofosforados em leite cru, sendo que o clorpirifós e acefato foram os compostos encontrados com maior frequência.

Segundo Deiana e Fatichenti (1992), a presença e persistência dos resíduos de organofosforados no

leite se devem à capacidade destes compostos de estabelecer ligações covalentes com as proteínas do leite (caseína) e também ao fato de que os tratamentos térmicos aplicados no leite como a pasteurização, por exemplo, não promovem redução significativa no teor de resíduos de organofosforados. Ainda a natureza lipofílica dos organofosforados favorece seu acúmulo na fração de gordura do leite (GALLI et al., 2006; JUHLER, 1997).

A presença de resíduos de agrotóxicos em amostras de leite orgânico analisadas neste estudo, sinaliza problemas no sistema de produção, apontando à necessidade de avaliar as possíveis causas dessa contaminação, assim como a importância do contínuo monitoramento deste tipo de leite, que deve ser isento de resíduos químicos nocivos ao homem.

Na tentativa de buscar a causa da contaminação encontrada, deve-se levar em conta que um dos principais fatores que dificultam a produção animal orgânica no Brasil está intimamente relacionado com a alimentação dos animais, pois independente da espécie, o trato deve ser total ou em sua maioria de procedência orgânica ou de empresas que garantam essa qualidade através de um certificado, emitido por entidades certificadoras ou processos de certificação (SIGNOR; ZIBETTI; FEIDEN, 2011). Sabe-se que a maioria dos produtores, inclusive os produtores cujas amostras foram analisadas no presente trabalho, não são autosuficientes na produção de alimentos orgânicos para alimentação dos animais. Além disso, deve-se considerar as informações contidas na Instrução Normativa 46 (BRASIL, 2011) de que são permitidos alimentos não-orgânicos, na proporção da ingestão diária de até 15% com base na matéria seca para animais ruminantes, pode-se presumir que esses alimentos possam ser os responsáveis pela contaminação presente nas amostras analisadas neste estudo.

Cabe ressaltar que os compostos clomazone e clorpirifós encontrados nas amostras de leite orgânicos são empregados em culturas usualmente

utilizadas na alimentação dos animais. Estas culturas fazem parte dos alimentos não-orgânicos (milho, soja, farelo de soja, farelo de trigo, sorgo) normalmente adquiridos de fornecedores externos pelos produtores orgânicos.

Baseando-se nas afirmações de Tsiplakou et al. (2010) de que a presença de resíduos de agrotóxicos na alimentação animal é a principal fonte de contaminação por pesticidas nos produtos lácteos e o melhor caminho para controlar a contaminação do leite por resíduos de agrotóxicos é evitando a contaminação dos alimentos para consumo animal, sugere-se a realização de análises dos complementos (não-orgânicos) utilizados para alimentação animal nestas propriedades, com o objetivo de rastrear o fornecedor responsável pelos produtos contaminados.

Em pesquisas realizadas em outros países, amostras de leite orgânico foram avaliadas, apenas para contaminantes persistentes como os bifenilos policlorados (PCBs) e pesticidas organoclorados, por serem poluentes ambientais podem estar presentes em ambos os sistemas de produção, orgânico e convencional (GHIDINI et al., 2005; GUTIÉRREZ et al., 2012; LUZARDO et al., 2012). Na literatura foi encontrado apenas um estudo referente à avaliação de resíduos de agrotóxicos em leite orgânico. Para Campos (2004) uma das justificativas considerada válida para a alta contaminação do leite orgânico por organofosforados, foi o fato de que o leite orgânico, por ser proveniente de um único rebanho, não tem efeito de diluição, como acontece nas amostras de leite obtidas pelo sistema convencional. Os leites orgânicos avaliados neste estudo foram oriundos de pequenos laticínios, característica de produção do leite orgânico no Brasil.

Conclusões

O presente estudo mostrou que amostras de leite orgânico e convencional estão contaminadas com agrotóxicos. Os resultados sugerem que as boas práticas agrícolas (BPA) não estão sendo respeitadas,

além de servirem de alerta para as certificadoras e serviços de inspeção governamentais, tornando-se necessário rever os sistemas de produção orgânicos de leite. O presente trabalho indica a necessidade de aprimorar um programa de monitoramento do leite para consumo humano a fim de melhorar a segurança alimentar, principalmente para leite orgânico que é uma atividade relativamente nova no país e com grande capacidade de expansão.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq – processo 559358/2010-5) pelo aporte financeiro para realização da pesquisa.

Referências

- AMR, M. M. Pesticides monitoring and its health problems in Egypt, a Third World country. *Toxicology Letters*, Amsterdam, v. 107, n. 1-3, p. 1-13, 1999.
- ANVISA. Resolução – RDC nº 215 de 14 de dezembro de 2006. *Diário Oficial [da] União*, n. 240, 15 dez. 2006. Seção 1. p. 127.
- _____. Monografias de agrotóxicos. 2012. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/index.htm>> Acesso em: 20 ago. 2012.
- _____. Programa de análise de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos de origem animal – PAMVet – Relatório 2006/2007 (5º e 6º anos de atividades). Brasília, DF, 2009. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/anvisa+portal/anvisa/inicio/alimentos/assuntos+de+interesse/monitoramento+e+pesquisa/2408e3804fddb924be6fffacfa6b37f1>>. Acesso em: 10 dez. 2012.
- ARAÚJO, A. J.; LIMA, J. de S.; MOREIRA, J. C.; JACOB, do S.; SOARES, M. de O.; MONTEIRO, M. C. M.; AMARAL, A. do M.; KUBOTA, A.; MEYER, A.; COSENZA, C. A. N.; NEVES, das c.; MARKOWITZ, S. Exposição múltipla a agrotóxicos e efeitos à saúde: estudo transversal em amostra de 102 trabalhadores rurais, Nova Friburgo, RJ. *Ciência e Saúde Coletiva*, Rio de Janeiro, v. 12, n. 1, p. 115-130, 2007.
- BASTOS, L. H. P.; CARDOSO, M. H. W. M.; NÓBREGA, A. W.; JACOB, S. do C. Possíveis fontes de contaminação do alimento leite, por agrotóxicos, e

- estudos de monitoramento de seus resíduos: uma revisão nacional. *Caderno Saúde Coletiva*, Rio de Janeiro, v. 19, n. 1, p. 51-60, 2011.
- BELTRAME, M. A.; MACHINSKI JUNIOR, M. Principais riscos químicos no leite: um problema de saúde pública. *Ciência Saúde Unipar*, Umuarama, v. 9, n. 2, p. 141-145, 2005.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 651-66, 2007.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Lei 10.831, de 23 de dezembro de 2003. Dispõem sobre a agricultura orgânica e dá outras providências. *Diário Oficial [da] União*, Brasília, DF, 24 dez. 2003, Seção 1, p. 8-9.
- _____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 46, de 6 de Outubro de 2011. Regulamento técnico para os sistemas orgânicos de produção animal e vegetal. *Diário Oficial [da] União*, Brasília, DF, 7 out. 2011, Seção 1, p. 4-11.
- _____. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 11, de 22 de maio de 2012. Subprograma de monitoramento de resíduos e contaminantes em leite. *Diário Oficial [da] União*, Brasília, DF, 25 maio 2012, Seção 1, p. 4-8.
- CAMPOS, E. P. C. *Qualidade microbiológica, físico-química e pesquisa de resíduos de antibióticos e pesticidas no leite bovino produzido pelo sistema convencional e pelo sistema orgânico*. 2004. Dissertação (Mestrado em Medicina Veterinária, área de Vigilância Sanitária) – Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia. Universidade Estadual Paulista, Botucatu.
- DAGNAC, T.; GARCIA-CHAO, M.; PULLEIRO, P.; GARCIA-JARES, C.; LLOMPART, M. Dispersive solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the multi-residue analysis of pesticides in raw bovine milk. *Journal of Chromatography A*, New York, v. 1216, n. 18, p. 3702-3709, 2009.
- DEIANA, P.; FATICHENTI, F. Pesticide residues in milk processing. *Italian Journal of Food Science*, Pinerolo, n. 4, p. 229-245, 1992.
- FAGNANI, R.; BATIAGLINI, A. P. P.; TAMANINI, R.; SEIXAS, F. N.; BELOTI, V. Análise de risco de praguicidas em leite cru e caracterização do uso em propriedades leiteiras. *Rev. Inst. Lactc. Cândido Tostes*, Juiz de Fora, v. 66, n. 383, p. 20-26, 2011.
- FALL, N.; EMANUELSON, U.; MARTINSSON K.; JONSSON, S. Udder health at a Swedish research farm with both organic and conventional dairy cow management. *Preventive Veterinary Medicine*, Amsterdam, v. 83, n. 2, p.186-195, 2008.
- FARIA, N. M. X.; FACCHINI, L. A.; FASSA, A. G.; TOMASI, E. Pesticides and respiratory symptoms among farmers. *Revista Saúde Pública*, São Paulo, v. 39, n. 6, p. 973-81, 2005.
- GALLI, A.; DE SOUZA, D.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. *Química Nova*, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 105-112, 2006.
- GHIDINI, S.; ZANARDI, E.; BATTAGLIA, A.; VARISCO, G.; FERRETTI, E.; CAMPANINI, G.; CHIZZOLINI, R. Comparison of contaminant and residue levels in organic and conventional milk and meat products from Northern Italy. *Food Additives and Contaminants*, London, v. 22, n. 1, p. 9-14, 2005.
- GUTIÉRREZ, R.; RUÍZ, J. L.; ORTIZ, R.; VEGA, S.; SCHETTINO, B.; YAMAZAKI, A.; RAMÍREZ, M. L. Organochlorine pesticide residues in bovine milk from organic farms in Chiapas, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, New York, v. 89, n. 4, p. 882-887, 2012.
- JUHLER, R. K. Optimized method for the determination of organophosphorus pesticides in meat and fatty matrices. *Journal of Chromatography A*, New York, v. 786, n. 2, p. 145-153, 1997.
- KAMPIRE, E.; KIREMIRE, B. T.; NYANZI, S. A.; KISHIMBA, M. Organochlorine pesticide in fresh and pasteurized cow's milk from Kampala markets. *Chemosphere*, Oxford, v. 84, n. 7, p. 923-927, 2011.
- KAN, A. C. Transfer of toxic substances from feed to food. *Revista Brasileira de Zootecnia*, Viçosa, v. 38, p. 423-431, 2009. Especial.
- KAN, A. C.; MEIJER, I. A. G. The risk contamination of food with toxic substances present in animal feed. *Animal Feed Science and Technology*, Amsterdam, v. 133, n. 1-2, p. 84-108, 2007.
- KOUBA, M. Quality of organic animal products. *Livestock Production Science*, Oxford, v. 80, n. 1-2, p. 33-40, 2003.
- LARA, W. H.; BATISTA, G. C. Pesticidas. *Química Nova*, São Paulo, v. 15, n. 2, p. 161-166, 1992.
- LEE, W. J.; HOPPIN, J. A.; BLAIR, A.; LUDIN, J. H.; DOSEMECI, M.; SANDLER, D. P. Cancer incidence among pesticide applicators exposed to Alachlor in the Agricultural Health Study. *American Journal of Epidemiology*, Oxford, v. 159, n. 4, p. 373-80, 2004.

- LUZARDO, O. P.; ALMEIDA-GONZÁLEZ, M.; HENRÍQUEZ-HERNÁNDEZ, L. A.; ZUMBADO, M.; ÁLVAREZ-LEÓN, E. E.; BOADA, L. D. Polychlorobiphenyls and organochlorine pesticides in conventional and organic brands of milk: Occurrence and dietary intake in the population of the Canary Islands (Spain). *Chemosphere*, Oxford, v. 88, n. 3, p. 307-315, 2012.
- MEYER, A.; CHRISMAN, J.; MOREIRA, J. C.; KOIFMAN, S. Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, state of Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Research*, New York, v. 93, n. 3, p. 264-271, 2003.
- NERO, L. A.; MATTOS, M. R.; BELOTI, V.; BARROS, M. A. F.; PONTES NETTO, D.; FRANCO, B. D. G. M. Organofosforados e carbamatos no leite produzido no Brasil: ocorrência e ação sobre *Listeria monocytogenes* e *Salmonella spp.* *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 27, n. 1, p. 201-204, 2007.
- PAGLIUCA, G.; SERRAINO, A.; GAZZOTTI, T.; ZIRONI, E.; BORSARI, A.; ROSMINI, R. Organophosphorus pesticides residues in Italian raw milk. *Journal of Dairy Research*, Champaign, v. 73, n. 3, p. 340-344, 2006.
- PRESTES, O. D. *Método rápido para a determinação simultânea de resíduos de agrotóxicos e medicamentos veterinários em alimentos de origem animal por LC-MS/MS*. 2011. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.
- RACKE, K. D. Environmental fate of chlorpyrifos. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, New York, v. 131, p. 1-150, 1993.
- RODRIGUES, F. M.; MESQUITA, P. R. R.; OLIVEIRA, L. S.; OLIVEIRA, F. S.; MENEZES FILHO, A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Development of a headspace solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry method for determination of organophosphorus pesticide residues in cow milk. *Microbiological Journal*, Jena, v. 98, n. 1, p. 56-61, 2011.
- SIGNOR, A. A.; ZIBETTI, A. P.; FEIDEN, A. *Produção orgânica animal*. Toledo: GFM Gráfica & Editora, 2011. 138 p.
- TSIPLAKOU, E.; ANAGNOSTOPOULOS, C. J.; LIAPIS, K.; HAROUTOUNIAN, S. A.; ZERVAS, G. Pesticides residues in milks and feedstuff of farm animals drawn from Greece. *Chemosphere*, Oxford, v. 80, n. 5, p. 504-512, 2010.

4.2 Manuscrito 1

Manuscrito em fase final de revisão pelos autores, a ser submetido para periódico da área de Ciência e Tecnologia de Alimentos.

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS EM LEITE ORGÂNICO PASTEURIZADO PRODUZIDO NO BRASIL

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS EM LEITE ORGÂNICO PASTEURIZADO PRODUZIDO NO BRASIL

PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION AND FATTY ACIDS PROFILE IN ORGANIC PASTEURIZED MILK PRODUCED IN BRAZIL

RESUMO: A produção de leite orgânico no Brasil vem crescendo consideravelmente nos últimos dez anos, porém são escassas as informações a respeito deste produto. O estudo teve como objetivo caracterizar a composição físico-química, o perfil de ácidos graxos e verificar o efeito da região e estações do ano sobre os constituintes de leites pasteurizados orgânicos produzidos no Brasil. As amostras de leite foram obtidas de cinco laticínios orgânicos certificados de três diferentes estados do país. Os valores médios dos parâmetros físicos e químicos dos leites atenderam aos limites da legislação brasileira, com exceção do extrato seco desengordurado (ESD), o qual foi menor do que o mínimo exigido pela legislação. Os leites do Rio Grande do Sul e de São Paulo apresentaram valores superiores de ácidos graxos promotores da saúde, entre eles o ácido linoleico conjugado (CLA). Os leites do Distrito Federal apresentaram concentrações superiores de ácidos graxos saturados (SFA), mas juntamente com os leites de São Paulo, apresentaram melhores razões n-6:n-3, intervalo de 4 a 5:1. Foi observado efeito da origem geográfica, e em menor escala o efeito da sazonalidade na composição do leite, provavelmente por diferenças no regime alimentar.

Palavras-chave: Ácido linoléico conjugado. Composição química do leite. Perfil lipídico. Produção de leite orgânico.

ABSTRACT: The organic milk production in Brazil has grown considerably in the last ten years; however, information regarding this product has been scarce. This study aimed to characterize the physicochemical composition and the profile of fatty acids as well as to evaluate the effect of the region and the season on the constituents of organic pasteurized milk produced in Brazil. Milk samples were obtained from five certified organic dairy industries from three different states. Mean values of physical and chemical parameters of milk met the limits of Brazilian legislation, with the exception non fat solids, which were lower than the minimum required by legislation. The milk from Rio Grande do Sul and São Paulo showed higher values of health-promoting fatty acids, including conjugated linolenic acid (CLA). Milk from Distrito Federal was characterized by having higher concentrations of saturated fatty acids (SFA), but along with milk from São Paulo it presented better ratio n-6:n-3, range from 4 to 5:1. The effect of geographical origin as well as the effect of seasonality in milk composition, in a lesser extent, were observed probably due to differences in diet.

Keywords: Conjugated linoleic acid. Milk composition. Lipid profile. Organic milk production.

INTRODUÇÃO

Mudanças na sociedade como a valorização da terra, meio ambiente, preocupação com o bem-estar animal e novas exigências dos consumidores por produtos mais saudáveis e saborosos, levaram a um maior interesse por alimentos que sejam oriundos de um sistema de produção sustentável (ELGERSMA et al., 2006). A produção de leite orgânico vem ganhando destaque como resposta a esta demanda global por produtos ecológicos.

Os alimentos orgânicos já são amplamente conhecidos e comercializados em todo mundo. Em 2012 as vendas de produtos orgânicos movimentaram em torno de US\$ 62,9 bilhões, no Brasil foram R\$ 1,5 bilhões (BIOBRAZIL FAIR, 2013) e continuam sendo um mercado em considerável crescimento. Segundo estimativa da Associação Brasileira de Orgânicos (Brasilbio) a produção de orgânicos no Brasil está numa taxa de crescimento de 40% ao ano. Em particular, o mercado de leite orgânico já apresenta um crescimento de 250% nos últimos 10 anos (TORRES, 2012).

Ainda que seja considerada incipiente em relação à produção no sistema convencional, a pecuária leiteira orgânica já está consolidada em alguns estados brasileiros, conforme dados divulgados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Produtos lácteos certificados são produzidos nos estados de Goiás, Minas Gerais, Rio de Janeiro, São Paulo, Distrito Federal e Rio Grande do Sul. Além disso, sabe-se de vários grupos que estão em fase de conversão e que o Brasil tem um grande potencial para a produção orgânica de leite, pois, a produção leiteira no país é baseada predominantemente em sistemas com pastagens naturais ou cultivadas, com baixo uso de concentrados.

Os padrões associados com a agricultura orgânica, não garantem por si só, alimentos mais nutritivos em relação ao convencional (CRESPO et al., 2013). Desta forma, há um grande interesse em obter informações sobre as características do leite orgânico comercializado no Brasil.

Os parâmetros analisados neste estudo têm importância tanto do ponto de vista tecnológico como nutricional. Considera-se fundamental avaliar as características físico-químicas e composição do leite, por constituírem uma importante ferramenta analítica que permite verificar o estado de conservação e eventuais anormalidades do produto. A composição química deve ser sempre analisada nos laticínios em razão dos padrões mínimos exigidos pela legislação. Além disso, é um parâmetro de qualidade importante, pois afeta

diretamente o rendimento e a qualidade dos derivados lácteos. É fundamental também para o consumidor, uma vez que a composição química do leite determina seu valor nutricional.

A importância nutricional do leite já é bem conhecida por ser fonte de proteína, gordura, carboidrato e sais minerais (MACDONALD, 2008), no entanto, este conceito vem sendo ampliado pelo aumento de trabalhos que apresentam outros benefícios do leite, a partir da ação de constituintes específicos, como aminoácidos essenciais, peptídios bioativos, elementos traço essenciais (Fe, I, Se, Zn), ácidos graxos e vitaminas lipossolúveis.

No que se refere a gordura láctea, recentes estudos em vários países, têm demonstrado que na sua composição encontram-se alguns componentes considerados saudáveis, e que geralmente, o leite produzido no regime orgânico difere do obtido na produção convencional, quanto a qualidade da gordura. O leite orgânico tem concentrações superiores de ácidos graxos poliinsaturados, incluindo entre estes, aqueles que são benéficos à saúde, como o ácido linoléico conjugado (CLA), os ácidos graxos ômega 3 e vitamina lipossolúvel como vitamina E e carotenóides, precursores da vitamina A (BERGAMO et al., 2003; BUTLER et al., 2008, 2009, 2011a, 2011b; COLLOMB et al., 2008; ELLIS et al., 2006; FANTI et al., 2008; PRANDINI et al., 2009).

No Brasil, até o momento, existem poucos estudos a respeito da composição química do leite obtido em sistema de produção orgânica e apenas dois estudos sobre o perfil de ácidos graxos, mas somente referente a leites obtidos no estado de São Paulo. Assim, o objetivo do presente trabalho foi determinar as características físico-químicas e perfil lipídico dos leites orgânicos pasteurizados produzidos por cinco laticínios brasileiros em três diferentes estados.

MATERIAL E MÉTODOS

Coleta de amostras

Foram realizadas coletas bimestrais, de cinco marcas de leite pasteurizado integral de produção orgânica certificada, entre maio de 2011 e março de 2012. Uma marca foi adquirida em um município do estado do Rio Grande do Sul (n=5), três marcas de dois municípios do estado de São Paulo (n=18) e uma marca do Distrito Federal (n=6), totalizando 29 amostras. As amostras, em suas embalagens originais, foram mantidas em caixas isotérmicas com gelo. No laboratório, após homogeneização, uma alíquota de cada amostra foi destinada para as análises físico-químicas e outra foi identificada e congelada -20°C até o momento da análise

de ácidos graxos. Todas as análises físico-químicas foram realizadas dentro do prazo de validade e em triplicata.

Análises físico-químicas

As características físico-químicas estudadas foram: determinação da acidez titulável pelo método de Dornic, densidade a 15°C, crioscopia por meio de crioscópio eletrônico digital ITR[®], teor de gordura pelo método de Gerber, lactose pelo método de Lane-Eynon, proteínas pelo método de Kjeldahl, extrato seco total calculado por meio da fórmula de Fleishmann e desengordurado calculado pela diferença entre o teor do extrato seco total da amostra e seu respectivo teor de lipídios (BRASIL, 2006).

Análise de ácidos graxos

A extração de lipídios foi realizada de acordo com o método de Bligh e Dyer (1959) com modificações. Os lipídios foram esterificados de acordo com o método descrito por Christie (1982).

Os ésteres de ácidos graxos foram determinados por cromatografia gasosa (aparelho Agilent) equipado com coluna capilar de sílica fundida, SP-2560 (100m X 0,2mm X 0,2mm; Supelco) e detector de ionização de chama (FID), injetor split, razão de 50:1. A duração da corrida foi de 58 minutos, a temperatura do injetor foi de 250°C e do detector de 280°C. A identificação dos picos foi realizada pela comparação dos tempos de retenção dos picos com padrões de ésteres metílicos (FAME 37 components-Supelco) e com o padrão interno tricosanoato de metila (23:0) (Sigma-Aldrich); a quantificação foi expressa em mg g⁻¹ do total de lipídeos realizada em relação ao padrão interno.

Análise estatística

Considerou-se a combinação estação (4) e região (3), obtendo-se 12 tratamentos, os quais foram submetidos às análises de estatística descritiva e análise multivariada por PCA (análise de componentes principais), ao nível de 5% de significância.

Caracterização das propriedades orgânicas

Cada marca de leite orgânico analisada foi obtida de um laticínio que utiliza leite de uma única propriedade. Foram obtidas informações para caracterizar as cinco propriedades leiteiras orgânicas certificadas. Os dados das entrevistas estão descritos abaixo (Quadro 1).

Quadro 1. Apresentação das 5 propriedades quanto aos dados de produção leiteira e manejo alimentar.

Propriedades	Raça	Animais em lactação	Média diária de produção de leite por animal (litros)	Média diária de produção de leite na propriedade (litros)
RS	Holandesa	21	18	378
DF	Gir/Girolando	58	10,34	600
SP – 1	Mestiças	20	10	200
SP – 2	Cruza de Gir e Jersey	40	8,75	350
SP - 3	Cruza com Jersey	65	16	1.040
Alimentação				
100% das propriedades adquirem parte da alimentação dos animais de fornecedores externos (soja orgânico e convencional e milho não transgênico), farelo de trigo, cevada)				
100% possuem pastagens pelo sistema rotativo e fornecem volumoso, (principais tipos de pastagens utilizadas pelas diferentes propriedades)				
RS	Milheto, aveia e azevém			
DF	Tifton, brachiaria, capim elefante, resíduo da horta (alface, tomate, cenoura, brócolis, etc.), silagem de sorgo			
SP – 1	Brachiaria, napie, silagem de capim e cana (usa ração comercial)			
SP – 2	Brachiaria, azevém, aveia preta e ervilhaca, silagem de sorgo e napie, forragem de cana, feno e brachiaria			
SP - 3	Panicum, cynodon, pennisetum, brachiaria			

RS: Rio Grande do Sul; DF: Distrito Federal; SP: São Paulo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores referentes a composição química dos leites são apresentados na Tabela 1. Os valores médios de gordura e proteína apresentarem-se dentro dos limites da legislação, que estipula o mínimo de 3,0% e 2,9% respectivamente, de forma que o valor do extrato seco total (EST) também atendeu ao limite mínimo de 11,4% para leite pasteurizado estipulado pela Instrução Normativa nº 62 (BRASIL, 2011). No entanto, o valor médio de extrato seco desengordurado (ESD) ficou abaixo do padrão mínimo de 8,4%.

O valor de EST deste estudo foi semelhante aos valores de sólidos totais citados em outras pesquisas com leite orgânico no Brasil. Olivo et al. (2005) encontraram um teor médio de 11,5% em leite cru ecológico e Fanti et al. (2008) encontraram uma valor de 11,66% em leite pasteurizado orgânico.

A qualidade e a quantidade dos constituintes do leite dependem diretamente de fatores como raça, período de lactação, saúde do animal, alimentação e mudanças ambientais (MAGALHÃES et al., 2006; NORO et al., 2006). Alguns autores defendem que o fator alimentação seja responsável por aproximadamente 50% das variações de gordura e da proteína do leite (FREDEEN, 1996; GONZÁLEZ, 2001). De modo que há uma estreita relação entre a dieta e os principais constituintes do leite. Conforme Fonseca e Santos (2000) os valores de EST e ESD variam segundo a composição nutricional da dieta oferecida aos animais, servindo como subsídios para avaliar de maneira indireta a qualidade dos alimentos oferecidos ao rebanho leiteiro.

Gonzalez et al. (2001) colocam que as variações do EST são, em sua grande parte, dependente das variações do teor de gordura do leite e no caso do ESD, talvez o único componente com capacidade limitada de variação em função da nutrição é a proteína. Porém, Martins et al. (2006) ao avaliarem a qualidade do leite em diferentes meses do ano, relacionaram os baixos valores de ESD a baixos teores de lactose.

Ao se observar que os valores de lactose variaram entre 3,70% e 4,45%, pode-se sugerir que a baixa média de ESD além de estar associada aos valores de proteína, foi influenciada pelos baixos teores de lactose. O valor médio de 4,05% foi inferior a todos os valores de lactose apresentados em amostras de leite orgânico de São Paulo, cujos teores foram de 4,43%, 4,44% e 4,70% encontrados por Campos (2004), por Fanti et al. (2008) e por Florence et al. (2012), respectivamente.

Embora o leite analisado neste estudo fosse pasteurizado, deve-se levar em conta que as amostras foram oriundas de um único rebanho, assim, acredita-se, que entre os fatores

preponderantes que afetam a composição química do leite, como a raça e a alimentação, tiveram marcante influência sobre os resultados encontrados. Resultados estes, que (em alguns casos) indicam a necessidade do sistema de produção orgânico ao mesmo tempo em que atenda às normas legais, no que diz respeito ao fornecimento da dieta aos animais, concentre esforços na busca da melhoria da composição do leite. Segundo Micguire et al. (1996) é possível aumentar a concentração dos constituintes químicos do leite optando por animais com maior produção de sólidos e uma dieta equilibrada. O que foi observado ser exequível em amostras provenientes de laticínios de São Paulo e do Distrito Federal.

No que diz respeito à dieta, os sistemas de produção animal orgânicos no Brasil, enfrentam dificuldades para obtenção da alimentação que atenda as especificações legais. De acordo com Sato et al. (2005) a exigência de que a alimentação seja proveniente de sistemas orgânicos pode resultar num obstáculo para manter um adequado aporte nutricional. O que indiretamente pode afetar a biossíntese dos componentes do leite.

Os valores referentes às propriedades físicas do leite encontram-se na Tabela 1. As médias da acidez, densidade e crioscopia, estão dentro da faixa de referência para leite bovino (BRASIL, 2011a). No entanto, é interessante observar que os valores mínimos de acidez e máximo de crioscopia fora dos padrões preocupam, pois significa haver comercialização de leites que não atendem aos requisitos de qualidade.

Embora a análise de crioscopia na rotina das indústrias tenha o objetivo principal de indicar a fraude por aguagem, algumas pesquisas têm mostrado que a diluição do leite pela adição de água não é a única causa responsável por promover alterações do ponto de congelamento do leite. Conforme Kedzierska-Matysek et al. (2011), o leite com menor ponto crioscópico apresentou as maiores concentrações de proteína e gordura, portanto possui o mais elevado teor de sólidos, o que estava diretamente relacionado com as raças que produziam leite com maior EST. Neste estudo, o valor mínimo de crioscopia ocorreu nas amostras coletadas no Distrito Federal, que apresentaram os teores mais elevados de proteína e lactose, enquanto que o valor máximo foi encontrado na amostra que continha os teores mínimos de proteína e lactose.

O valor médio de acidez demonstrou que a maioria dos leites investigados apresentou boa qualidade. O nível médio de acidez foi semelhante aos valores médios de 16,10°D encontrados por Fanti et al. (2008) em leites pasteurizados orgânicos e 15°D relatados por Florence et al. (2012) em leites UHT orgânico.

A densidade do leite é o peso específico do leite determinado por dois grupos de substâncias, de um lado a concentração de elementos em solução e em suspensão, e de outro a

porcentagem de gordura (FONSECA; SANTOS, 2000). Neste estudo, o valor médio da densidade de $1,030 \text{ g/cm}^3$ (Tabela 1) foi semelhante ao valor médio de $1,031 \text{ g/cm}^3$ encontrado por Campos (2004) e Fanti et al. (2008) em leites pasteurizados integrais orgânicos de São Paulo.

A Tabela 2 mostra o perfil de ácidos graxos das amostras de leites analisadas. O conteúdo médio dos ácidos graxos saturados (SFA) correspondeu a 65,86%, e os seus maiores representantes foram os ácidos: mirístico (C14:0, 9,65%), palmítico (C16:0, 29,28%) e o esteárico (C18:0, 13,19%). O total de monoinsaturados (MUFA) foi de 30,55%, sendo o ácido oleico (C18:1n9c, 23,95%), o principal ácido graxo da fração dos monoinsaturados. O total de poliinsaturados (PUFA) foi de 3,59% e os ácidos graxos predominantes foram os ácidos linoléico (C18:2n6c, 1,66%), α -linolênico (C18:3n3, 0,31%) e o linoleico conjugado (C18:2c9t11, 1,29%).

O somatório dos ácidos graxos pertencentes aos grupos de SFA, MUFA e PUFA citados acima, foram semelhantes aos encontrados em leites orgânicos de São Paulo analisados por Fanti et al. (2008) cujos os valores foram 65,09%, 31,53% e 3,36% e dos teores encontrados por Florence et al. (2012) de 68,9%, 28% e 3,5% respectivamente. De acordo com Michalski e Januel (2006) os ácidos graxos saturados representam 60-70% do total de ácidos graxos do leite, e os insaturados correspondem a cerca de 30-35%.

Pequenas diferenças entre os trabalhos de Fanti et al. (2008) e Florence et al. (2012) com o presente trabalho, são decorrentes de diferenças entre as concentrações dos ácidos graxos mais abundantes pertencentes a cada grupo.

Essas variações na composição da gordura do leite podem ser atribuídas ao sistema de manejo, raça, localização geográfica, estação do ano e período em que as amostras foram adquiridas (BUTLER et al., 2011a; ELLIS et al., 2006). Porém o fator que mais influencia o perfil de ácidos graxos do leite é a dieta (DEWHURST et al., 2006). É significativo o incremento de ácidos graxos poliinsaturados quando a dieta dos animais é rica em pastagens frescas, o que é comum nas propriedades orgânicas (COLLOMB et al., 2008).

Para verificar o efeito da localização geográfica e das estações sobre as características físico-químicas e perfil dos ácidos graxos dos leites analisados, utilizou-se como ferramenta estatística a análise de componentes principais baseada na concentração média das seguintes variáveis: acidez, proteína, lactose, gordura, minerais, ácido vacênico (C18:1nt11), ácidos linoleico conjugado (C18:2c9t11 e C18:2t10c12), total de ácidos graxos ômega 3 (n-3), total de ácidos graxos ômega 6 (n-6), total dos ácidos graxos saturados (SFA), total dos ácidos graxos monoinsaturados (MUFA), total dos ácidos graxos poliinsaturados (PUFA), ácidos

graxos de cadeia curta (SCFA), ácidos graxos de cadeia média (MCFA), ácidos graxos de cadeia longa (LCFA), índice de aterogenicidade (AI), ácidos graxos essenciais (EFA), relação total de ácidos graxos insaturados:total de ácidos graxos saturados (UFA:SFA), relação total de ácidos graxos poliinsaturados: total de ácidos graxos saturados (PUFA:SFA) e razão entre o total de ácidos graxos ômega 6 e ômega 3 (n-6:n-3). Os resultados são apresentados na Figura 1.

O componente principal 1 (que explica 52,52% da variação), permitiu separar os leites em três grupos, indicando uma separação pela origem geográfica, apontando maiores diferenças nos perfis de ácidos graxos entre as amostras do Rio Grande do Sul e do Distrito Federal. As variáveis que mais pesaram para essa separação foram os teores de ácido vacênico (C18:1n11), ácido linoléico conjugado (C18:2c9t11-CLA9), SCFA, MCFA, LCFA, AI, relação UFA:SFA e PUFA:SFA ($P < 0,001$).

O componente principal 2 (que explica 21,82% da variação), influenciou as amostras de leite de São Paulo, sendo que estas apresentaram valores intermediários aos valores dos compostos dos leites do Distrito Federal e do Rio Grande do Sul. Também demonstrou diferenças entre algumas estações, explicando o comportamento das amostras coletadas no inverno do Distrito Federal, no outono de São Paulo e na primavera e verão do Rio Grande do Sul. Neste caso, em relação aos leites adquiridos na mesma região. As variáveis que influenciaram nesta diferenciação foram: lactose, acidez, proteína, PUFA, EFA e n-3.

Quanto à composição química do leite, as amostras de São Paulo e do Distrito Federal se caracterizaram por apresentar maior quantidade de proteína e lactose do que nos leites do Rio Grande do Sul.

Com relação à composição da gordura, as amostras obtidas no Distrito Federal se caracterizaram por apresentar as maiores concentrações de SFA, incluindo os SCFA e os MCFA, enquanto que os níveis de LCFA, MUFA, PUFA, ácidos vacênico e CLA9 foram mais baixos do que os encontrados nos leites de São Paulo e do Rio Grande do Sul. Isso resultou em maiores valores de AI nas amostras do Distrito Federal, demonstrando que são as amostras que contém concentrações mais elevadas dos ácidos graxos C12, C14 e C16, os quais são menos desejáveis, pois o alto teor desses ácidos está relacionado com o aumento da concentração de lipoproteínas de baixa densidade (colesterol ruim) (TEMME et al., 1996). Estes ácidos graxos estão diretamente associados ao aumento do risco de doenças cardíacas.

O leite produzido no Rio Grande do Sul se caracterizou por possuir maiores teores de LCFA, PUFA e MUFA, incluindo o ácido vacênico e o CLA9. Além disso, apresentou os valores mais baixos de SFA, SCFA e MCFA, desta forma, apresenta as melhores relações

entre ácidos insaturados pelos saturados, bem como dos poliinsaturados pelos saturados. Este resultado foi observado principalmente nas amostras coletadas no período do outono e inverno, nas quais os níveis de ácidos graxos promotores da saúde foram mais elevados.

As relações PUFA:SFA e UFA:SFA estão associadas com a redução ou potencialização do risco de doenças cardiovasculares e níveis de colesterol. Lawton et al. (2000) citam ainda que a razão PUFA:SFA influencia nos níveis de metabolização de macronutrientes no corpo, sendo que os SFA, em relação aos PUFA, levam mais tempo para entrar na β -oxidação, favorecendo a sua deposição no tecido adiposo.

As médias das amostras do estado de São Paulo para os PUFA, MUFA, EFA, ácido vacênico, CLA9 e n-6 foram semelhantes às do Rio Grande do Sul e os valores médios de SFA, SCFA e n-3 foram mais próximos dos encontrados nas amostras do Distrito Federal. O α -linolênico (α -LA) é o ácido graxo mais abundante no somatório de n-3. A principal fonte de α -LA na dieta de vacas leiteiras é a pastagem fresca (BAARS et al., 2012). Os maiores teores de n-3 foram encontrados nas amostras do verão e da primavera. Sendo que as concentrações mais elevadas de α -LA melhoraram o balanço de n-6:n-3 nos leites de São Paulo e Distrito Federal, a razão variou de 4:1 a 5:1, valores que segundo Martin et al. (2006) evidenciam a tendência da maioria das recomendações estabelecidas por autores e órgãos de saúde, em vários países.

O α -LA juntamente com o CLA, fazem parte do grupo de ácidos graxos insaturados associados a impactos positivos na saúde humana. Há evidências de que possuem efeito protetor contra algumas doenças crônicas, como doenças coronarianas, câncer, hipertensão, obesidade e diabetes (COLLOMB et al., 2006; CONNOR, 2000).

Os produtos lácteos são a nossa maior fonte alimentar de ácido linoléico conjugado (CLA9), (LAWSON et al., 2001). De acordo com Collomb et al. (2006) o isômero c9t11, corresponde de 75 a 90% do total de CLA na gordura do leite.

Os leites do Rio Grande do Sul e de São Paulo tiveram destaque em relação ao conteúdo de CLA9 e ácido vacênico (VA). O valor médio de CLA9 do leite do Rio Grande do Sul foi de 10,25 mg g⁻¹ de gordura, sendo que as concentrações de amostras coletados no outono e inverno atingiram valores de 11,64 e 12,26 mg g⁻¹ de gordura respectivamente. Quanto aos valores médios de CLA9 encontrados nas amostras de São Paulo, nas estações da primavera e do verão, foram de 10,39 mg g⁻¹ de gordura e 9,70 mg g⁻¹ de gordura, respectivamente.

Fuke et al. (2012) já haviam relatado valores altos de CLA9 no Rio Grande do Sul em amostras de leites UHT, quando as maiores concentrações foram naquelas adquiridas na

primavera e inverno, apresentando uma média de 9,36 mg g⁻¹ de gordura. Em outros estudos no Brasil, com leite do sistema convencional foram encontrados valores mais baixos. Em leites comercializados na região Sudeste do Brasil o valor médio foi de 7,47 mg g⁻¹ de gordura (NUNES; TORRES, 2010) e em amostras de leite pasteurizado da Bahia, o valor médio de CLA9 foi de 8,82 mg g⁻¹ de gordura (COSTA et al., 2011).

O CLA presente no leite é resultante da biohidrogenação ruminal de ácidos graxos insaturados, principalmente dos ácidos linoléico e α -LA e da síntese endógena na glândula mamária a partir da ação da enzima Δ^9 -dessaturase sobre o ácido vacênico (C18:1n11), outro ácido graxo intermediário da biohidrogenação ruminal (CHILLIARD et al., 2007; LAWSON et al., 2001). De acordo com Griinari et al. (2000) mais de 75 % do CLA9 do leite é derivado da dessaturação de VA na glândula mamária.

O conteúdo de CLA no leite formado pela rota de biohidrogenação depende principalmente dos ácidos graxos insaturados ofertados na dieta (BAARS et al., 2012). Estudos sugerem a possibilidade do aumento da atividade da dessaturase na glândula mamária, estimulada pelo aumento da ingestão de forragem fresca na dieta das vacas leiteiras (COLLOMB et al., 2008; ELGERSMA et al., 2006). As maiores concentrações de ácidos graxos insaturados nas amostras de leite obtidas no Rio Grande do Sul e em São Paulo em contraste com os valores superiores de ácidos graxos saturados no leite obtido no Distrito Federal, podem ser atribuídas pelas diferenças na alimentação. Embora todos sejam sistemas orgânicos de produção, a diferença regional parece ter influenciado no tipo e na composição da pastagem oferecida. Conforme Chilliard et al. (2001) a composição de ácidos graxos pode ser afetada pela composição botânica da pastagem, bem como pela diferença do ecossistema ruminal.

A pastagem de azevém constitui uma das principais fontes de alimentação da bovinocultura no Rio Grande do Sul, por resistir ao frio, desenvolvendo bem durante o inverno (GERDES et al., 2005). Além disso, apresenta composição rica em ácidos graxos poliinsaturados, principalmente os ácidos linoléico e α -LA (BOUFAIED et al., 2003).

Por outro lado, o conteúdo mais alto de SFA nos leites do Distrito Federal pode estar relacionado com o uso de resíduos da horta, que pode afetar o padrão da fermentação ruminal. Baars et al. (2012) utilizaram beterraba como fonte adicional de energia na dieta dos animais e observaram um aumento do teor de SFA na gordura do leite, principalmente como ácidos graxos de cadeia média.

As diferenças verificadas nas concentrações dos ácidos graxos, de diferentes origens geográficas neste estudo, estão de acordo com os resultados encontrados por Larsen et al.

(2010). Os autores verificaram um efeito marcante da região sobre o perfil de ácidos graxos do leite, indicando que a diferença no regime alimentar foi o principal fator responsável pela variação na composição dos ácidos graxos. Contudo, a raça é um fator importante a considerar, especialmente para as diferenças na composição química. Em seu estudo Larsen et al. (2010) também atribuíram à superioridade dos teores de gordura em leites da região Central da Suécia pela predominância de raça produtora de leite com maior teor de gordura do que a raça da região Sul.

Os resultados evidenciaram acentuadas diferenças entre as regiões, demonstrando que apesar das propriedades e laticínios seguirem as normas para produção orgânica (BRASIL, 2011b), não é possível ter uma padronização dos leites orgânicos pasteurizados comercializados no país.

CONCLUSÕES

Os leites orgânicos pasteurizados avaliados neste estudo apresentaram boa qualidade quanto aos valores médios para as propriedades físico-químicas, estando adequados aos padrões estipulados pela legislação brasileira para a maioria dos parâmetros. Exceto para o teor médio de ESD, possivelmente influenciado pelo baixo valor médio de lactose.

Os leites obtidos de São Paulo e do Distrito Federal apresentaram maiores teores de gordura, proteína e lactose do que o leite produzido no Rio Grande do Sul.

O Rio Grande do Sul e São Paulo apresentaram os leites com melhor perfil lipídico do ponto de vista nutricional, por possuírem valores superiores de PUFA, MUFA, EFA e CLA9. Enquanto que o leite produzido no Distrito Federal apresentou perfil de ácidos graxos de qualidade inferior, por possuir as concentrações mais elevadas de SFA em todas as estações avaliadas.

A aplicação da análise por componentes principais indicou efeito pronunciado da região, sobretudo no perfil de ácidos graxos. A influência da estação foi em menor proporção. O leite produzido no Rio Grande do Sul obteve maior variação entre as estações.

REFERÊNCIAS

BAARS, T.; WOHLERS, J.; KUSCHE, D.; JAHREIS, G. Experimental improvement of cow milk fatty acid composition in organic winter diets. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 92, p. 2883-2890, 2012.

BERGAMO, P.; FEDELE, E.; IANNIBELLI, L.; MARZILLO, G. Fat-soluble vitamin contents and fatty acid composition in organic and conventional Italian dairy products. **Food Chemistry**, v. 82, n. 4, p.625-631, set. 2003.

BIOBRAZIL FAIR, 2013. 9ª Feira Internacional de Produtos Orgânicos e Agroecologia. Disponível em:

<http://www.biobrazilfair.com.br/modulos/include/modulo_popupRelease.asp?release_ID=1772&idioma=1>. Acesso em: 15 mai.2013.

BOUFAIED, H.; CHOUINARD, P. Y.; TREMBLAY, F. F. Fatty acids in forages. I. Factors affecting concentrations. **Canadian Journal of Animal Science**, v. 83, p. 501-511, 2003.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, v. 37, p. 911-917, 1959.

BRASIL 2006. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 68, de 12 de dezembro de 2006**. Dispõe sobre Métodos Analíticos Oficiais Físico-Químicos, para Controle de Leite e Produtos Lácteos.

BRASIL 2011a. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 62, de 29 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre Regulamento Técnico de Produção, Identidade e Qualidade de Leite Cru Refrigerado e Leite Pasteurizado.

BRASIL 2011b. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 46, de 6 de outubro de 2011**. Estabelece Regulamento Técnico para os Sistemas de Produção Animal e Vegetal, bem como as listas de substâncias permitidas para uso nos Sistemas Orgânicos de Produção Animal e Vegetal.

BUTLER G.; NIELSEN, J. H.; SLOTS, T.; SEAL, C.; EYRE, M. D.; SANDERSON, R.; LEIFERT, C. Fatty acid and fat-soluble antioxidant concentrations in milk from high- and low-input conventional and organic systems: seasonal variation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 88, n. 8, p. 1431-1441, 2008.

BUTLER G.; COLLOMB, M.; REHBERGER, B.; SANDERSON, R.; EYRE, M.; LEIFERT, C. Conjugated linoleic acid isomer concentrations in milk from high- and low-input management dairy systems. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 89, p. 697-705, 2009.

BUTLER, G.; STERGIADIS, S.; SEAL, C.; EYRE, M.; LEIFERT, C. Fat composition of organic and conventional retail milk in northeast England. **Journal of Dairy Science**, v. 94, n. 1, p. 24-36, 2011a.

BUTLER G.; NIELSEN, J. H.; LARSEN, M. K.; REHBERGER, B.; STERGIADIS, S.; CANEVER, A.; LEIFERT, C. The effects of dairy management and processing on quality characteristics of milk and dairy products. **NJAS-Wageningen Journal of Life Sciences**, v. 58, p. 97-102, 2011b.

CAMPOS, E. P. C. **Qualidade microbiológica, físico-química e pesquisa de resíduos de antibióticos e pesticidas no leite bovino produzido pelo sistema convencional e pelo sistema orgânico**. 2004. 58 f. Dissertação (Mestrado em Medicina Veterinária). Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2004.

CHILLIARD, Y.; FERLAY, A.; DOREAU, M. Effect of different types of forages, animal fat or marine oils in cow's diet on milk fat secretion and composition, especially conjugated linoleic acid (CLA) and polyunsaturated fatty acids. **Livestock Production Science**, v. 70, p. 31-48, 2001.

CHILLIARD, Y.; GLASSER, F.; FERLAY, A.; BERNARD, L.; ROUEL, J.; DOREAU, M. Diet, rumen biohydrogenation and nutritional quality of cow and goat milk fat. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, p. 828-855, 2007.

COLLOMB, M.; SCHMID, A.; SIEBER, R.; WECHSLER, D.; RYHÄNEN, E. Conjugated linoleic acids in milk fat: Variation and physiological effects. **International Dairy Journal**, v. 16, n. 11, p. 1347-1361, 2006.

COLLOMB, M.; BISIG, W.; BÜTIKOFER, U.; SIEBER, R.; BREGY, M.; ETTER, L. Fatty acid composition of mountain milk from Switzerland: comparison of organic and integrated farming systems. **International Dairy Journal**, v. 18, n. 10-11, p. 976-982, 2008.

CONNOR, W. E. Importance of n-3 fatty acids in health and disease. **American Journal Clinical Nutrition**, v. 71, n. 1, p. 171S-5S, 2000.

COSTA, E. N.; LACERDA, E. C. Q.; SANTOS, S. M. S.; SANTOS, C. M. S.; FRANCO, M.; SILVA, R. R.; SIMIONATO, J. I. Action successive heat treatments in bovine milk fatty acids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 11, p. 2115-2120, 2011.

CHRISTIE, W. W. A simple procedure for rapid transmethylation of glicerolipids and cholesterol esters. **Journal of Lipid Research**, v.23, p.1072, 1982.

CRESPO, F. R.; MIRANDA, M.; LÓPEZ-ALONSO, M. Essential trace and toxic element concentrations in organic and conventional milk in NW Spain. **Food and Chemical Toxicology**, v. 55, p. 513-518, 2013.

DEWHURST, R. J.; SHINGFIELD, K. J.; LEE, M. R. F.; SCOLLAN, N. D. Increasing the concentrations of beneficial polyunsaturated fatty acids in milk produced by dairy cows in high-forage systems. **Animal Feed Science and Technology**, v. 131, p.168-206, 2006.

ELGERSMA, A.; TAMMINGA, S.; ELLEN, G. Modifying milk composition through forage. **Animal Feed Science and Technology**, v. 131, p. 207-225, 2006.

- ELLIS, K. A.; INNOCENT, G.; GROVE-WHITE, D.; CRIPPS, P.; MCLEAN, W. G.; HOWARD, C. V.; MIHM, M. Comparing the fatty acid composition of organic and conventional milk. **Journal of Dairy Science**, v. 89, n. 6, p. 1938-1950, 2006.
- FANTI, M. G. N.; ALMEIDA, K. E.; RODRIGUES, A. M.; SILVA, R. C.; FLORENCE, A. C. R.; GIOIELLI, L. A.; OLIVEIRA, M. N. Contribuição ao estudo das características físico-químicas e da fração lipídica do leite orgânico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, p. 259-265, dez. 2008.
- FLORENCE, A. C. R.; BÉAL, C.; SILVA, R. C.; BOGSAN, C. S. B.; PILLEGGI, A. L. O. S.; GIOIELLI, L. A.; OLIVEIRA, M. N. Fatty acid profile, *trans*-octadecenoic, α -linilenic and conjugated linolenic acid contents differing in certified organic and conventional probiotic ferment milks. **Food Chemistry**, v. 135, p. 2207-2214, 2012.
- FONSECA, L.F.L.; SANTOS, M. V. S. **Qualidade do leite e controle de mastite**. São Paulo: Lemos Editorial, 2000.175p.
- FREDEEN, A. H. Considerations on the nutritional modification of milk composition. **Animal Feed Science and Technology**, v. 59, n. 1-3, p. 185-197, 1996.
- FUKE, G.; NÖRNBERG, J. L.; RODRIGUES, I. L.; SOUZA, A. P. B.; NOVACK, M. E.; BEZERRA, A. S. Teor de CLA em leites produzidos em diferentes regiões do Estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciências Veterinárias**, v. 19, n. 2, p. 109-113, 2012.
- GERDES, L.; MATTOS, H. B.; WERNER, J. C.; COLOZZA, M. T.; SANTOS, L. E.; CUNHA, L. A.; BUENO, M. S.; SCHAMMASS, E. A. Características do dossel forrageiro e acúmulo de forragem em pastagem irrigada de capim-aruaana exclusivo ou sobre-semeado com uma mistura de espécies forrageiras de inverno. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 34, n.4, p. 1088-1097, 2005.
- GONZÁLEZ, F.H.D., DÜRR, J. W., FONTANELI, R.S. **Uso do leite para monitorar a nutrição e o metabolismo de vacas leiteiras**. Porto Alegre, RS: Gráfica UFRGS, 2001, 68p.
- GRIINARI, J. M.; CORL, B. A.; LACY, S. H.; CHOUINARD, P. Y.; NURMELA, K. V. V.; BAUMAN, D. E. Conjugated linoleic acid is synthesized endogenously in lactating dairy cows by Δ^9 -desaturase. **The Journal of Nutrition**, v. 130, p. 2285–2291, 2000.
- KEDZIERSKA-MATYSEK, M.; LITWINCZUK, Z.; FLOREK, M.; BARLOWSKA, J. The effects of breed and other factors on the composition and freezing point of cow's milk in Poland. **International Journal of Dairy Technology**, v. 64, n. 3, p. 336-342, 2011.
- LARSEN, M. K.; NIELSEN, J. H.; BUTLER, G.; LEIFERT, C.; SLOTS, T.; KRISTIANSEN, G. H.; GUSTAFSSON, A. H. Milk quality as affected by feeding regimens in a country with climated variation. **Journal Dairy Science**, v. 93. n. 7, p. 2863-2873, 2010.
- LAWSON, R.; MOSS, A.; GIVENS, D. The role of dairy products in supplying conjugated linoleic acid to man's diet: a review. **Nutrition Research Reviews**, v. 14, p. 153–172, 2001.
- LAWTON, C. L.; DELARGY, H. J.; BROCKMAN, J.; SIMITH, R. C.; BLUNDELL, J. E. The degree of saturation of fatty acids influences post-ingestive satiety. **British Journal of Nutrition**, v. 83, n. 5, p. 473-482, 2000.

MAGALHÃES, H. R.; FARO, L. E.; CARDOSO, V. L.; PAZ, C. C. P.; CASSOLI, L. D.; MACHADO, P. F. Influência de fatores de ambiente sobre a contagem de células somáticas e sua relação com perdas na produção de leite de vacas da raça Holandesa. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 35, p. 415-421, 2006.

MACDONALD, H. B. Dairy nutrition: What we knew then what we know now. **International Dairy Journal**, v. 18, p. 774-777, 2008.

MARTIN, C. A.; ALMEIDA, V. V.; RUIZ, M. R.; VISENTAINER, J. E. L.; MATSHUSHITA, M.; SOUZA, N. E.; VISENTAINER, J. V. Ácidos graxos poliinsaturados omega-3 e omega-6: importância e ocorrência em alimentos. **Brazilian Journal of Nutrition**, Campinas, v.19, n. 6, p. 761-770, 2006.

MICGUIRE, M. A. et al. Effect of dietary lipid concentration on content of conjugated linoleic acid (CLA) in milk from dairy cattle. **Journal of Animal Science**, v.74 (suppl. 1), p.266-, 1996.

MICHALSKI, M. C.; JANUEL, C. Does homogenization affect the human health properties of cow's milk? **Trends in Food Science & Technology**, v. 17, p. 423-437, 2006.

NORO, G. GONZÁLEZ, F. H. D.; CAMPOS, R.; DÜRR, J. W. Fatores ambientais que afetam a produção e a composição do leite em rebanhos assistidos por cooperativas no Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.35, p.1129-1135, 2006.

NUNES, J. C.; TORRES, A. G. Fatty acid and CLA composition of Brazilian dairy products, and contribution to daily intake of CLA. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 23, p. 782-789, 2010.

OLIVO, J. C.; BECK, L. I.; GABBI, A. M.; CHARÃO, P. S.; SOBCZACK, M. F.; GOMES, U.; DÜRR, J. W.; ARAÚJO FILHO, R. Composition and somatic cell count of milk in conventional and agro-ecological farms: a comparative study in Depressão Central, Rio Grande do Sul state, Brazil. **Livestock research for Rural Development**, v. 17, n. 6, 2005.

PRANDINI, A.; SIGOLO, S.; PIVA, G. Conjugated linoleic acid (CLA) and fatty acid composition of milk, curd and Grana Padano cheese in conventional and organic farming systems. **Journal of Dairy Research**. v. 76, p. 278–282. 2009.

SATO, K., BARTLETT, P. C., ERSKINE, R. J., KANEENE, J. B. A comparison of production and management between Wisconsin organic and conventional dairy herds, **Livestock Production Science**, v. 93, n. 2, p. 105-115, 2005.

TEMME, E. H.; MENSINK, R. P.; HORNSTRA, G. Comparison of the effects of diets enriched in lauric, palmitic, or oleic acids on serum lipids and lipoproteins in healthy women and men. **American Journal Clinical Nutrition**, v. 63, p. 897-903, 1996.

TORRES, F. Leite orgânico para uma longa vida. Revista Inovação em Pauta. Nº 13, p. 63-65, mai/jun/jul 2012. Publicação da FINEP. Disponível em: <<http://www.flip3d.com.br>>. Acesso em: 20 ago.2013.

Tabela 1 - Análise descritiva dos dados físico-químicos das amostras de leites orgânicos pasteurizados integrais de cinco laticínios brasileiros.

<i>Variáveis</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>	<i>Média</i>	<i>DP</i>	<i>CV(%)</i>
Gordura (%)	2,40	3,74	3,29	0,37	11,35
Proteína (%)	2,46	3,62	3,13	0,33	10,67
Lactose (%)	3,70	4,45	4,05	0,24	6,00
EST (%)	10,35	12,25	11,49	0,65	5,65
ESD (%)	7,15	8,91	8,19	0,47	5,79
Acidez (°Dornic)	12	18	15,96	1,65	10,31
Densidade (g/cm ³)	1,030	1,030	1,030	0,00	0,18
Crioscopia (°H)	-0,537	-0,484	-0,530	0,02	3,00

DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação; EST: extrato seco total; ESD: extrato seco desengordurado.

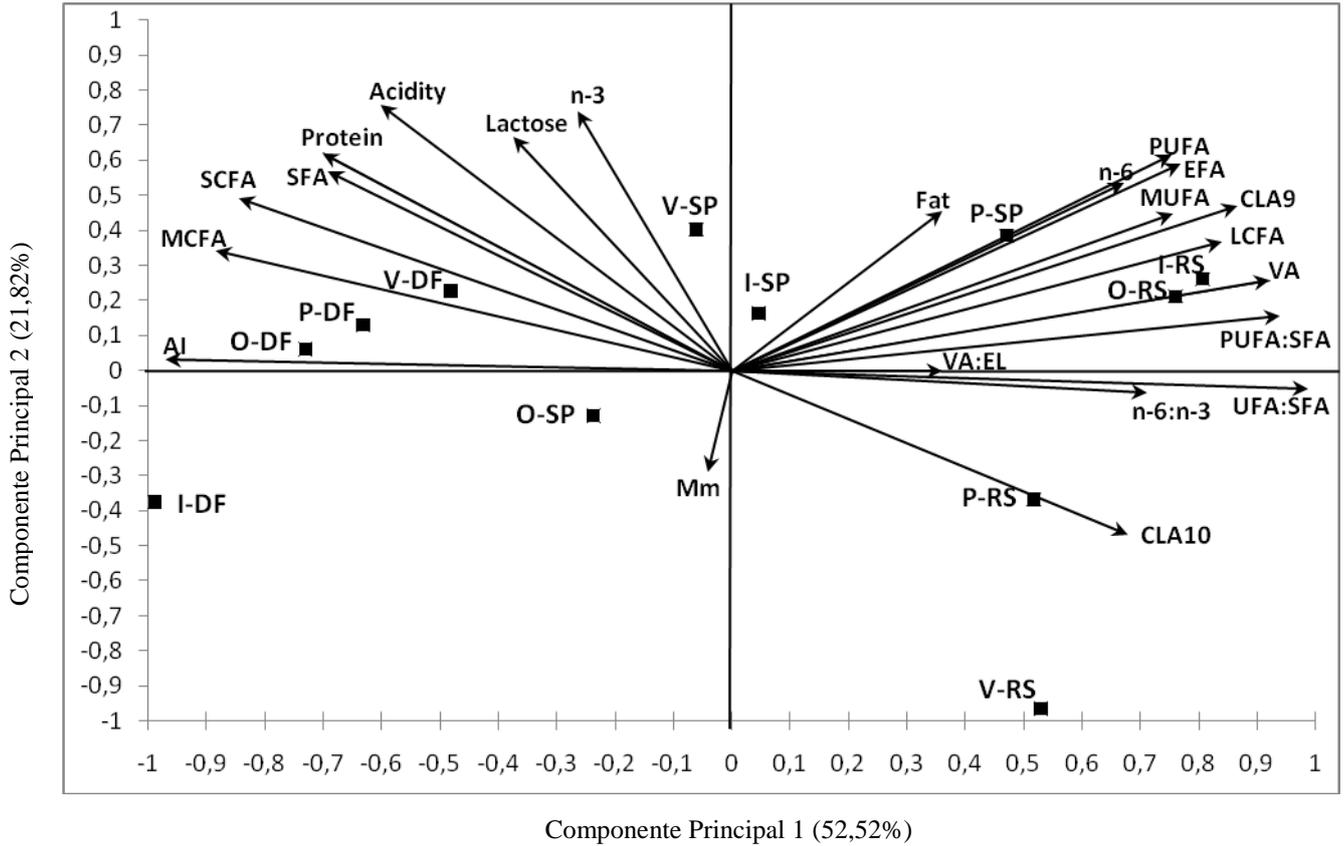


Figura 1 - Biplot dos scores e loadings da análise de componente principal mostrando a relação entre os compostos químicos de leites orgânicos pasteurizados e origem geográfica e estações do ano. P: primavera; V: verão; O: outono; I: inverno; RS: Rio Grande do Sul; SP: São Paulo; DF: Distrito Federal; Mm: teor de minerais; SFA: ácidos graxos saturados; MUFA: ácidos graxos monoinsaturados; PUFA: ácidos graxos poliinsaturados; CLA TOTAL: soma dos ácidos linoleico conjugado (C18:2c9t11 + C18:2t10c12); VA:EL: relação do ácido vacênico (C18:1t11) com ácido elaídico (C18:1t9); n-6: soma dos ácidos graxos (C18:2nt6, C18:2nc6, C18:3n6 e C20:3n6); n-3: soma dos ácidos graxos (C18:3n3, C20:3n3, C20:5n3 e C22:6n3); n6:n3: razão entre ácidos graxos ômega 6 e ácidos graxos ômega 3; UFA:SFA: razão entre ácidos graxos insaturados e ácidos graxos saturados; PUFA:SFA: razão entre ácidos graxos poliinsaturados e ácidos graxos saturados; EFA: soma dos ácidos graxos essenciais (C18:2 + C18:3); SCFA: ácidos graxos de cadeia curta (Σ C4:C12); MCFA: ácidos graxos de cadeia média (Σ C14:C16); LCFA: ácidos graxos de cadeia longa (Σ > C17); AI: índice de aterogenicidade [$\{C12:0 + (4 \times C14:0) + C16:0\}$ /Total de insaturados].

Tabela 2 - Composição de ácidos graxos (mg g⁻¹ de gordura) de leite orgânico pasteurizado integral de cinco laticínios brasileiros.

Ácido Graxo	Mínimo	Máximo	Média	DP	CV (%)
C4:00	14.01	24.16	19.97	2.73	13.68
C6:00	5.72	15.60	12.54	3.04	24.26
C8:00	2.63	10.29	7.32	2.48	33.89
C10:00	5.07	23.48	15.38	6.09	39.59
C11:00	0.42	3.20	1.57	0.91	58.04
C12:00	6.10	28.58	18.13	7.34	40.48
C14:00	28.84	88.32	63.70	19.32	30.33
C14:1	2.34	11.64	6.89	3.25	47.14
C15:00	6.09	10.15	8.61	1.20	13.91
C16:00	129.69	248.15	193.21	30.93	16.01
C16:1	5.25	14.14	10.0	2.91	29.09
C17:00	3.44	5.61	4.67	0.55	11.80
C17:1	1.07	2.33	1.87	0.36	19.26
C18:00	54.72	126.24	87.04	23.18	26.63
C18:1nt9	1.62	4.61	3.33	1.02	30.69
C18:1t11	7.71	28.67	20.19	6.36	31.51
C18:1nc9	112.67	229.52	158.04	34.52	21.84
C18:2nt6	0.37	1.20	0.70	0.20	27.97
C18:2nc6	7.78	15.88	10.96	2.90	26.42
C20:00	0.24	1.80	1.32	0.45	34.13
C20:1	0.57	1.60	1.11	0.28	25.59
C18:3n6	0	0.38	0.11	0.15	134.40
C18:3n3	1.32	2.70	2.02	0.48	28.78
C18:2nc9t11	3.60	12.26	8.50	2.45	28.78
C18:2nt10c12	0.04	0.14	0.07	0.03	42.75
C20:2	0	0.29	0.11	0.09	80.41
C22	0.53	1.02	0.69	0.14	20.59

SFA	280.05	504.92	434.56	59.24	13.63
MUFA	149.79	280.29	201.56	37.78	18.75
PUFA	16.32	32.43	23.72	5.34	22.53
CLA TOTAL	3.64	12.33	8.56	2.46	28.68
VA:EL	4.75	7.51	6.13	0.99	16.13
n-6	8.97	17.49	12.31	3.08	25.02
n-3	1.40	3.44	2.46	0.62	25.27
n6:n3	3.25	8.47	5.56	1.92	34.50
UFA:SFA	0.33	0.70	0.53	0.12	23.31
PUFA:SFA	0.03	0.08	0.06	0.02	27.10
EFA	9.15	17.84	12.98	2.98	23.43
SCFA	34.09	97.46	74.90	19.81	26.44
MCFA	172.21	371.35	282.40	55.76	19.74
LCFA	202.01	429.14	302.42	68.72	22.7
AI	1.26	3.81	2.20	0.83	37.55

Abreviações: DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação; SFA: ácidos graxos saturados; MUFA: ácidos graxos monoinsaturados; PUFA: ácidos graxos poliinsaturados; CLA TOTAL: soma dos ácidos linoleico conjugado (C18:2c9t11 + C18:2t10c12); VA:EL: relação do ácido vacênico (C18:1t11) com ácido elaídico (C18:1t9); n-6: soma dos ácidos graxos (C18:2nt6, C18:2nc6, C18:3n6 e C20:3n6); n-3: soma dos ácidos graxos (C18:3n3, C20:3n3, C20:5n3 e C22:6n3); n6:n3: razão entre ácidos graxos ômega 6 e ácidos graxos ômega 3; UFA:SFA: razão entre ácidos graxos insaturados e ácidos graxos saturados; PUFA:SFA: razão entre ácidos graxos poliinsaturados e ácidos graxos saturados; EFA: soma dos ácidos graxos essenciais (C18:2 + C18:3); SCFA: ácidos graxos de cadeia curta (Σ C4:C12); MCFA: ácidos graxos de cadeia média (Σ C14:C16); LCFA: ácidos graxos de cadeia longa (Σ > C17); AI: índice de aterogenicidade [$\{C12:0 + (4 \times C14:0) + C16:0\}$ /Total de insaturados].

4.3 Manuscrito 2

Manuscrito em fase final de revisão pelos autores, a ser submetido para periódico da área de Ciência e Tecnologia de Alimentos.

QUALIDADE DO LEITE ORGÂNICO E CONVENCIONAL EM PROPRIEDADES RURAIS COM BASE EM AGRICULTURA FAMILIAR NA REGIÃO SUL DO BRASIL

**QUALIDADE DO LEITE ORGÂNICO E CONVENCIONAL EM PROPRIEDADES
RURAIS COM BASE EM AGRICULTURA FAMILIAR NA REGIÃO SUL DO
BRASIL**

**QUALITY OF CONVENTIONAL AND ORGANIC MILK IN RURAL PROPERTIES
BASED ON FAMILIAR AGRICULTURE IN SOUTHERN BRAZIL**

RESUMO: O objetivo deste trabalho foi analisar e comparar aspectos de qualidade do leite produzido em sistema orgânico e convencional. Vinte unidades de produção de leite orgânico (certificadas ou em fase de conversão) foram comparadas com vinte unidades leiteiras convencionais. Foram realizadas seis coletas de leite em cada propriedade entre julho de 2011 e maio de 2012. As amostras foram submetidas a análise de composição química, contagem de células somáticas (CCS), contagem bacteriana total (CBT) e análise de multiresíduos (79 agrotóxicos e 9 medicamentos veterinários). Quanto a composição química, houve diferença somente para o conteúdo de lactose, superior no leite orgânico. Não houve diferença na CCS, indicando que mesmo com baixo uso de antibióticos, as medidas alternativas de controle da mastite no sistema orgânico, foram tão eficazes quanto as utilizadas nas propriedades não orgânicas. A CBT foi maior no leite convencional. Não houve diferença quanto ao número de amostras contaminadas por agrotóxicos entre os sistemas de produção. A maior incidência de compostos no leite orgânico foi da classe dos herbicidas, enquanto no leite convencional foi de inseticidas, seguida dos fungicidas. Os resultados indicam que o leite obtido pelo sistema orgânico apresentou qualidade igual ou superior para alguns parâmetros quando comparados com o leite convencional. No entanto, demonstraram falhas de manejo em algumas propriedades, acusada pela contaminação do leite por agrotóxicos.

Palavras-chave: Agrotóxicos. Composição química do leite. Contagem de células somáticas. Multiresíduos. Produção orgânica de leite. Segurança alimentar.

ABSTRACT: The aim of this study was to analyze and compare aspects of the quality of milk produced in organic and conventional systems. Twenty production units of organic milk (certified or in the conversion process) were compared with twenty conventional dairy units. Six collects of milk were performed in each property between July 2011 and May 2012. The samples were submitted to the analysis of chemical composition, somatic cell count (SCC), total bacterial count (TBC) and multiresidue analysis (79 pesticides and 9 veterinary drugs). Regarding the chemical composition, a difference was observed only for lactose content, being higher in organic milk. There was no difference in SCC, indicating that even with low use of antibiotics, alternative measures of mastitis control in organic system were as effective as those used in non-organic properties. TBC was higher in conventional milk. There was no difference in the number of samples contaminated by pesticides between the production systems. The highest incidence of compounds in the organic milk was of herbicides, whereas in conventional milk it was insecticides followed by fungicides. Results indicate that milk obtained using the organic system showed equal or higher quality for some parameters when compared with conventional milk; however, some management problems in properties were observed due to milk contamination by pesticides.

Keywords: Pesticides. Milk composition. Somatic cell count. Multiresidues. Organic Milk production. Food safety

INTRODUÇÃO

O modelo de produção de alimentos baseado no uso intensivo de agrotóxicos, medicamentos, fertilizantes e insumos externos, visando a busca contínua do aumento da escala de produção vem sendo discutido mundialmente em diversos setores da sociedade. Neste contexto, a produção de alimentos orgânicos vem sendo estimulada para atender a demanda por produtos obtidos a partir de práticas que reduzam o uso de compostos químicos, minimizando a exposição de produtores, consumidores e do meio ambiente a resíduos tóxicos.

A produção de leite orgânico é uma atividade relativamente nova no Brasil e existem muitas dúvidas a respeito, principalmente sobre a qualidade do leite produzido, assim como das possíveis soluções referentes às dificuldades na sua implantação.

Para que seja considerado leite orgânico, deve ser produzido de acordo com as normas definidas pela Lei 10.831 de dezembro de 2003 (BRASIL, 2003) e pela Instrução Normativa 46 de outubro de 2011 (BRASIL, 2011). A legislação dispõe que, em relação às práticas de manejo orgânico a dieta deve ser da própria unidade de produção ou de outra sob manejo orgânico (sem o emprego de agrotóxicos, outros insumos sintéticos e de organismos geneticamente modificados). Em caso de escassez são permitidos alimentos não-orgânicos, na proporção da ingestão diária de até 15% com base na matéria seca. Com respeito a sanidade animal é proibido o uso de quimiossintéticos artificiais (antibióticos, antiparasitários), hormônios ou qualquer produto proveniente de organismos geneticamente modificados, à exceção das vacinas obrigatórias ou excepcionalmente, em casos em que o animal esteja em sofrimento e/ou risco de morte. Quando se fizer uso desses produtos, o período de carência deve ser duas vezes maior ao estipulado na bula (BRASIL, 2011).

A adequação da produção segundo essas regras e preceitos da agricultura orgânica, promove algumas mudanças em relação ao sistema convencional, sobretudo na nutrição e sanidade dos animais, e estas mudanças podem influenciar na qualidade do leite.

Cabe ressaltar que mesmo seguindo regras básicas muito semelhantes entre todos os países para definir um sistema de produção orgânico, deve-se levar em conta que a produção de leite sofre influência das diferenças regionais, culturais e climáticas. Intensificando a importância de estudos que investiguem a realidade brasileira, para que a partir desses resultados possam surgir sugestões de possíveis melhorias para incentivar o desenvolvimento desse setor no país.

O presente trabalho tem por objetivo caracterizar e comparar os parâmetros de qualidade do leite obtido nos sistemas orgânico e convencional em propriedades rurais com base em agricultura familiar no sul do Brasil. Além de serem escassos os dados sobre esse produto, o estudo se destaca também por avaliar a qualidade do leite orgânico no Brasil quanto a segurança alimentar referente a contaminação por agrotóxicos.

MATERIAL E MÉTODOS

A partir de um levantamento realizado junto às cooperativas COOPERAL de Novo Horizonte e COOPLE FORSUL de Formosa do Sul, localizadas no Estado de Santa Catarina, foram relacionados 20 produtores envolvidos na produção de leite orgânico (ORG). Como produção orgânica foram definidas aquelas unidades em processo avançado de certificação (tempo mínimo de 3 anos envolvidos na atividade/conversão) e algumas já certificadas conforme o padrão da legislação vigente (BRASIL, 2003) e as normas da Rede de Agroecologia Ecovida. Para cada unidade orgânica selecionada, uma unidade de produção convencional da vizinhança foi incluída na pesquisa para obtenção dos dados comparativos. Foram designados produtores convencionais (CONV) aqueles que mantêm a forma tradicional de produção leiteira. Com o objetivo de caracterizar o perfil da produção leiteira de cada sistema de produção, foram entrevistados 17 produtores ORG e 14 produtores CONV. As entrevistas continham perguntas a respeito de aspectos de produção, condições de instalações, características de manejo, utilização de boas práticas de produção, refrigeração do leite, manejo alimentar e de pastagens, manejo sanitário, preventivo e uso de medicamentos nos animais (Tabela 3).

Amostras de leite foram coletadas assepticamente dos tanques ou tarros de refrigeração entre julho de 2011 e maio de 2012, de forma bi-mensal, totalizando seis coletas de cada uma das propriedades selecionadas. No momento da coleta a amostra de leite era separada em três alíquotas, sendo: uma para determinação da contagem de células somáticas (CCS) e composição química colocada em frasco com conservante bronopol, outra colocada em frasco com conservante azidiol para contagem bacteriana total (CBT), as quais foram acondicionadas em caixas isotérmicas com gelo, e encaminhadas ao Laboratório de Controle de Qualidade do Leite da Embrapa Clima Temperado, em Pelotas-RS. Na terceira alíquota, coletou-se aproximadamente 50 mL de leite e acondicionou-se em vidros âmbar, mantidos

sob refrigeração e encaminhados ao Laboratório de Análises de Resíduos de Pesticidas (LARP) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

A composição química do leite (gordura, proteína, lactose, sólidos totais) foi determinada em equipamento Bentley 2000, que utiliza a metodologia de infravermelho (IDF, 2000). Para determinação da CCS foi utilizado o equipamento Somacount 300 (IDF, 2004) e a determinação da CBT foi realizada em equipamento Bactocount IBC, que utiliza a metodologia de citometria de fluxo (IDF, 2006).

As análises de identificação e quantificação de resíduos de agrotóxicos e drogas veterinárias foram realizadas por cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massas sequencial (LC-MS/MS). O procedimento de extração e purificação do extrato baseou-se no método QuEChERS, com modificações (PRESTES, 2011). Foram determinados 88 compostos, sendo 79 agrotóxicos (principais grupos químicos avaliados: organofosforados, carbamatos, piretróides, triazinas, triazóis, entre outros) e 9 medicamentos veterinários (entre eles antibióticos) (VER APÊNDICES). Todos os padrões utilizados foram adquiridos de Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg (Alemanha).

Para determinar a qualidade do método, os parâmetros testados foram: seletividade, linearidade, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), exatidão (recuperação) e precisão (RSD %). Os resultados dos parâmetros analíticos testados foram dentro do recomendado para uma análise confiável. A recuperação foi entre 70 e 120% e RSD $\leq 20\%$ e o LOD variou entre 0,0025 e 0,01 mg L⁻¹, enquanto que o LOQ variou entre 0,005 e 0,05 mg L⁻¹.

Para análise estatística os valores de CCS e CBT foram transformados em função logarítmica para atender aos critérios de normalidade ($W > 0,95$). Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) entre o leite orgânico e convencional, considerando ser significativo quando $P < 0,05$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A produção diária de leite foi semelhante nos dois sistemas (orgânico e convencional), podendo ser classificadas como pequenas e médias, peculiares de agricultura familiar, perfil da maior parte das unidades produtoras de leite brasileiras (BRITO et al., 2004).

As porcentagens médias dos componentes químicos dos leites orgânicos e convencionais e os valores médios de contagem de células somáticas (CCS) e contagem

bacteriana total (CBT) estão apresentados na Tabela 1. Comparando os valores médios dos constituintes químicos do leite, observou-se diferença apenas no teor de lactose, com valor superior no leite produzido em sistema orgânico.

A semelhança nos níveis produtivos e na composição do leite era esperada, tendo em vista a semelhança das características básicas de produção, tais como localização geográfica, raça e manejo alimentar (Tabela 2).

Estudos realizados no Brasil comparando leite orgânico com o leite convencional, apresentaram resultados diferentes entre si. Nos dados de Campos (2004), obtidos de Botucatu (SP), o teor de gordura foi superior no leite orgânico, o qual foi relacionado com a predominância da raça Jersey. Em amostras do Rio Grande do Sul, Olivo et al. (2005) encontraram valores de lactose maior no leite orgânico, porém os teores de gordura e proteína foram mais elevados no leite convencional.

O estudo de Fernandez (2010) também não encontrou diferença entre os constituintes do leite de sistemas agroecológico e convencional, atribuindo isso ao fato de que o manejo nutricional era muito semelhante em ambos os sistemas. Porém, Honorato (2011) na mesma região do presente estudo, encontrou teores de gordura e sólidos totais mais elevados em leites orgânicos, relacionando-os com a predominância da raça Holandesa nos rebanhos convencionais.

Da mesma forma, essas diferenças na composição entre leites orgânicos e convencionais já foram relatadas em estudos realizados em outros países. Luukkonen et al. (2005) encontraram no leite orgânico Finlandês teores menores de gordura e proteína, enquanto que a lactose apresentou teores mais elevados e Müller e Sauerwein (2010) na Alemanha relataram menor teor de proteína no leite orgânico, mas nenhuma diferença para o teor de gordura. Ao contrário Butler et al. (2011) no Reino Unido encontraram maior teor de gordura em leite orgânico, enquanto o teor de proteína não foi diferente no leite dos dois sistemas de produção. No entanto, Roesch et al. (2007) na Suíça e Toledo et al. (2002) na Suécia não encontraram diferenças na composição dos leites, contrapondo a estes resultados.

Observando os resultados na literatura, que são contraditórios com relação a composição do leite entre os sistemas de produção orgânico e convencional, e baseando-se na colocação de Toledo et al. (2002) que a composição do leite é primeiramente determinada pela combinação entre raça e regime alimentar, pode-se dizer que o manejo orgânico por si só não determina diferença nos constituintes químicos do leite. Neste sentido, Luukkonen et al. (2005) também afirmaram que muitos pesquisadores já sugeriram que as diferenças na composição entre o leite orgânico e convencional seriam devido às diferenças na alimentação.

Portanto, os resultados desta pesquisa referentes à composição química do leite não demonstram uma consequência direta do manejo no sistema orgânico, mas ao conjunto de genética e regime alimentar muito semelhantes em ambos os sistemas. Tanto nas propriedades orgânicas como nas convencionais, houve predominância das raças Holandesa e Jersey, enquanto que as dietas eram prioritariamente pastoris com emprego do pastoreio rotativo, complementadas com silagem e baixa oferta de concentrado.

A contagem de células somáticas (CCS) no leite bovino é usada como indicadora da qualidade do leite, para controle da mastite e, indiretamente, como indicadora da produção higiênica do leite (WICKSTRÖM et al., 2009). Além disso, a CCS de tanque é um método internacionalmente reconhecido para avaliar a saúde do úbere do rebanho leiteiro (CICCONI-HOGAN et al., 2013).

Para CCS não houve diferença significativa entre os sistemas, estes resultados estão de acordo com outros estudos (BUTLER et al., 2011; CICCONI-HOGAN et al. 2013; HASKEL et al., 2009; MULLEN et al., 2013; SATO et al., 2005). No Brasil, os resultados de Fernandez (2010) estão de acordo com os encontrados nesta pesquisa, enquanto que Olivo et al. (2005) e Honorato (2011) encontraram valores mais baixos de CCS no leite ecológico e Campos (2004) encontrou valores de CCS mais elevados no leite orgânico do que no convencional.

Os dados de CCS encontrados nesta pesquisa indicam que o controle de infecções intramamárias baseado no uso de homeopatia e fitoterapia revelaram ter eficácia semelhante aos métodos usados no sistema convencional. Dos 17 produtores orgânicos entrevistados, 64,70% faziam prevenção e tratamento da mastite exclusivamente com produtos homeopáticos e/ou fitoterápicos, enquanto dos 14 produtores do sistema convencional, 100% utilizavam antibiótico para tratar animais com mastite, destes, 64,28% usavam somente antibiótico e os demais, além do antibiótico, também faziam uso de homeopatia (Tabela 2).

Investigações conduzidas por Haskell et al. (2009) comparando manejos em propriedades orgânicas e convencionais, já haviam demonstrado que há efeito de manejos diferenciados, e que as medidas preventivas usadas nas propriedades orgânicas são capazes de controlar a mastite. Da mesma forma, Olivo et al. (2005) descreveram o uso de homeopatia e fitoterapia em sistemas ecológicos como práticas diferenciadas e estratégia eficaz evidenciada pela menor incidência de mastite no rebanho leiteiro de sistema ecológico.

É importante ressaltar que até o momento da realização da pesquisa embora os produtores orgânicos façam parte de um grupo que tem interesse na produção orgânica e estejam lutando por um diferencial no mercado, eles ainda não estavam comercializando o

leite como tal. Esse talvez seja um fator que tenha prejudicado, e muitas vezes, desestimulado alguns produtores a seguir com mais rigor as normas da produção orgânica.

Entre as atitudes que podem contribuir positivamente como preventivas, evitando o aparecimento de mastite no rebanho leiteiro, está o emprego rotineiro do pré-dipping e pós-dipping. A prática do pré-dipping não foi expressiva em ambos os sistemas, mas o pós-dipping era realizado em 52,94% das propriedades orgânicas e 42,85% das propriedades convencionais. Das propriedades orgânicas, 23,53% utilizavam preparados fitoterápicos como solução antisséptica aplicada no pós-dipping.

O California Mastitis Test (CMT) também é recomendado como teste de rotina a ser realizado no estábulo ou sala de ordenha para verificar a ocorrência de mastite subclínica nos rebanhos leiteiros. Conforme já relatado por Nero et al. (2009) grande parte dos produtores não realiza o CMT como teste de triagem, pois, declararam verificar a presença de mastite primeiramente por meio do descarte dos primeiros jatos em caneca de fundo escuro ou no chão (47,06% no ORG e 50% no CONV). Porém, no sistema orgânico 47,06% dos produtores faziam o CMT semanal (29,41%) ou quinzenal (17,65%), enquanto apenas 21,43% produtores do sistema convencional realizavam com esta frequência.

Embora as médias de CCS nos sistemas ORG e CONV deste estudo tenham ficado abaixo dos limites legais de 600.000 cel mL⁻¹ (BRASIL, 2011), a prevenção e os cuidados no controle da mastite devem ser melhorados em ambos os sistemas. Segundo os requisitos estabelecidos pela legislação, o valor máximo de CCS deve cair gradativamente, sendo definido que a partir de julho de 2016, para esta mesma região do presente estudo, o valor máximo não poderá ser superior a 400.000 cel mL⁻¹.

Para CBT, houve diferença entre os leites, com a média mais elevada no leite oriundo do sistema convencional (Tabela 1). Existe um número reduzido de trabalhos fazendo comparação entre sistema orgânico e convencional, provavelmente por que a contagem microbiana total avalia a higiene de ordenha, a saúde dos animais e as condições de estocagem do leite (FONSECA; SANTOS, 2000), que independente do sistema de produção devem seguir os mesmos padrões de qualidade.

Na Alemanha, Muller e Sauerwein (2010) não encontraram diferença para CBT entre os leites dos rebanhos orgânicos e convencionais. No entanto, Luukkonen et al. (2005) encontraram valores menores de CBT no leite orgânico.

No Brasil, Campos (2004), encontrou resultados semelhantes em amostras de leite orgânico obtidas na região de Botucatu - SP, as quais apresentaram melhor qualidade microbiológica do que no leite convencional. O mesmo ocorreu nas amostras do Rio Grande

do Sul analisadas por Fernandez (2010). Entretanto, os dados de Honorato (2011) na mesma região do presente estudo, apresentou valores de CBT superiores para o leite orgânico.

Alguns fatores imprescindíveis para obtenção de um leite com boa qualidade microbiológica estão descritos na Tabela 2. Os fatores que podem ter influenciando nos resultados de CBT neste estudo, foram a higienização de utensílios e equipamentos de ordenha que no ORG era feito por 88,23%, contra 78,57% no CONV e o pelo tipo de resfriamento do leite, sendo 58,82% com tanque de expansão no ORG contra 42,85% no CONV.

É importante comentar que embora não tenha sido avaliada, pode haver diferença sobretudo na eficiência da higienização, já que durante as entrevistas os produtores orgânicos demonstraram maior preocupação com a qualidade do leite produzido. Por estarem envolvidos em um sistema de garantia participativa de certificação em grupo, eram pessoas que interagem mais na comunidade, participando de grupos e cursos, recebendo mais informação a respeito da produção leiteira.

A alta CBT do leite convencional pode estar relacionada com a menor quantidade de lactose destas amostras. Pesquisas têm demonstrado que os teores de lactose diminuem com o incremento da CBT (BUENO et al., 2008; MILANI, 2011; VARGAS, 2012), possivelmente pela utilização deste carboidrato como principal substrato utilizado pelos microrganismos para o seu desenvolvimento (HARMON, 1994).

Além da qualidade composicional e higiênica do leite, neste estudo foi investigado a presença de resíduos de agrotóxicos e medicamentos veterinários nos leites orgânicos e convencionais. A produção de leite orgânico visa reduzir o uso de agrotóxicos, medicamentos veterinários e insumos sintéticos rotineiramente utilizados na agricultura convencional. Porém, os resultados demonstraram não haver diferença quanto ao número de amostras contaminadas em leites orgânicos e convencionais. A contaminação encontrada nos leites dos dois sistemas de produção foi somente por agrotóxicos (Tabela 3). Entre as amostras contaminadas, 28 eram de leite orgânico e 23 de leite convencional, entretanto, a maioria dos compostos encontrados no leite de ambos os sistemas estavam abaixo do limite de quantificação (LOQ) do método (93,1% no CONV e 95% no ORG). Porém, esta contaminação será considerada, pois, levou-se em conta o fato de que legalmente em amostras de leite orgânico estes compostos não poderiam estar presentes. Dos 79 princípios ativos determinados, foram detectados 14 compostos diferentes, nove estavam presentes em leites orgânicos e doze em leites convencionais.

A contaminação do leite orgânico neste estudo se caracterizou por uma maior incidência da classe dos herbicidas 4 (28,57%), compostos encontrados em 17(60,71%) amostras. Os herbicidas que apareceram com maior frequência foram o 2,4-D e a simazina. A segunda classe mais frequente no leite orgânico, foi a classe dos inseticidas, apresentando 3 compostos diferentes. Para o leite convencional, a contaminação mais expressiva foi por inseticidas, seguida de fungicidas. Estes compostos foram detectados em 19 (82,60%) amostras, sendo que o fipronil foi o composto encontrado com maior incidência.

Os herbicidas tiveram um grande aumento de uso no Brasil como substituição à mão de obra humana no processo de capina, sendo a classe agrônômica mais comercializada, com uso permitido em pastagens e cultivo de cereais (BASTOS et al., 2011). Já está bem estabelecido que uma das principais vias de acúmulo de resíduos de agrotóxicos no leite ocorre quando a vaca consome alimentos contaminados, e os compostos se depositam nos tecidos do animal, sendo em seguida excretados no leite (BENTABOL; JORDAL, 1995; WILLES, NESTMAN, MILLER, 1993).

Conforme relatos nas entrevistas, alguns dos produtores orgânicos admitiram o uso de herbicidas nas lavouras, e cinco deles disseram já ter usado inseticidas em casos de infestação de parasitas nos animais. Quanto aos produtores convencionais, 100% admitiram uso de herbicidas nas plantações e de inseticidas para controle de parasitas.

A maioria dos compostos quantificados com concentrações mais elevadas e fora dos padrões legais em amostras de ambos os sistemas de produção, foram inseticidas e fungicidas. Apesar de uma percentagem maior de amostras do sistema orgânico ter sido contaminada com herbicidas, as amostras que representam um maior risco quanto ao consumo desses leites, estavam contaminadas por inseticidas e fungicidas (Tabela 3). No entanto, ressalta-se o teor elevado do herbicida 2,4-D em uma amostra de leite orgânico, considerado sua toxicidade, é motivo de preocupação. Este composto está proibido na Suécia desde 1991 devido a suspeita de efeitos carcinogênicos nos agricultores que usaram este produto (CEDERBERG; MATTSSON, 2000).

O grande pico de amostras contaminadas no leite orgânico ocorreu nas coletas realizadas no verão (23 amostras, 57,5%), enquanto que no convencional, a maior percentagem de amostras contaminadas foi no outono (8 amostras, 44,44%), épocas do ano com prevalência de infestações por ectoparasitas no rebanho leiteiro. Considerando que neste período os compostos com maiores concentrações no leite, independente do sistema de produção, foram inseticidas, provavelmente a contaminação do leite ocorreu em razão da sua utilização no controle de parasitas (FAGAN, 2006). O estudo de Moro (2012) realizado na

região nordeste do Rio Grande do Sul, também encontrou maior incidência de contaminação por agrotóxicos e medicamentos veterinários em amostras de leite coletadas no verão (31,25%) e outono (35,54%).

O uso de produtos veterinários no gado leiteiro foi apontado como a provável causa da contaminação de leite orgânico por organofosforados na pesquisa de Campos (2004), a qual coloca o desrespeito ao período de carência e/ou a falta de informação na bula como um dos fatores responsáveis pela elevada percentagem de amostras positivas. A principal via de contaminação do leite por organofosforados ocorre por meio da ingestão direta (lambidas) destes compostos usados no controle de parasitas nos animais (ABOU DONIA et al., 2010).

Dos 14 compostos detectados, cinco destes agrotóxicos pertencem ao grupo químico dos organofosforados (clorpirifós, metil, clorpirifós, etil, diazinona, fentiona e triclorfom). Este resultado corrobora com a colocação de Lacasaña et al. (2010) de que entre os pesticidas não persistentes, os organofosforados são atualmente o grupo mais utilizado no mundo para o controle de pragas em residências e no setor agrícola.

Poucos trabalhos na literatura abordam a contaminação do leite orgânico por agrotóxicos. Cederberg e Mattsson (2000) na Suécia encontraram uso dez vezes maior de agrotóxicos em propriedades convencionais do que em orgânicas e 90% eram da classe dos herbicidas, atribuído a ampla utilização de soja na composição das rações.

Vale ressaltar que em nenhuma amostra foi detectado medicamento veterinário, sobretudo antibiótico. Apesar do uso rotineiro destes compostos, como principal método para o tratamento da mastite, no gado leiteiro das propriedades convencionais. Também é uma vantagem importante do sistema de produção de leite orgânico a baixa frequência do uso de antimicrobianos, já que há estudos comprovando que a sensibilidade dos microrganismos frente aos antibióticos diminui com a maior utilização destes compostos. Segundo Tikofsky et al. (2003) o uso de antimicrobianos é a maior pressão de seleção que leva à resistência a antimicrobianos, a redução do uso desses fármacos leva ao decréscimo de resistência.

CONCLUSÕES

Os constituintes do leite como proteína, gordura e sólidos totais não foram influenciados pelo sistema de produção orgânico, reforçando o conceito de que a composição química do leite está relacionada principalmente com a raça e regime alimentar, não sendo o sistema orgânico um aspecto de diferenciação.

A contagem de células somáticas (CCS) não foi influenciada pelo sistema de produção, embora o sistema orgânico tenha mostrado predominância do uso de produtos homeopáticos e fitoterápicos, em detrimento de quimioterápicos no controle de mastite. Entretanto, os níveis de contagem bacteriana total (CBT) foram menores no sistema orgânico, indicando possivelmente maiores cuidados higiênico-sanitários.

O leite produzido em ambos os sistemas apresentaram contaminação por agrotóxicos, portanto o sistema orgânico avaliado neste estudo, não garante maior segurança alimentar, servindo como alerta para os órgãos governamentais e certificadores, pois é necessário aprimorar a produção orgânica para que os produtos realmente atendam aos padrões estabelecidos pela legislação e a expectativa dos consumidores.

Embora a presença de agrotóxicos indique a necessidade de maior rigor no controle da produção orgânica de leite, esse sistema produtivo mostra-se como uma alternativa possível de ser realizada em propriedades caracterizadas como de agricultura familiar.

REFERÊNCIAS

ABOU DONIA, M. A., ABOU-ARAB, A. A. K., ENB, A., EL-SENAITY, M. H., ABD-RABOU, N. S. Chemical composition of raw milk and the accumulation of pesticides residues in milk products, **Global Veterinaria**, v. 4, n. 1, p. 06-14, 2010.

BASTOS, L H. P.; CARDOSO, M. H. W. M.; NÓBREGA, A. W.; JACOB, S. do C. Possíveis fontes de contaminação do alimento leite, por agrotóxicos, e estudos de monitoramento de seus resíduos: uma revisão nacional. **Caderno Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 1, p. 51-60, 2011.

BENTABOL, A., & JORDAL, M. Occurrence of organochlorine agrochemical residues in Spanish cheese. **Pesticide Science**, v. 44, p.177–182, 1995.

BRASIL 2003. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Lei 10.831, de 23 de dezembro de 2003**. Dispõe sobre a agricultura orgânica e dá outras providências.

BRASIL 2011. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 46, de 6 de outubro de 2011**. Estabelece regulamento técnico para os Sistemas de Produção Animal e Vegetal, bem como as listas de substâncias permitidas para uso nos Sistemas Orgânicos de Produção Animal e Vegetal.

BRITO, J. R. F.; PINTO, S. M.; SOUZA, G. N.; ARCURI, E. F.; BRITO, M. A. V. P.; SILVA, M. R. Adoção de boas práticas agropecuárias em propriedades leiteiras da Região Sudeste do Brasil como um passo para a produção de leite seguro. **Acta Scientiae Veterinariae**, v. 32, n. 2, p. 125-131, 2004.

BUENO, V. F. F.; MESQUITA, A. J.; OLIVEIRA, A. N.; NICOLAU, E. S.; NEVES, R. B. S. Contagem bacteriana total do leite: relação com a composição centesimal e período do ano no Estado de Goiás. **Revista Brasileira de Ciências Veterinárias**, v. 15, n. 1, p.40-44, 2008.

BUTLER, G., STERGIADIS, S., SEAL, C., EYRE, M., LEIFERT, C. Fat composition of organic and conventional retail milk in northeast England. **Journal of Dairy Science**, v. 94, n. 1, p. 24-36, 2011.

CAMPOS, E. P. C. **Qualidade microbiológica, físico-química e pesquisa de resíduos de antibióticos e pesticidas no leite bovino produzido pelo sistema convencional e pelo sistema orgânico**. 2004. 58 f. Dissertação (Mestrado em Medicina Veterinária). Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2004.

CEDERBERG, C.; MATTSSON, B. Life cycle assessment of milk production – a comparison of conventional and organic farming. **Journal of Cleaner Production**, v. 8, p. 49-60, 2000.

CICCONI-HOGAN, K. M., GAMROTH, M., RICHERT, R., RUEGG, P. L., STIGLBAUER, K. E., SCHUKKEN, Y. H. Associations of risk factors with somatic cell count in bulk tank milk on organic and conventional dairy farms in the United States. **Journal of Dairy Science**, v. 96, n.6, p. 3689–3702, 2013.

FAGAN, E. P. **Fatores ambientais e de manejo sobre a composição química, microbiológica e toxicológica do leite produzido em duas granjas produtoras de leite tipo “A” no estado do Paraná**. 2006. 96 f. Tese (Doutorado em Zootecnia) – Programa de Pós-graduação em Zootecnia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2006.

FERNANDEZ, V. N. V. **Avaliação da qualidade do leite e de queijos produzidos pela agricultura familiar, em sistemas de produção ecológico e convencional, no leste do Rio Grande do Sul**. 2010. 99 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Veterinárias) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

FONSECA, L.F.L.; SANTOS, M. V. S. **Qualidade do leite e controle de mastite**. São Paulo: Lemos Editorial, 2000.175p.

MORO, G. **Qualidade do leite na região nordeste do Rio Grande do Sul: níveis de resíduos de agrotóxicos e medicamentos veterinários**. 2012. 78 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

HARMON, R. J. Physiology of mastitis and factors affecting somatic cell counts. **Journal of Dairy Science**, v. 77, n. 7, p. 2103-2112, 1994.

HASKELL, M. J.; LANGFORD, F. M.; JACK, M. C.; SHERWOOD, L.; LAWERENCE, A. B., RUTHERFORD, K. M. D. The effect of organic status and management practices on somatic cell counts on UK dairy farms. **Journal of Dairy Science**, v. 92, n. 8, p. 3775–3780, 2009.

HONORATO, L. A. **Produção de leite na Região Oeste de Santa Catarina em sistema orgânico e convencional na Agricultura Familiar**. 2011. 69 f. Tese (Doutorado em Zootecnia). Curso de Pós-graduação em Zootecnia, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2011.

IDF - International IDF Standard, 141C: 2000.

IDF - International IDF Standard, 196: 2004.

IDF - International IDF Standard, 148-2: 2006.

LACASAÑA, M.; LÓPEZ-FLORES, I.; RODRÍGUEZ-BARRANCO, M.; AGUILAR-GARDUÑO, C.; BLANCO-MUÑOZ, J.; PÉREZ-MÉNDEZ, O.; GAMBOA, R.; BASSOL, S.; CEBRIAN, M. E. Association between organophosphate pesticides exposure and thyroid hormones in floriculture workers, **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 243, p. 19-26, 2010.

LUUKKONEN, J.; KEMPPINEN, A.; KÄRKI, M.; LAITINEN, H.; MÄKI, M.; SIVELÄ, S.; TAIMISTO, A.; RYHÄNEN, E. The Effect of a protective culture and exclusion of nitrate on the survival of enterohemorrhagic *E. coli* and *Listeria* in Edam Cheese made from Finnish organic milk. **International Dairy Journal**, v. 15, n. 5, p. 449-457, may 2005.

MILANI, M. P. **Qualidade do leite em diferentes sistemas de produção, anos e estações climáticas no noroeste do Rio Grande do sul**. 2011. 63 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia dos Alimentos). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

MULLEN, K. A. E.; SPARKS, L. G.; LYMAN, R. L.; WASHBUM, S. P.; ANDERSON, K.L. Comparisons of milk on North Carolina organic and conventional dairies. **Journal of Dairy Research**, v. 96, n.10, p. 6753-6762, 2013.

MÜLLER, U.; SAUERWEIN, H. A comparison of somatic cell count between organic and conventional dairy cow herds in West Germany stressing dry period related changes. **Livestock Science**, v. 127, p. 30-37, 2010.

NERO, L. A.; VIÇOSA, G. N.; PEREIRA, F. E. V. Qualidade microbiológica do leite determinada por características de produção. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 386-390, 2009.

OLIVO, J. C.; BECK, L. I.; GABBI, A. M.; CHARÃO, P. S.; SOBCZACK, M. F.; GOMES, U.; DÜRR, J. W.; ARAÚJO FILHO, R. Composition and somatic cell count of milk in conventional and agro-ecological farms: a comparative study in Depressão Central, Rio Grande do Sul state, Brazil. **Livestock research for Rural Development**, v. 17, n. 6, 2005.

PRESTES, O. D. **Método rápido para a determinação simultânea de resíduos de agrotóxicos e medicamentos veterinários em alimentos de origem animal por LC-MS/MS**. 2011. 118 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

ROESCH, M.; DOHERR, M. G.; SCHÄREN, W.; SCHÄLLIBAUM, M.; BLUM, J. W. Subclinical mastitis in dairy cows in Swiss organic and conventional production systems. **Journal of Dairy Research**, v. 74, n. p. 86–92, 2007.

SATO, K.; BARTLETT, P. C.; ERSKINE, R. J.; KANEENE, J. B. A comparison of production and management between Wisconsin organic and conventional dairy herds, **Livestock Production Science**, v. 93, n. 2, p. 105-115, 2005.

TIKOSFSKY, L. L.; BARLOW J. W.; SANTISTEBAN, C.; SCHUKKEN, Y. H. A comparison of antimicrobial susceptibility patterns for *Staphylococcus aureus* in organic and conventional dairy herds. **Microbial Drug Resistance**. v. 9 (Suppl 1), p. 39-45, 2003.

TOLEDO, P.; ANDRÉN, A.; BJÖRCK, L. Composition of raw milk from sustainable production systems. **International Dairy Journal**, v.12, n. 1, p. 75–80, 2002.

VARGAS, D. P. **Efeito da contagem de células somáticas e contagem bacteriana total sobre os constituintes do leite**. 2012. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia dos Alimentos). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

WICKSTRÖM, E.; PERSSON-WALLER, K.; LINDMARK-MANSSON, H., OSTENSSON, K., STERNESJO, A. Relationship between somatic cell count, polymorphonuclear leucocyte count and quality parameters in bovine bulk tank milk. **Journal of Dairy Research**, v. 76, n. 2, p. 195-201, 2009.

WILLES, R. F.; NESTMAN, E. R.; MILLER, P. A. Scientific principles for evaluating the potential for adverse effects from chlorinated organic chemicals in the environment. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 18, p. 313–356, 1993.

Tabela 1 – Composição química, contagem de células somáticas (CCS) e contagem bacteriana total (CBT) de leites orgânicos e convencionais.

<i>Variáveis</i>	<i>Leite orgânico (n=120)</i>	<i>Leite Convencional (n=115)</i>	<i>CV(%)</i>
Gordura (%)	4,04 ^a	4,06 ^a	11,63
Proteína (%)	3,36 ^a	3,34 ^a	7,40
Lactose (%)	4,47 ^a	4,42 ^b	2,83
Sólidos totais (%)	12,82 ^a	12,78 ^a	5,42
CCS (x 1000 CS mL ⁻¹)*	489 ^a	495 ^a	5,19
CBT (x 1000 UFC mL ⁻¹)*	573 ^b	1.692 ^a	16,37

Letras diferentes na mesma linha diferem entre si (P<0,05)

CV: coeficiente de variação

* Valores apresentados na forma de média numérica original

Tabela 2 - Características das propriedades orgânicas e convencionais.

Características da produção	Orgânico (n=17)	Convencional (n=14)
Área (ha) Média (mín.-max.)	14,19 (4,3-24)	24,36 (9-63)
Vacas em lactação – Média (mín. – máx.)	10 (5-17)	9,21 (5 – 14)
Média de produção/dia (litros)	98,29	86,57
Raça: J (Jersey), H (Holandesa), G (Gir)	J (4), J+H(11), J+G(2)	J(1), H(2), J+H(11)
Manejo de ordenha		
Ordenha manual	1	-
Ordenha mecânica (circuito semi-fechado)	16	14
Higienização de utensílios	17	14
Detergente alcalino	7	10
Detergente ácido (uma vez na semana)	1	4
Detergente comum ou sabão	10	7
Água quente (AQ) ou hipoclorito (H) ou álcool (A)	10 (AQ), 4 (H), 1 (A)	6 (AQ), 5 (H)
Lavagem de tetos SEMPRE	14	11
Secagem de tetos com papel toalha	8	7
Secagem de tetos com pano	5	3
Não seca os tetos	4	4
Descarta os três primeiros jatos	11	10
Pré-dipping	2	1
Pós-dipping c/ clorexidina	2	3
Pós-dipping com (linhaça, carqueja, tansagem, babosa, glicerina)	4	-
Pós-dipping com iodo	3	3
Tipo de resfriamento		
Tanque de imersão	7	8
Tanque de expansão	10	6
Alimentação		
Adquire ingredientes de fornecedor externo (não orgânico)	14	10
Pastoreio fixo	-	1
Pastoreio rotativo	11	5
Pastoreio fixo + rotativo	6	8
Volumoso/silagem	17 (silagem de milho, silagem de sorgo(1), e planta de cana e de milho)	13 (3/10) planta de milho e cana/silagem de milho
Ração comercial	5	8
Ração caseira	12	9
Cuidados sanitários dos animais		
Teste do caneco fundo escuro	5	5
Teste CMT	5 (semanal), 3 (quinzenal)	2 (semanal), 1 (quinzenal)
Teste CMT quando achar necessário (observou presença de grumos na peneira ou caneco)	8	7
Terapia da vaca seca com antibiótico	1	4
Uso de antibiótico + homeopatia no tratamento da mastite	6	5

Usa somente antibiótico no tratamento da mastite	-	9
Descarta o leite com antibiótico conforme a bula	5	14
Descarta o leite com antibiótico conforme a legislação dos orgânicos	1	-
Tratamento alternativo (homeopatia e/ou fitoterapia)	11	-
Uso de alopata/tratamento tradicional para controle de parasitas (em casos de infestação)	5	14
Uso exclusivo de homeopatia e/ou fitoterapia e/ou piqueteamento para controle de parasitas	12	-

Tabela 3 - Níveis de agrotóxicos (mg L^{-1}) em amostras de leite orgânico e convencional.

Classe	Composto	Leite orgânico				Leite convencional				LMR mg L^{-1}
		> LOD < LOQ	> LOQ	mg L^{-1}	% <i>n</i> =120	> LOD < LOQ	> LOQ	mg L^{-1}	% <i>n</i> =115	
H	2,4-D	9	1	14,25**	8,33	3	0	0,005*	2,61	0,01 ^b
H	Clomazone	0	1	0,04**	0,83	ND	0	< LOD	0	-
H	Propizamida	1	0	0,02*	0,83	ND	0	< LOD	0	-
H	Simazina	6	0	0,005*	5,00	1	0	0,005*	0,87	-
I	Buprofezina	1	0	0,005*	0,83	3	0	0,005*	2,61	-
I	Clorpirifós, etil	ND	0	< LOD	0	0	1	0,02**	0,87	0,01 ^a
I	Clorpirifós, metil	1	3	0,029**	3,33	0	1	0,012**	0,87	0,01 ^a
I	Diazinona	ND	0	< LOD	0	1	0	0,0025*	0,87	0,01 ^a e 0,02 ^b
I	Fentiona	3	0	0,005*	2,50	1	0	0,005*	0,87	-
I	Fipronil	ND	0	< LOD	0	0	4	0,017**	3,48	0,02 ^b
F	Bitertanol	ND	0	< LOD	0	1	0	0,005*	0,87	0,05 ^b
F	Piraclostrobina	0	1	0,025**	0,83	3	0	0,005*	2,61	0,03 ^b
F	Tebuconazol	ND	0	< LOD	0	1	1	0,008**	1,74	0,01 ^b
F	Triclorfom	0	1	0,037**	0,83	0	2	0,045**	1,74	P

Abreviações: H, herbicidas; I, inseticidas; F, fungicidas; LOD, limite de detecção; LOQ, limite de quantificação; %, percentagem de amostras contaminadas considerando o total de amostras; ND, não detectado; * valores entre o LOD e LOQ foram assumidos como LOQ/2; **média do composto em amostras com concentrações acima do LOQ; ^a corresponde a limite máximo de resíduo (LMR) estipulado pela IN 17 MAPA (2013); ^b corresponde a LMR estipulado pelo *Codex Alimentarius*; P, uso proibido desde 2010.

5 DISCUSSÃO

A produção de leite orgânico, que já é uma realidade em vários países, é uma tendência promissora no Brasil. Para ser considerado leite orgânico, todas as etapas de produção devem seguir normas específicas, diferenciando-o do convencional, quanto às práticas de manejo, especialmente da alimentação dos animais (maior parte obtida de manejo orgânico, utilizando ao máximo o sistema de pastagem), do ambiente de criação (preferencialmente devem ser criados em regime de vida livre) e da sanidade animal (é proibido o uso de quimiossintéticos artificiais e hormônios) (BRASIL, 2011b). Desse modo, a distinção no processo produtivo entre os sistemas orgânico e convencional gera uma série de dúvidas sobre a qualidade do leite produzido, sobretudo no que diz respeito a sua composição nutricional e segurança alimentar.

Existem alguns trabalhos publicados comparando-se leite orgânico e convencional em diversos países, os quais podem auxiliar como referência, mas não servem como respostas para as indagações sobre o leite orgânico brasileiro. É pertinente colocar que a gestão de leite orgânico varia entre os países, devido à tradição e diferenças climáticas (BUTLER et al., 2011a). Também é importante levar em consideração que o rebanho orgânico de outros países possui características que o diferem do rebanho nacional, além de diferenças na alimentação, comumente mais rica em forragens no Brasil (GALDINO et al., 2012). Desta forma, julgou-se necessário investigar a qualidade do leite orgânico produzido no país.

Quanto aos resultados referentes a comparação entre os principais constituintes químicos do leite cru produzidos nos sistemas orgânico e convencional, estes mostraram que o “status orgânico” não interferiu na composição do leite. Não houve diferença entre os teores de gordura, proteína e sólidos totais. Apenas a lactose foi superior no leite orgânico. Comportamento já esperado para os resultados de composição química, pois as características de manejo entre os dois sistemas de produção eram muito semelhantes. Dentre elas se destacaram composição do rebanho parecidas, mesma origem geográfica e condições climáticas, de forma que os dois sistemas apresentam semelhanças na dieta dos animais. Assim, os principais fatores que poderiam ocasionar alterações na composição do leite foram semelhantes. Em estudos onde houve diferenças, foi constatado diferenças entre as raça e fundamentalmente no tipo de alimentação, sobretudo na ingestão de concentrados, maior no manejo convencional, enquanto que a dieta do orgânico era baseada em pastagens (ADLER et al., 2013; BUTLER et al., 2011b; ELLIS et al., 2006; OLIVO et al., 2005; PRANDINI et al., 2009).

No leite pasteurizado orgânico embora não tenha sido realizada a comparação entre os dois sistemas, na caracterização dos leites orgânicos de diferentes regiões do país, observou-se diferenças na composição química e essencialmente na composição de ácidos graxos. Por meio da análise de componentes principais foi possível verificar que o efeito de região mostrou-se importante fonte de variação. Sugere-se que a diferença regional tenha sido o fator de maior influência devido as diferenças das dietas ofertadas aos animais nos diferentes estados. Assim, a influência regional está fortemente relacionada com a composição final do leite, independente do sistema de produção, pois embora o manejo seja orgânico e a dieta oferecida atenda as exigências da legislação, observou-se que esta variou entre os três estados influenciando nos componentes químicos dos leites avaliados. Collomb et al. (2008) citam as diferenças na composição botânica da pastagem como fator que pode afetar o processo fermentativo do rúmen e conseqüentemente a composição de ácidos graxos do leite.

Para Larsen et al. (2010) diferenças na composição do leite entre origens geográficas ou estações do ano são esperadas, por serem explicadas principalmente por diferenças no regime alimentar. Quando compararam a influência das estações, da localização geográfica e dos sistemas de produção orgânico e convencional em relação aos constituintes do leite, ficou claro que a variação geográfica teve maior influência do que das estações, e dos sistemas de produção, corroborando com os dados deste estudo.

A contagem de células somáticas (CCS) encontrada neste estudo indicou o mesmo padrão de sanidade da glândula mamária no rebanho de ambos os sistemas. Sabe-se que a contagem de células somáticas é o principal indicador da presença de infecções intramárias, tornando-se uma informação bastante confiável sobre a saúde do úbere (MÜLLER, 2002). Manter a saúde do úbere continua sendo um grande problema na agricultura convencional e orgânica (WAGENAAR et al., 2011).

Ao constatar que não houve diferença de CCS entre os leites dos dois sistemas de produção, estes resultados sugerem que as práticas de gestão de prevenção usadas no sistema orgânico asseguraram uma proteção eficaz contra infecções intramárias. Deve-se destacar o menor uso de antibióticos quando comparado com o sistema convencional e o uso mais freqüente de homeopatia e fitoterapia pelo sistema orgânico.

Esse resultado está de acordo com Wagenaar et al. (2011) que compararam vários estudos que verificaram o efeito do sistema de produção e tratamentos alternativos sobre a saúde do úbere e concluíram que vacas sob manejo orgânico receberam menos tratamentos a base de antimicrobianos contra a mastite do que vacas do sistema convencional, mesmo assim, apresentaram saúde do úbere equivalente.

A utilização de agentes antimicrobianos em animais, incluindo os casos de mastites, contribui potencialmente para o desenvolvimento da resistência bacteriana (WHO, 2003; ZAFALON et al., 2008). Desta forma, diminuir o uso de antibióticos significa ganhos do ponto de vista de econômico, ambiental e principalmente de segurança alimentar/saúde pública.

Os dados referentes a contagem bacteriana total (CBT) indicaram melhor qualidade microbiológica do leite orgânico, sendo que o leite convencional apresentou média de CBT elevada e em desacordo com o limite máximo de 600.000 UFC/mL definido pela IN 62 (BRASIL, 2011a).

Os critérios indicativos da alta qualidade higiênica do leite cru incluem baixo número de microrganismos saprófitas e ausência ou número muito pequeno de microrganismos patogênicos (HEESCHEN, 1996 apud BRITO et al., 2000). O número e o tipo de bactérias encontrados no leite imediatamente após a ordenha estão associados com o contato direto do leite, com fontes contaminadas no ambiente da propriedade, como o ar, o solo, os trabalhadores, fezes, alimentação e excreção do úbere de um animal infectado (ANGULO; LEJEUNE; RAJALA-SCHULTZ, 2009). É importante salientar que a refrigeração do leite, logo após a ordenha, visa diminuir a multiplicação microbiana, entretanto, sua eficiência é maximizada se associada a outros fatores, especialmente de ordem higiênica, pois se a contaminação inicial for muito alta, a refrigeração do leite, por si só, não é garantia de qualidade (FAGUNDES et al., 2006).

A maior determinante que influencia a qualidade e segurança dos produtos lácteos é a qualidade do leite cru. Geralmente, o leite de vacas saudáveis é estéril no interior da glândula mamária (NADA et al., 2012). O que indica que a alta contaminação bacteriana no leite convencional pode ser atribuída a deficiências no manejo e higiene de ordenha, o que resultou em elevada contaminação inicial. É pertinente colocar que o processo de desinfecção dos utensílios e equipamentos pode ter sido inadequado, pois a desinfecção tem papel fundamental na redução de microrganismos. Além disso, o sistema de refrigeração do leite nas propriedades convencionais era na sua maioria (57%) realizado em tanque de imersão, sabidamente menos eficiente que o sistema em tanque de expansão, que somado a um leite com baixa qualidade microbiológica logo após a ordenha deve ter contribuído para esse resultado.

Outro aspecto de qualidade importante avaliado neste estudo foi a presença de resíduos químicos no leite. A contaminação do leite orgânico por agrotóxicos não era esperada, devido às exigências legais que proíbem esses compostos na rotina da produção

orgânica (BRASIL, 2003; BRASIL, 2011b). Entretanto, neste estudo, o número de amostras em que foram detectados agrotóxicos foi semelhante nos dois sistemas de produção. Embora o perfil de contaminação dos leites tenha sido diferente, nas amostras orgânicas foi detectado uma diversidade maior de compostos da classe dos herbicidas, sendo que estes foram os compostos com maior incidência tanto em leites orgânicos pasteurizados, como em leites crus. Por outro lado, nos leites convencionais, os compostos encontrados com maior frequência foram da classe dos inseticidas, seguido pelos fungicidas.

No entanto, quando se avalia a contaminação do ponto de vista da segurança alimentar, ou seja, quais e quantas amostras continham compostos químicos acima do limite máximo de resíduo (LMR), ou compostos com uso proibido, percebe-se um novo panorama. No leite orgânico, a classe quantificada em maior número de amostras foi dos inseticidas, sendo o clorpirifós (n=4) o composto com maior incidência acima dos LMR, seguido do herbicida 2,4-D (n=1) e do fungicida triclorfom (n=1), composto proibido pela legislação brasileira desde 2010 (ANVISA, 2010). No leite convencional, os compostos de maior incidência com concentrações acima do LMR, continuaram sendo os inseticidas. Foram eles: o clorpirifós (n=3), o fipronil (n=1) e o monocrotofós (n=1) composto proibido (ANVISA, 2006), seguido do fungicida triclorfom (n=2).

Ainda quanto aos aspectos da contaminação por resíduos de agrotóxicos entre os sistemas de produção, é interessante colocar que o grupo químico encontrado com maior incidência, em ambos os sistemas e tipos de leite pesquisados, foi o dos organofosforados. Já é conhecido que são compostos amplamente utilizados no combate a pragas no mundo inteiro. Também são encontrados com grande frequência quando investigados em amostras de leite (CAMPOS, 2004; FAGAN, 2006; NERO et al., 2007; PAGLIUCA et al., 2006), sendo motivo de preocupação, pois são compostos comprovadamente tóxicos para o ser humano. Dentre os efeitos tóxicos associados aos organofosforados estão a neurotoxicidade, a imunotoxicidade, a carcinogenicidade, a desregulação endócrina e alterações no desenvolvimento do indivíduo (ANVISA, 2009).

Um fator bastante positivo na produção orgânica foi o baixo uso de antimicrobianos. No entanto, a qualidade do leite orgânico brasileiro precisa melhorar, pois além de estar livre de medicamentos veterinários, não deve conter agrotóxicos. Deve-se avaliar as causas da contaminação encontrada, com o objetivo de orientar ações eficientes de controle sanitário para aumentar a segurança do produto.

Entre os aspectos favoráveis para incentivar a consolidação e a expansão da produção de leite orgânico no país, está o fato de que no Brasil, a produção pecuária é baseada

predominantemente em sistemas com pastagens naturais ou cultivadas (FAO, 2009), o que facilita a sua implantação. O outro ponto é que grande parte da produção de leite no país vem de regimes produtivos considerados de base familiar (OLIVEIRA, 2008) e a agricultura familiar tem na produção orgânica um nicho interessante para sua viabilidade econômica. Segundo Cruz et al. (2006), a agricultura familiar possui uma vocação natural para a diversificação e a integração das atividades e menor utilização de insumos externos.

6 CONCLUSÕES

- Quanto à contaminação dos leites por agrotóxicos, não houve diferença entre os sistemas orgânico e convencional.
- Os leites pasteurizados de São Paulo e do Distrito Federal continham maiores teores de gordura, proteína e lactose do que o do Rio Grande do Sul.
- Foi observado efeito da origem geográfica, e em menor escala o efeito da sazonalidade na composição do leite, principalmente no perfil de ácidos graxos, possivelmente por diferenças no regime alimentar. Os leites do Rio Grande do Sul e de São Paulo apresentaram gordura com melhor qualidade nutricional (maior teor de PUFA, MUFA, EFA, CLA) do que os leites do Distrito Federal, que apresentaram conteúdo de ácidos graxos saturados superiores.
- Os constituintes do leite cru (sólidos totais) não foram influenciados pelo sistema de produção orgânico, reforçando o conceito de que a composição química do leite está relacionada principalmente com raça e regime alimentar.
- O leite orgânico cru apresentou menor contagem bacteriana total e teor mais elevado de lactose que o leite convencional; indicando que foi obtido em melhores condições higiênico-sanitárias.
- As contagens de células somáticas foram semelhantes nos leites de ambos os sistemas. No sistema orgânico ficou evidente o menor uso de antibióticos e a prevalência de tratamentos alternativos como a homeopatia e fitoterapia para o controle da mastite.
- Com base nos resultados obtidos, é possível dizer de modo geral que a produção de leite orgânico no país é promissora, sugerindo-se que com a escolha das raças de genética adequada e alimentação equilibrada é possível obter leite de qualidade, com a vantagem de baixo uso de antimicrobianos. No entanto, foram verificados problemas de contaminação por agrotóxicos, servindo como alerta para certificadoras e órgãos governamentais, pois fica explícita a necessidade de melhoria da qualidade do leite orgânico quanto a este aspecto. Mas, ficou evidente a potencialidade do país para esta atividade, bem como, esta confirmou ser uma oportunidade para o desenvolvimento e melhoria da qualidade de vida de pequenas e médias propriedades com características de agricultura familiar, perfil da maioria dos produtores de leite no país.

REFERÊNCIAS

ADLER, S. A.; JENSEN, S. K.; GOVASMAR, E.; STEINSHAMN, H. Effect of short-term versus long-term grassland management and seasonal variation in organic and conventional dairy farming on the composition of bulk tank milk. **Journal of Dairy Science**, v. 96, n. 9, p. 5793-5810, 2013.

ANGULO, F. J.; LEJEUNE, J. T.; RAJALA-SCHULTZ, P. J. Unpasteurized milk: a continued public health threat. **Clinical Infectious Diseases**, v. 48, n. 1, p. 93-100, 2009.

ANVISA 2009 – Nota Técnica: Reavaliação toxicológica do ingrediente ativo triclorfom. Disponível em:

<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/home/agrotoxicotoxicologia/!ut/p/c4/04_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hnd0cPE3MfAwMDMydnA093Uz8z00B_A3djM_2CbEdFANFW4Q0!/?1dmy&urile=wcm%3Apath%3A/anvisa+portal/anvisa/inicio/agrotoxicos+e+toxicologia/publicacao+agrotoxico+toxicologia/reavaliacao+de+produtos+agrotoxicos++reolucao+rdc+n+10+2008++triclorfom>. Acesso em: 05 out2013.

ANVISA. Resolução - RDC nº 215 de 14 de dezembro de 2006. **Diário Oficial da União**, n. 240, 15 dez. 2006. Seção 1p. 127.

_____. Resolução - RDC nº 37 de 16 de agosto de 2010. **Diário Oficial da União**, n. 158, 18 ago. 2010. Seção 1 p. 46.

ANVISA 2011 – Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA) – Relatório de 2010. Disponível em:

<<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/55b8fb80495486cdaecbff4ed75891ae/Relat%C3%B3rio+PARA+2010+-+Vers%C3%A3o+Final.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 10 set.2013.

AKALIN, A. S.; TOKUSOGLU, Ö.; GÖNÇ, S.; AYCAN, S. Occurrence of conjugated linoleic acid in probiotic yoghurts supplemented with fructooligosaccharide. **International Dairy Journal**, v. 17, n. 9, p. 1089-1095, 2007.

ARCURI, E. F.; BRITO, M. A. V. P.; BRITO, J. R. F.; PINTO, S. M.; ÂNGELO, F. F.; SOUZA, G. N. Qualidade microbiológica do leite refrigerado nas fazendas. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 58, n. 3, p. 440-446, 2006.

BASTOS, L. H. P.; CARDOSO, M. H. W. M.; NÓBREGA, A. W.; JACOB, S. do C. Possíveis fontes de contaminação do alimento leite, por agrotóxicos, e estudos de monitoramento de seus resíduos: uma revisão nacional. **Caderno Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 1, p. 51-60, 2011.

BARBANO, D. M.; MA, Y.; SANTOS, M. V. Influence of raw milk quality on fluid milk shelf life. **Journal of Dairy Science**, v. 89 (Suppl. 1), p. E-15-E-19, 2006.

BERGAMO, P.; FEDELE, E.; IANNIBELLI, L.; MARZILLO, G. Fat-soluble vitamin contents and fatty acid composition in organic and conventional Italian dairy products. **Food Chemistry**, v. 82, n. 4, p. 625-631, 2003.

BRASIL 2002. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa 51**. Regulamentos Técnicos de Produção, Identidade e Qualidade do Leite tipo A, do Leite tipo B, do Leite tipo C, do Leite Pasteurizado e do Leite Cru Refrigerado e o Regulamento Técnico da Coleta de Leite Cru Refrigerado e seu Transporte a Granel. Brasília, DF.

BRASIL 2003. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Lei 10.831, de 23 de dezembro de 2003**. Dispõe sobre a agricultura orgânica e dá outras providências. Publicado no Diário Oficial da União de 24/12/2003, Seção 1, p. 8-9.

BRASIL 2011a. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 62, de 29 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre Regulamento Técnico de Produção, Identidade e Qualidade de Leite Cru Refrigerado e Leite Pasteurizado.

BRASIL 2011b. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 46, de 6 de outubro de 2011**. Estabelece Regulamento Técnico para os Sistemas de Produção Animal e Vegetal, bem como as listas de substâncias permitidas para uso nos Sistemas Orgânicos de Produção Animal e Vegetal.

BRITO, J. R. F.; PAIVA; BRITO, M. A. V.; VERNEQUE, R. S. Contagem bacteriana da superfície de tetas de vacas submetidas a diferentes processos de higienização, incluindo a ordenha manual com participação do bezerro para estimular a descida do leite. **Ciência Rural**, v. 30, n. 5, p. 847-850, 2000.

BRITO, M. A.V. P.; LANGE, C. C. Resíduos de antimicrobianos no leite. Juiz de Fora: Embrapa Gado de Leite. **Comunicado Técnico**, n. 44, 2005.

BUTLER G.; NIELSEN, J. H.; SLOTS, T.; SEAL, C.; EYRE, M. D.; SANDERSON, R.; LEIFERT, C. Fatty acid and fat-soluble antioxidant concentrations in milk from high- and low-input conventional and organic systems: seasonal variation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 88, n. 8, p. 1431-1441, 2008.

BUTLER G.; COLLOMB, M.; REHBERGER, B.; SANDERSON, R.; EYRE, M.; LEIFERT, C. Conjugated linoleic acid isomer concentrations in milk from high- and low-input management dairy systems. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 89, p. 697-705, 2009.

BUTLER G.; NIELSEN, J. H.; LARSEN, M. K.; REHBERGER, B.; STERGIADIS, S.; CANEVER, A.; LEIFERT, C. The effects of dairy management and processing on quality characteristics of milk and dairy products. **NJAS-Wageningen Journal of Life Sciences**, v. 58, p. 97-102, 2011a.

BUTLER, G.; STERGIADIS, S.; SEAL, C.; EYRE, M.; LEIFERT, C. Fat composition of organic and conventional retail milk in northeast England. **Journal of Dairy Science**, v. 94, n. 1, p. 24-36, 2011b.

CALDAS, E.; SOUZA, L. C. Assessment of the chronic risk for ingestion of pesticide residues in the Brazilian diet. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v. 34, n. 5, p.529-537, 2000.

CAMPOS, E. P. C. **Qualidade microbiológica, físico-química e pesquisa de resíduos de antibióticos e pesticidas no leite bovino produzido pelo sistema convencional e pelo sistema orgânico.** 2004. 58 f. Dissertação (Mestrado em Medicina Veterinária) Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2004.

CEBALLOS, L.S.; MORALES, E.R.; ADARVE, G.D.T.; CASTRO, J.D.; MARTINEZ, L.P.; SANZ SAMPELAYO, M.R. Composition of goat and cow milk produced under similar conditions and analyzed by identical methodology. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 22, n. 4, p. 322–329, 2009.

CEDERBERG, C.; MATTSSON, B. Life cycle assessment of milk production – a comparison of conventional and organic farming. **Journal of Cleaner Production**, v. 8, n. 1, p. 49-60, 2000.

CHILLIARD, Y.; GLASSER, F.; FERLAY, A.; BERNARD, L.; ROUEL, J.; DOREAU, M. Diet, rumen biohydrogenation and nutritional quality of cow and goat milk fat. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, p. 828–855, 2007.

COSTA, F. M. A.; D’ALESSANDRO, W. T.; CARVALHO, A. L.; ROCHA, J. M.; TANEZINI, C. A.; PONTES, I. S.; FERREIRA, M. L.; SOTÉRIO, N.M.F. Variação do teor de gordura no leite bovino cru. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 27, n. 5, p. 763-769, 1992.

COLLOMB, M.; BISIG, W.; BÜTIKOFER, U.; SIEBER, R.; BREGY, M.; ETTER, L. Fatty acid composition of mountain milk from Switzerland: comparison of organic and integrated farming systems. **International Dairy Journal**, v. 18, n. 10-11, p. 976-982, 2008.

CRUZ, J. C.; KONZEN, E. A.; PEREIRA FILHO, I. A.; MARRIEL, I. E.; CRUZ, I.; DUARTE, J. O. de; OLIVEIRA, M. F.; ALVARENGA, R. C. Produção de milho orgânico na agricultura familiar. **Circular técnica, EMBRAPA**, n. 81, p. 1-17, 2006.

DAGNAC, T.; GARCIA-CHAO, M.; PULLEIRO, P.; GARCIA-JARES, C.; LLOMPART, M. Dispersive solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the multi-residue analysis of pesticides in raw bovine milk. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 18, p. 3702-3709, 2009.

DAYAN, A. D. Allergy to antimicrobial residues in food: assessment of the risk to man. **Veterinary Microbiology**, v. 35, n. 3-4, p. 213-226, 1993.

DI MUCCIO, A.; PELOSI, P.; BARDINI, D. A.; GENERALI, T.; AUSILI, A.; VERGORI, F. Selective extraction of pyrethroid residues from milk by solid-matrix dispersion. **Journal of Chromatography A**, v. 765, p. 51-60, 1997.

EIFERT, E. C.; LANA, R. P.; LANNA, D. P. D.; TEIXEIRA, M. A.; ARCURI, P. B.; LEO, M. I.; OLIVEIRA, M. V. M.; VALADARES FILHO, S. C. Perfil de ácidos graxos e conteúdo de ácido linoleico conjugado no leite de vacas alimentadas com a combinação de óleo de soja e fontes de carboidratos na dieta. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 35, p. 1829-1837, 2006.

ELLIS, K. A.; INNOCENT, G.; GROVE-WHITE, D.; CRIPPS, P.; MCLEAN, W. G.; HOWARD, C. V.; MIHM, M. Comparing the fatty acid composition of organic and conventional milk. **Journal of Dairy Science**, v. 89, n. 6, p. 1938-1950, 2006.

ELMOSLEMANY, A. M.; KEEFE, G.P.; DOHOO, I. R.; WICHTEL, J. J.; STRYHN, H. DINGWELL, R. T. The association between bulk tank milk analysis for raw milk quality and on-farm management practices. **Preventive Veterinary Medicine**, v. 95, p. 32-40, 2010.

FAGAN, E. P. **Fatores ambientais e de manejo sobre a composição química, microbiológica e toxicológica do leite produzido em duas granjas produtoras de leite tipo “A” no estado do Paraná.** 2006. 96 f. Tese (Doutorado em Zootecnia) – Programa de Pós-graduação em Zootecnia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2006.

FAGAN, E. P.; TAMANINI, R.; FAGNANI, R.; BELOTI, V.; BARROS, M. A. F.; JOBIM, C. C. Avaliação de padrões físico-químicos e microbiológicos do leite em diferentes fases de lactação nas estações do ano em granjas leiteiras no Estado do Paraná – Brasil. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 29, n. 3, p.651-660, 2008.

FAGNANI, R.; BATIAGLINI, A. P. P.; TAMANINI, R.; SEIXAS, F. N.; BELOTI, V. Análise de risco de praguicidas em leite cru e caracterização do uso em propriedades leiteiras. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 66, n. 383, p. 20-26, 2011.

FAGUNDES, C. M.; FISCHER, V.; SILVA, W. P.; CARBONERA, N.; ARAÚJO, M. R. Presença de *Pseudomonas* spp em função de diferentes etapas da ordenha com distintos manejos higiênicos e no leite refrigerado. **Ciência Rural**, v. 36, n. 2, p. 568-572, 2006.

FANTI, M. G. N.; ALMEIDA, K. E.; RODRIGUES, A. M.; SILVA, R. C.; FLORENCE, A. C. R.; GIOIELLI, L. A.; OLIVEIRA, M. N. Contribuição ao estudo das características físico-químicas e da fração lipídica do leite orgânico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, p. 259-265, dez. 2008.

FEIDEN, A.; de ALMEIDA, D. J.; VITOI, V.; de ASSIS, R. L. Processo de conversão de sistemas de produção convencionais para sistemas de produção orgânicos. **Caderno de Ciência & Tecnologia**, v. 19, n. 2, p.179-204, 2002.

FERNANDEZ-ALVAREZ, M.; LLOMPART, M.; LAMAS, J. P.; LORES, M.; GARCIA-JARES, C.; CELA, R.; DAGNAC, T. Development of a solid-phase microextractio gas chromatography with microelectron-capture detection method for a multiresidue analysis of pesticides in bovine milk. **Analytical Chemical ACTA**, v. 617, p. 37-50, 2008.

FONSECA, L.F.L.; SANTOS, M. V. S. **Qualidade do leite e controle de mastite.** São Paulo: Lemos Editorial, 2000.175p.

FONSECA, G. P.; CRUZ, A. G.; FARIA, J. A. F.; SILVA, R.; MOURA, M. R. L.; CARVALHO, L. M. J. Antibiotic residues in Brazilian UHT milk: a screening study. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 451-453, 2009.

FONSECA, M. F. de A. C. Agricultura orgânica: regulamentos técnicos para acesso aos mercados dos produtos orgânicos no Brasil. PESAGRO-RIO, 2009, 119p. Disponível em: <http://www.pesagro.rj.gov.br/downloads/publicacao/Agricultura_Organica.pdf>. Acesso em: 15 set.2013.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. FAO - Roma, 2009. Disponível em: <<http://www.fao.org/ag/AGP/AGPC/doc/Counprof/Brazil/Brazil.htm>>. Acesso em: 8 set. 2013.

GALDINO, M. C.; DOMINGUES, P. F.; LAPENNA, B. S. A produção de leite orgânico e aspectos de segurança alimentar. **Veterinária e Zootecnia**, v. 19, n. 4, p. 490-501, 2012.

GOULART, S. M.; QUEIROZ, M. E.L.R.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, J. H. Low-temperature clean-up method for the determination of pyrethroids in milk using gas chromatography with electron capture detection. **Talanta**, v. 75, n. 5, p. 1320-1323, 2008.

HASKELL, M. J., LANGFORD, F. M., JACK, M. C., SHERWOOD, L., LAWERENCE, A. B., RUTHERFORD, K. M. D. The effect of organic status and management practices on somatic cell counts on UK dairy farms. **Journal of Dairy Science**, v. 92, n. 8, p. 3775–3780, 2009.

HU, F. B.; MANSON, J. E.; WILLET, W. C. Types of dietary fat and risk of coronary heart disease: A critical review. **The Journal of the American College of Nutrition**, v. 20, p. 5-19, 2001.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). **Censo Agropecuário 2006**. Brasil, Grandes Regiões e Unidades da Federação. Rio de Janeiro, 2006. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/agropecuaria/censoagro/brasil_2006/Brasil_censoagro2006.pdf>. Acesso em: 10 out. 2013.

IFOAM - International Federation of Organic Agriculture Movements. The Principles of Organic Agriculture. Disponível em: <<http://www.ifoam.org/en/organic-landmarks/principles-organic-agriculture>>. Acesso em: 15 ago.2013.

JARDIM, A. N. O. **Resíduos de pesticidas em alimentos: validação de metodologia analítica, análise em frutas e avaliação da exposição da população brasileira pelo método probabilístico**. 2012. 148 f. Tese (Doutorado em Ciências da Saúde). Programa de Pós-graduação em Ciências da Saúde, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2012.

JEONG, I.-S.; KWAK, B.-M.; AHN, J.-H.; JEONG, S.-H. Determination of pesticide residues in milk using a QuEChERS based method developed by response surface methodology. **Food Chemistry**, v. 133, p. 473-481, 2012.

JOBIM, C. F. P.; NUNES, N. L.; GIUGLIANI, R.; CRUZ, M. B. I. Existe uma associação entre mortalidade por câncer e uso de agrotóxicos? Uma contribuição ao debate. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 15, n. 1, p. 277-288, 2010.

- LACASAÑA, M., LÓPEZ-FLORES, I., RODRÍGUEZ-BARRANCO, M., AGUILAR-GARDUÑO, C., BLANCO-MUÑOZ, J., PÉREZ-MÉNDEZ, O., GAMBOA, R., BASSOL, S., CEBRIAN, M. E. Association between organophosphate pesticides exposure and thyroid hormones in floriculture workers. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 243, p. 19-26, 2010.
- LANGONI, H.; SAKIYAMA, D. T. P.; GUIMARÃES, F. de F.; MENOZZI, B. D.; da SILVA, R. C. Aspectos citológicos e microbiológicos do leite em propriedades no sistema orgânico de produção. **Pesquisa Veterinária Brasileira**, v. 29, n.11, p. 881-886, 2009.
- LARINI, L. **Toxicologia dos praguicidas**. 3. ed. São Paulo, Ed. Manole Ltda., 1999, 296 p.
- LARSEN, M. K.; NIELSEN, J. H.; BUTLER, G.; LEIFERT, C.; SLOTS, T.; KRISTIANSEN, G. H.; GUSTAFSSON, A. H. Milk quality as affected by feeding regimens in a country with climated variation. **Journal Dairy Science**, v. 93. n. 7, p. 2863-2873, 2010.
- LIMA, M. DA C. G. DE; SENA, M. J. DE; MOTA, R. A.; MENDES, E. S.; ALMEIDA, C. C. DE; SILVA, R. P. P. E. Contagem de células somáticas e análises físico-químicas e microbiológicas do leite cru tipo C produzido na região agreste do estado de Pernambuco. **Arquivos do Instituto Biológico**, v. 73, n.1, p. 89-95, 2006.
- LUUKKONEN, J., KEMPPINEN, A., KÄRKI, M., LAITINEN, H., MÄKI, M., SIVELÄ, S., TAIMISTO, A., RYHÄNEN, E. The Effect of a protective culture and exclusion of nitrate on the survival of enterohemorrhagic *E. coli* and *Listeria* in Edam Cheese made from Finnish organic milk. **International Dairy Journal**, v. 15, n. 5, p. 449-457, 2005.
- MA, Y.; RYAN, C.; BARBANO, D. M.; GALTON, D. M.; RUDAN, M. A.; BOOR, K. J. Effects of somatic cell count on quality and shelf-life of pasteurized fluid milk. **Journal of Dairy Science**, v. 83, p. 264-274, 2000.
- MACHADO, P. F.; CASSOLI, L. D.; SILVA, A. L. O que é leite de qualidade. **Revista Mundo do Leite**, n. 35, p. 22-26, 2009.
- MACHADO, P. F.; PEREIRA, A. R.; SARRÍES, G. A. Composição do leite de tanques de rebanhos brasileiros distribuídos segundo sua contagem de células somáticas. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 29, n. 6, p. 1883-1886, 2000.
- MARTIN, C. A.; ALMEIDA, V. V.; RUIZ, M. R.; VISENTAINER, J. E. L.; MATSHUSHITA, M.; SOUZA, N. E.; VISENTAINER, J. V. Ácidos graxos poliinsaturados omega-3 e omega-6: importância e ocorrência em alimentos. **Brazilian Journal of Nutrition**, v.19, n. 6, p. 761-770, 2006.
- MATTOS, M. R. de; BELOTI, V.; TAMANINI, R.; MAGNANI, D. F.; NERO, L. A.; BARROS, M. A. F.; PIRES, E. M. F.; PAQUEREAU, B. P.D. Qualidade do leite cru produzido na região do agreste de Pernambuco, Brasil. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p.173-182, 2010.
- McEVOY, J. D. G. Contamination of animal feeding stuffs as a cause of residues in food: a review of regulatory aspects, incidence and control. **Analytica Chemical Acta**, v. 473, p. 3-26, 2002.

MONTEIRO, A. A.; TAMANINI, R.; SILVA da C. L. C.; MATTOS, de R. M.; MAGNANI, F.; OVIDIO, L.; NERO, L. A.; BARROS, M. A. F. Características da produção leiteira da região do agreste do estado de Pernambuco, Brasil. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 28, n. 4, p.665-674, 2007.

MORAIS, C. M. Q. J.; DURÃES, T. S.; NÓBREGA, A.W.; JACOB, S.C. Presença de resíduos de antibióticos em leite bovino pasteurizado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.30 (supl.1), p. 33-35, 2010.

MÜLLER, E. E. Qualidade do leite, células somáticas e prevenção da mastite. **Anais do II Sul- Leite: Simpósio sobre Sustentabilidade da Pecuária Leiteira na Região Sul do Brasil**. Editores: Geraldo Tadeu dos Santos et al. – Maringá : UEM/CCA/DZO – NUPEL, 2002. 212P. Toledo – PR, 29 e 30/08/2002.

MÜLLER, U.; SAUERWEIN, H. A comparison of somatic cell count between organic and conventional dairy cow herds in West Germany stressing dry period related changes. **Livestock Science**, v. 127, p. 30-37, 2010.

NADA, S.; DJEKIC, I.; TOMASEVIC, I.; MIOSINOVIC, J.; GVOZDENIVIC, R. Implication of food safety measures on microbiological quality of raw and pasteurized milk. **Food Control**, v. 25, n. 2, p. 728-731, 2012.

NASCIMENTO, G. G. F.; MAESTRO, V.; CAMPOS, M. S. P. Ocorrência de Resíduos de Antibióticos no Leite Comercializado em Piracicaba, SP. **Revista de Nutrição**, v.14, n. 2, p. 119-124, 2001.

NERO, L. A.; MATTOS, M. R.; BELOTI, V.; BARROS, M. A. F.; PONTES NETTO, D.; FRANCO, B. D. G. M. Organofosforados e carbamatos no leite produzido no Brasil: ocorrência e ação sobre *Listeria monocytogenes* e *Salmonella spp*. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 201-204, 2007.

NERO, L. A., VIÇOSA, G. N., PEREIRA, F. E. V. Qualidade microbiológica do leite determinada por características de produção, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 386-390, 2009.

OGA, S.; CAMARGO, M. M. A.; BATISTUZZO, J. A. O. **Fundamentos de toxicologia**. 3. ed. São Paulo: Editora Atheneu, 2008. 677 p.

OLIVEIRA, L. F. T. **Ambiente institucional e produção leiteira**: um estudo de caso na região oeste catarinense a partir da introdução da IN51. 2008. 116 f. Dissertação (Mestrado em Extensão Rural). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

OLIVO, J. C.; BECK, L. I.; GABBI, A. M.; CHARÃO, P. S.; SOBCZACK, M. F.; GOMES, U.; DÜRR, J. W.; ARAÚJO FILHO, R. Composition and somatic cell count of milk in conventional and agro-ecological farms: a comparative study in Depressão Central, Rio Grande do Sul state, Brazil. **Livestock research for Rural Development**, v. 17, n. 6, p.1-5, 2005.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Global status report on noncommunicable diseases 2010**. Genebra, 2010.

PAGLIUCA, G.; SERRAINO, A.; GAZZOTTI, T.; BORSARI, A.; ROSMINI, R. Organophosphorus pesticides residues in Italian raw milk. **Journal of Dairy Research**, v. 73, p. 340-344, 2006.

PANZA, S. G. A.; BROTHERHOOD, R.; ANDREOTTI, A.; REZENDE, C.; BALERONI, F. H.; PAROSCHI, V. H. B. Avaliação das condições higiênico-sanitárias durante a manipulação dos alimentos, em um restaurante universitário, antes e depois do treinamento dos manipuladores. **Higiene Alimentar**, v. 20, n.138, p.15-19, 2006.

PEREIRA, D. B. C.; SILVA, P. H. F.da.; COSTA Jr, L. C. G.; OLIVEIRA, L. L. de. **Físico-química do leite e derivados: métodos analíticos**. 2. ed. Juiz de Fora: EPAMIG, 2001. 234 p.

PEREIRA, A. R.; MACHADO, P. F.; SARRÍES, G. A. Contagem de células somáticas e características produtivas de vacas da raça holandesa em lactação. **Ciência Agrícola**, v.58, n.4, p.649-654, 2001.

PERES, J. R. O leite como ferramenta do monitoramento nutricional. In: GONZALEZ, F.H.D. et al. **Uso do leite para monitorar a nutrição e metabolismo de vacas leiteiras**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001. p. 29-43.

PRANDINI, A.; SIGOLO, S.; PIVA, G. Conjugated linoleic acid (CLA) and fatty acid composition of milk, curd and Grana Padano cheese in conventional and organic farming systems. **Journal of Dairy Research**. v. 76, p. 278–282. 2009.

RIBAS, P. N.; HARTMANN, W.; MONARDES, H. G.; COTARELLI, U. V. A. Sólidos totais do leite em amostras de tanque nos estados do Paraná, Santa Catarina e São Paulo. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 33, n.6 (supl. 3), p. 2343-2350, 2004.

RIBEIRO, M.E.R.; STUMPF JÚNIOR, W.; BUSS, H. **Qualidade de leite**. In: BITENCOURT, D.; PEGORARO, L.M.C.; GOMES, J.F. Sistemas de pecuária de leite: uma visão na região de Clima Temperado. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, p.175-195, 2000.

RIBEIRO, M. G.; GERALDO, J. S.; LANGONI, H.; LARA, G. H. B.; SIQUEIRA, A. K.; SALERMO, T.; FERNANDES, C. Microrganismos patogênicos, celularidade e resíduos de antimicrobianos no leite bovino produzido no sistema orgânico. **Pesquisa Veterinária Brasileira**, v. 29, n. 1, p. 52-58, 2009.

RODRIGUES, F. M.; MESQUITA, P. R. R.; OLIVEIRA, L. S.; OLIVEIRA, F. S.; MENEZES FILHO, A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Development of a headspace solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry method for determination of organophosphorus pesticide residues in cow milk. **Microchemical Journal**, v. 98, n. 1, p. 56-61, 2011.

ROESCH, M., DOHERR, M. G., SCHÄREN, W., SCHÄLLIBAUM, M., BLUM, J. W. Subclinical mastitis in dairy cows in Swiss organic and conventional production systems. **Journal of Dairy Research**, v. 74, n. p. 86–92, 2007.

- SANTOS, M. V. Impactos econômicos da CCS. **Revista Mundo do Leite**, n. 25, p. 24-26, 2007.
- SANTANA, E. H. W.; BELOTI, V.; BARROS, M. A.F.; MORAES, L. B.; GUSMÃO, V. V.; PEREIRA, M. S. Contaminação do leite em diferentes pontos do processo de produção: I. Microrganismos aeróbios mesófilos e psicrotróficos. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 22, n. 2, p. 145-154, 2001.
- SATO, K., BARTLETT, P. C., ERSKINE, R. J., KANEENE, J. B. A comparison of production and management between Wisconsin organic and conventional dairy herds. **Livestock Production Science**, v. 93, n. 2, p. 105-115, 2005.
- SILVA, T. S. **Qualidade do leite produzido no estado de Goiás - ocorrência de resíduos de antimicrobianos e acidez titulável**. 2011. 94 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) Escola de Veterinária e Zootecnia, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO, 2011.
- SIMIONATO, J. I. **Composição química e quantificação de ácidos graxos com ênfase ao ácido linoléico conjugado (CLA) em leite e derivados**. 2008. 115 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.
- SIMOPOULOS, A. The importance of omega-6/ omega-3 essential fatty acids. **Biomedicine Pharmacotherapy**, v. 56, n. 8, p. 365-379, 2002.
- SOARES, J. P. G.; SALMAN, A. K. D.; AROEIRA, L. M. J.; FONSECA, A. H.; SANAVRIA, A.; SILVA, J. B.; FAGUNDES, G. M. Organic milk production in Brazil: technologies for sustainable production. **ICROFS News**, Dinamarca, v. 1, n. 1, p. 6-9, 2012.
- SOUSA, F. C.; OLIVEIRA, E. N. A.; SANTOS, D. C.; SILVA, E. F. M. Ocorrência de resíduos de antibióticos em leites pasteurizados comercializados no estado do Ceará - Brasil. **Revista Verde**, v. 5, n. 4, p. 10 – 14, 2010.
- SUMDRUM, A. Organic livestock farming a critical review, **Livestock Production Science**, v. 67, p. 207-215, 2001.
- TEMME, E. H.; MENSINK, R. P.; HORNSTRA, G. Comparison of the effects of diets enriched in lauric, palmitic, or oleic acids on serum lipids and lipoproteins in healthy women and men. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 63, p. 897-903, 1996.
- TIAN, H. Determination of chloramphenicol, enrofloxacin and 29 pesticides residues in bovine milk by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Chemosphere**, v. 83, p. 349-355, 2011.
- TOLEDO, P.; ANDRÉN, A.; BJÖRCK, L. Composition of raw milk from sustainable production systems. **International Dairy Journal**, v.12, n. 1, p. 75–80, 2002.
- TORJUSEN, H.; LIEBLEIN, G.; WANDEL, M.; FRANCIS, C. A. Food system orientation and quality perception among consumers and producers of organic food in Hedmark County, Norway, **Food Qual Preferences**, v.12, p. 207-216, 2001.

TRAPÉ, A. Z. **Efeitos toxicológicos e registro de intoxicações por agrotóxicos**. Disponível em: <<http://www.feagri.unicamp.br/tomates/pdfs/eftoxic.pdf>>. Acesso em: 20 out 2013.

TRONCO, V. M. **Manual para inspeção da qualidade do leite**. 4ª ed. Santa Maria: UFSM, 2010. 195p.

TSIPLAKOU, E.; ANAGNOSTOPOULOS, C. J.; LIAPIS, K.; HAROUTOUNIAN, S. A.; ZERVAS, G. Pesticides residues in milks and feedstuff of farm animals drawn from Greece. **Chemosphere**, v. 80, n. 5, p. 504-512, 2010.

VALLE, P. S.; LIEN, G.; FLATEN, O.; KOESLING, M.; EBBESUIK, M. Herd health and health management in organic versus conventional dairy herds in Norway, **Livestock Science**, v. 112, p. 123-132, 2007.

VASSILIEFF, I. Pesquisa aponta contaminação do leite. **Ciência, Tecnologia & Meio Ambiente**. Online. Disponível em: <http://www.radiobras.gov.br/ct/1998/materia_091098_8.htm>. Acesso em: 26 set.2011.

VIEIRA, T. S. W. J.; RIBEIRO, M. R.; NUNES, M. P.; MACHINSKI JÚNIOR, M.; NETTOS, D. P. Detecção de resíduos de antibióticos em amostras de leite pasteurizado do Estado do Paraná, Brasil. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 33, n. 2, p. 791-796, 2012.

WAGENAAR, J. P.; KLOCKE, P.; BUTLER, G.; SMOLDERS, G.; NIELSEN, J. H.; CANEVER, A.; LEIFERT, C. Effect of production system, alternative treatments and calf rearing system on udder health in organic dairy cows. **NJAS - Wageningen Journal of Life Sciences**, v. 58, n. 3-4, p. 157-162, 2011.

WAISSMANN, W. Agrotóxicos e doenças não transmissíveis. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 12, p. 15-24, 2007.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Joint FAO/OIE/WHO Expert Workshop on Non-Human Antimicrobial Usage and Antimicrobial Resistance: Scientific Assessment**. Presented in Geneva, Switzerland, Dec. 2003. Online. Disponível em: <www.who.int/foodsafety/micro/meetings/nov2003/en/>. Acesso em: 20 out. 2013.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Global strategy for food safety: safer food for better health (**Food Safety issues**), 2002. Disponível em: <http://www.who.int/foodsafety/publications/general/en/strategy_en.pdf>. Acesso em: 15 out.2013.

YAGÜE, C.; BAYARRI, S.; LÁZARO, R.; CONCHELLO.; ARIÑO, A.; HERRERA, A. Multiresidue determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in milk by gas chromatography with electron-capture detection after extraction by matrix solid-phase dispersion. **Journal of AOAC International**, v. 84, n. 5, p. 1561- 1568, 2001.

YANG, L.; LI, H.; ZENG, F.; LIU, Y.; LI, R.; CHEN, H.; ZHAO, Y.; MIAO, H.; WU, Y. Determination of 49 organophosphorus pesticide residues and their metabolites in fish, egg, and milk by dual gas chromatography–dual pulse flame photometric detection with gel permeation chromatography cleanup. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 1906-1913, 2012.

ZAFALON, L. F.; ARCAR, J. R. P.; NADER FILHO, A.; FERREIRA, L. M.; CASTELANI, L.; BENVENUTTO, F. Investigação de perfis de resistência aos antimicrobianos em *Staphylococcus aureus* isolados na ordenha de vacas em lactação. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v.67, n. 2, p.118-125, 2008.

APÊNDICES

Apêndice 1 - Agrotóxicos determinados nas amostras de leite.

n°	Compostos	Classe	Grupo Químico
1	2,4 D	H	Ácido ariloxialcanóico
2	2,4,5 T	H	Ácido ariloxialcanóico
3	3-OH carbofurano	I	Carbamato
4	atrazina	H	Triazina
5	azinfós etílico	I	Organofosforado
6	azoxistrobina	F	Estrobirulina
7	bentazona	H	Benzotiadiazinona
8	bispiribaque	H	Ácido pirimidiniloxibenzoico
9	bitertanol	F	Triazol
10	boscalida	F	Carboxamida
11	bromoconazole	F	Triazol
12	buprofezina	I	Tiadiazinona
13	carbaril	I	Carbamato
14	carbendazina	F	Benzimidazol
15	carbofurano	I	Carbamato
16	carboxim	F	Anilida
17	cianizina	H	Clorotriazina
18	clomazone	H	Triazina
19	clorpirifos etílico	I	Organofosforado
20	clorpirifos metílico	I	Organofosforado
21	clorprofam	H	Carbanilato
22	deltametrina	I	Piretróide
23	diazinona	I	Organofosforado
24	diclofluanida	F	Sulfamida
25	difenoconazol	F	Triazol
26	dimetoato	I	Organofosforado
27	epoxiconazol	F	Triazol
28	etiona	I	Organofosforado
29	fempropatrina	I	Piretróide
30	fempropimorfe	F	Morfolina
31	fenarimol	F	Pirimidina
32	fentiona	I	Organofosforado
33	fipronil	I	Pirazol
34	fluroxipir	H	Piridina
35	flutalonil	F	Carboxamida
36	imidacloprido	I	Neonicotinoide
37	iprovalicarbe	F	Carbamato
38	linurom	H	Uréia
39	malationa	I	Organofosforado
40	mecarbam	I	Organofosforado
41	mepronil	F	Carboxamida
42	meticonazole	F	Triazol
43	metalaxil	F	Fenilamida
44	metamidofós	I	Organofosforado
45	metiocarbe sulfona	I	Carbamato
46	metiocarbe sulfoxido	I	Carbamato
47	metsulfurom metílico	H	Sulfoniluréia

48	mevinfós	I	Organofosforado
49	miclobutanil	F	Triazol
50	monocrotofós	I	Organofosforado
51	monolinurom	H	Uréia
52	oxamil	I	Carbamato
53	paraoxon etílico	I	Organofosforado
54	paraoxon metílico	I	Organofosforado
55	pendimetalina	H	Dinitroanilina
56	piraclostrobina	F	Metoxicarbamato
57	pirazofós	I	Organofosforado
58	piridabem	H	Organoclorado
60	piridafetiona	F	Organofosforado
61	piridato	I	Piridazina
62	pirimetanil	I	Anilinopirimidina
63	pirimicarbe	F	Carbamato
64	pirimifos metílico	F	Organofosforado
65	procloraz	H	Imidazol
66	profenofós	Ac	Organofosforado
67	profoxidim	F	Oxima
68	propiconazole	I	Triazol
69	propizamida	H	Bensimidazol
70	propoxur	F	Carbamato
71	quinclorac	An	Ácido
			Quinolinocarboxil
72	quinoxifeno	F	Quinolina
73	simazina	H	Clorotriazina
74	tebuconazole	H	Triazol
75	terbufós	F	Organofosforado
76	terbutilazina	I	Clorotiazina
77	tetraconazole	I	Triazol
78	tiacloprido	I	Neonicotinóide
79	tiametoxam	F	Neonicotinóide
80	tiodicarbe	F	Carbamatooxima
81	tolclofós metílico	F	Hidrocarboneto aromático
82	triadimefom	I	Triazol
83	triadimenol	I	Triazol
84	triazofós	F	Organofosforado
85	triclorfom	F	Organofosforado
86	trifloxistrobina	F	Oximinoacetato
87	triflumizole	I	Imidazol
88	vamidationa	F	Organofosforado

Ac (acaricida); An (anticoccidiano); H (herbicida); I (inseticida); F (fungicida).

Apêndice 2 - Medicamentos veterinários determinados nas amostras de leite.

n°	Compostos	Classe	Grupo Químico
1	Cloranfenicol	A	Aminopropanodiol
2	Monesina sódica	A	Ionóforo
3	Robenidina	A	Guanidina
4	Salbutamol	B	Betagonista
5	Salinomicina sódica	A	Ionóforo
6	Sulfadimetoxina	A	Sulfonamida
7	Sulfametazina	A	Sulfonamida
8	Sulfatiazol	A	Sulfonamida
9	Trimetropina	A	Pirimidina

A (antibiótico); B (broncodilatador).