

Avaliação da contaminação de amostras de soja com resíduos de agrotóxicos pelo método QuEChERS acetato com análise por meio de CLAE-EM/EM

Evaluation of the soy samples contamination with pesticides residues by using QuEChERS acetate methodology and applying LC-MS/MS analysis

RIALA6/1657

Adherlene Vieira GOUVÊA^{1*}, Maria Helena Wohlers Morelli CARDOSO¹, Lucia Helena Pinto BASTOS¹, Cristiane BARATA-SILVA², Armi Wanderley da NÓBREGA¹, Silvana do Couto JACOB¹

*Endereço para correspondência: ¹Instituto Nacional de Controle da Qualidade em Saúde (INCQS), Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ). Av. Brasil, 4365, Manguinhos, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, CEP: 21040-900. E-mail: adherlene.gouvea@incqs.fiocruz.br; adherlene@gmail.com

²Escola Nacional de Saúde Pública (ENSP), Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ)

Recebido: 21.10.2014 - Aceito para publicação: 08.06.2015

RESUMO

O presente estudo teve por finalidade avaliar a situação atual do consumo de alimentos à base de soja disponíveis no mercado em relação à presença de resíduos de agrotóxicos. A metodologia foi validada para efetuar a determinação de 122 resíduos de pesticida na matriz soja e de 124 substâncias na matriz extrato solúvel de soja. As curvas analíticas estudadas nas duas matrizes apresentaram linearidade na faixa de trabalho analisada (0,002 a 0,200 µg.mL⁻¹). A exatidão e a precisão em dois níveis de fortificação apresentaram valores de 70 % a 119 % de recuperação e de CV (%) de 1 a 18. O Limite de Quantificação (LQ) apresentou resultados satisfatórios (0,005 a 0,215 mg.kg⁻¹ matriz soja e 0,006 a 0,028 mg.kg⁻¹ matriz extrato solúvel de soja) em relação aos Limites Máximos de Resíduo (LMRs) quando existentes. Para realizar o estudo, foram selecionadas 42 amostras de soja e materiais à base de soja. As amostras foram adquiridas, no período de 2011 a 2012, em estabelecimentos comerciais na região metropolitana do Rio de Janeiro. Esta avaliação exploratória de contaminação evidenciou o uso inapropriado dos agrotóxicos ciprodinil, pirimifós-metilico, ciazofamida e butóxido de piperonila na soja e de estar em desacordo com a legislação vigente.

Palavras-chave. soja, agrotóxicos, estudo de validação, cromatografia líquida, espectrometria de massas.

ABSTRACT

This study aimed at assessing the current status of the consumption of soy-based foods available at market regarding to the presence of pesticide residues. The methodology was validated for determining 122 pesticides residues in the matrix soybean and 124 in the matrix of soluble soy extract. The analytical curves studied in the two arrays showed linearity in the evaluated zone (0.002 to 0.200 µg.mL⁻¹). The accuracy and precision of two fortification ranges exhibited recovery values of 70 % - 119 %, and CV (%) values from 1 to 18. The limit of quantification (LQ) showed satisfactory results (0.005 to 0.215 mg.kg⁻¹ matrix of soybeans and 0.006 to 0.028 mg.kg⁻¹ matrix of soluble soy extract) regarding to the maximum residue limits (MRLs) when they occur. Forty-two soy and soy-based samples were randomly selected for this study. The samples were acquired in the period from 2011 to 2012 at commercial establishments located in the metropolitan area of Rio de Janeiro. This study evidenced the contamination of soybeans with pesticides residues as cyprodinil, pirimiphos-methyl, cyazofamid, and piperonyl butoxide, indicating their inappropriate use and being noncompliant to the legislation in force.

Keywords. soybeans, pesticides, validation studies, liquid chromatography, mass spectrometry.

INTRODUÇÃO

A soja (*Glycine max* (L.) Merrill) pertence à família das Papilionáceas e à subordem das leguminosas. É uma planta herbácea cujos grãos são ricos em proteínas (38 %) e lipídios (18 %). A soja é rica em proteínas de boa qualidade, possui ácidos graxos poliinsaturados e fibras. Também é uma excelente fonte de minerais como cobre, ferro, fósforo, potássio, magnésio, manganês e vitaminas do complexo B^{1,2}.

A soja contém uma classe de fito-hormônios (hormônios de origem vegetal) conhecida como isoflavonas ou isoflavonóides que é de grande importância para a saúde feminina, além de também apresentar características antioxidantes^{3,4}.

A soja pode ser consumida em grãos, porém a sua maior utilização é na produção de derivados caseiros ou industrializados. Os principais alimentos à base de soja são: óleo, extrato hidrossolúvel de soja, queijo (tofu), farinha, proteína texturizada de soja e broto de soja. Esses também se fazem presentes em fórmulas de alimentação infantil e nutrição enteral^{5,6}.

A soja tem sido destacada na prevenção do câncer, de doenças cardiovasculares, como antioxidante e como fonte proteica para dietas enterais. O uso nessas dietas está associado ao alto valor nutritivo, boa tolerância e baixo custo. No entanto, deve existir atenção quanto à segurança desses alimentos, pois os organismos desses pacientes já estão debilitados em função da doença existente⁷.

Araújo e Menezes⁸ apresentam, em seu estudo, o desenvolvimento de duas formulações com o extrato hidrossolúvel de soja na sua composição para ser usado na nutrição enteral⁸. Barros e colaboradores⁶, em estudo investigativo, relatam que existe um intenso uso da proteína de soja em muitos alimentos, inclusive em fórmulas infantis e de nutrição enteral⁶. Segundo o estudo realizado por Cortez e colaboradores⁹, bebidas ou sucos à base de extrato de soja foram considerados uma boa alternativa na alimentação em substituição ao leite de vaca por pediatras e nutricionistas vinculados a hospitais públicos do Município de São Paulo no ano de 2005⁹.

Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja, atrás apenas dos Estados Unidos. Na safra de 2013/2014, a produção nacional foi de 85,656 milhões de toneladas com 30,135 milhões de hectares em área plantada. A produção esperada para 2015 é de aproximadamente 95 milhões de toneladas com 31 milhões de hectares em área plantada¹⁰. O Mato Grosso é o estado brasileiro maior produtor com 87,7% da produção nacional e 28,6% da área colhida^{11,12}.

A crescente produção de soja no Brasil, de quase 260 vezes, no transcorrer de apenas quatro décadas determinou uma cadeia de mudanças sem precedentes na história do país. Junto com o trigo, foi esta leguminosa a grande responsável pelo surgimento da agricultura comercial no Brasil e, também, pela modificação e pelo enriquecimento da dieta alimentar dos brasileiros¹³.

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Soja (EMBRAPA SOJA) iniciou em 1985 um programa para incentivar a utilização de soja na alimentação humana. Este promove atividades de desenvolvimento de novas tecnologias, diferentes receitas, publicação de livros e folhetos informativos sobre os mais variados assuntos referentes à soja na alimentação¹⁴.

O Brasil atua como o maior consumidor de agrotóxicos do mundo com um consumo de 700 mil toneladas, gerando uma receita anual de US\$ 7 bilhões¹⁵.

A grande e crescente utilização dessas substâncias tem gerado uma série de preocupações no que se refere à contaminação dos alimentos e aos danos causados à saúde. Atualmente, estudos científicos vêm detectando a presença de resíduos de agrotóxicos em: amostras de sangue humano, no leite materno e em alimentos em geral consumidos pela população brasileira¹⁶.

É estabelecido para cada agrotóxico, o limite máximo de resíduo permitido (LMR), que corresponde à quantidade máxima da substância ativa ou afim, oficialmente aceita no alimento, em decorrência da aplicação adequada numa fase específica, desde sua

produção até o consumo, expresso em partes (em peso) por milhão de partes de alimento (em peso) (mg.kg^{-1})¹⁷.

Na literatura mundial, os agrotóxicos de acordo com a classe química a que pertencem e ao tipo de exposição, têm sido relacionados a diversos efeitos nocivos à saúde. Podendo causar desde dermatites até alguns tipos de cânceres¹⁸. Dentre outros principais efeitos nocivos destacam-se, a teratogenicidade, a desregulação endócrina, a neurotoxicidade, os efeitos adversos na reprodução humana e no sistema imunológico¹⁹.

A Lei nº 9.974, de 6 de junho de 2000, que altera a Lei de Agrotóxicos e Afins nº 7.802, de 11 de julho de 1989, estabelece que os agrotóxicos somente podem ser utilizados no país se forem registrados em órgão federal competente, de acordo com as diretrizes e exigências dos órgãos responsáveis pelos setores da saúde, do meio ambiente e da agricultura²⁰.

Os três órgãos envolvidos no registro de agrotóxicos: Ministério da Saúde (MS), Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e Ministério do Meio Ambiente, através do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), têm suas competências estabelecidas no Decreto nº 4.074¹⁷, de janeiro de 2002 que regulamentou a lei de agrotóxicos¹⁷.

Dentre outras competências, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), na representação do MS, é responsável pela avaliação e classificação toxicológica dos agrotóxicos e, junto com o MAPA, pelo monitoramento dos resíduos de agrotóxicos e afins em produtos de origem vegetal.

Os agrotóxicos permitidos relacionados a diferentes culturas, para uso no país, estão definidos nas monografias autorizadas pela ANVISA após o resultado da avaliação e reavaliação toxicológica dos ingredientes ativos destinados ao uso agrícola, domissanitário e não agrícola como ambientes aquáticos e preservante de madeira²¹.

Com o objetivo de avaliar os níveis de resíduos de agrotóxicos em alimentos, a ANVISA, em 2001, iniciou um programa denominado

Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos (PARA). Com base nos resultados desse monitoramento ao longo dos anos, os principais problemas encontrados são a presença de agrotóxicos em níveis acima do LMR e a utilização de agrotóxicos não autorizados (NA) para a cultura¹⁵.

O MAPA, em 31 de dezembro de 2008, através da Instrução Normativa nº 42²², instituiu o Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Produtos de Origem Vegetal (PNCRC/Vegetal). Este programa tem por objetivo a inspeção e a fiscalização, com o controle dos fatores de qualidade e a segurança higiênico-sanitária dos produtos de origem vegetal, seus subprodutos e derivados de valor econômico. Os resultados desse monitoramento são publicados anualmente no Diário Oficial da União (DOU), especificados por Unidade Federativa e apontam os mesmos problemas encontrados no monitoramento do PARA²².

O IBAMA, que é o responsável em analisar as implicações do agrotóxico no meio ambiente, publicou um novo instrumento de gestão pública e informação para a sociedade sobre quais são os produtos mais usados, onde estão sendo comercializados e os índices de toxicidade ao meio ambiente dos princípios ativos autorizados. O relatório é uma obrigatoriedade legal estabelecida no artigo nº 41 do Decreto nº 4.074 de 2002^{17,23}.

Segundo o primeiro relatório, o glifosato e seus sais, a cipermetrina, o óleo mineral, o óleo vegetal, o enxofre, o 2,4-D, a atrazina, o metamidofós, o acefato e o carbendazim foram os 10 ingredientes ativos (IA) mais comercializados no Brasil em 2009 em ordem decrescente respectivamente, e representaram 76,45% do total comercializado²⁴.

A problemática da utilização de agrotóxicos na agricultura no Brasil pode ser separada em duas situações: a primeira refere-se à presença de resíduos de agrotóxicos não autorizados para a cultura, mas com o ingrediente ativo (IA) permitido para outras culturas, e a segunda refere-se à presença de resíduos de agrotóxicos proibidos no Brasil ou que nunca foram registrados no país.

Esta última situação é a de maior gravidade para a saúde pública, visto que não existem estudos toxicológicos sobre seus efeitos, registrados e reconhecidos pelos órgãos regulamentadores nacionais.

O programa PARA, realizado pela ANVISA desde 2001, não contempla a soja e os alimentos à base de soja. Já o plano PNCRC/Vegetal realizado pelo MAPA agrega apenas a soja em grãos como objeto de ação e nem sempre as análises previstas são realizadas assim como evidenciado em seus resultados publicados anualmente. Com relação aos ingredientes ativos mais utilizados descritos no relatório do IBAMA²⁴, sete (glifosato e seus sais, cipermetrina, enxofre, 2,4-D, metamidofós, acefato e carbendazim) são permitidos para o uso na cultura da soja que foi considerada uma das principais culturas pelo IBGE em 2014¹⁰.

Considerando-se o número de agrotóxicos utilizados na prática agrícola, os métodos de análise empregados atuam na determinação simultânea de diversos analitos compreendidos em distintas classes em apenas uma análise. Estes métodos são denominados “multirresíduos”²⁵.

O método multirresíduo denominado QuEChERS (“Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe”) tem como vantagens o fato de ser rápido, fácil, econômico, efetivo, robusto e seguro. Diversas modificações foram realizadas ao longo do tempo desde seu desenvolvimento em 2003 por Anastassiades e colaboradores²⁶. Estas modificações possuem o objetivo de ter aplicação em diversas matrizes, com altos percentuais de recuperação (>85%) de substâncias de diferentes polaridades e volatilidades e redução da quantidade de solventes orgânicos utilizados²⁷.

Em virtude das diversas classes de agrotóxicos permitidos com diferentes características físico-químicas, várias técnicas analíticas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de se obter uma maior velocidade de resposta e resultados analíticos confiáveis e com rastreabilidade.

A espectrometria de massas em conjunto com a separação cromatográfica é

uma técnica analítica de grande importância para a identificação de substâncias presentes em uma amostra. Ela fornece o tempo de retenção, a relação massa/carga (m/z) e informações sobre a abundância dos íons da fragmentação das substâncias ionizadas²⁸.

A técnica cromatográfica está entre os principais métodos físico-químicos de separação, especialmente em análises de substâncias presentes em matrizes complexas, como os alimentos, por apresentar alto grau de precisão e resposta. Agrotóxicos voláteis e estáveis termicamente são determinados por cromatografia gasosa com detectores seletivos²⁹.

No entanto, a nova geração de agrotóxicos que vem surgindo das classes das carboxiamidas, quinazolininas, pirimidinas, tiazóis, carbamatos, neonicotinóides e morfolinas são pouco voláteis, termolábeis e polares e por isso a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (CLAE-EM) ou “High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry” (HPLC-MS) é a técnica que vem sendo aplicada com sucesso para determinação dessas classes de substâncias em diferentes matrizes assim como em alimentos³⁰.

O desenvolvimento e o posterior aprimoramento das técnicas de cromatografia líquida de alta eficiência e a espectrometria de massas sequencial representam um grande avanço da tecnologia e inovação na área da química analítica. Essa técnica possui características apropriadas para a análise de resíduos de agrotóxicos devido a sua grande sensibilidade, rapidez de análise e, principalmente, por fornecer a identidade das substâncias analisadas, ou seja, é também uma técnica de confirmação³⁰.

Em vista do aumento da utilização da soja e seus derivados na alimentação humana com ênfase em populações específicas como crianças, pessoas debilitadas, homens, mulheres e idosos, torna-se importante a avaliação desses alimentos quanto à contaminação de resíduos de agrotóxicos. Esta importância se refere à garantia do direito do consumidor às informações confiáveis a cerca dos alimentos comercializados.

Nesse contexto, o desenvolvimento do estudo teve por finalidade avaliar a situação atual do consumo desses alimentos disponíveis no mercado em relação à presença destes resíduos.

MATERIAL E MÉTODOS

Equipamento

Neste estudo, foi utilizado um cromatógrafo líquido de ultra eficiência (Waters, EUA) modelo ACQUITY UPLC™ equipado com um sistema binário de bombas, injetor automático, degaseificador e forno para a coluna. A coluna utilizada para a separação cromatográfica foi a de fase reversa, Alltima™ C₁₈, com 5 µm de tamanho de partícula, 3,2 mm de diâmetro interno e 150 mm de comprimento (Grace, EUA). A pré-coluna utilizada foi o cartucho Security Guard C₁₈, com 4 mm de diâmetro interno e 3 mm de comprimento (Phenomenex, EUA). Foi utilizado o detector de massas sequencial (Waters, EUA), modelo Quattro Premier XE™, equipado com uma fonte de ionização Electrospray Ionization (ESI) (Z-Spray™), operando no modo positivo e estação de trabalho MassLynx™ Versão 4.1.

Condições Operacionais

As condições operacionais utilizadas no cromatógrafo líquido foram o volume de injeção de 5 µL, a vazão da fase móvel constante de 0,3 mL.min⁻¹, a temperatura do forno da coluna constante de 40°C, a temperatura do compartimento das amostras constante de 8 °C e o tempo total de corrida de 38 min. Na eluição por gradiente, as fases móveis utilizadas no estudo foram a fase denominada A, composta por formato de amônio 5 x 10⁻³ mol.L⁻¹ com 10% de metanol e a fase denominada B, composta por metanol.

As condições operacionais utilizadas no espectrômetro de massas sequencial foram voltagem do capilar de 0,98 kV, temperatura da fonte ESI⁺ em 120 °C, a temperatura do gás de dessolvatação (N₂) de 400 °C, o fluxo do gás do cone (N₂) de 50 L.h⁻¹, o fluxo do gás de dessolvatação (N₂) de 800 L.h⁻¹ e a pressão do gás de colisão (Argônio) de 3,5 x 10⁻³ mbar.

Outros Equipamentos Utilizados

Outros equipamentos utilizados para a realização do trabalho foram: balanças analíticas modelos XP205 e AG245 (precisão de 5 casas decimais) fabricante Mettler Toledo (EUA), agitador modelo MS3 Digital e processador de sólidos modelo M20 fabricante IKA (EUA), banho ultrassom modelo 2510RMTM fabricante BransonUltrasonics (EUA), centrífuga modelo T16 fabricante Beckman, liquidificador industrial modelo 36BL55 fabricante Ametek (EUA) e unidade de evaporação com fluxo de nitrogênio modelo ReactiTherm III ReactiVap III fabricante Thermo Fisher Cientific (EUA).

Os gases utilizados para o estudo foram o nitrogênio e o argônio com pureza maior que 99,995 % e 99,999 %, respectivamente.

Reagentes, solventes, soluções e acessórios

Os reagentes e solventes utilizados para o desenvolvimento do trabalho foram o acetato de etila grau resíduo, o acetato de sódio grau para análise, a acetona grau resíduo e o ácido acético glacial grau cromatografia líquida, fornecidos pela TEDIA (EUA), a acetonitrila grau cromatografia líquida, o formato de amônio grau para análise e o sulfato de magnésio anidro grau para análise, fornecidos pela Sigma-Aldrich (EUA), a água desionizada, o detergente Extran® alcalino grau para análise, fornecido pela Merck (EUA), o metanol grau espectrometria de massas, fornecido pela JT Baker (EUA), a amina primária- secundária (“primarysecondaryamine” – PSA) grau para análise, fornecida pela Varian (EUA). A unidade filtrante, fornecida pela Millex (EUA), utilizada possuía as seguintes especificações: unidade filtrante GV em polietileno com membrana Durapore® com 0,22 µm de poro, 13 mm, não estéril. As soluções estoques dos agrotóxicos foram preparadas a partir dos padrões de agrotóxicos adquiridos do Dr. Ehrenstofer (Alemanha), com certificado de análise e grau de pureza superior a 95 %, diluídos em acetato de etila e metanol dependendo da solubilidade de cada substância.

As soluções estoque foram preparadas na concentração nominal de 100 µg.mL⁻¹, de acordo com a pureza definida no seu certificado

e a aplicação pretendida. A partir dessas soluções foi preparada uma mistura na concentração nominal de $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Com essa mistura foram preparadas todas as soluções de trabalho nas seguintes concentrações nominais: 0,002; 0,004; 0,008; 0,01; 0,02; 0,04; 0,08; 0,1 e $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Validação do método

Foram selecionadas cento e quarenta e quatro substâncias para a validação do método de acordo com a utilização permitida na cultura da soja, a disponibilidade do laboratório e a aplicação na técnica de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial.

O método foi validado para a determinação de 122 substâncias (85 % do total) na matriz soja e 124 (86 % do total), na matriz extrato solúvel de soja.

Amostras

Foram selecionadas para a realização do estudo, quarenta e duas amostras de soja e à base de soja. Dentre elas, cinco amostras de soja em grãos, seis de farinha de soja, onze de proteína de soja, duas de fórmula infantil à base de proteína isolada de soja, nove de extrato líquido de soja e nove de extrato em pó de soja. As amostras foram adquiridas no período de 2011 a 2012, em estabelecimentos comerciais na região metropolitana do Rio de Janeiro.

Análise

A Figura 1 apresenta o método QuEChERS acetato utilizado para análise das amostras sólidas e a Figura 2 apresenta o método utilizado para as amostras líquidas.

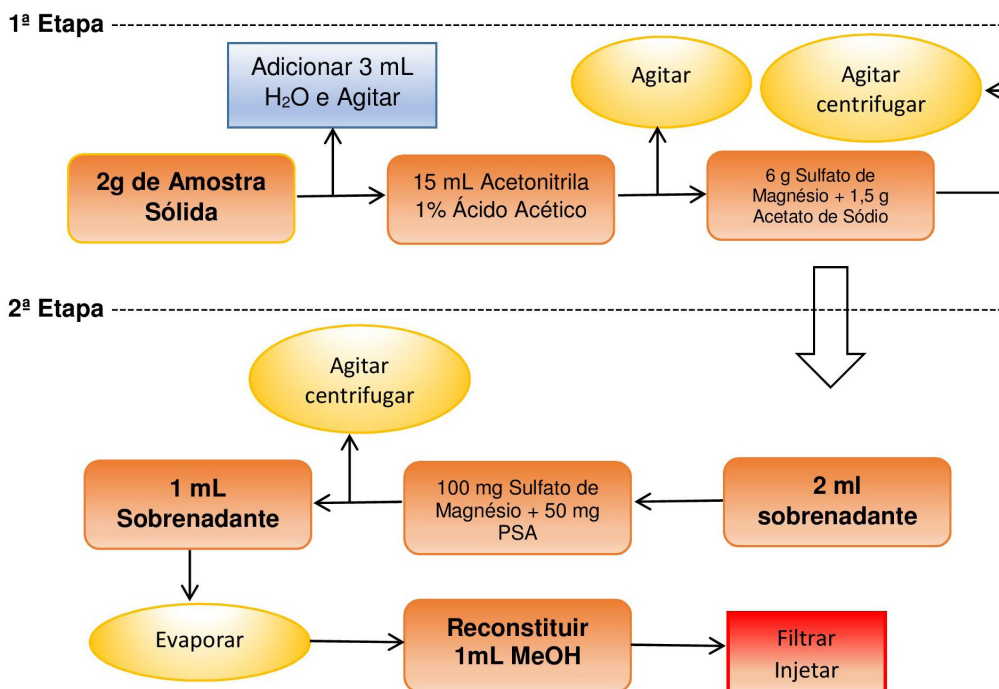


Figura 1. Método QuEChERS acetato utilizado para a extração das amostras sólidas

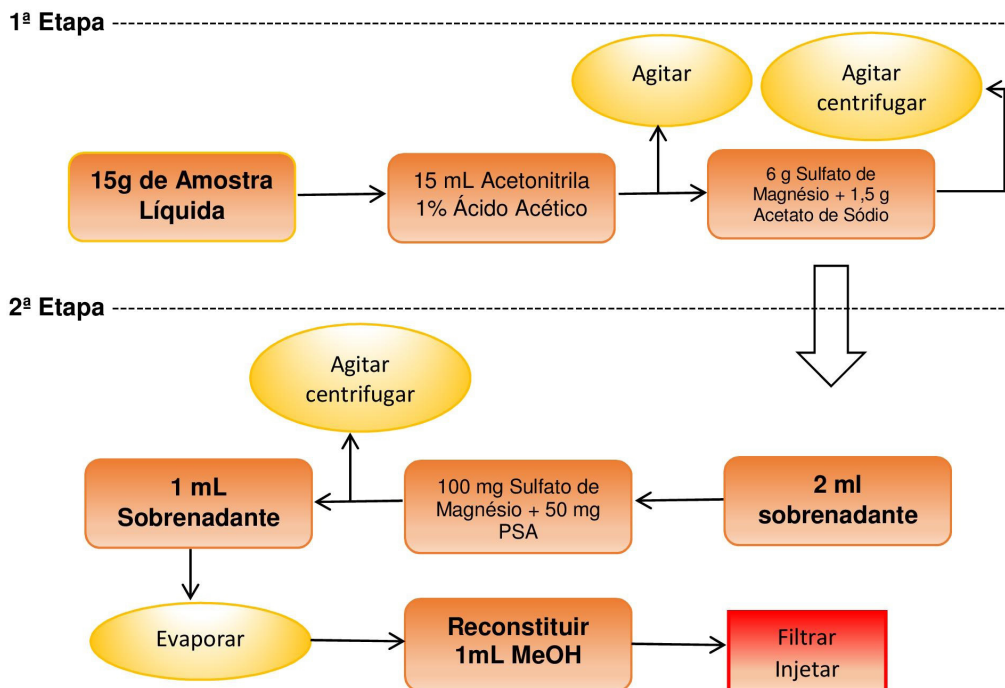


Figura 2. Método QuEChERS acetato utilizado para a extração das amostras líquidas

Parâmetros definidos no processo da validação para avaliação dos resultados das amostras

A confirmação da presença de uma substância em uma amostra de acordo com o DG SANCO²⁸ é garantida segundo o atendimento a alguns critérios. O tempo de retenção (TR) da substância na amostra não deve ultrapassar uma tolerância de $\pm 2,5$ % do tempo de retenção da substância no padrão analítico, a razão da intensidade do íon selecionado para confirmação em relação ao íon selecionado para quantificação deve possuir uma tolerância permitida de ± 30 % e deve existir a presença confirmada de dois íons da fragmentação da substância na amostra. Estes parâmetros foram definidos para 122 substâncias (85 % do total) estudadas na matriz soja e 124 (86 % do total) na matriz extrato solúvel de soja.

RESULTADOS

Validação do método

As curvas analíticas estudadas nas duas matrizes apresentaram $R^2 \geq 0,95$ (matriz soja de 0,9643 a 0,9999 e matriz extrato solúvel de soja de 0,9616 a 0,9974) e $r \geq 0,98$ (matriz soja de 0,9820 a 1,0000 e matriz extrato solúvel de soja de 0,9806 a 0,9987), regressão linear significativa ($p < 0,001$) e homogeneidade dos resíduos ($\alpha = 0,05$) na faixa de trabalho estudada (0,002 a 0,200 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$). Quanto ao efeito matriz, foi observado que trinta e cinco (24 %) substâncias possuíam tal interferência para a matriz soja e cinco (3 %) para a matriz extrato solúvel de soja. A exatidão e precisão em dois níveis de fortificação (matriz soja de 0,01 e 0,2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e matriz extrato solúvel de soja de 0,01 e 0,03 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) apresentaram valores

de 70 a 119 % de recuperação e CV(%) 1 a 18 dentro dos critérios estabelecidos de 70 a 120 % de recuperação e CV(%) ≤ 20 para as duas matrizes. Os limites de quantificação apresentaram resultados satisfatórios (0,005 a 0,215 mg.kg⁻¹ matriz soja e 0,006 a 0,028 mg.kg⁻¹ matriz extrato solúvel de soja) em relação aos LMRs quando existentes. O limite de quantificação foi definido como sendo a menor concentração adicionada na matriz que obteve resultado satisfatório para os parâmetros de linearidade, exatidão, precisão e uma relação S/R maior que 10.

Parâmetros definidos no processo da validação para avaliação dos resultados das amostras

Na Tabela 1 encontram-se relacionados os resultados para oito substâncias na matriz soja e na Tabela 2 para a matriz extrato solúvel de soja.

Análise das amostras

Na Tabela 3 encontram-se os resultados encontrados nas amostras.

Do universo de quarenta e duas amostras analisadas, foram encontrados resultados positivos de resíduos de agrotóxicos confirmados em 28 amostras (67 % do total de amostras). Destas vinte e oito amostras, três são líquidas (11 %) e o restante é sólido (89 %). Dentre as amostras sólidas, foram encontrados resíduos de agrotóxicos nas fórmulas infantis à base de proteína isolada de soja com ferro para lactentes. Este produto contém a proteína isolada de soja como um dos seus principais ingredientes.

Foram encontrados resíduos de carbendazim em 18 amostras, de pirimifós-metilico em 10 amostras, de ciprodinil em 7 amostras, de butóxido de piperonila em 2 amostras,

Tabela 1. Parâmetros de acordo com os critérios DG SANCO²⁸(2011) para oito substâncias validadas na matriz soja

Nº	Substância	Equação de Regressão		Média TR (min)	± 2,5% do TR (min) Permitido	Média Razão de Íons	Tolerância Permitida (%)	± Razão de Íons Permitido	LQ (mg.kg ⁻¹)	LMR Soja (mg.kg ⁻¹) ²¹
		a Coefic. Linear	b Coefic. Angular							
1	Carbendazim	7527	5441	10,24	0,26	7,00	30	2,10	0,010	0,50
2	Ciazofamida	-6512	1943	15,74	0,39	10,59	30	3,18	0,011	P
3	Ciprodinil	-6363	3655	17,31	0,43	1,09	30	0,33	0,010	P
4	Butóxido de Piperonila	42645	21680	18,39	0,46	3,57	30	1,07	0,010	NR
5	Piraclostrobina	-21332	6081	16,85	0,42	0,73	30	0,22	0,010	0,10
6	Pirimifós-Metilico	-6847	7465	17,31	0,43	1,43	30	0,43	0,010	P
7	Tetraconazol	134	2963	15,50	0,39	1,76	30	0,53	0,005	0,10
8	Triazofós	-28735	13600	15,40	0,39	4,22	30	1,27	0,010	0,02

Legenda: NR: Substância que não possui registro no país; P: Substância permitida para outras culturas e não permitida para a soja

Tabela 2. Parâmetros de acordo com os critérios DG SANCO²⁸ (2011) para oito substâncias validadas na matriz extrato solúvel de soja

Nº	Substância	Equação de Regressão		Média TR (min)	± 2,5% do TR (min) Permitido	Média Razão de Íons	Tolerância Permitida (%)	± Razão de Íons Permitido	LQ (mg.kg ⁻¹)	LMR Soja (mg.kg ⁻¹) ²¹
		a Coefic. Linear	b Coefic. Angular							
1	Carbendazim	12486	4841	10,25	0,26	6,98	30	2,09	0,013	0,50
2	Ciazofamida	1055	1400	15,74	0,39	11,15	30	3,34	0,014	P
3	Ciprodinil	7790	2597	17,31	0,43	1,12	30	0,34	0,013	P
4	Butóxido de Piperonila	56195	20821	18,40	0,46	3,65	30	1,09	0,014	NR
5	Piraclostrobina	-380	4719	16,85	0,42	0,75	30	0,22	0,013	0,10
6	Pirimifós-Metilico	5387	5681	17,31	0,43	1,42	30	0,43	0,013	P
7	Tetraconazol	3645	2338	15,50	0,39	1,64	30	0,49	0,006	0,10
8	Triazofós	25913	8673	15,40	0,39	4,21	30	1,26	0,013	0,02

Legenda: NR: Substância que não possui registro no país; P: Substância permitida para outras culturas e não permitida para a soja

Tabela 3. Resultados encontrados nas amostras

Descrição do Rótulo	Identificação Amostras	Substância	Concentração (mg.kg ⁻¹)	LMR Soja (mg.kg ⁻¹) ²¹	Resultado Amostra
Alimento com soja e polpa de manga	X	Carbendazim	0,042	0,50	Satisfatório Concentração < LMR
Alimento com soja rico em vitaminas e cálcio	A	Ciprodinil	0,025	P	Insatisfatório
	A	Tetraconazol	0,010	0,10	Presença de Ciprodinil
Alimento com soja sabor manga	W	Carbendazim	0,022	0,50	Satisfatório Concentração < LMR
Extrato de soja concentrado	F	Ciazofamida	0,491	P	Insatisfatório Presença de Ciazofamida e Ciprodinil
	F	Ciprodinil	0,026	P	
	F	Piraclostrobina	0,032	0,10	
	F	Tetraconazol	0,033	0,10	
Extrato de soja isento de lactose e colesterol	F	Triazofós	0,020	0,02	Insatisfatório Presença de Pirimifós-Metílico
	R	Piraclostrobina	0,029	0,10	
Extrato de soja	R	Pirimifós-Metílico	0,031	P	Satisfatório Concentração < LMR
	J	Carbendazim	0,102	0,50	
Extrato de soja. Pó para preparo de bebida à base de soja	M	Pirimifós-Metílico	0,015	P	Insatisfatório Presença de Pirimifós-Metílico
Farinha de soja torrada integral	K	Carbendazim	0,207	0,50	Insatisfatório Presença de Butóxido de Piperonila e Pirimifós-Metílico
	K	Butóxido de Piperonila	0,125	NR	
	K	Pirimifós-Metílico	1,331	P	
Farofa à base de soja	S	Carbendazim	0,037	0,50	Insatisfatório Presença de Ciprodinil e Pirimifós-Metílico
	S	Ciprodinil	0,063	P	
	S	Pirimifós-Metílico	0,068	P	
Farofa de soja	AB	Carbendazim	0,072	0,50	Satisfatório Concentração < LMR
Farofa pronta de soja	V	Carbendazim	0,019	0,50	Satisfatório Concentração < LMR
Fibra de soja	Y	Carbendazim	0,017	0,50	Satisfatório Concentração < LMR
Fórmula infantil à base de proteína isolada de soja	G	Carbendazim	0,151	0,50	Insatisfatório Presença de Ciprodinil
	G	Ciprodinil	0,041	P	
Fórmula infantil à base de proteína isolada de soja	B	Carbendazim	0,246	0,50	Satisfatório Concentração < LMR
	H	Butóxido de Piperonila	0,070	NR	
Grãos de soja descascados	H	Pirimifós-Metílico	0,694	P	Insatisfatório Presença de Butóxido de Piperonila e Pirimifós-Metílico
	O	Ciprodinil	0,035	P	
Leite de soja - extrato de soja	C	Ciprodinil	0,027	P	Insatisfatório Presença de Ciprodinil
Proteína de soja fina escura	L	Carbendazim	0,133	0,50	Insatisfatório Presença de Ciprodinil
	L	Ciprodinil	0,034	P	
Proteína de soja texturizada média	N	Carbendazim	0,015	0,50	Insatisfatório Presença de Pirimifós-Metílico
	N	Pirimifós-Metílico	0,011	NR	
Proteína texturizada de soja fina (PVT ou PTS)	P	Carbendazim	0,021	0,50	Satisfatório Concentração < LMR
Proteína texturizada de soja fina (PVT ou PTS)	Q	Pirimifós-Metílico	0,018	P	Insatisfatório Presença de Pirimifós-Metílico
	D	Carbendazim	0,022	0,50	
Proteína texturizada de soja fina escura	I	Pirimifós-Metílico	0,075	P	Insatisfatório Presença de Pirimifós-Metílico
Proteína texturizada de soja fina escura	T	Carbendazim	0,239	0,50	Satisfatório Concentração < LMR
	Z	Carbendazim	0,151	0,50	
Proteína texturizada de soja fina escura	Z	Pirimifós-Metílico	0,013	P	Insatisfatório Presença de Pirimifós-Metílico
	U	Carbendazim	0,035	0,50	
Proteína texturizada de soja granulada	U	Carbendazim	0,035	0,50	Satisfatório Concentração < LMR
Salgadinho de soja natural	AA	Carbendazim	0,356	0,50	Insatisfatório Concentração < LMR
Soja partida descascada	E	Pirimifós-Metílico	0,071	P	Insatisfatório Presença de Pirimifós-Metílico

Legenda: NR: Substância que não possui registro no país; P: Substância permitida para outras culturas e não permitida para a soja

de piraclostrobina em 2 amostras, de tetraconazol em 2 amostras, de ciazofamida em 1 amostra e de triazofós também em uma amostra.

O resultado foi satisfatório para 12 amostras (43 % do total de 28 amostras) em relação a presença de resíduos de agrotóxicos confirmados. Apenas um resíduo, de carbendazim, foi encontrado nessas amostras e a concentração encontrada estava abaixo do LMR (LMR 0,5 mg.kg⁻¹)²¹. Doze amostras foram insatisfatórias pela presença de apenas um resíduo não permitido para a cultura da soja (5 amostras com ciprodinil e 7 amostras com pirimifós-metílico). E quatro amostras foram insatisfatórias pela presença de 2 resíduos não permitidos (ciazofamida e ciprodinil em 1 amostra, ciprodinil e pirimifós-metílico em 1 amostra e butóxido de piperonila e pirimifós-metílico em 2 amostras).

Das 28 amostras analisadas, foram encontrados pelo menos um resíduo de agrotóxico, dentro no escopo estudado, em 18 amostras (64 % do total), dois resíduos de agrotóxicos em 7 amostras (25 % do total), três resíduos de agrotóxicos em 2 amostras (7 % do total) e cinco resíduos de agrotóxicos em apenas 1 amostra (4 % do total).

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Com esse estudo foi possível evidenciar a presença de diferentes resíduos de agrotóxicos como o ciprodinil (não permitido), o tetraconazol (permitido), o carbendazim (permitido), o pirimifós-metílico (não permitido), a ciazofamida (não permitido), a piraclostrobina (permitido), o triazofós (permitido) e o butóxido de piperonila (não registrado) nas amostras avaliadas de alimento com soja, extrato de soja, farinha de soja, farofa à base de soja, fibra de soja, fórmula infantil à base de proteína isolada de soja, grãos de soja, proteína de soja, proteína texturizada de soja e salgadinho de soja.

O fungicida ciprodinil, da classificação toxicológica III, encontrado em sete amostras, inclusive em uma das fórmulas infantis, não é permitido para o uso na cultura da soja, porém, é permitido para batata (0,05 mg.kg⁻¹),

para cebola (0,05 mg.kg⁻¹), para maçã (1 mg.kg⁻¹) e para o tomate (0,5 mg.kg⁻¹)²¹. Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (*US Environmental Protection Agency – US EPA*), em estudos realizados com exposição ao ciprodinil, não há evidências de efeitos mutagênicos ou carcinogênicos³¹.

O tetraconazol encontrado em duas amostras, porém com concentrações abaixo do LMR de 0,1 mg.kg⁻¹²¹, é classificado pelo US EPA como possível carcinogênico ao homem, com base na ocorrência de tumores do fígado de camundongos machos e fêmeas. O fígado e os rins são os principais órgãos alvo do tetraconazol³².

O carbendazim, agrotóxico mais encontrado nas amostras, inclusive no extratos solúveis de soja e nas duas fórmulas infantis, causa aberrações cromossômicas e desregulação endócrina do sistema reprodutivo masculino de ratos³³. Segundo a Organização Mundial da Saúde – OMS (*World Health Organization – WHO*), a exposição ao carbendazim aumentou a incidência de tumores hepáticos benignos e malignos em ambos os sexos de camundongos durante um estudo de dois anos. Foi observado também um aumento de má formação e anomalias em ratos. Não foi observado efeito mutagênico nos estudos relacionados³⁴. De acordo com o relatório do IBAMA²⁴, o carbendazim é o 3º ingrediente ativo (IA) que possui mais marcas comerciais (produtos formulados) com ação fungicida. O carbendazim está entre um dos cinco ingredientes ativos (IA) mais comercializados no estado do Amapá²⁴.

O organofosforado pirimifós-metílico, da classificação toxicológica III, encontrado em dez amostras também não é permitido para a cultura da soja, mas é permitido para as culturas de alface (5 mg.kg⁻¹), arroz (10 mg.kg⁻¹), cevada (10 mg.kg⁻¹), citros (5 mg.kg⁻¹), couve (2 mg.kg⁻¹), feijão (0,5 mg.kg⁻¹), feijão-vagem (0,5 mg.kg⁻¹), milho (10 mg.kg⁻¹) e trigo (10 mg.kg⁻¹ e farinha 5 mg.kg⁻¹)²¹. A ingestão diária aceitável (IDA) é de 0,03 mg.kg⁻¹ por peso corpóreo (p.c.)²¹. Este também pode ser empregado como domissanitário²¹. A maior concentração de pirimifós-metílico encontrada foi de 1,3 mg.kg⁻¹. Segundo a OMS,

não há evidências de atividade carcinogênica, mutagênica ou neurotóxica nos estudos conduzidos para o pirimifós-metilico³⁵.

O fungicida ciazofamida, da classificação toxicológica III e IDA de $0,17 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ p.c.}^{21}$, foi encontrado em apenas uma amostra, embora não seja permitido para a cultura de soja. Ele é permitido para alface ($0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$), batata ($0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$), cebola ($0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$), melão ($0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$), tomate ($0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$) e uva ($0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$)²¹. E também é permitido para uso não alimentar no cultivo de rosa²¹. Lesões de pele, que podem ter origem de uma alergia sistêmica, foram observadas nos camundongos machos em um estudo de carcinogenicidade, com duração de 18 meses, com a ciazofamida. Porém não há evidência de que a ciazofamida possa ser carcinogênica, tal como indicado em estudos de carcinogenicidade com ratos e camundongos. O US EPA classifica a ciazofamida como não provável de ser carcinogênica para os seres humanos³⁶.

A piraclostrobina é permitida para a soja na concentração de $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ ²¹ e foi encontrada em duas amostras com resultados abaixo do LMR. Estudos *in vitro* e em um ensaio *in vivo* com a piraclostrobina apresentaram resultados negativos de genotoxicidade em camundongos. Foi estudado ainda o potencial carcinogênico em ratos e camundongos. Com base nos resultados do teste e na ausência de genotoxicidade, a piraclostrobina foi considerada suscetível de apresentar um risco carcinogênico para o homem³⁷. A piraclostrobina está em 8º lugar dentre os dez ingredientes ativos (IA) mais comercializados com ação fungicida e, também, é o 9º ingrediente ativo (IA) que possui mais marcas comerciais (produtos formulados) com ação fungicida²⁴. A piraclostrobina está entre um dos cinco ingredientes ativos (IA) mais comercializados no estado de Roraima²⁴.

O triazofós é permitido na concentração de $0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$ ²¹ para a cultura da soja e este foi encontrado em apenas uma amostra, com resultado abaixo do LMR. O triazofós não possui efeito carcinogênico em ratos e camundongos³⁸.

O butóxido de piperonila não é registrado na ANVISA²¹ como agrotóxico, porém na Comunidade Europeia pertence à categoria dos sinérgicos, que são substâncias que potencializam a ação de outros agrotóxicos. Essa substância foi encontrada em duas amostras na concentração de $0,07$ e $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$. A U.S. EPA classifica o butóxido de piperonila dentro do grupo C, como possível agente carcinogênico ao homem. Em um estudo crônico/carcinogênico em ratos, foram observados efeitos carcinogênicos positivos. Não foram observados efeitos mutagênicos ou neurotóxicos nos estudos conduzidos³⁹.

Os LMRs são permitidos apenas para a soja em grãos e não existem limites para os diferentes tipos de alimentos a base de soja que são consumidos em quantidades e formas distintas, fato esse que deve ser avaliado como indicado no presente estudo.

Os resíduos de agrotóxicos encontrados permitidos para o uso na cultura da soja estavam todos abaixo dos LMRs. No entanto, também foram encontrados resíduos de agrotóxicos não permitidos, o que se torna preocupante, pois não existem estudos que possibilitem assegurar a ausência de risco com relação ao consumo desses alimentos com esses resíduos para a população.

Outra preocupação está na presença de resíduos de carbendazim e ciprodinil em fórmulas infantis, visto que não existem limites estabelecidos na legislação nacional para essa faixa etária da população e a IDA quando existente é calculada para um indivíduo de 60 kg.

A presença de substâncias não permitidas para o uso na cultura da soja em amostras de alimentação infantil evidencia o impacto do uso indevido de agrotóxicos no país e alerta para os riscos ao quais esses indivíduos estão sendo expostos.

Os diferentes monitoramentos governamentais não contemplam os alimentos à base de soja, apenas a soja em grãos. E apenas o monitoramento do MAPA agrega este produto de origem vegetal no monitoramento que por razões diversas em determinadas situações não cumpre com a meta estabelecida da

quantidade de amostras analisadas. A presença de resíduos de agrotóxicos não permitidos para a cultura da soja representa um desrespeito à legislação vigente. Essa evidência sugere a necessidade da execução de monitoramentos pelos órgãos reguladores, não só aplicados aos grãos de soja, mas também, extensivo aos alimentos à base de soja.

No Brasil, esforços vêm sendo feitos para o controle da presença de resíduos nos alimentos. Essa é uma problemática que envolve o consumo interno e externo desses alimentos. O estabelecimento de limites e a permissão do uso dessas substâncias para promover um sucesso na produção agrícola não pode negligenciar a faixa etária de toda a população consumidora e os riscos associados à toxicidade de cada substância.

REFERÊNCIAS

1. Vieira CR, Cabral LC, Paula ACO. Composição centesimal e conteúdo de aminoácidos, ácidos graxos e minerais de seis cultivares de soja destinada à alimentação humana. *Pesq Agropec Bras*. 1999;34(7):1277-83. [DOI:10.1590/S0100-204X1999000700021].
2. Brandsch C, Shukla A, Hirche F, Stangl GI, Eder K. Effect of proteins from beef, pork, and turkey meat on plasma and liver lipids of rats compared with casein and soy protein. *Nutrition*.2006; 22:1162-70. [DOI: 10.1016/j.nut.2006.06.009].
3. Roeytenberg A, Cohen T, Freund HR, Hanani M. Cholinergic properties of soy. *Nutrition*.2007; 23:681-6. [DOI: 10.1016/j.nut.2007.06.004].
4. Albertazzi P. Clinical use of soy products. *Int Congr Series*.2002; 1229:189-93. [DOI: 10.1016/S0531-5131(01)00488-5].
5. Philippi ST. *Nutrição e Técnica Dietética*. 1 ed. Barueri: Manole; 2003.
6. Barros NEF, Oliveira EMM, Silva OF, Silva JT, Paschoalin VMF. Avaliação qualitativa e quantitativa de soja geneticamente modificada em fórmulas de nutrição enteral. *Rev Nutr*.2010;23(1):37-47. [DOI: 10.1590/S1415-52732010000100006].
7. Monteiro JBR, Costa NMB, Esteves EA, Milagres KH. Avaliação da qualidade proteica de dois formulados em pó, a base de soja enriquecidos com zinco, selênio e magnésio para utilização em nutrição enteral. *Ciênc Tecnol Aliment*.2004;24(1):6-10. [DOI:10.1590/S0101-20612004000100002].
8. Araújo EM, Menezes HC. Composição centesimal, lisina disponível e digestibilidade in vitro de proteínas de fórmulas para nutrição oral ou enteral. *Ciênc Tecnol Aliment*.2005;25(4):768-71. [DOI:10.1590/S0101-20612005000400023].
9. Cortez APB, Medeiros LCS, Speridião PGL, Mattar RHGM, Neto UF, Morais MB. Conhecimento de pediatras e nutricionistas sobre o tratamento da alergia ao leite de vaca no lactente. *Rev Paul Pediatr*. 2007;25(2):106-13. [DOI:10.1590/S0103-05822007000200002].
10. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. Levantamento sistemático da produção agrícola. [acesso 2015 Mai 13]. Disponível em: [http://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Fasciculo/lspa_201503.pdf].
11. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Soja - EMBRAPA SOJA. Soja em números. [acesso 2015 Mai 13]. Disponível em: [http://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos].
12. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. Levantamento sistemático da produção agrícola. [2015]. [acesso 2015 Mai 13]. Disponível em: [http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_201504_7.shtm].
13. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Soja - EMBRAPA SOJA. *Tecnologias de Produção de Soja Região Central do Brasil 2004*. [acesso 2011 Out 01]. Disponível em: [http://www.cnpso.embrapa.br/producaosoja/SojanoBrasil.htm].
14. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Soja - EMBRAPA SOJA. Soja na alimentação. [acesso 2011 Jul 24]. Disponível em: [http://www.cnpso.embrapa.br/soja_alimentacao/index.php].

15. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. Agrotóxicos: Agência discute o controle de resíduos no Senado. [acesso 2010 Jan 06]. Disponível em: [http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home/agrotoxicotoxicologia#].
16. Siqueira SL, Kruse MHL. Agrotóxicos e saúde humana: contribuição dos profissionais do campo da saúde. *Rev Esc Enferm USP*. 2008;42(3):584-90. [DOI: 10.1590/S0080-62342008000300024].
17. Brasil. Ministério da Saúde. Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 4 jan. 2002. Seção 1, nº5. p. 1-12.
18. Perez F, Moreira JC. Saúde e ambiente em sua relação com o consumo de agrotóxicos em um polo agrícola do Estado do Rio de Janeiro, Brasil. *Cad Saúde Pública*. 2007; 23(4): S612-S21. [DOI:10.1590/S0102-311X2007001600021].
19. Karabelas AJ, Plakas KV, Solomou ES, Drossou V, Sarigiannis DA. Impact of European legislation on marketed pesticides - a view from the standpoint of health impact assessment studies. *Environ Int*. 2009;35(7):1096-107. [DOI: 10.1016/j.envint.2009.06.011].
20. Brasil. Lei nº 9.974, de 6 de junho de 2000. Altera a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 7 jun. 2000. Seção 1, nº109. p. 1-2.
21. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. Monografias Autorizadas. [acesso 2013 Jan 03]. Disponível em: [http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos/Monografias].
22. Brasil. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 42, de 31 de dezembro de 2008. Instituir o Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Produtos de Origem Vegetal – PNCRC/Vegetal. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 05 jan. 2009. Seção 1, nº2. p. 2-3.
23. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA. Primeiro relatório sobre comercialização de agrotóxicos no país é lançado pelo Ibama. [acesso 2013 Jan 01]. Disponível em: [http://www.ibama.gov.br/publicadas/primeiro-relatorio-sobre-comercializacao-de-agrotoxicos-no-pais-e-lancado-pelo-ibama].
24. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA. Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental, Brasília, 2010. [acesso 2013 Jan 01]. Disponível em: [http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/produtos_agrotoxicos_comercializados_brasil_2009.pdf].
25. Prestes OD, Adaime MB, Zanella R. QuEChERS: possibilidades e tendências no preparo de amostra para a determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos. *Sci Chromatogr*. 2011; 3(1):51-64. [DOI: 10.4322/sc.2011.004].
26. Anastassiades M, Lehottay SJ, Stajnbaher D, Schenck FJ. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *J AOAC Int*. 2003; 86(2):412-31.
27. Prestes OD, Friggi CA, Adaime MB, Zanella R. QUECHERS - Um método moderno de preparo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. *Quim Nova*. 2009; 32(6):1620-34. [DOI:10.1590/S0100-40422009000600046].

28. Dg-Sanco. Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed. Document No. SANCO/12495/2011 [acesso 2012 Mar 05]. Disponível em: [http://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/allcrl/AqcGuidance_Sanco_2011_12495.pdf].
29. Kaewsuya P, Brewer WE, Wong J, Morgan SL. Automated QuEChERS Tips for Analysis of Pesticide Residues in Fruits and Vegetables by GC-MS. *J Agric Food Chem*.2013; 61(10):2299-314. [DOI:10.1021/jf304648h].
30. Stoppelli IMBS, Magalhães CP. Saúde e Segurança Alimentar: A Questão dos Agrotóxicos. *CiêncSaúde Coletiva*.2005;10(supl):91-100. [DOI:10.1590/S1413-81232005000500012].
31. US Environmental Protection Agency – U.S. EPA. Pesticide Fact Sheet: Cyprodinil. Washington D.C., 1998. [acesso 2013 Mar 17]. Disponível em: [http://www.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-288202_06-Apr-98.pdf].
32. US Environmental Protection Agency – U.S. EPA. Pesticide Fact Sheet: Tetraconazole. Washington D.C., 2005. [acesso 2013 Mar 17]. Disponível em: [http://www.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-120603_01-Apr-05.pdf].
33. Carneiro FF, Augusto LGS, Rigotto RM, Friedrich K, Búrigo AC (Organizadores). Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Rio de Janeiro: Escola Politécnica Joaquim Venâncio; São Paulo: Expressão Popular; 2015.
34. International Programme on Chemical Safety – IPCS INCHEM. WHO/FAO Data Sheets on Pesticides N°. 89: Carbendazim. 1996. [acesso 2013 Mar 17]. Disponível em: [http://www.inchem.org/documents/pds/pds/pest89_e.htm].
35. International Programme on Chemical Safety – IPCS INCHEM. WHO/FAO Data Sheets on Pesticides N°. 49: Pirimiphos-methyl. [2013]. [acesso 2013 Mar 17]. Disponível em: [http://www.inchem.org/documents/pds/pds/pest49_e.htm].
36. US Environmental Protection Agency – U.S. EPA. Pesticide Fact Sheet: Cyazofamid. Washington D.C., 2004. [acesso 2013 Mar 17]. Disponível em: [http://www.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-085651_01-Sep-04.pdf].
37. Food and Agriculture Organization of The United Nations - FAO. 4.19 Pyraclostrobin (210)(T)*. [2003]. [acesso 2013 Mar 17]. Disponível em: [<http://www.fao.org/docrep/006/Y5221E/y5221e0o.htm>].
38. Toxicology Data Network - TOXNET. Triazofos. [2013]. [acesso 2013 Mar 17]. Disponível em: [<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+6455>].
39. US Environmental Protection Agency – U.S. EPA. Registration Eligibility Decision for Piperonyl Butoxide (PBO): List B, Case No. 2525. Washington D.C., 2006. [acesso 2013 Mar 17]. Disponível em: [http://www.epa.gov/pesticides/reregistration/REDS/piperonyl_red.pdf].