

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM VIGILÂNCIA SANITÁRIA
INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE DE QUALIDADE EM SAÚDE
FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ

Angélica Castanheira de Oliveira

**EXPOSIÇÃO INFANTIL AOS MÚLTIPLOS RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS PELA
ALIMENTAÇÃO: UMA PREOCUPAÇÃO SANITÁRIA**

Rio de Janeiro

2021

Angélica Castanheira de Oliveira

EXPOSIÇÃO INFANTIL AOS MÚLTIPLOS RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS PELA
ALIMENTAÇÃO: UMA PREOCUPAÇÃO SANITÁRIA

Tese apresentada ao curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, da Fundação Oswaldo Cruz, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadores: Dr. Armi W. da Nóbrega e
Dra. Maria Helena Wohlers M. Cardoso

Rio de Janeiro

2021

Catálogo na Fonte

Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

Biblioteca

Oliveira, Angélica Castanheira de

Exposição infantil aos múltiplos resíduos de agrotóxicos pela alimentação: uma preocupação sanitária / Angélica Castanheira de Oliveira – Rio de Janeiro: INCQS/FIOCRUZ, 2021.

131 f.: il.; fig.; tab.

Tese (Doutorado em Vigilância Sanitária) – Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2021.

Orientadores: Armi Wanderley da Nóbrega e Maria Helena Wohlers Morelli Cardoso.

1. Alimentos. 2. Etilenobis. 3. Resíduos. 4. Sobrevivência Celular. I. Título.

Children's exposure to multiple pesticide residues in food: a public health concern.

"O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001."

"This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001."

Angélica Castanheira de Oliveira

EXPOSIÇÃO INFANTIL AOS MÚLTIPLOS RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS PELA
ALIMENTAÇÃO: UMA PREOCUPAÇÃO SANITÁRIA

Tese apresentada ao curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, da Fundação Oswaldo Cruz, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovado em: 15/06/2021.

BANCA EXAMINADORA

Silvana do Couto Jacob (Doutora)
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde – INCQS/FIOCRUZ

Horacio Adolfo Heinzen González (Doutor)
Universidad de la República de Uruguay – UdelaR

Katia Soares da Poça (Doutora)
Instituto Nacional do Câncer José Alencar Gomes da Silva – INCA

Bernardete Ferraz Spisso (Doutora)
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde – INCQS/FIOCRUZ

Lourdes Maria Pessôa Masson (Doutora)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Do Rio de Janeiro – IFRJ

ORIENTADORES

Armi Wanderley da Nóbrega (Doutor)
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde – INCQS/FIOCRUZ

Maria Helena Wohlers Morelli Cardoso (Doutora)
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde – INCQS/FIOCRUZ

Dedico este trabalho, com todo o meu amor, a minha família, que é a base de tudo o que sou e o que faço.

Dedico também a todos os que lutam diariamente para transformar esse mundo no lugar em que sonhamos viver um dia.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e por cada oportunidade de aprendizado e crescimento.

A minha família, por todo o amor, incentivo, apoio e compreensão sempre, mas especialmente nesse período de maior ausência e dedicação a este trabalho.

A minha orientadora e amiga, Maria Helena Cardoso, por todo apoio, confiança e amizade que foram fortalecidos ao longo desses anos.

Ao meu orientador, Dr. Armi Nóbrega, pela confiança e incentivo para superar as dificuldades encontradas e buscar novos desafios.

Aos membros da banca, por se disponibilizarem para contribuir com suas correções e sugestões sobre o tema abordado.

A amiga Lucia Bastos, por todas as ideias, iniciativas, apoio e amizade em todos os momentos.

Ao Fausto Ferraris, a Thais Morais e a toda a equipe do Laboratório de Farmacologia que colaborou diretamente para a realização deste trabalho, agradeço a inestimável contribuição e parceria nas análises toxicológicas realizadas.

A todas as alunas e bolsistas que, ao longo dos últimos anos, fizeram parte da equipe do Laboratório de Resíduos de Agrotóxicos do INCQS e tornaram a rotina laboratorial mais leve e agradável. Agradeço também pelas contribuições diretas ou indiretas para a realização deste trabalho a Marina, Shaiene, Larissa, Laiza, Juliana, Ana Clara, Helena, Ana Beatriz, Thaiz, Nathália, Rafaela, Jhessica, Luisa e Vanessa.

A Angela, pelo carinho e dedicação no suporte e na organização do laboratório.

A Adherlene, pelo treinamento e orientações no uso inicial do equipamento.

Ao Andre Sartori, pelo apoio e orientações no uso do equipamento.

Ao diretor do INCQS, Dr. Antonio Eugênio de Almeida, e a chefia do Departamento de Química, Adriana Sant'Ana, pelo apoio institucional para a realização e conclusão deste trabalho.

A todo o corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, bem como aos outros profissionais envolvidos com a Coordenação e a Secretaria, pela dedicação, suporte e orientações necessárias, e, em especial, a coordenadora Katia Leandro, pelo acolhimento, carinho e todos os esclarecimentos.

Aos colegas de curso, pelo convívio e troca de experiências, especialmente durante as disciplinas.

A todos os setores e colaboradores do INCQS que tornam possível a realização das atividades do Instituto, apesar das adversidades.

Aos amigos e colegas de trabalho do IFRJ, pelo apoio, incentivo e compreensão que possibilitaram a execução das atividades planejadas.

A amiga Denise Perdomo, pela substituição em disciplinas, apoio incondicional nas atividades profissionais, carinho e incentivo de sempre.

A Giselle Duarte, pela compreensão e apoio na substituição em disciplina.

Ao Reitor do IFRJ, Prof. Rafael Almada, ao Diretor Geral do *Campus* Rio de Janeiro, Jefferson Amorim, ao Diretor de Ensino à época, Marcus Vinicius Pereira e aos Coordenadores da Equipe de Alimentos, Janaína Nascimento, à época, e José Ricardo Lopes, atualmente, o meu agradecimento pelo apoio institucional que permitiu a minha dedicação para a realização deste trabalho.

Por fim, aos amigos de todas as horas, pela conexão verdadeira, independente da distância, pelo incentivo, torcida, apoio e por compartilharem comigo as dificuldades e as alegrias da vida.

De tudo, ficaram três coisas: a certeza de que ele estava sempre começando, a certeza de que era preciso continuar e a certeza de que seria interrompido antes de terminar. Fazer da interrupção um caminho novo. Fazer da queda um passo de dança, do medo uma escada, do sono uma ponte, da procura um encontro.

Fernando Sabino

RESUMO

O Brasil está entre os países que mais utilizam agrotóxicos no mundo. No entanto, ainda que as crianças sejam mais susceptíveis à toxicidade de resíduos e contaminantes químicos em alimentos, não há dados sobre resíduos de agrotóxicos na alimentação infantil brasileira. Assim, até o momento, não foram realizados no país estudos de avaliação destes resíduos na dieta de crianças. O objetivo deste estudo foi avaliar os resíduos de agrotóxicos na alimentação infantil e seus impactos sobre a saúde, abordando análises químicas e toxicológicas. Para isso, foram identificados os alimentos mais consumidos pela população infantil do município do Rio de Janeiro e foram avaliados resíduos de até 312 agrotóxicos em 155 amostras analisadas por cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada à espectrometria de massas sequencial, além dos ditiocarbamatos, analisados por espectrofotometria (n=32) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (n=25). Para avaliar os efeitos tóxicos das diferentes concentrações de determinados agrotóxicos e a interação entre múltiplos resíduos nas amostras, foi verificada a viabilidade das linhagens celulares HEK-293, THP-1 e J774A.1 após 24 horas de exposição, por ensaio colorimétrico de redução de MTT. Foram analisadas amostras de banana, laranja, maçã, mamão, melancia, leite/fórmula infantil, cereal infantil, arroz e feijão. Foram encontrados resíduos de agrotóxicos em 83 % das amostras. Dentre essas, 78 % apresentaram múltiplos resíduos, com até 15 substâncias em uma amostra. Os ditiocarbamatos foram identificados em 72 % das amostras, sendo 5 % com concentrações elevadas. O cálculo do índice de risco indicou potencial risco à saúde infantil, principalmente para crianças abaixo de seis anos (até 20 kg). As análises toxicológicas mostraram imunotoxicidade relevante do mancozebe em concentrações inferiores às encontradas nas amostras e confirmaram que a interação de múltiplos resíduos de agrotóxicos pode gerar efeitos não previstos, modificando completamente os limites de toxicidade das substâncias isoladas. Os resultados indicam que o uso inadequado e/ou indiscriminado de agrotóxicos pode representar riscos, principalmente às crianças, e deve ser uma questão de saúde pública, com ações de vigilância sanitária no sentido de proteção e promoção da saúde infantil e coletiva.

Palavras-chave: Alimentos. Ditiocarbamatos. Múltiplos resíduos. Viabilidade celular.

ABSTRACT

Brazil is one of the countries in the world that makes intensive use of pesticides. However, although it is known that children are very susceptible to the toxicity of residues and chemical contaminants in food, no data is presently available on pesticide residues in Brazilian infant feeding. As a result, no studies have been carried out to date to evaluate these residues in children's diets. The objective of this study was to evaluate pesticide residues in infant feeding and their impacts on health, addressing chemical and toxicological analyzes. The foods most consumed by the child population of the city of Rio de Janeiro were identified and 155 samples were analyzed for up to 312 pesticide residues by ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, in addition to dithiocarbamates, analyzed by spectrophotometry (n=32) and gas chromatography with mass spectrometry (n=25). To evaluate the toxic effects of different concentrations of specific pesticides and the interaction between multiple pesticide residues in the samples, the viability of the cell lines HEK-293, THP-1 and J774A.1 was determined by colorimetric MTT reduction assay. Samples of banana, orange, apple, papaya, watermelon, milk/infant formulas, baby cereal, rice and beans were analyzed. Pesticide residues were found in 83 % of the samples. Among these, 78 % had multiple residues, with up to 15 substances in a sample. Dithiocarbamates were identified in 72 % of the samples, 5 % with high concentrations. The calculation of the risk index indicated a potential risk to children's health, especially for children under six years old (up to 20 kg). The toxicological analyzes showed relevant immunotoxicity of mancozeb at concentrations lower than those found in the samples and confirmed that the interaction of multiple pesticide residues can cause unforeseen effects, completely changing the toxicity limits of the isolated substances. The results indicate that the inappropriate and/or indiscriminate use of pesticides can pose risks, especially to children, and must be dealt as a public health issue, with surveillance actions aimed at protecting and promoting child and collective health.

Keywords: Food. Dithiocarbamates. Multiple residues. Cell survival.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Gráfico do histórico de comercialização de agrotóxicos no Brasil.....	19
Figura 2	Vidraria específica para determinação de ditiocarbamatos.....	35
Figura 3	Fluxo de extração de amostras pelo método QuEChERS.....	37
Figura 4	Representação das diferentes janelas de tempo de aquisição de dados dos agrotóxicos analisados no método multirresíduos por CLUE-EM/EM no modo de ionização positivo.....	50
Figura 5	Resíduos de ditiocarbamatos nas amostras.....	53
Figura 6	Agrotóxicos com as maiores frequências de detecção nas amostras analisadas por CLUE-EM/EM.....	60
Figura 7	Distribuição das amostras por número de resíduos de agrotóxicos detectados por espectrofotometria e cromatografia.....	63
Figura 8	Número de resíduos de agrotóxicos nas amostras de alimentos analisadas por espectrofotometria e cromatografia.....	64
Figura 9	Histórico de registros de agrotóxicos no Brasil.....	65
Figura 10	Resultado do ensaio de viabilidade de células renais (HEK-293) expostas ao mancozebe.....	70
Figura 11	Resultado do ensaio de viabilidade de células monocíticas (THP-1) expostas ao mancozebe	71
Figura 12	Resultado do ensaio de viabilidade de células renais (HEK-293) expostas ao mix de oito agrotóxicos.....	73
Figura 13	Resultado do ensaio de viabilidade de células monocíticas (THP-1) expostas ao mix de oito agrotóxicos.....	74
Figura 14	Resultados dos ensaios de viabilidade de células renais (HEK-293) expostas a agrotóxicos isolados e combinados.....	77
Figura 15	Resultados dos ensaios de viabilidade de células monocíticas humanas (THP-1) expostas a agrotóxicos isolados e combinados.....	79
Figura 16	Resultados dos ensaios de viabilidade de células monocíticas de camundongos (J774A.1) expostas a agrotóxicos isolados e combinados.....	80

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	Classificação toxicológica dos agrotóxicos e informações na rotulagem após o marco regulatório de 2019.....	23
Quadro 2	Condições da análise multirresíduos de agrotóxicos por CLUE-EM/EM.....	38
Quadro 3	Concentrações iniciais dos agrotóxicos utilizados para os ensaios de viabilidade celular.....	42
Quadro 4	Cardápio de desjejum e lanches da semana A do plano alimentar das creches e Espaços de Desenvolvimento Infantil (EDI) do município do Rio de Janeiro.....	45
Quadro 5	Cardápio de almoço e jantar da semana A do plano alimentar das creches e Espaços de Desenvolvimento Infantil (EDI) do município do Rio de Janeiro.....	45
Quadro 6	Quantitativos de aquisição de gêneros de frutas (em kg) em dez creches da 1ª Coordenadoria Regional de Educação (CRE) do município do Rio de Janeiro.....	47
Quadro 7a	Quantitativos de aquisição de gêneros de legumes (em kg) em dez creches da 1ª Coordenadoria Regional de Educação (CRE) do município do Rio de Janeiro.....	47
Quadro 7b	Quantitativos de aquisição de gêneros de legumes (em kg) em dez creches da 1ª Coordenadoria Regional de Educação (CRE) do município do Rio de Janeiro.....	48
Quadro 8	Agrotóxicos acrescentados na etapa de otimização do método multirresíduos por CLUE-EM/EM no modo de ionização positivo.....	49
Quadro 9	Número de ingredientes ativos de agrotóxicos pesquisados e validados por matriz.....	56
Quadro 10	Informações químicas e toxicológicas sobre os agrotóxicos mais encontrados nas amostras analisadas por espectrofotometria e cromatografia.....	66
Quadro 11	Concentrações das diluições do mix de agrotóxicos utilizado no ensaio de viabilidade celular de HEK-293.....	73

Quadro 12	Concentrações das diluições do mix de agrotóxicos utilizado no ensaio de viabilidade celular de THP-1.....	75
Quadro 13	Informações químicas e toxicológicas sobre os agrotóxicos selecionados para avaliação dos efeitos tóxicos individuais e sinérgicos.....	76
Quadro 14	Concentrações dos agrotóxicos utilizados nos ensaios de viabilidade celular de substâncias isoladas e combinadas.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Dados de análises de resíduos de ditiocarbamatos dos relatórios do PARA.....	51
Tabela 2	Resultados das amostras analisadas por espectrofotometria e CG-EM quanto à presença de CS ₂	52
Tabela 3	Dados das análises multirresíduos de agrotóxicos dos relatórios do PARA.....	55
Tabela 4	Resultados das amostras analisadas por CLUE-EM/EM quanto à presença de resíduos de agrotóxicos.....	57
Tabela 5	Agrotóxicos detectados por CLUE-EM/EM nas amostras analisadas.....	59
Tabela 6	Múltiplos resíduos de agrotóxicos presentes nas amostras analisadas por espectrofotometria e cromatografia.....	62
Tabela 7	Resultados das amostras analisadas por espectrofotometria e cromatografia selecionadas para o cálculo da estimativa da exposição alimentar.....	67
Tabela 8	Estimativa da ingestão de agrotóxicos pelo consumo de três amostras de alimentos avaliados que apresentaram a combinação dos agrotóxicos com os maiores índices de detecção por espectrofotometria e cromatografia.....	67
Tabela 9	Estimativa da exposição e cálculo do índice de risco de crianças de 20 kg aos agrotóxicos encontrados em três amostras analisadas por espectrofotometria e cromatografia.....	68

LISTA DE SIGLAS

ACHÉ	Acetilcolinesterase (<i>Acetylcholinesterase</i>)
AMPA	Ácido Aminometilfosfônico (<i>Aminomethylphosphonic Acid</i>)
ANSES	Agência Nacional de Segurança de Alimentos, Ambiente e Trabalho da França (<i>Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail</i>)
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ARfD	Dose de Referência Aguda (<i>Acute Reference Dose</i>)
BEH	Híbrida de Pontes de Etileno (<i>Ethylene Bridged Hybrid</i>)
CL	Cromatografia Líquida
CLUE-EM/EM	Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas sequencial
CG	Cromatografia Gasosa
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
CG-EM/EM	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas sequencial
CODEX	Código dos Alimentos (<i>Codex Alimentarius</i>)
CRE	Coordenadoria Regional de Educação
DL 50	Dose Letal para 50 % da população testada
DMEM	Meio de Eagle Modificado por Dulbecco (<i>Dulbecco's Modified Eagle's Medium</i>)
DMDC	Dimetilditiocarbamatos
DMSO	Dimetilsulfóxido
EBDC	Etilenobisditiocarbamatos
EDI	Espaços de Desenvolvimentos Infantil
EDT	Estudo da Dieta Total
EFSA	Autoridade Europeia de Segurança Alimentar (<i>European Food Safety Authority</i>)
EM	Espectrometria de Massas
EM/EM	Espectrometria de Massas sequencial
ETU	Etilenotiuréia
FAO	

	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>)
FDA	Administração de Alimentos e Medicamentos (<i>Food and Drug Administration</i>)
FIOCRUZ	Fundação Oswaldo Cruz
HPLC	Cromatografia Líquida de alta Eficiência (<i>High-Performance Liquid Chromatography</i>)
IA	Ingrediente Ativo
IBAMA	Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDA	Ingestão Diária Aceitável
INCQS	Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde
JMPR	Reunião Conjunta FAO/OMS sobre Resíduos de Agrotóxicos (<i>Joint FAO/WHO Meeting on Pesticides Residues</i>)
LMR	Limite Máximo de Resíduos
LQM	Limite de Quantificação do Método
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MERCOSUL	Mercado Comum do Sul
MFO	Oxidases de Função Mista (<i>Mixed-Function Oxidase</i>)
MTT	3(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio brometo
OMS	Organização Mundial da Saúde
OP	Organofosforado (<i>Organophosphate</i>)
PA	Para Análise
PARA	Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos
PBO	Piperonil butóxido
pc	peso corporal
PEG	Polietilenoglicol
PNAE	Programa Nacional de Alimentação Escolar
PNCRC/ Vegetal	Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes de Origem Vegetal
QuEChERS	Rápido, Fácil, Barato, Efetivo, Robusto e Seguro (<i>Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe</i>)

UPLC-MS/MS Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas sequencial (*Ultra-Performance Liquid Chromatography tandem Mass-Spectrometry*)

THF Tetraidrofurano (*Tetrahydrofuran*)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 Agrotóxicos no Brasil	19
1.2 Métodos multirresíduos	21
1.3 Ditiocarbamatos	22
1.4 Aspectos toxicológicos	23
1.5 Monitoramento de agrotóxicos em alimentos	25
1.6 Avaliação da exposição	27
1.7 Educação infantil e a alimentação escolar	28
1.8 Justificativa	30
2 OBJETIVO	32
2.1 Objetivo geral	32
2.2 Objetivos específicos	32
3 METODOLOGIA	33
3.1 Alimentos de maior consumo pela população infantil	33
3.2 Métodos para as análises de resíduos de agrotóxicos em alimentos	33
3.2.1 Análises de ditiocarbamatos.....	34
3.2.2 Análises multirresíduos de agrotóxicos.....	36
3.2.2.1 <i>Otimização do método analítico por CLUE-EM/EM</i>	38
3.3 Análises de resíduos de agrotóxicos em alimentos	38
3.3.1 Análise de ditiocarbamatos nas amostras	39
3.3.2 Análise das amostras pelo método multirresíduos de agrotóxicos.....	39
3.4 Análises toxicológicas	40
3.4.1 Ensaio toxicológico relativos aos resultados da análise de ditiocarbamatos	41
3.4.2 Ensaio toxicológico relativos aos resultados da análise multirresíduos de agrotóxicos	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 Alimentos de maior consumo pela população infantil	45
4.2 Métodos para as análises de resíduos de agrotóxicos em alimentos	48
4.2.1 Otimização do método analítico por CLUE-EM/EM.....	48
4.3 Análises de resíduos de agrotóxicos em alimentos	51
4.3.1 Análise de ditiocarbamatos nas amostras	51
4.3.2 Análise das amostras pelo método multirresíduos de agrotóxicos.....	54

4.4 Análises toxicológicas.....	69
4.4.1 Ensaio toxicológico relativo aos resultados da análise de ditiocarbamatos.	70
4.4.2 Ensaio toxicológico relativo aos resultados da análise multirresíduos de agrotóxicos	72
5 CONCLUSÕES	85
6 PERSPECTIVAS.....	86
REFERÊNCIAS.....	87
ANEXO A – PLANO ALIMENTAR DAS CRECHES E ESPAÇOS DE DESENVOLVIMENTO INFANTIL (EDI) DO MUNICÍPIO DO RIO DE JANEIRO.....	98
ANEXO B – PARTE DO QUADRO DE QUANTITATIVOS DE AQUISIÇÃO DE GÊNEROS DE FRUTAS E LEGUMES (EM KG) APRESENTADOS NO EDITAL DE CHAMADA PÚBLICA SME N.º 003/2017, EM SEU ANEXO XII.....	106
APÊNDICE A – AGROTÓXICOS AVALIADOS POR CLUE-EM/EM.....	109
APÊNDICE B – TRANSIÇÕES MONITORADAS DOS AGROTÓXICOS AVALIADOS POR CLUE-EM/EM.....	111
APÊNDICE C – RESULTADOS DA ANÁLISE DE DITIOCARBAMATOS NAS AMOSTRAS POR ESPECTROFOTOMETRIA E CG-EM.....	117
APÊNDICE D – RESULTADOS DA ANÁLISE DAS AMOSTRAS PELO MÉTODO MULTIRRESÍDUOS DE AGROTÓXICOS POR CLUE-EM/EM.....	119

1 INTRODUÇÃO

A alimentação adequada da criança durante os primeiros anos de vida é um requisito fundamental para a saúde e tem repercussões em todos os ciclos de vida do indivíduo. A alimentação infantil saudável deve incluir o aleitamento materno e a introdução de alimentos complementares de qualidade, em tempo oportuno (BRASIL, 2012b; VICTORA et al., 2016).

A Organização Mundial da Saúde (OMS), endossada pelo Ministério da Saúde do Brasil, recomenda o aleitamento materno de forma exclusiva até os seis meses de vida, devendo ser complementado após essa idade com a introdução de outros alimentos, mas mantido até os dois anos ou mais (WHO, 2000; 2009; 2018).

Apesar dos esforços de organismos nacionais e internacionais, os índices de aleitamento materno no Brasil, principalmente os de amamentação exclusiva, estão aquém dos recomendados, contribuindo para a introdução precoce da alimentação complementar na dieta infantil (VENANCIO et al., 2010; CASTRO, ARAÚJO, 2006).

Após os seis meses, a criança deve receber frutas, cereais ou tubérculos, leguminosas, carnes, hortaliças (verduras e legumes), sucos e chás, além do leite materno. Com 12 meses a criança já deve receber, no mínimo, cinco refeições ao dia, devendo-se estimular o consumo diário de frutas, verduras e legumes (BRASIL, 2015). Apesar da importância nutricional, o consumo destes alimentos pode representar uma importante fonte de exposição a substâncias químicas potencialmente tóxicas, como, por exemplo, os resíduos de agrotóxicos.

Diversos trabalhos científicos associam efeitos nocivos à saúde com a exposição crônica a agrotóxicos, relacionando suas propriedades toxicológicas a casos de depressão, suicídio, má-formações congênitas, distúrbios endócrinos e neurocomportamentais (MCDANIEL; MOSER, 1993; SMITH; SODERLUND, 1998; INIGO-NUÑEZ et al., 2010; PIRES et al., 2005; FREIRE; KOIFMAN, 2013).

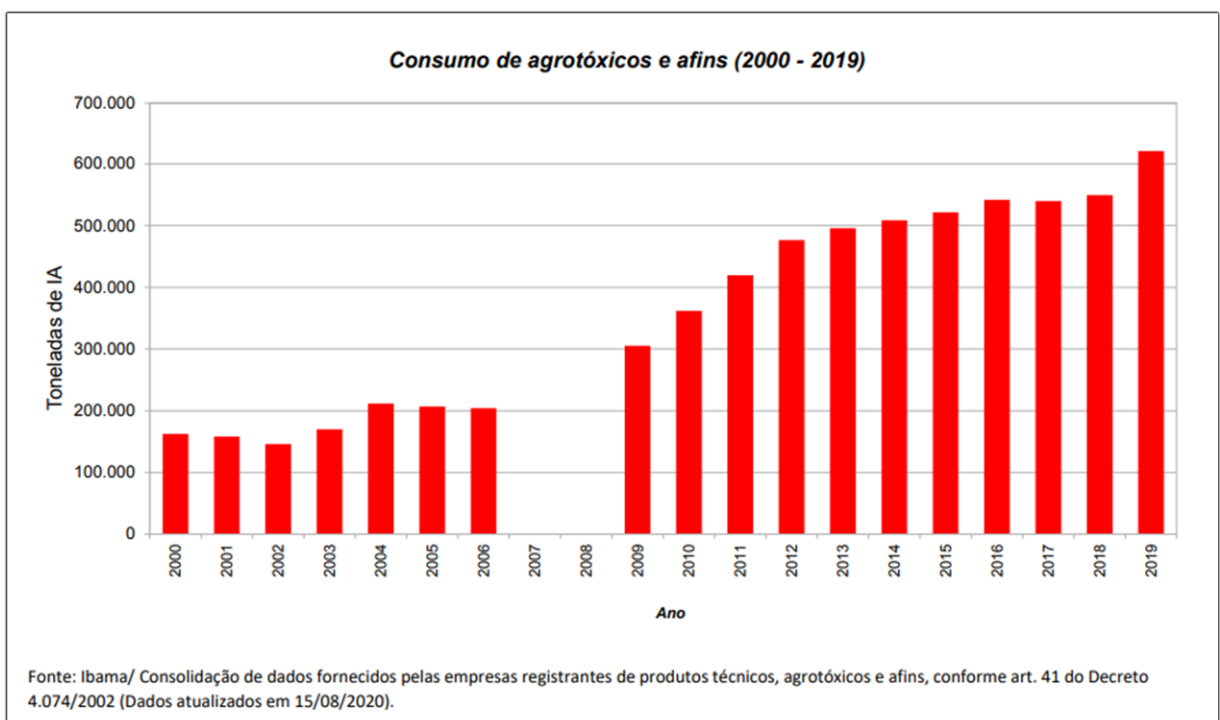
Há uma crescente preocupação com a presença de resíduos de agrotóxicos nos alimentos em relação aos possíveis efeitos adversos à saúde humana, devido à exposição prolongada. As crianças, que consomem maiores porções de alimentos em relação à massa corporal, quando comparadas aos adultos, são mais susceptíveis aos efeitos tóxicos, por estarem nos estágios iniciais de desenvolvimento (CAMINO-SÁNCHEZ et al., 2010).

1.1 Agrotóxicos no Brasil

Na última década, o Brasil se consolidou entre os maiores mercados consumidores de agrotóxicos do mundo. O principal dado sobre uso de agrotóxicos é o da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), que elabora um relatório comparando o valor gasto em agrotóxicos nos maiores mercados globais e atribui três rankings sob diferentes perspectivas: em números absolutos, número por área cultivada e por volume de produção agrícola. No entanto, esses rankings geram muita discussão, principalmente por se basearem em declarações voluntárias dos países, uma vez que não há um monitoramento internacional para fazer a classificação (GRIGORI, 2019).

Segundo dados do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), em 2019, a agricultura brasileira usou 620 mil toneladas de ingredientes ativos de agrotóxicos, mais do que o dobro de 2009 e quase quatro vezes mais do que foi usado em 2000, conforme se observa na Figura 1, onde é apresentado o gráfico do histórico de comercialização de agrotóxicos no país entre os anos 2000 e 2019 (BRASIL, 2021).

Figura 1 – Gráfico do histórico de comercialização de agrotóxicos no Brasil



Nota: Os dados referentes aos anos de 2007 e 2008 não foram sistematizados.

Fonte: BRASIL (2021).

Atribui-se o aumento desse consumo a vários fatores, como a expansão do plantio da soja transgênica, que amplia o uso de glifosato, a crescente resistência das ervas daninhas, dos fungos e dos insetos, demandando maiores quantidades de agrotóxicos e/ou o aumento de doenças nas lavouras. Outro importante estímulo ao consumo foram as políticas públicas de diminuição dos preços e isenção de impostos dos agrotóxicos, possibilitando aos agricultores a utilização de maior quantidade dos produtos (PIGNATI; MACHADO, 2011).

Segundo o Ministério da Economia, os dez produtos mais exportados pelo Brasil em 2020 foram: soja, minério de ferro, petróleo, açúcar, carne de bovino, farelo de soja, celulose, milho, carne de frango e demais produtos manufaturados, nessa ordem. Em sua maioria, produtos agropecuários. A soja, desde 2016 ocupa o primeiro lugar das exportações brasileiras, e em 2020 respondeu por 14 % no total de exportações do país (BRASIL, 2021), ultrapassando os Estados Unidos e voltando a ser o maior produtor de soja do mundo (EMBRAPA, 2020).

Em 2010, os produtos agropecuários correspondiam a 10,8 % das exportações brasileiras. Em 2020, este índice dobrou, chegando a 21,6 % das exportações do país, que estão associadas ao aumento da produção agropecuária (BRASIL, 2021).

Estão registrados, no Brasil, mais de 2600 produtos comerciais com 445 ingredientes ativos (IA). A maioria são herbicidas, inseticidas e fungicidas e, em menor número, estão as classes dos acaricidas, nematocidas, bactericidas, inseticidas biológicos e cupinocidas (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2021b; BRASIL, 2021c).

O *Codex Alimentarius* (CODEX), um programa conjunto FAO e OMS, foi criado em 1963 como um fórum internacional de normalização sobre alimentos. Suas normas têm a finalidade de igualar práticas no comércio regional e internacional de alimentos, além de proteger a saúde da população no consumo seguro de alimentos (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A AGRICULTURA E ALIMENTAÇÃO, 2013).

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) coordena, supervisiona e controla as atividades de registro, informações, inspeção, controle de riscos e estabelecimento de normas e padrões na área de alimentos. Essa atuação é compartilhada com outros ministérios, como o da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), e com os estados e municípios, que integram o Sistema

Nacional de Vigilância Sanitária (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2020).

1.2 Métodos multirresíduos

A utilização de métodos multirresíduos torna-se importante para agilizar o trabalho analítico, pois permite a avaliação simultânea de substâncias de diversas classes químicas e, assim, possibilita o atendimento às demandas de saúde pública.

A Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas sequencial (CLUE-EM/EM ou UPLC-MS/MS, do inglês *Ultra-Performance Liquid Chromatography tandem Mass-Spectrometry*) é muito efetiva na separação dos analitos e permite a sua identificação e/ou confirmação em concentrações da ordem de $\mu\text{g kg}^{-1}$ ou menores (LEHOTAY et al., 2005).

Embora as técnicas cromatográficas acopladas à Espectrometria de Massas (EM) sejam muito sensíveis e seletivas, a complexidade da composição dos alimentos gera dificuldades para a quantificação dos agrotóxicos, sendo necessárias etapas de preparo da amostra (PRESTES et al., 2011; QUEIROZ et al., 2012).

Há mais de uma década, foi introduzido um método de preparo de amostra para extração multirresíduos de agrotóxicos que recebeu o nome QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*), que se caracteriza por sua rapidez, facilidade, baixo custo, efetividade, robustez e segurança (LEHOTAY et al., 2005).

As etapas envolvidas no método são: extração com acetonitrila seguida de partição, promovida pela adição de sais, como sulfato de magnésio (MgSO_4), cloreto de sódio (NaCl) ou acetato de sódio ($\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$), e uma etapa opcional de limpeza da amostra com sorventes (ANASTASSIADES et al., 2003).

A combinação de cromatografia líquida com a EM sequencial fornece vantagens significativas com relação à seletividade, capacidade de detecção e velocidade de análise. Inicialmente esta técnica foi mais aplicada no campo farmacêutico, mas há anos é muito utilizada também na determinação de resíduos de agrotóxicos, de diversas classes químicas e agrônômicas, em amostras de alimentos. Alguns exemplos de aplicação de CLUE-EM/EM nas análises de resíduos de agrotóxicos em alimentos foram publicados para as matrizes citros, chá, arroz, vinho, leite, alimentação animal, frutas e vegetais (KOVALCZUK et al., 2008; PAREJA et al., 2011; QUEIROZ et al., 2012; BASTOS, 2013; CARMO, 2015).

1.3 Ditiocarbamatos

Os ditiocarbamatos são uma classe de agrotóxicos que agem contra um largo espectro de doenças causadas por fungos e tem aplicação em diversas culturas agrícolas, de frutas e hortaliças a cereais. São subdivididos em dimetilditiocarbamatos (DMDCs), como ferbam, ziram e tiram, e etilenobisditiocarbamatos (EBDCs), como mancozebe, manebe, zinebe e metiram. Os EBDCs formam etilenotiuréia (ETU), composto biologicamente ativo após sua biotransformação hepática (LÓPEZ-FERNÁNDEZ et al., 2012; LEMES, 2007).

O mancozebe é o ditiocarbamato mais comercializado no Brasil, ocupando o terceiro lugar no ranking dos agrotóxicos mais vendidos, atrás apenas dos herbicidas glifosato e 2,4-D. Em 2019 foram comercializadas quase 50 mil toneladas deste IA no país (BRASIL, 2021), sendo fundamental a sua análise nos alimentos.

A Cromatografia Líquida (CL) permite a análise de ditiocarbamatos, porém a Cromatografia Gasosa (CG) apresenta melhor sensibilidade na determinação de resíduos dessa classe de agrotóxicos. As determinações por absorção espectrofotométrica e por CG estão entre as técnicas predominantes para essas análises (COLDWELL; PENGELLY; RIMMER, 2003).

Os métodos que se baseiam em uma hidrólise ácida do alimento, gerando CS₂, permitem que a concentração de ditiocarbamatos seja calculada, embora não sejam métodos específicos para diferentes substâncias dessa classe (CALDAS et al, 2001).

No Brasil, foi estabelecido pela Resolução nº 165 da ANVISA, de 29 de agosto de 2003, que os resíduos de ditiocarbamatos são calculados como mg kg⁻¹ de CS₂. Assim, em uma amostra com resíduo de um ditiocarbamato desconhecido, não é possível, utilizando este tipo de análise, determinar qual IA dessa classe foi usado, pois todos são quantificados como CS₂. Ainda assim, pode ser utilizado um fator de correção adequado a cada ditiocarbamato para expressar o resultado de um agrotóxico especificamente (BRASIL, 2003).

1.4 Aspectos toxicológicos

Os agrotóxicos eram classificados em quatro classes toxicológicas, definidas, principalmente, pela DL 50 oral para ratos (toxicidade oral aguda que é capaz de matar 50 % da população testada) dos produtos formulados, sendo:

- classe I: extremamente tóxico;
- classe II: altamente tóxico;
- classe III: medianamente tóxico; e
- classe IV: pouco tóxico (BRASIL, 2019a).

No entanto, em 2019 foi aprovado pela ANVISA o novo marco regulatório para agrotóxicos, que atualizou os critérios de avaliação e de classificação toxicológica dos produtos no Brasil em função da toxicidade aguda. As categorias da classificação foram ampliadas de quatro para cinco, com a inclusão de uma categoria para produtos improváveis de causar dano agudo, além de acrescentar o item “não classificado” para produtos de baixo potencial de dano, como, por exemplo, os de origem biológica (BRASIL, 2019a). A classificação é identificada com os respectivos nomes das categorias, cores no rótulo dos produtos, além do uso de informações, palavras de alerta e imagens (pictogramas), conforme apresentado no Quadro 1.

Quadro 1 – Classificação toxicológica dos agrotóxicos e informações na rotulagem após o marco regulatório de 2019

	CATEGORIA 1 EXTREMAMENTE TÓXICO	CATEGORIA 2 ALTAMENTE TÓXICO	CATEGORIA 3 MODERAMENTE TÓXICO	CATEGORIA 4 POUCO TÓXICO	CATEGORIA 5 IMPROVÁVEL DE CAUSAR DANO AGUDO	NÃO CLASSIFICADO NÃO CLASSIFICADO
PICTOGRAMA					Sem símbolo	Sem símbolo
PALAVRA DE ADVERTÊNCIA	PERIGO	PERIGO	PERIGO	CUIDADO	CUIDADO	Sem advertência
CLASSE DE PERIGO						
Oral	Fatal se ingerido	Fatal se ingerido	Tóxico se ingerido	Nocivo se ingerido	Pode ser perigoso se ingerido	-
Dérmica	Fatal em contato com a pele	Fatal em contato com a pele	Tóxico em contato com a pele	Nocivo em contato com a pele	Pode ser perigoso em contato com a pele	-
Inalatória	Fatal se inalado	Fatal se inalado	Tóxico se inalado	Nocivo se inalado	Pode ser perigoso se inalado	-
COR DA FAIXA	Vermelho PMS Red 199 C	Vermelho PMS Red 199 C	Amarelo PMS Yellow C	Azul PMS Blue 293 C	Azul PMS Blue 293 C	Verde PMS Green 347 C

Fonte: BRASIL (2019a).

Com o novo marco regulatório, foi necessária a reclassificação dos agrotóxicos que já estavam no mercado. Dos 2.300 agrotóxicos que já tinham registro no Brasil, 1.924 foram imediatamente reclassificados pela ANVISA. De acordo com a reclassificação, 43 produtos foram enquadrados na Categoria 1 (produtos extremamente tóxicos), 79 na Categoria 2 (altamente tóxicos), 136 na Categoria 3 (moderadamente tóxicos), 599 na Categoria 4 (pouco tóxicos) e 899 foram classificados na Categoria 5 (produtos improváveis de causar dano agudo). Além disso, 168 produtos foram categorizados como “não classificados” (BRASIL, 2019b).

Ainda assim, é importante ressaltar que há agrotóxicos extremamente ou altamente tóxicos permitidos e utilizados no Brasil, como abamectina, etefom, fenamifós, fipronil, tiodicarbe, entre outros, e, embora muitos IAs sejam classificados como moderadamente ou pouco tóxicos conforme seus efeitos agudos, os efeitos crônicos podem ocorrer meses, anos ou até décadas após a exposição (MCDANIEL; MOSER, 1993; SMITH; SODERLUND, 1998; WOLANSKY; HARRILL, 2008).

Os agrotóxicos podem deixar resíduos nos alimentos, mas é necessário respeitar o Limite Máximo de Resíduos (LMR), que é a quantidade máxima de resíduos, expressos em mg kg^{-1} , que pode estar legalmente presente nos alimentos de origem vegetal e/ou animal, estabelecidos a partir de estudos de campo (BRASIL, 2002). Esses estudos fornecem dados de resíduos de agrotóxicos aos governos durante o processo de registro para subsidiar o estabelecimento dos LMRs nacionais, ou ao JMPR (*Joint FAO/WHO Meeting on Pesticides Residues*) para recomendação de LMRs ao CODEX (JARDIM, CALDAS, 2009).

A competência para estabelecer LMRs em alimentos no Brasil, seja de agrotóxicos, medicamentos veterinários, contaminantes ou aditivos, é do Ministério da Saúde através da ANVISA. Quando não há limites estabelecidos no país, são usados valores internalizados no MERCOSUL (Mercado Comum do Sul), recomendados pelo CODEX, constantes nas Diretivas da União Europeia e/ou utilizados pelo FDA (*Food and Drug Administration*) (BRASIL, 1999).

Os critérios para estabelecer o LMR de agrotóxicos em alimentos estão relacionados ao valor da IDA (Ingestão Diária Aceitável), expressa em mg kg^{-1} de peso corporal (pc), que não pode ser ultrapassado, e à aplicação dos produtos conforme as boas práticas agrícolas (BELTRANE; JUNIOR, 2005).

A legislação brasileira define a IDA como a quantidade máxima que, ingerida diariamente durante toda a vida, parece não oferecer risco apreciável à saúde, à luz dos conhecimentos atuais (WHO, 1997; JARDIM et al., 2009).

No Brasil, a legislação de resíduos de agrotóxicos para alimentação infantil remete à legislação específica do assunto, não sendo estabelecida uma condição mais restritiva. O CODEX, na legislação específica para alimento infantil, no item referente a resíduos de agrotóxicos, indica que os produtos para consumo infantil devem ser preparados com especial cuidado, considerando as boas práticas de fabricação, de modo que os resíduos de agrotóxicos que podem ser necessários na produção, armazenamento ou processamento de matérias-primas não permaneçam no produto acabado ou, caso tecnicamente a presença desses resíduos seja inevitável, sejam reduzidos ao menor limite possível (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A AGRICULTURA E ALIMENTAÇÃO, 1981).

A legislação europeia, no que se refere a alimentação de lactentes em fase de desmame e bebês, dentro do princípio da precaução, assumiu o LMR de agrotóxicos de $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ até que testes toxicológicos demonstrem que outros valores podem ser seguros ao público infantil. Entretanto, para alguns agrotóxicos e/ou metabólitos cuja IDA seja inferior a $0,5 \mu\text{g kg}^{-1}$, como é o caso, por exemplo, de dissulfotom, ometoato, terbufós, entre outros, este limite de $10 \mu\text{g mL}^{-1}$, segundo a legislação, já poderia comprometer a segurança de uso dessas substâncias e, nesses casos, o uso de tais substâncias não é permitido em produtos agrícolas destinados à produção de alimentos infantis (EUROPEAN COMMISSION, 2006).

1.5 Monitoramento de agrotóxicos em alimentos

Diversos países têm realizado monitoramentos de resíduos de agrotóxicos em alimentos, servindo como subsídio em ações de vigilância sanitária com o intuito de diminuir a exposição da população a essas substâncias e aos riscos associados.

O Departamento de Agricultura dos Estados Unidos realiza, desde 1991, o Programa de Dados de Agrotóxicos (*Pesticide Data Program*), um programa nacional de monitoramento que fornece subsídios para a formação do banco de dados de resíduos de agrotóxicos em alimentos mais abrangente no país (USDA, 2019).

A União Europeia, por intermédio dos países membros, da Islândia e da Noruega, também possui programas de monitoramento para avaliar os níveis de

resíduos de agrotóxicos em alimentos. A Autoridade Europeia de Segurança Alimentar (EFSA – *European Food Safety Authority*) reúne os resultados do programa de controle coordenado pela União Europeia e dos programas de controle nacionais em um relatório, que também inclui o resultado da avaliação de risco de ambos os programas. Esta análise abrangente dos resultados, fornece uma base sólida de evidências para direcionar os programas nos anos seguintes (EFSA-SANTE, 2021).

No Brasil, desde 2001, através de um programa de trabalho inicialmente proposto pelo Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS), os resíduos de agrotóxicos em alimentos são monitorados pelo PARA (Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos), da ANVISA, que utiliza como referência os programas realizados nos Estados Unidos e na União Europeia, com o objetivo de avaliar continuamente os níveis de resíduos de agrotóxicos nos alimentos de origem vegetal. Desde a sua criação até 2018, mais de 35 mil amostras foram analisadas, referentes a 28 tipos de alimentos de origem vegetal (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2019).

Além do PARA, desde 2006 o MAPA executa o Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Produtos de Origem Vegetal (PNCRC/Vegetal), um programa federal de inspeção e fiscalização das cadeias produtivas de alimentos, baseado em análise de risco. Este monitoramento oficial é realizado pela verificação da presença e dos níveis de resíduos de substâncias químicas potencialmente nocivas à saúde do consumidor, entre essas, resíduos de agrotóxicos (BRASIL, 2021b).

Os resultados destes programas de monitoramento indicam que a maioria das amostras analisadas apresenta resíduos de agrotóxicos, sendo em parte conforme a legislação. No entanto, muitas amostras apresentam múltiplos resíduos de agrotóxicos (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2014; 2016; 2019), sem a avaliação do risco dessa exposição.

Trabalhos que analisaram resíduos de agrotóxicos em alimentos, encontraram múltiplos resíduos na maioria das amostras, identificando até 14 IAs em uma única amostra, considerada satisfatória por apresentar a concentração de cada IA inferior ao LMR estabelecido na legislação (BASTOS, 2013; CARMO, 2015). A avaliação toxicológica da presença de grande número de resíduos de agrotóxicos em limites residuais, abaixo do LMR, em uma mesma amostra de alimento não está prevista na legislação brasileira nem internacional (REFSTRUP et al., 2010). Esse cenário pode

representar um perigo ainda desconhecido para a saúde humana, em especial para as crianças.

1.6 Avaliação da exposição

A avaliação da exposição na dieta é definida como a estimativa qualitativa e/ou quantitativa da ingestão provável de agentes biológicos, químicos ou físicos via alimento, bem como a exposição de outras fontes, caso sejam relevantes.

Os estudos toxicológicos, quase em sua totalidade, avaliam a exposição a um único ingrediente ativo (IA) por vez. Na prática, grande parte desses ingredientes é formulada e a mistura aplicada inclui IAs e substâncias ditas “inertes” – usadas para potencializar o efeito dos princípios ativos, mas que muitas vezes aumentam a toxicidade dos produtos. Com frequência, as formulações incluem ainda contaminantes que também apresentam algum grau de toxicidade. Além disso, é muito comum o uso simultâneo de vários produtos durante o mesmo momento de aplicação (DOSSIÊ ABRASCO, 2015).

Demur e colaboradores (2013) investigaram o impacto da exposição alimentar a doses reduzidas de misturas de agrotóxicos, utilizando camundongos como modelo. Relataram que a exposição alimentar a uma mistura de agrotóxicos diferiu entre os grupos estudados e concluíram que o efeito final da mistura destes produtos nem sempre pode ser previsto partindo do efeito isolado de cada um dos compostos constituintes. Ou seja, além da alimentação, diferenças individuais ou nas condições de exposição, ocupacional e ambiental, podem também alterar o risco de intoxicação.

A agência francesa ANSES (*French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety*) realizou um teste *in vitro* usando células humanas com as misturas dos agrotóxicos presentes nos programas de monitoramento, avaliando sete diferentes misturas, com níveis residuais. Como resultado do trabalho, foi identificada uma alta toxicidade na mistura que continha o agrotóxico propargito e em outra contendo DDT (dicloro-difenil-tricloroetano) e dieldrin (TAKAKURA et al., 2013).

A exposição a substâncias químicas na dieta pode ser avaliada como crônica ou aguda. A exposição crônica é caracterizada pela ingestão de pequenas quantidades da substância durante um longo período, e a exposição aguda, pela ingestão de grandes quantidades durante um intervalo de até 24 horas. Enquanto algumas substâncias apresentam maior risco de exposição crônica, como aquelas

potencialmente carcinogênicas, outras podem oferecer risco durante uma exposição aguda, como algumas substâncias neurotóxicas, das classes dos organofosforados e carbamatos (JARDIM; CALDAS, 2009).

A dose de referência aguda (ARfD) indica a quantidade de uma substância presente no alimento e/ou água que pode ser ingerida num período igual ou inferior a 24 horas sem que haja risco à saúde do consumidor (WHO, 1997). Agrotóxicos que apresentam alta toxicidade aguda via inibição da acetilcolinesterase, como organofosforados e carbamatos, normalmente possuem valores de ARfD menores que $0,1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ pc por dia}$ (WHO, 1997) devendo ser avaliados nos programas de monitoramento quanto à sua presença nos alimentos.

O estudo de avaliação de risco crônico da ingestão de agrotóxicos é o processo no qual a exposição humana a uma dada substância por meio da dieta é comparada a um parâmetro toxicologicamente seguro, como a IDA. O risco pode existir quando a exposição ultrapassa o parâmetro toxicológico e dependerá do grau de toxicidade da substância e da quantidade à qual a população foi exposta. Dessa forma, o risco é função da toxicidade e da exposição (WHO, 1997).

Para estimar a exposição humana às substâncias químicas presentes nos alimentos são necessários três dados essenciais: A concentração da substância no alimento (mg kg^{-1}), o consumo do alimento e o peso corpóreo, ambos expressos em kg, individual ou da população em estudo. A forma de obtenção dos dados dependerá dos propósitos da avaliação do risco, se a exposição é crônica ou aguda e da precisão da estimativa (KROES et al., 2002). Outra condição importante a ser observada é se a estimativa é direcionada à população em geral ou a determinados subgrupos mais vulneráveis, como as crianças (VOGT et al., 2012).

1.7 Educação infantil e a alimentação escolar

Estar na escola é um direito de toda criança desde o seu nascimento. Este direito está assegurado no Estatuto da Criança e do Adolescente e registrado também na Lei de Diretrizes e Bases da Educação (BRASIL, 1990; 1996).

No Brasil, a educação infantil, etapa inicial da educação básica, atende crianças de zero a cinco anos. Na primeira fase de desenvolvimento, de zero aos três, as crianças são atendidas nas creches ou instituições equivalentes. A partir daí, até completar seis anos, frequentam as pré-escolas (BRASIL, 2012a).

A Constituição Federal de 1988 assegura o reconhecimento do direito da criança à creche, garantindo a permanente atuação no campo educacional, deixando de ser meramente assistencialista, passando a ser uma instituição de ensino onde o educar e o cuidar estão intimamente ligados (BRASIL, 1988).

O Programa Nacional de Alimentação Escolar (PNAE), implantado em 1955, contribui para o crescimento, o desenvolvimento, a aprendizagem, o rendimento escolar dos estudantes e a formação de hábitos alimentares saudáveis, por meio da oferta da alimentação escolar e de ações de educação alimentar e nutricional (BRASIL, 2016).

São atendidos pelo Programa os alunos de toda a educação básica (educação infantil, ensino fundamental, ensino médio e educação de jovens e adultos) matriculados em escolas públicas, filantrópicas e em entidades comunitárias (conveniadas com o poder público), por transferência de recursos financeiros (BRASIL, 2016).

A Lei nº 11.947, de 16 de junho de 2009, determina que no mínimo 30 % do valor repassado a estados, municípios e Distrito Federal pelo Fundo Nacional de Desenvolvimento da Educação para o PNAE deve ser utilizado na compra de gêneros alimentícios diretamente da agricultura familiar e do empreendedor familiar rural (BRASIL, 2009).

Este encontro da alimentação escolar com a agricultura familiar tem promovido uma importante transformação, ao permitir que alimentos supostamente saudáveis e com vínculo regional, produzidos diretamente pela agricultura familiar, sejam consumidos diariamente pelos alunos da rede pública de todo o Brasil (BRASIL, 2009).

Tal pressuposto somente será verificado se a devida atenção e apoio das autoridades sanitárias, responsáveis pelo uso de agrotóxicos e outros ingredientes na produção dos alimentos a serem fornecidos às escolas, forem efetivos.

A Lei nº 11.947 pode realmente contribuir para o fornecimento de produtos hortifrutigranjeiros saudáveis à população infantil brasileira, desde que apoiada em uma atuação firme e consciente das autoridades responsáveis pela comercialização e uso adequado de agrotóxicos no país.

1.8 Justificativa

A legislação brasileira permite o uso de 445 IAs de agrotóxicos e o principal programa de monitoramento no Brasil, o PARA, em seu relatório mais atual, divulgado em 2019, apresentando os dados referentes aos anos de 2017 e 2018, avaliou um total de 270 IAs, com uma grande variação entre os alimentos monitorados. Nas amostras de abacaxi, arroz e uva, por exemplo, foram pesquisados 243 IAs, enquanto nas amostras de chuchu foram avaliados apenas 60 IAs (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2019).

Ainda assim, mais da metade das amostras analisadas no PARA em 2017-2018 apresentou resíduos de agrotóxicos, sendo 23 % consideradas insatisfatórias. Estes números indicam um quadro preocupante à saúde pública e podem ainda não estar refletindo adequadamente as dimensões do problema, visto que os 49 % de amostras sem resíduos detectados se referem aos IAs pesquisados (60 a 243), o que não permite afirmar a ausência dos demais.

Apesar da legislação não prever a avaliação toxicológica da presença de múltiplos resíduos de agrotóxicos em uma mesma amostra, internacionalmente diversos trabalhos tem abordado o assunto e elaborado maneiras de avaliar o risco cumulativo de resíduos nos alimentos (REFSTRUP et al., 2010; HERNÁNDEZ et al., 2013; ANDROUTSOPOULOS et al., 2013; NOUGADÈRE et. al, 2012; TAKAKURA et al., 2013).

No Brasil, ainda não há estudos disponíveis. Embora, alguns trabalhos indiquem que amostras nacionais, até mesmo as consideradas satisfatórias, frequentemente apresentam mais de um resíduo (BASTOS, 2013; CARMO, 2015; SANTANA, 2018, 2020).

As crianças são mais suscetíveis aos efeitos tóxicos dos poluentes ambientais e determinada concentração que não represente perigo para o indivíduo adulto, pode causar agravos à saúde quando a exposição acontece no período de desenvolvimento do indivíduo, tais como baixo rendimento escolar, déficit de atenção, hiperatividade e/ou dificuldade de aprendizagem.

A garantia da qualidade e da segurança de alimentos consumidos por crianças deve estar entre as questões prioritárias de saúde pública, por constituírem um grupo mais suscetível aos efeitos tóxicos quando exposto a resíduos e contaminantes,

devido principalmente, ao menor peso corporal e a baixa capacidade de detoxificação (CAMINO-SÁNCHEZ et al., 2010).

Não foram encontrados estudos no Brasil de avaliação de agrotóxicos em alimentos abordando análises químicas e toxicológicas. Também não foram encontrados dados sobre resíduos de agrotóxicos na dieta infantil. No entanto, é fundamental analisar a presença de múltiplos resíduos de agrotóxicos nos alimentos e avaliar se os níveis atuais de exposição da população infantil brasileira aos agrotóxicos representam um risco à saúde. Essa carência de informações é a principal justificativa para realização deste estudo, que pode resultar em ações da vigilância sanitária no sentido de diminuir a exposição desse grupo e, conseqüentemente, de toda a população.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Avaliar as questões sanitárias relacionadas a exposição infantil aos múltiplos resíduos de agrotóxicos presentes nos alimentos da dieta dessa população.

2.2 Objetivos específicos

- a)** Identificar os alimentos mais consumidos pela população infantil do município do Rio de Janeiro;
- b)** Selecionar e otimizar os métodos analíticos para determinação quantitativa de resíduos de agrotóxicos, com as respectivas matrizes para análise;
- c)** Determinar quantitativamente os resíduos de agrotóxicos em amostras de alimentos conforme definido no item “**b**”;
- d)** Analisar a toxicidade de resíduos de agrotóxicos em linhagens celulares conforme as concentrações e combinações encontradas em alimentos da dieta infantil.

3 METODOLOGIA

3.1 Alimentos de maior consumo pela população infantil

Para identificar os alimentos mais consumidos pela população infantil do município do Rio de Janeiro, foi realizado um levantamento de dados junto a Secretaria Municipal de Educação da prefeitura da cidade.

Foram reunidos o plano alimentar das creches e Espaços de Desenvolvimento Infantil (EDI) municipais e o edital vigente para a aquisição de gêneros alimentícios para atendimento ao PNAE (MINISTÉRIO DA CIDADANIA, 2019; RIO DE JANEIRO, 2019).

Com essas informações foi possível listar os alimentos consumidos em maior quantidade nas creches do município do Rio de Janeiro, sendo assim indicados como prioritários para as análises de resíduos de agrotóxicos.

3.2 Métodos para as análises de resíduos de agrotóxicos em alimentos

Os métodos de extração e análise de resíduos de agrotóxicos utilizados neste estudo foram previamente validados, contemplando, trabalhos de validação e aplicação de métodos desenvolvidos entre 2017 e 2020 no Laboratório de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos, localizado no Departamento de Química do INCQS, além de validações realizadas nas atividades de rotina laboratorial (MARTINS, 2020; MENDONÇA, 2019; QUINTÃO, 2021; SANTANA, 2018, 2020).

Todos as vidrarias e os equipamentos utilizados estavam calibrados e qualificados, conforme a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2017).

Os trabalhos de validação de método seguiram os critérios do documento SANTE/12682/2019, um documento de orientação de controle de qualidade analítica e procedimentos de validação de métodos para análises de resíduos de agrotóxicos em alimentação humana e animal, ou suas versões anteriores conforme o ano em que cada validação foi realizada (EUROPEAN COMMISSION, 2020).

Para cada matriz e cada método analítico foram avaliados os seguintes parâmetros de validação: seletividade, efeito matriz, faixa de trabalho/linearidade,

precisão/repetibilidade, exatidão/taxa de recuperação, limites de detecção e quantificação do método.

Além disso, os níveis de quantificação validados foram avaliados quanto a compatibilidade com os LMRs estabelecidos no Brasil, CODEX e União Europeia, conforme requisitos de qualidade analítica estabelecidos por órgãos acreditadores nacionais e normas internacionais (BRASIL, 1999).

3.2.1 Análises de ditiocarbamatos

Para avaliar os resíduos de ditiocarbamatos foi realizada a determinação quantitativa por absorção espectrofotométrica dessa classe de agrotóxicos utilizando o ditiocarbamato tiram, em função de sua grande solubilidade em solventes orgânicos e estabilidade em solução (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION, 1994).

Foram preparadas curvas analíticas a partir de uma solução de CS₂ em etanol. A equação obtida permitiu determinar a concentração de CS₂ nas amostras e, conseqüentemente, a concentração do ditiocarbamato tiram (INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE DE QUALIDADE EM SAÚDE, 2020a).

Os reagentes e solventes utilizados neste método foram: padrão de ditiocarbamato/tiram (AccuStandard); padrão de dissulfeto de carbono (CS₂)/SPECTRO (Tedia); etanol grau HPLC (Merck); ácido clorídrico 32 % PA (Emsure); cloreto de estanho II PA (Emsure); hidróxido de sódio PA (Merck); dietanolamina (Emsure); acetato de cobre (JTBaker); acetona PA (Tedia); acetona grau resíduos de pesticidas (Merck); água destilada e deionizada (Merck Millipore); Extran[®] alcalino (Merck); e Extran[®] neutro para lavagem das cubetas de vidro (Merck).

Os materiais específicos para este método foram: vidraria específica para determinação de ditiocarbamatos (CALDAS et al, 2001); e cubetas de vidro para uso no espectrofotômetro.

Foram utilizados os seguintes equipamentos: balança analítica, modelo XP205 e modelo AG245, de 5 casas decimais (Mettler Toledo); balança analítica, modelo LP620P, de 4 casas decimais (Sartorius); deionizador, modelo Milli-QTM (Merck Millipore); mantas de aquecimento com capacidade para 250 mL; reostato para controle das mantas de aquecimento; e espectrofotômetro com luz visível modelo UV-1601PC (Shimadzu) operando a 435 nm, modo de leitura em absorbância.

As amostras foram fragmentadas, homogeneizadas e pesadas em alíquotas de 50 g. Para o procedimento de extração, cada alíquota foi transferida para um balão de fundo redondo com duas bocas, posicionado sobre uma manta de aquecimento. Em uma das bocas do balão foi encaixada uma mangueira de fluxo de nitrogênio e na outra um condensador de vidro conectado a outras duas vidrarias (conjunto móvel), conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Vidraria específica para determinação de ditiocarbamatos



Fonte: Foto cedida pelo Laboratório de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos, INCQS.

Na peça inferior do conjunto móvel adicionou-se 20 mL de uma solução de NaOH (10 %) e na peça superior, 15 mL de uma solução complexante feita de acetato de cobre, dietanolamina e etanol (solução colorimétrica). Ao balão de fundo redondo contendo a amostra, foram adicionados 175 mL de uma solução digestiva, preparada com HCl 32 % PA, SnCl_2 e água destilada (INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE DE QUALIDADE EM SAÚDE, 2020a).

Após a estabilização do fluxo de nitrogênio, a manta de aquecimento foi ligada e depois da visualização da condensação, iniciou-se a contagem do período de digestão (45 minutos). Ao finalizar a digestão, o conteúdo da parte superior do sistema, foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 25 mL e avolumado com etanol. Realizou-se a leitura em duplicata do produto complexado contido no balão de 25 mL no espectrofotômetro a 435 nm (INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE DE QUALIDADE EM SAÚDE, 2020a).

3.2.2 Análises multirresíduos de agrotóxicos

Para avaliar simultaneamente multirresíduos de agrotóxicos foi utilizada a Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas sequencial (CLUE-EM/EM).

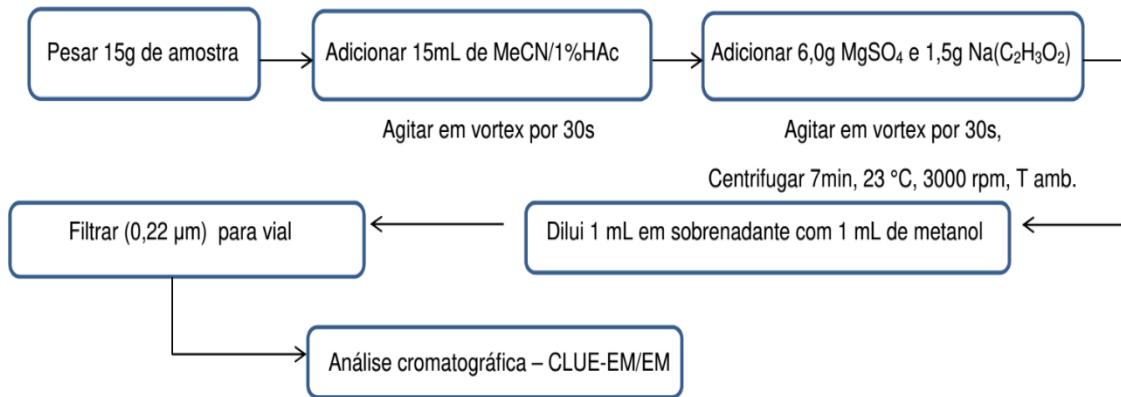
Os reagentes e solventes utilizados nas análises multirresíduos foram: acetato de etila, acetonitrila, metanol – solventes orgânicos de alta pureza e grau cromatográfico; ácido acético glacial (Merck); ácido fórmico (Merck); formato de amônio (FLUKA); $MgSO_4$ PA (Merck); e $Na(C_2H_3O_2)$ anidro (Merck); acetona PA (Tedia); acetona grau resíduos de pesticidas (Merck); água destilada e deionizada (Merck Millipore); e Extran[®] alcalino (Merck).

Os materiais específicos para este método foram: tubos para centrífuga de fundo cônico (tipo Falcon) de 50 mL; seringas de vidro; unidade filtrante GV Millex 0,22 μm (Merck Millipore); e *vials* de vidro para CLUE-EM/EM (Waters).

Foram utilizados os seguintes equipamentos: liquidificador industrial com copo de vidro (AMETEK); balança analítica, modelo XP205 e modelo AG245, de 5 casas decimais (Mettler Toledo); deionizador, modelo Milli-QTM (Merck Millipore); vórtex, modelo MS3 digital (IKA); centrífuga, modelo 5810R (Eppendorf); e Cromatógrafo a Líquido de Ultra Eficiência acoplado ao Espectrômetro de Massas sequencial tipo triplo quadrupolo por eletronebulização (CLUE-EM/EM) modelo Quattro Premier XE, Waters.

Para a extração, foram pesadas alíquotas de 15 g de cada amostra. As amostras com baixo teor de água (cereais infantis, arroz e feijão) precisaram de adição gradual de água ultra pura até que cada amostra atingisse uma consistência pastosa e homogênea. Posteriormente, foi iniciada a extração utilizando o método QuEChERS adaptado. Foi realizada a adição de 15 mL de acetonitrila (1 % ácido acético) e agitação em vortex. Para a partição, promovida pelos sais, foram acrescentados 6,0 g de $MgSO_4$ + 1,5 g $Na(C_2H_3O_2)$ homogeneizados por cerca de 30 segundos em vortex e, em seguida, centrifugados durante 5 minutos a temperatura ambiente. O extrato orgânico foi diluído com metanol, filtrado em unidades filtrantes de 0,22 μm e analisados por CLUE-EM/EM (adaptado de ANASTASSIADES et al., 2003). O processo de extração está representado na Figura 3.

Figura 3 – Fluxo de extração de amostras pelo método QuEChERS



Fonte: Adaptado de Anastassiades e colaboradores (2003).

O cromatógrafo utilizado (CLUE) (Waters, EUA) modelo ACQUITY UPLC™ possui um sistema binário de bombas, injetor automático, degaseificador, forno, coluna de fase reversa ACQUITY UPLC™ Híbrida de Pontes de Etileno (BEH) C₁₈ (Waters, EUA) e pré-coluna VanGuard™ BEH C₁₈ (Waters, EUA). Foi usado o espectrômetro de massas sequencial (EM/EM) (Waters, EUA), modelo Quattro Premier XE™, contendo fonte de ionização do tipo IEN (Z-Spray™) e analisador do tipo triplo quadrupolo. O gás de colisão foi o argônio e o gás de dessolvatação foi o nitrogênio (INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE DE QUALIDADE EM SAÚDE, 2019).

Para a cromatografia, foi utilizado um gradiente de eluição iniciando com a fase móvel A (5 mmol L⁻¹ formato de amônio em água com 10 % de metanol) com 82,5 % (v/v) com rampa linear até atingir 5,5 % da mesma fase em curva linear. O tempo total de análise foi de 25 minutos. O equipamento foi operado em monitoramento de reações múltiplas com ionização por *electrospray* no modo positivo (INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE DE QUALIDADE EM SAÚDE, 2019). O Quadro 2 apresenta as condições analíticas.

Quadro 2 – Condições da análise multirresíduos de agrotóxicos por CLUE-EM/EM

CLUE	
Coluna analítica	BEH C ₁₈ , 1,7 µm, 100 x 2,1 mm
Temperatura da coluna	35 °C
Fluxo da fase móvel	0,3 mL min ⁻¹
Volume de injeção	5 µL
Fase móvel A	5 mmol L ⁻¹ formato de amônio em água (10 % metanol)
Fase móvel B	Metanol
EM/EM	
Fonte	ES
Voltagem capilar	0,98 kV
Temperatura da fonte	100 °C
Interface	electrospray (Z-Spray) TM
Fluxo do gás do cone	50 L h ⁻¹ de nitrogênio
Temperatura de dessolvatação	400 °C
Gás de dessolvatação	Nitrogênio ultra puro
Gás de colisão e pressão	Argônio (3,5 10 ⁻³) mbar

Fonte: A autora (2021).

3.2.2.1 Otimização do método analítico por CLUE-EM/EM

A partir de um método no modo de ionização positivo que já era utilizado na rotina laboratorial com 182 IAs, foram realizadas infusões diretas de soluções padrão de novas substâncias no EM-EM para a otimização dos parâmetros de aquisição de dados de cada IA e conseqüente ampliação do escopo do método para a análise de agrotóxicos de diferentes classes químicas e agronômicas, de uso permitido ou não na legislação nacional e internacional.

Após as infusões, foi realizada a análise cromatográfica das soluções padrão para a determinação do tempo de retenção de cada agrotóxico que apresentou resultados satisfatórios no sistema de detecção e todos os IAs foram agrupados conforme o tempo de retenção apresentado para otimizar a sensibilidade do método.

3.3 Análises de resíduos de agrotóxicos em alimentos

Antes de realizar as análises de resíduos de agrotóxicos nas amostras, foram avaliados os dados disponíveis nos relatórios do PARA dos alimentos de interesse

deste estudo. No entanto, o critério para priorizar os alimentos a serem analisados pelos métodos espectrofotométricos e cromatográficos considerou também a forma de consumo e de preparo dos alimentos de interesse e os alimentos com validações previamente realizadas.

3.3.1 Análise de ditiocarbamatos nas amostras

Para realizar as análises das culturas de maçã e mamão foi utilizada a espectrofotometria, conforme validado previamente. Foram avaliadas 13 amostras de maçã e 19 de mamão, *in natura*, comercializadas no município do Rio de Janeiro, seguindo o método descrito no item 3.2.1 (página 32).

A presença de ditiocarbamatos na amostra resulta no aparecimento de coloração amarela na parte superior do conjunto móvel onde foi adicionada a solução colorimétrica.

3.3.2 Análise das amostras pelo método multirresíduos de agrotóxicos

Com um método multirresíduos validado e implementado na rotina laboratorial, foi possível avaliar os resíduos de agrotóxicos em 160 amostras de nove matrizes de interesse: banana prata; laranjas lima, pera e seleta; maçã nacional; mamão formosa; melancia; leite/fórmulas infantis; cereais para alimentação infantil (compostos de arroz, milho, trigo e aveia, individualmente ou combinados); arroz; e feijão.

Estes alimentos, identificados entre os de maior consumo pela população infantil do município do Rio de Janeiro, foram avaliados quanto à presença de resíduos de até 312 agrotóxicos de diferentes classes químicas e agrônômicas, de uso permitido ou não na legislação nacional e internacional.

Para cada matriz validada, foram coletadas amostras em pontos de venda do comércio dos Estados de Pernambuco (n=10), Rio de Janeiro (n=146) e Rio Grande do Sul (n=4). As amostras foram submetidas às etapas de processamento, extração e análise conforme o item 3.2.2 (página 33) para avaliação quanto à presença de resíduos de agrotóxicos, além da quantificação e confirmação destes resíduos.

Os critérios de identidade para a confirmação dos agrotóxicos avaliados nas amostras foram:

- Razão sinal/ruído maior ou igual a 3;

- Sinais dos cromatogramas das transições entre o íon precursor e seus fragmentos (transição de quantificação e transição de confirmação) totalmente sobrepostos;
- Tempo de retenção das amostras atendendo a um critério de tolerância de $\pm 0,1$ minuto em relação ao tempo de retenção do padrão;
- Intensidade relativa das transições de íons detectadas na amostra avaliada e no padrão, expressa como razão de intensidade da transição mais abundante com a transição correspondente do padrão, medida na mesma concentração e condições analíticas, atendendo a um critério de tolerância de até 30 % como uma evidência adicional para a identificação (EUROPEAN COMMISSION, 2020).

Os resultados foram classificados em três grupos: amostras que não apresentaram resíduos; amostras que apresentaram um único resíduo; e as que apresentaram mais de um resíduo.

Dentre as amostras que apresentaram múltiplos resíduos, foram selecionados os agrotóxicos e as combinações mais frequentes, além das concentrações dos IAs a serem avaliados quanto à toxicidade desses múltiplos resíduos.

3.4 Análises toxicológicas

Os ensaios de toxicidade foram realizados no Laboratório de Farmacologia, localizado no Departamento de Farmacologia e Toxicologia do INCQS. Na metodologia empregada, os efeitos de resíduos de agrotóxicos sobre a proliferação celular, viabilidade e citotoxicidade de linhagens celulares específicas foram estudadas preliminarmente avaliando-se espectrofotometricamente a redução de MTT [3(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio brometo].

O ensaio colorimétrico de redução de MTT analisa o número de células viáveis pela clivagem de MTT (um sal de tetrazólio) em formazan, realizada por enzimas do retículo endoplasmático. Essa bio-redução ocorre apenas em células viáveis e está relacionada à produção de NADPH por glicólise. O formazan é um produto cromogênico, portanto, a quantidade desse corante após a adição de MTT ao meio de cultura se correlaciona diretamente com o número de células metabolicamente ativas na cultura. A coloração mais intensa indica maior viabilidade celular e, portanto, menor toxicidade (MERCK, 2019).

Para essas análises foram utilizados Meio de Eagle Modificado por Dulbecco (DMEM) (Sigma-Aldrich); soro fetal bovino F9665 (Sigma-Aldrich); MTT (Sigma-

Aldrich); microplacas de 96 poços; estufa, modelo MCO-17AC (Sanyo Scientific); e leitor de microplaca, modelo SpectraMax® M5 (Molecular Devices).

As células das linhagens disponíveis, obtidas do cultivo em DMEM suplementado com 10 % de soro fetal bovino, foram plaqueadas na suspensão de 10^4 células por poço em microplacas. As células foram incubadas com diferentes concentrações das substâncias, em quadruplicata, por 20 horas em estufa com 5 % de CO_2 a 37°C . Após este período, foram adicionados a cada poço 20 μL de MTT, em concentração de 4 mg mL^{-1} , e a placa foi novamente incubada em estufa por um período de 4 horas (SILVA, 2009).

A redução do MTT ao corante formazan foi mensurada em leitor de microplaca a 550 nm, com valores processados pelo programa SoftMax Pro 5.3. Os valores de viabilidade celular foram expressos em percentual de células viáveis.

3.4.1 Ensaios toxicológicos relativos aos resultados da análise de ditiocarbamatos

Foram realizados ensaios de viabilidade celular com o mancozebe, a partir de um produto formulado (Dithane® NT, Dow Agrosiences Industrial Ltda), preparado segundo a estimativa da exposição aos ditiocarbamatos, conforme as concentrações encontradas nas amostras analisadas. A partir dessa estimativa, foi pesado o produto formulado (solúvel em água) e diluído diretamente em meio celular em uma concentração de $400\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$.

Os testes avaliaram os efeitos sobre células do sistema renal e imunológico (monócitos), utilizando uma linhagem de células renais humanas (HEK-293) e uma linhagem de células monocíticas humanas (THP-1), conforme a disponibilidade laboratorial. Os efeitos tóxicos sobre as células HEK-293 foram avaliados após a exposição dessa linhagem celular ao mancozebe nas seguintes concentrações: 1; 10; 25; 50; 100; 200; e $400\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$. Para as células THP-1 as concentrações foram: 0,1; 1; 10; 25; 50; 100; 200; e $400\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$.

As células ficaram expostas ao mancozebe, em dois ensaios separados, durante 24 horas. Em ambos os casos, foram preparadas curvas analíticas com cinco pontos, em duplicata, para a quantificação das células viáveis e foi utilizado o meio celular para o controle das células. Após a leitura dos resultados, os valores de viabilidade celular foram expressos em percentual de células viáveis.

3.4.2 Ensaios toxicológicos relativos aos resultados da análise multirresíduos de agrotóxicos

Para a avaliação quanto à toxicidade de múltiplos resíduos, foi preparada uma mistura (mix) de oito agrotóxicos selecionados, partindo de soluções estoque individuais disponíveis. A concentração de cada um dos oito IAs foi aproximadamente a quantidade estimada da exposição alimentar a estas substâncias, conforme as amostras analisadas. O Quadro 3 apresenta as concentrações de cada um destes agrotóxicos.

Quadro 3 – Concentrações iniciais dos agrotóxicos utilizados para os ensaios de viabilidade celular

Agrotóxicos	Conc. ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Carbendazim	60,0
Pirimifós metílico	20,0
Piperonil butóxido	4,0
Triciclazol	0,4
Tebuconazol	70,0
Azoxistrobina	10,0
Piraclostrobina	11,0
Difenoconazol	12,0

Fonte: A autora (2019).

Os IAs selecionados, quando em solução, estavam solubilizados em metanol (carbendazim e piraclostrobina) e em acetato de etila (pirimifós metílico, piperonil butóxido, triciclazol, tebuconazol, azoxistrobina e difenoconazol).

A presença dos solventes químicos por si só pode ser tóxica para as células. Assim, para evitar a toxicidade dos solventes, foram realizados testes de evaporação e ressuspensão do mix em meio celular para, com isso, reduzir a quantidade dos solventes e realizar os ensaios de viabilidade celular.

Por outro lado, a solubilidade dos IAs evaporados até a secura e ressuspensos em meio celular não era conhecida. Para avaliar essa condição, foram realizadas análises por CLUE-EM/EM para comparar a resposta das substâncias após a diluição em meio celular com as respostas em solvente (mix preparado).

Também foi testada a evaporação e ressuspensão da mistura em baixos volumes (20 a 50 μL) de solventes como Dimetilsulfóxido (DMSO), Polietilenoglicol (PEG), Tetraidrofurano (THF), etanol, e metanol, seguidas das análises por CLUE-EM/EM para comparação da resposta com os IAs em solvente (mix preparado).

Como alternativa, foi testada a evaporação apenas para reduzir o volume de solventes, sem chegar à secura.

A partir da adição do meio celular ao tubo com os IAs, o conteúdo é homogeneizado e são feitas diversas diluições nos poços da microplaca para os ensaios de viabilidade celular.

Também foi preparada uma mistura apenas com os solventes (metanol e acetato de etila) na mesma proporção das soluções estoque utilizadas no preparo do mix de agrotóxicos (70:30) como um controle de solventes para estes ensaios. Esta mistura de solventes teve seu volume reduzido por evaporação até 20 μL e, em seguida, foi adicionado o meio celular.

Os ensaios toxicológicos avaliaram os efeitos sobre células do sistema renal e imunológico (monócitos), utilizando as linhagens celulares HEK-293 e THP-1, respectivamente. Essas células ficaram expostas ao mix de agrotóxicos por 24 horas em diferentes concentrações (diluições), em quadruplicata.

Em ambos os casos, foram preparadas curvas analíticas com cinco pontos, em duplicata, para a quantificação das células viáveis e foi utilizado o meio celular para o controle das células. Além disso, foi utilizada a mistura dos solventes com predominância de metanol como um controle de solventes.

Após a leitura dos resultados, os valores de viabilidade celular foram expressos em percentual de células viáveis.

Para avaliar de forma isolada e combinada diferentes agrotóxicos, foram selecionados, dentre os oito IAs do mix testado, carbendazim, triciclazol, difenoconazol e tebuconazol. Foram preparadas soluções individuais e uma mistura destes quatro IAs nas concentrações indicadas no Quadro 3. Mais uma vez foram preparadas curvas analíticas com cinco pontos, em duplicata, para a quantificação das células viáveis. Foi utilizado o controle de solventes e o meio celular para o controle das células.

Os ensaios de viabilidade celular avaliaram os efeitos tóxicos individuais e as possíveis interações dos agrotóxicos sobre células do sistema renal e imunológico (monócitos), utilizando novamente as linhagens HEK-293 e THP-1, além de uma

linhagem de células monocíticas de camundongos (J774A.1). Essas células ficaram expostas aos agrotóxicos por 24 horas em diferentes concentrações.

Após a leitura dos resultados, os valores de viabilidade celular foram expressos em percentual de células viáveis.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Alimentos de maior consumo pela população infantil

O plano alimentar das creches e EDI municipais é composto por cardápios semanais (de segunda a sábado), elaborados pelo Instituto de Nutrição Annes Dias, identificados como Semana A, B, C e D, com a descrição das refeições diárias de desjejum, lanche, almoço e jantar para crianças de seis meses a seis anos de idade. Os cardápios são os mesmos para toda a rede municipal de ensino (RIO DE JANEIRO, 2019).

Os Quadros 4 e 5 apresentam um destes cardápios (Semana A). Os demais cardápios estão disponíveis no Anexo A.

Quadro 4 – Cardápio de desjejum e lanches da semana A do plano alimentar das creches e Espaços de Desenvolvimento Infantil (EDI) do município do Rio de Janeiro

Plano Alimentar Creches/EDI – 2019						
Semana A			Período: janeiro a dezembro de 2019			
Refeição	2ª feira	3ª feira	4ª feira	5ª feira	6ª feira	Sábado
Desjejum 6 a 12 meses	Mingau de tapioca	Leite Banana	Leite Maçã e mamão	Leite com mucilagem de arroz e mamão	Leite Biscoito doce	Mingau de Maisena
Desjejum 1 a 4 anos	Leite Biscoito salgado	Leite Banana	Leite Maçã e mamão	Leite Biscoito salgado	Leite Biscoito doce	Mingau de Maisena
Desjejum 4 a 6 anos	Leite Biscoito salgado	Leite Banana	Leite Maçã e mamão	Leite Biscoito salgado	Leite Biscoito doce	Mingau de Chocolate
Lanche 6 a 12 meses	Leite Mamão e banana	Leite com mucilagem de milho e maçã	Mingau de Aveia	Iogurte, aveia e Banana	Leite Maçã e mamão	Leite com mucilagem de milho e maçã
Lanche 1 a 4 anos	Leite Mamão e banana	Leite Maçã e mamão	Mingau de Maisena com Farinha Láctea	Iogurte, aveia e Banana	Leite Biscoito salgado	Leite Maçã e mamão
Lanche 4 a 6 anos	Leite Mamão e banana	Leite Maçã e mamão	Mingau de Maisena com Farinha Láctea	Iogurte, aveia e Banana	Leite Biscoito salgado	Leite Maçã e mamão

Fonte: RIO DE JANEIRO (2019).

Quadro 5 – Cardápio de almoço e jantar da semana A do plano alimentar das creches e Espaços de Desenvolvimento Infantil (EDI) do município do Rio de Janeiro

Plano Alimentar Creches/EDI – 2019						
Semana A			Período: janeiro a dezembro de 2019			
Refeição	2ª feira	3ª feira	4ª feira	5ª feira	6ª feira	Sábado
Almoço	Moqueca de peixe com chuchu e abóbora Feijão carioca Fruta	Macarrão (Talharim) Feijão preto Frango guisado com abobrinha Fruta	Arroz Feijão preto Ovo mexido Salada de cenoura e beterraba Fruta	Arroz Feijão preto Fígado acebolado Salada de batata e brócolis Fruta	Arroz Feijão preto Carne Jardineira de legumes (chuchu, cenoura e batata) Fruta	Arroz Feijão preto Frango refogado Creme de batata e espinafre Fruta
Jantar	Arroz Feijão Preto Frango ensopado com batata e cenoura Fruta	Arroz Feijão Preto Carne com espinafre Angu Fruta	Arroz Feijão Preto Isclas de frango Creme de aipim e abóbora Fruta	Sopa Carioca (Carne, batata doce, cenoura e abobrinha) Fruta	Arroz c/ abobrinha Feijão Preto Frango com cenoura Fruta	Sopa Minestrone (Feijão branco, carne, massa, inhame, abóbora, repolho) Fruta

Fonte: RIO DE JANEIRO (2019).

As informações dos cardápios do programa possibilitam a verificação da frequência de consumo de cada alimento nas creches e EDI municipais.

Observa-se que os cardápios apresentam leite, iogurte, frutas, cereais para alimentação infantil (mucilagem de arroz, de milho, farinha láctea, maisena, aveia), biscoito salgado e doce, carne, peixe, frango, ovo, arroz, feijão, legumes e macarrão.

O leite está presente em todas as refeições de desjejum e lanches, algumas vezes como mingau ou mesmo iogurte. Em metade dessas refeições, para a faixa etária de seis a doze meses, o leite é preparado com cereais para alimentação infantil. Para as demais faixas etárias a frequência é menor.

Além do termo fruta, que todos os dias é a opção de sobremesa no almoço e no jantar, são indicados consumos frequentes de banana, maçã e mamão no desjejum e nos lanches.

O feijão faz parte de onze, dentre as doze refeições possíveis, com destaque para o feijão preto, que está presente em nove refeições.

O arroz também é um alimento muito frequente nas refeições de almoço e jantar, estando presente em oito refeições (quatro vezes no almoço e outras quatro no jantar).

Os legumes que aparecem com mais frequência nas refeições de almoço e jantar são cenoura (cinco vezes), batata (quatro vezes), abóbora e abobrinha (três vezes cada).

Além do plano alimentar, também foi utilizado o edital vigente à época para a aquisição de gêneros alimentícios para atendimento ao PNAE. O Edital de Chamada Pública SME n.º 003/2017, que teve como objeto a aquisição de gêneros alimentícios da agricultura familiar e do empreendedor familiar rural, apresenta em seu anexo XII os quadros de quantitativos de gêneros de frutas e legumes por unidade escolar, creche ou EDI em cada Coordenadoria Regional de Educação (CRE). Essas informações possibilitam a identificação da quantidade adquirida de cada fruta e legume por creche e, conseqüentemente, do que foi oferecido em maior quantidade na alimentação das crianças. Os Quadros 6, 7a e 7b apresentam esses quantitativos para dez creches da 1ª CRE. Mais informações sobre os quantitativos de aquisição das creches municipais do Rio de Janeiro estão disponíveis no Anexo B.

Quadro 6 – Quantitativos de aquisição de gêneros de frutas (em kg) em dez creches da 1ª Coordenadoria Regional de Educação (CRE) do município do Rio de Janeiro

CRECHE	ABACATE	BANANA DAGUA	BANANA PRATA	CAQUI	MAMAO FORMOSA	LARANJA LIMA	LARANJA PERA	LARANJA SELETA	LIMAO TAITI	MACA NACIONAL	TANGERINA MURKO	TANGERINA PONKA	MELANCIA	MELAO	ABACAXI	BANANA TERRA
1	195,60		1711,80		616,60		484,50	263,00	1,50	696,40	39,00		710,00	37,00	142,50	
2	72,60		895,00		475,20	223,20	553,90	33,60	0,80	459,70	48,00	92,00	455,00	25,00	90,00	
3	0,60		1541,80		726,80	30,70	658,20	388,10	1,30	1001,00	103,40	241,80	819,00	62,00	192,00	
4	105,00		806,00	19,60	464,20	121,70	333,70	38,30	0,50	408,00	27,60	100,70	410,00	71,00	106,50	
5	5,40		825,40	16,66	404,10	230,90	408,50	168,10	0,70	472,00	42,10	115,60	429,00	19,00	91,50	
6	52,80		901,00	6,72	602,20	23,00	575,00		0,80	549,00	39,40	91,50	480,00	20,00	87,00	
7	97,80		2525,00		1265,50		1835,90	1001,50	2,40	1162,00	23,00		1416,00	72,00	469,50	
8	86,40		825,30		470,90	112,50	669,20	282,90	0,80	429,10	95,60	79,90	545,00	24,00	88,50	
9	75,60		1049,50	15,68	486,40	190,10	489,70	67,00	0,80	662,50	17,00	117,00	485,00	43,00	106,50	
10	100,80		1378,90		729,90	276,20	701,40	61,20	1,20	704,80	107,80	112,80	729,00	23,00	165,00	

Fonte: Adaptado de MINISTÉRIO DA CIDADANIA (2019).

De acordo com o Quadro 6, as frutas adquiridas em maior quantidade são banana prata e laranjas (lima, pera e seleta), que somadas muitas vezes ultrapassam 50 % do quantitativo total de frutas de cada creche.

Em seguida, com cerca de 10 a 15 % cada, do quantitativo de frutas adquiridas, aparecem melancia, maçã nacional e mamão formosa.

Estes dados estão em consonância com a análise do plano alimentar, que apresentava banana, maçã e mamão no desjejum e nos lanches, além de outras frutas como sobremesa no almoço e no jantar, que podem incluir laranjas e melancia.

Quadro 7a – Quantitativos de aquisição de gêneros de legumes (em kg) em dez creches da 1ª Coordenadoria Regional de Educação (CRE) do município do Rio de Janeiro

CRECHE	ABOBORA	ABOBRI-NHA	AGRIAO	AIPIM	ALFACE LISA	ALHO	BATATA DOCE	BATATA LAVADA	BERINJELA	BERTALHA	BETERABA	BROCOLIS	CEBOLA	CENOURA	CHEIRO VERDE	CHUCHU
1	209,60	79,70	7,30	99,10		16,60	45,30	217,00	18,00	9,70	112,70	25,10	146,60	148,60	3,14	116,00
2	228,00	86,30	7,70	106,80		17,90	49,60	225,80	18,40	9,10	117,50	25,20	181,60	154,90	3,32	118,90
3	244,90	100,60	7,90	109,00		20,30	57,00	257,50	21,20	10,90	124,40	30,10	214,00	178,00	3,86	131,00
4	349,00	127,30	10,60	149,20		28,00	80,00	344,20	24,80	15,00	174,50	38,40	225,70	223,00	5,26	183,80
5	398,30	174,70	14,90	188,60		35,80	85,90	452,40	36,10	17,60	221,90	53,20	378,70	295,40	6,83	234,20
6	410,60	153,20	13,80	189,70		31,30	82,20	419,90	35,80	15,90	221,20	49,90	344,60	285,00	6,07	218,60
7	422,40	158,60	13,80	192,80		32,00	90,80	398,10	31,10	15,70	212,80	44,50	339,60	289,00	5,95	222,00
8	262,60	101,00	9,20	119,30		20,40	63,60	260,20	20,90	12,80	137,50	29,30	200,20	173,10	3,85	137,80
9	332,00	148,80	13,20	179,30		30,70	81,90	395,40	33,00	15,00	193,90	44,70	254,00	263,40	5,82	210,30
10	289,10	102,40	9,10	123,40		22,20	57,60	285,10	22,00	10,50	143,90	30,20	224,50	179,00	4,18	149,20

Fonte: Adaptado de MINISTÉRIO DA CIDADANIA (2019).

Quadro 7b – Quantitativos de aquisição de gêneros de legumes (em kg) em dez creches da 1ª Coordenadoria Regional de Educação (CRE) do município do Rio de Janeiro

CRECHE	COENTRO	COUVE	COUVE-FLORES	VAGEM MANTEIGA	ESPINAFRE	TOMATE	INHAME	MILHO VERDE	PEPINO	PIMENTÃO VERDE	QUIABO	REPOLHO	HORTALA	LOURO VERDE	ACELGA	SALSA	MANJEQUICO
1	0,23		8,40	5,50	44,20	37,70	122,60	7,00		10,50		33,00	0,47	0,42		0,11	0,21
2	0,22		9,60	6,50	53,70	43,50	138,20	7,70		11,70		37,00	0,49	0,40		0,15	0,21
3	0,42		10,60	7,80	74,00	56,60	180,30	6,00		16,80		51,10	0,63	0,41		0,20	0,40
4	0,49		14,50	11,70	95,60	78,80	224,10	13,40		21,30		63,70	0,86	0,41		0,27	0,60
5	0,47		14,10	9,40	87,60	69,90	216,30	14,10		19,40		60,80	0,74	0,41		0,29	0,44
6	0,43		15,00	8,60	88,60	65,30	227,70	7,70		18,70		62,70	0,89	0,42		0,27	0,42
7	0,23		10,90	6,80	55,30	42,80	153,10			11,70		39,60	0,48	0,41		0,19	0,21
8	0,46		14,30	10,20	81,70	65,80	182,00	6,00		18,60		56,20	0,72	0,42		0,24	0,39
9	0,34		10,30	6,50	51,30	45,20	152,10			13,40		42,60	0,54	0,41		0,18	0,34
10	0,46		16,20	11,30	94,30	71,70	242,80	16,70		20,40		64,60	0,93	0,41		0,27	0,40

Fonte: Adaptado de MINISTÉRIO DA CIDADANIA (2019).

Os Quadros 7a e 7b evidenciam que os gêneros de legumes com maiores quantitativos de aquisição são batata lavada e abóbora, representando cerca de 14 % cada, do total de legumes adquirido por cada creche.

Em seguida, aparecem cebola e cenoura, responsáveis por cerca de 12 e de 10 %, respectivamente, do total de legumes adquirido.

Estes dados também corroboram a análise do plano alimentar, que já havia identificado cenoura, batata e abóbora entre os legumes mais frequentes no cardápio infantil.

Com essas informações foi possível selecionar os alimentos do cardápio infantil prioritários para as análises de resíduos de agrotóxicos: banana prata; laranjas lima, pera e seleta; maçã nacional; mamão formosa; melancia; leite/fórmulas infantis; cereais para alimentação infantil; arroz; feijão; abóbora; batata lavada; cebola; e cenoura.

4.2 Métodos para as análises de resíduos de agrotóxicos em alimentos

4.2.1 Otimização do método analítico por CLUE-EM/EM

O método da rotina laboratorial para as análises multirresíduos no modo de ionização positivo avaliava 182 IAs. Após a infusão direta de diversos IAs individualmente no EM/EM, foi possível acrescentar ao método mais 130 IAs, apresentados no Quadro 8, totalizando 312 IAs que estão no Apêndice A.

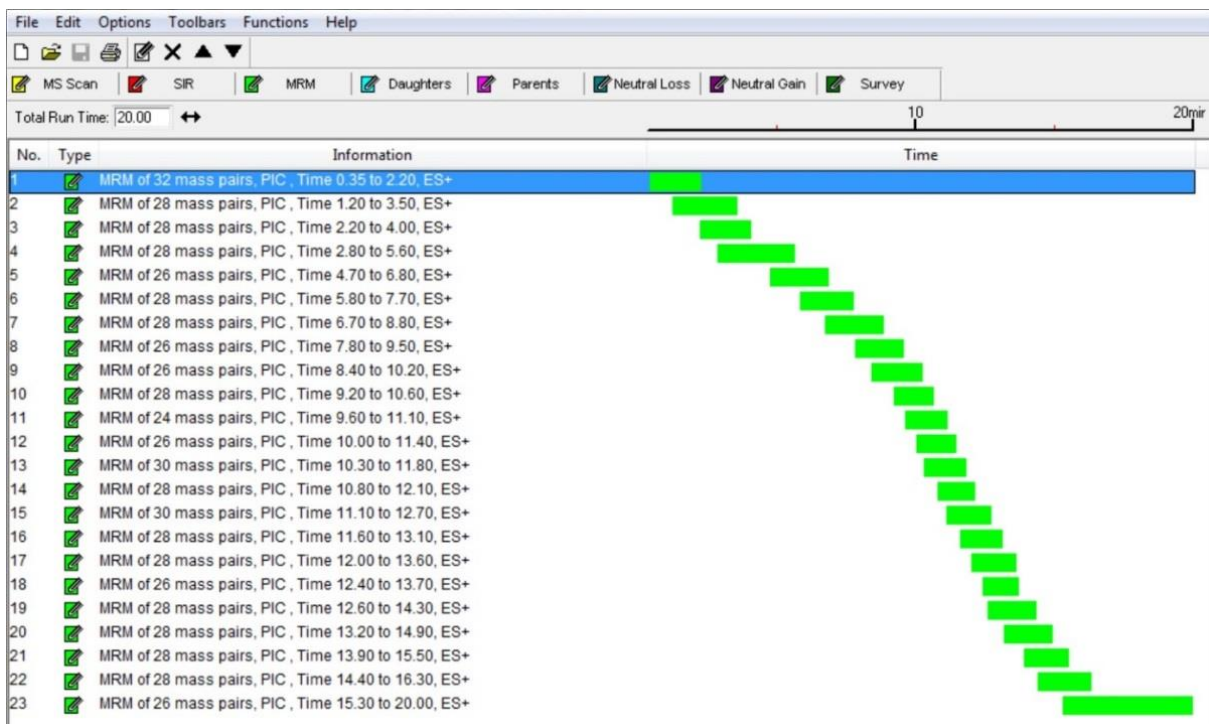
Quadro 8 – Agrotóxicos acrescentados na etapa de otimização do método multirresíduos por CLUE-EM/EM no modo de ionização positivo

2,6-Diclorobenzamida	Daimurom	Forclorfenurom	Norflurazom
Acetocloro	Deltametrina	Foxim	Novalurom
Acibenzolar-s-metílico	Diafentiurom	Fuberidazol	Oxadiargil
Alacloro	Difenoxurom	Furalaxil	Pendimetalina
Alanicarbe	Dimetenamida	Heptenofós	Permetrina
Amicarbazona	Dinotefuram	Imazapique	Profam
Aminocarbe	Dioxacarbe	Imazapir	Prometom
Azadiractina	Dodina	Imazaquim	Prometrina
Azociclotina	Doramectina	Imzasulfurom	Propanil
Bendiocarbe	Eprinomectina	Imzetapir	Propazina
Benfuracarbe	EPTC	Imibenconazol	Proquinazida
Benzoato de emamectina	Esfenvalerato	Ioxinil	Protioconazol
Bifenazate	Espinetoram	Isocarbamida	Quinoxifem
Bromofós metílico	Espiromesifeno	Isocarbofós	Quizalofope-P-etílico
Butacloro	Espirotetramato	Isofenofós	Rotenona
Carbetamida	Esprocarbe	Isoprocarbe	Sebutilazina
Carboxina	Etidimurom	Isoproturom	Sidurom
Carbutilato	Etiofencarbe	Ivermectina	Simazina
Carfentrazona etílica	Etobenzanida	Lactofem	Simetrina
Cartape	Etofumesato	Lambda-cialotrina	Sulfentrazona
Cicloxidine	Etoxazol	Mandipropamida	Tebupirinfós
Ciflufenamida	Fenitrotona	Mesotriona	Tebutiuro
Ciflutrina	Fenmedifam	Metfuroxam	Temefós
Cihexitina	Fenobucarbe	Metobromurom	Tepraloxidim
Cipermetrina	Fenpropatrina	Metopreno	Terbumetom
Cletodim	Fenurom	Metoprotrina	Terbutrina
Clodimeforme	Fenvalerato	Metrafenona	Tiofanoxi
Clomazona	Flonicamida	Metribuzim	Tridemorfe
Clorantraniliprole	Fluoxastrobina	Metsulfurom metílico	Triflumuro
Clorfluazurom	Flusulfamida	Molinato	Triflusuflurom metílico
Clorimurom etílico	Flutiaceto metílico	Monalida	Triforina
Cloroxurom	Flutolanil	Moxidectina	-----
Cumilurom	Fluxaproxade	Neburom	-----

Fonte: A autora (2021).

A análise cromatográfica de cada um destes 130 IAs possibilitou o desenvolvimento de um novo método de aquisição de dados no espectrômetro de massas. Para maior sensibilidade deste sistema de detecção, todas as transições monitoradas no método foram distribuídas em 23 janelas de tempo de aquisição de dados, selecionadas de acordo com os tempos de retenção dos IAs, conforme representado na Figura 4. Cada janela contém no máximo 32 transições, sendo monitoradas duas transições para cada IA.

Figura 4 – Representação das diferentes janelas de tempo de aquisição de dados dos agrotóxicos analisados no método multirresíduos por CLUE-EM/EM no modo de ionização positivo



Fonte: Software MassLynx 4.1 – Waters (2019).

As transições utilizadas para o monitoramento dos agrotóxicos são apresentadas no Apêndice B.

Com a ampliação do escopo analítico do método multirresíduos no modo de ionização positivo, esse método passou a avaliar 71 % mais IAs nas matrizes validadas e nas amostras analisadas.

4.3 Análises de resíduos de agrotóxicos em alimentos

4.3.1 Análise de ditiocarbamatos nas amostras

Antes de realizar as análises de resíduos de ditiocarbamatos, foram reunidos e organizados na Tabela 1 os dados disponíveis nos relatórios do PARA dos alimentos de interesse deste estudo.

Tabela 1 – Dados de análises de resíduos de ditiocarbamatos dos relatórios do PARA

Matriz	LMR de CS ₂ (mg kg ⁻¹)	Ingredientes ativos	Amostras analisadas	Deteção nas amostras (%)
Banana	1,0	Mancozebe	501	1,6
Laranja (citros)	2,0	Mancozebe	744 e 382	3,6 e 4,2
Maçã	2,0	Mancozebe, Metiram e Propinebe	764	87,7
Mamão	3,0	Mancozebe	722	46,3
Melancia	0,3	Mancozebe e Metiram	-	-
Aveia	1,5	Mancozebe e Tiram	-	-
Milho (farinha)	0,4	Mancozebe e Tiram	729	0,0
Trigo (farinha)	1,5	Mancozebe e Tiram	-	-
Arroz	0,8	Mancozebe e Tiram	253 e 329	0,4 e 0,0
Feijão	0,3	Mancozebe	250	0,0
Abóbora	1,0	Mancozebe	-	-
Batata	1,0	Mancozebe, Metam, Metiram, Propinebe e Tiram	254	1,2
Cebola	1,0	Mancozebe, Metiram e Propinebe	495	0,0
Cenoura	0,3	Mancozebe, Metam e Metiram	518	11,6
Total			5.941	18,8

Fonte: Elaborado pela autora a partir dos relatórios do PARA, ANVISA (2016; 2019) e da monografia de mancozebe, ANVISA (2021a).

Embora o índice geral de detecção de resíduos de ditiocarbamatos nas amostras apresentadas não seja tão elevado (18,8 %), destacaram-se as culturas de maçã e mamão como as que mais apresentaram estes resíduos, com 87,7 % e com 46,3 %, respectivamente. Esses percentuais elevados indicaram a importância da análise destes alimentos no presente estudo. Para tais análises, foi utilizada a

espectrofotometria como a técnica analítica para as amostras de maçã (n=13) e mamão (n=19), conforme validações previamente realizadas.

Também se destacaram os alimentos que não foram avaliados pelo PARA quanto aos resíduos de ditiocarbamatos. Foram eles: farinha de trigo, aveia, melancia e abóbora. Dentre estes, priorizou-se um método para a análise dos cereais visto que os cereais para a alimentação infantil são alimentos específicos para crianças, objeto principal deste estudo.

Para que as análises de cereais para alimentação infantil contemplassem também farinha de trigo e aveia, foi realizada uma validação utilizando cereal infantil do tipo multicereais, composto por arroz, milho, trigo e aveia, por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM) (SOARES, 2020). Assim, foi possível analisar amostras que apresentavam em sua composição estes quatro cereais, individualmente ou combinados.

Foram avaliadas por Soares, no Laboratório de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos do INCQS, amostras de cereais para alimentação infantil (n=25) cujos resultados são aqui apresentados para contribuição na discussão (SOARES, 2020). Os resultados correspondentes a cada uma das amostras analisadas são apresentados no Apêndice C. Uma síntese dos resultados dessas 57 amostras é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados das amostras analisadas por espectrofotometria e CG-EM quanto à presença de CS₂

Matriz	Amostras analisadas	Detecção nas amostras (%)	Quantificação nas amostras (%)	LQM (mg kg⁻¹)
Maçã	13	100,0	76,9	0,20
Mamão	19	89,5	21,1	0,30
Cereais para alimentação infantil	25	44,0	16,0	0,01
Total	57	71,9	31,6	

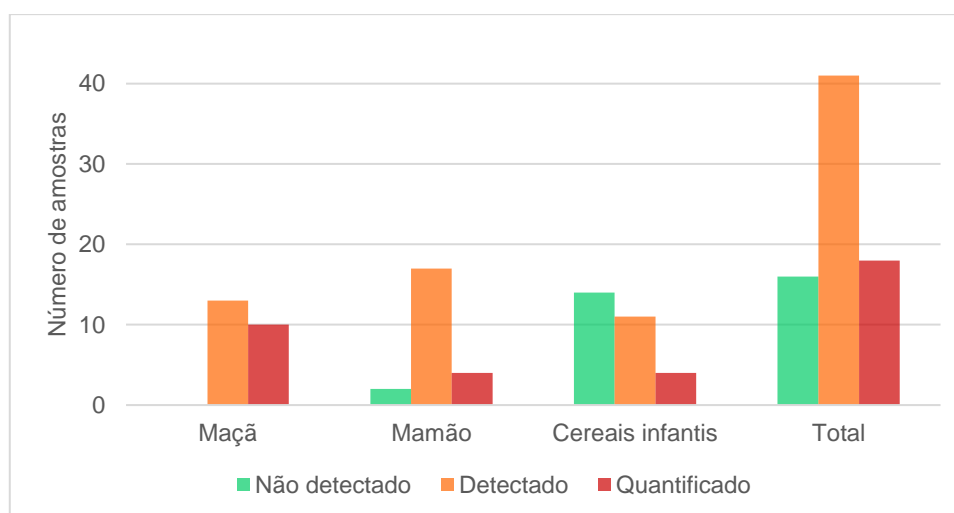
LQM = Limite de Quantificação do Método
 Fonte: A autora (2021).

Foram encontrados resíduos de ditiocarbamatos, expressos como CS₂, em todas as amostras de maçã analisadas, em quase 90 % das amostras de mamão e em 44 % das amostras de cereais para alimentação infantil, totalizando aproximadamente 72 % das amostras com presença de ditiocarbamatos. Estes resultados estão representados na Figura 5, com destaque para as maçãs.

Os resultados foram condizentes com os dados das análises de resíduos de ditiocarbamatos dos relatórios do PARA. Embora no presente estudo os percentuais de amostras com resíduos dessa classe tenham sido mais elevados, a maçã segue em destaque como a cultura com maior índice de detecções, seguida pelo mamão, com índices também significativos.

Apesar do LMR estabelecido na legislação para ditiocarbamatos em maçã ser um valor considerado alto para resíduos ($2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de CS_2), três amostras excederam este limite, apresentando concentrações de 3,2; 4,0; e $4,2 \text{ mg kg}^{-1}$ de CS_2 . Ou seja, até mais que o dobro do LMR previsto na legislação.

Figura 5 – Resíduos de ditiocarbamatos nas amostras



Fonte: A autora (2021).

Outro dado relevante foi o percentual de detecção de CS_2 nas amostras de cereais para alimentação infantil (44 %). Vale lembrar que no PARA foram analisadas 1.311 amostras de arroz e farinha de milho somados, com uma única detecção de ditiocarbamatos em arroz. Aveia e farinha de trigo não foram contempladas nas análises de ditiocarbamatos do PARA.

Esse resultado pode estar relacionado ao Limite de Quantificação do Método (LQM) por CG-EM ($0,01 \text{ mg kg}^{-1}$), que é consideravelmente inferior aos LQMs por espectrofotometria ($0,20$ e $0,30 \text{ mg kg}^{-1}$). Essa possibilidade é reforçada pelas baixas concentrações encontradas nas amostras de cereais para alimentação infantil, onde as maiores concentrações ficaram em torno de $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$. Em métodos com limites de detecção superiores a essa concentração, tais resíduos não seriam identificados.

No entanto, segundo a Diretiva 2006/125/CE, da Comunidade Europeia, que estipula que os alimentos à base de cereais e os alimentos para bebês não podem conter resíduos de agrotóxicos em concentrações superiores a $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ (COMUNIDADE EUROPEIA, 2006), as quatro amostras de cereais para alimentação infantil que foram quantificadas (16 %) seriam consideradas insatisfatórias. Isso reforça a importância de métodos analíticos mais sensíveis e com limites suficientemente baixos, como os métodos cromatográficos, para as análises de alimentos infantis.

Em animais de laboratório os fungicidas ditiocarbamatos provocam ataxia e hiperatividade seguida de debilidade com perda do tônus muscular. Os efeitos sobre o sistema nervoso central incluem mudanças de comportamento e convulsões. Ratos expostos ao ETU durante o desenvolvimento perinatal e até dois anos de vida apresentaram maior incidência de neoplasias da tireoide e hepatocelulares, bem como adenomas da glândula pituitária (LEMES et al., 2005).

Belpoggi e colaboradores (2003) demonstraram que ratos tratados com mancozebe, a partir de 8 semanas de vida até 104 semanas, apresentaram um aumento significativo na ocorrência de tumores malignos, indicando que este agrotóxico é um agente carcinogênico multipotente capaz de induzir o desenvolvimento de tumores em diferentes locais. Os ditiocarbamatos são inibidores do citocromo P450 e doenças como Parkinson e Alzheimer são associadas ao uso constante do mancozebe.

4.3.2 Análise das amostras pelo método multirresíduos de agrotóxicos

Inicialmente, foram reunidos e organizados na Tabela 3 os dados disponíveis nos relatórios do PARA das análises multirresíduos dos alimentos de interesse deste estudo.

Nota-se que o índice geral de amostras com resíduos, dentre as apresentadas, foi de quase 60 %. Dessas onze culturas analisadas no PARA, seis apresentaram mais da metade das amostras com resíduos e nove apresentaram pelo menos um terço das amostras com resíduos.

Além disso, também se destaca a grande variação da quantidade de IAs pesquisados em cada alimento, indo de 96 IAs em batata até 243 em arroz. Este dado sugere que as mesmas amostras, caso fossem avaliadas por um método de maior

escopo, pesquisando resíduos de mais agrotóxicos, poderiam apresentar um panorama diferente, com mais detecções ainda.

Tabela 3 – Dados das análises multirresíduos de agrotóxicos dos relatórios do PARA

Matriz	Amostras analisadas	Número de IAs pesquisados/ detectados	Amostras com resíduos (%)	IA mais detectado/ Amostras (%)
Banana	501	157 (23)	20,0	Imidacloprido (6,4)
Laranja	744 382	209 (64) 242 (47)	81,0 58,9	Piraclostrobina (30,4) Imidacloprido/Piraclostrob.(24,3)
Maçã	764	185 (47)	98,7	Carbendazim (68,3)
Mamão	722	212 (49)	88,6	Carbendazim (53,0)
Melancia	-	-	-	-
Aveia	-	-	-	-
Milho (farinha)	729	157 (7)	46,9	Pirimifós metílico (44,3)
Trigo (farinha)	506	110 (17)	51,0	Pirimifós metílico (26,7)
Arroz	746 329	167 (33) 243 (23)	44,8 33,1	Tebuconazol (30,6) Tebuconazol (19,1)
Feijão	764	207 (45)	69,9	Carbendazim (59,8)
Abóbora	-	-	-	-
Batata	742	96 (18)	37,2	Acefato (11,2)
Cebola	495	156 (6)	10,1	Acefato (6,5)
Cenoura	518 353	202 (36) 153 (30)	71,8 90,7	Tebuconazol (27,6) Procimidona (41,6)
Total	8.285		59,3	

IA – Ingrediente Ativo.

Fonte: Elaborado pela autora, a partir dos relatórios do PARA, ANVISA (2016; 2019).

Foram priorizados para as análises os alimentos que são consumidos conforme comercializados, como é o caso das frutas, que em geral são consumidas *in natura*, e aqueles de preparo simples, como o leite em pó, as fórmulas infantis e os cereais para alimentação infantil, que são preparados apenas com a adição de água, conforme a indicação do rótulo, e são analisados na forma como são consumidos. Os dados de alimentos analisados conforme o consumo, são mais realistas quanto à exposição alimentar a compostos potencialmente prejudiciais.

Já para os alimentos que precisam passar pelo processo térmico de cozimento antes do consumo, como feijão, arroz e legumes, seria interessante realizar estudos

comparativos dos resultados dessas matrizes *in natura* e prontas para o consumo, o que não foi possível executar no presente trabalho.

Cabe destacar que o arroz é o cereal mais utilizado nos produtos comerciais de cereais para alimentação infantil e, portanto, foi contemplado nas análises. Além disso, compõe, junto com o feijão, a base da alimentação brasileira.

Por fim, foi considerada a disponibilidade de método previamente validado para as matrizes de interesse. As informações sobre o número de IAs pesquisados e validados para cada matriz são apresentadas no Quadro 9.

Quadro 9 – Número de ingredientes ativos de agrotóxicos pesquisados e validados por matriz

Matriz	Ingredientes ativos pesquisados	Ingredientes ativos validados
Banana	292	254
Laranja	311	260
Maçã	167	109
Mamão	167	135
Melancia	312	261
Leite	174	143
Cereais	194	138
Arroz	305	204
Feijão	295	201
Abóbora	312	ND
Batata	312	ND
Cebola	312	ND
Cenoura	312	ND

ND – Não disponível.

Fonte: A autora (2021).

O número de IAs pesquisados indica quantas substâncias foram avaliadas no momento da validação do método para cada matriz. A variação do número de IAs decorre do período em que ocorreu essa validação, sendo períodos distintos para cada matriz. Quanto menor o número de IAs pesquisados, mais antiga a validação e, conseqüentemente, menor foi o número de IAs validados.

As matrizes não validadas, poderiam ser analisadas qualitativamente quanto à presença dos 312 IAs disponíveis no método. No entanto, foram priorizados os alimentos com validações previamente realizadas.

Assim, para as análises multirresíduos por CLUE-EM/EM, foram selecionados: banana prata; laranja lima, pera e seleta; maçã nacional; mamão formosa; melancia; leite/fórmulas infantis; cereais para alimentação infantil (compostos de arroz, milho, trigo e aveia, individualmente ou combinados); arroz; e feijão.

Foram analisadas por CLUE-EM/EM 160 amostras, das nove matrizes de interesse, quanto à presença de resíduos de até 312 agrotóxicos de diferentes classes químicas e agrônômicas, de uso permitido ou não na legislação nacional e internacional.

Os resultados correspondentes a cada uma das amostras analisadas são apresentados no Apêndice D. A Tabela 4 apresenta um resumo dos resultados dessas amostras analisadas pelo método multirresíduos.

Tabela 4 – Resultados das amostras analisadas por CLUE-EM/EM quanto à presença de resíduos de agrotóxicos

Matriz	Número de amostras analisadas	Amostras sem agrotóxicos detectados (%)	Amostras com agrotóxicos detectados (%)
Banana prata	10	50,0	50,0
Laranjas lima, pera e seleta	12	-	100,0
Maçã nacional	15	-	100,0
Mamão formosa	22	-	100,0
Melancia	15	60,0	40,0
Leite/Fórmulas infantis	13	46,2	53,8
Cereais para alimentação infantil	45	8,9	91,1
Arroz	12	8,3	91,7
Feijão	16	12,5	87,5
Total	160	16,9	83,1

Fonte: A autora (2021).

Do total de amostras, observa-se que aproximadamente 83 % apresentaram resíduo de algum dos agrotóxicos avaliados nesse método.

As matrizes laranja, maçã e mamão apresentaram resíduos em todas as amostras analisadas.

Cerca de 90 % das amostras de cereais para a alimentação infantil, arroz e feijão também apresentaram resíduos.

Já as amostras de leite/fórmulas infantis, banana e melancia foram as que apresentaram menores índices de detecção de agrotóxicos, mas ainda significativos, entre 40 e 54 %.

Deve-se destacar também que as amostras que não apresentaram nenhum dos resíduos monitorados por esse método (cerca de 17 % das amostras analisadas) não necessariamente são amostras sem agrotóxicos. Muitos IAs não estão contemplados no método utilizado, como as substâncias que ionizam no modo negativo, os agrotóxicos mais polares, além dos que só apresentam resposta por CG.

Na análise das 160 amostras foram observadas 434 detecções de 54 IAs diferentes. A Tabela 5 apresenta os agrotóxicos identificados nas amostras, com o respectivo número de detecções e as matrizes nas quais foram encontrados.

Dentre essas detecções, 83,2 % apresentaram resíduos em concentrações inferiores ao LMR, sendo classificadas como satisfatórias, conforme apresentado no Apêndice D.

O resultado satisfatório ou insatisfatório refere-se a adequação à legislação vigente, ou seja, se os agrotóxicos encontrados em cada amostra são permitidos para o uso naquela cultura e se sua concentração não ultrapassa o LMR estabelecido. Na rotina laboratorial, essa avaliação é feita para cada resíduo na amostra e não há avaliação quanto aos múltiplos resíduos frequentemente encontrados, o que permite que as amostras sejam classificadas como satisfatórias independentemente do número de IAs que apresentem.

Foram consideradas insatisfatórias 16,8 % das detecções, sendo 3 % por apresentarem resíduos de agrotóxicos em concentrações superiores ao LMR e 3 % por apresentarem resíduos de agrotóxicos não autorizados no Brasil para as culturas onde foram encontrados.

Foi possível quantificar 34,8 % dos resíduos encontrados. Os resíduos identificados, mas não quantificados (65,2 %) apresentaram concentrações inferiores ao LQM.

Nota-se que algumas substâncias são encontradas com muita frequência, com destaque para o carbendazim, presente em aproximadamente 42 % das amostras e em todas as matrizes analisadas.

Tabela 5 – Agrotóxicos detectados por CLUE-EM/EM nas amostras analisadas

Agrotóxicos	Nº de amostras	Matrizes
1 Carbendazim	67	Mamão (16), cereais infantis (15), maçã (12), feijão (12), laranja (7), melancia (2), arroz, banana e leite
2 Pirimifós metílico	49	Cereais infantis (34), arroz (9) e leite (4) e feijão (2)
3 Piperonil butóxido	43	Mamão (19), cereais infantis (16), leite (4), arroz (3) e feijão
4 Triciclazol	32	Cereais infantis (23), arroz (8) e leite
5 Tebuconazol	27	Cereais infantis (12), arroz (8), laranja (3), mamão (2), banana e maçã
6 Azoxistrobina	18	Mamão (13), arroz (4) e cereais infantis
7 Piraclostrobina	18	Laranja (9), maçã (6), arroz, banana e mamão
8 Difenconazol	16	Mamão (11) e maçã (5)
9 Ciproconazol	11	Cereais infantis (7) e arroz (4)
10 Tiametoxam	11	Laranja (3), mamão (3), feijão (2), melancia (2) e arroz
11 Clorpirifós	10	Maçã (6), laranja (3) e leite
12 Fosmete	10	Maçã (8) e laranja (2)
13 Imidacloprido	10	Arroz (3), laranja (4), cereais infantis (2) e melancia
14 Tiabendazol	10	Mamão (8), banana e leite
15 Trifloxistrobina	10	Maçã (6), laranja (3) e mamão
16 Flutriafol	7	Mamão (4), feijão (2) e banana
17 Acetamiprido	6	Maçã (3), cereal infantil, feijão e mamão
18 Clotianidina	6	Cereais infantis (2), laranja (2), arroz e feijão
19 Pirimetanil	6	Maçã (5) e laranja
20 Epoxiconazol	5	Arroz (3), banana e cereal infantil
21 Diflubenzurom	4	Laranja (4)
22 Espirodiclofeno	4	Maçã (3) e laranja
23 Etofenproxi	4	Maçã (3) e laranja
24 Imazalil	4	Mamão (2), cereal infantil e laranja
25 Propargito	4	Laranja (4)
26 Acefato	3	Melancia (2) e laranja
27 Ametrina	3	Leite (2) e laranja
28 Espiromesifeno	3	Laranja (3)
29 Buprofezina	2	Cereais infantis (2)
30 Etiona	2	Arroz e leite
31 Etoprofós	2	Arroz e cereal infantil
32 Mefosfolam	2	Cereal infantil e leite
33 Piriproximato	2	Laranja (2)
34 Triazofós	2	Arroz (2)
35 Triflumuro	2	Cereal infantil e laranja
36 Carbofurano	1	Laranja
37 Carbosulfano	1	Mamão
38 Diazinona	1	Leite
39 Dimetoato	1	Laranja
40 Espinosade	1	Arroz
41 Etrimol	1	Arroz
42 Famoxadona	1	Mamão
43 Fenoxicarbe	1	Leite
44 Fenpiroximato	1	Maçã
45 Fenpropimorfe	1	Cereal infantil
46 Flufenoxurom	1	Cereal infantil
47 Foxim	1	Melancia
48 Monalida	1	Arroz
49 Picoxistrobina	1	Arroz
50 Piridabem	1	Maçã
51 Procloraz	1	Mamão
52 Simazina	1	Cereal infantil
53 Tebufenosida	1	Laranja
54 Tiofanato metílico	1	Laranja

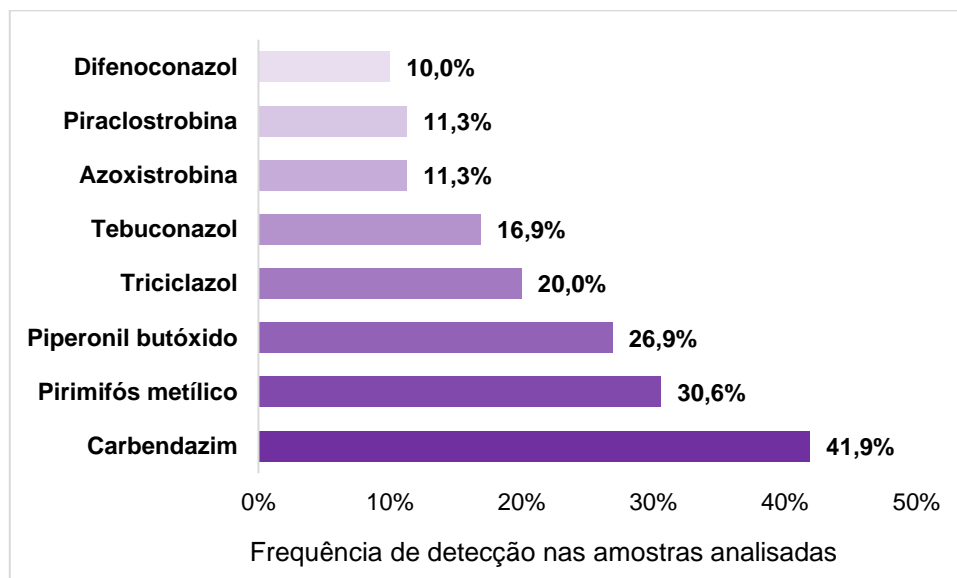
Fonte: A autora (2021).

O carbendazim é um benzimidazol e age como fungicida. Ao se ligar à tubulina, pode interromper ou inibir a função dos microtúbulos, resultando em apoptose.

Bloqueia a mitose e, conseqüentemente, o crescimento de fungos. Este mecanismo também explica seus efeitos tóxicos em mamíferos. A toxicidade aguda é baixa, enquanto estudos crônicos encontraram efeitos no fígado, testículos, medula óssea e trato gastrointestinal. Pode provocar aberrações cromossômicas (aneuploidia) *in vitro* e *in vivo*, mas não interage diretamente com o DNA. Tumores hepáticos têm sido observados em estudos de oncogenicidade em camundongos e efeitos teratogênicos foram observados após a administração de doses elevadas de carbendazim a ratos (KLAASSEN, 2008; NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2019).

Além de carbendazim, outros IAs foram encontrados com frequência e em diversas amostras, como pirimifós metílico, piperonil butóxido, triciclazol, tebuconazol, azoxistrobina, piraclostrobina e difenoconazol. Juntos, estes oito agrotóxicos representam mais de 60 % do total de detecções e foram encontrados em pelo menos 10 % das amostras analisadas, como mostra a Figura 6.

Figura 6 – Agrotóxicos com as maiores frequências de detecção nas amostras analisadas por CLUE-EM/EM



Fonte: A autora (2021).

Pirimifós metílico é um organofosforado (OP) usado como inseticida pela inibição da acetilcolinesterase (AChE), causando acúmulo de acetilcolina nas sinapses colinérgicas resultando em toxicidade colinérgica e morte. A inibição da AChE por compostos OP é a causa principal das anormalidades da transmissão neuromuscular e a ação letal pode ser comumente atribuída à insuficiência respiratória

(KLAASSEN, 2008; NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2019).

Piperonil butóxido (PBO) não é considerado um agrotóxico. É um sinergista, inibidor da atividade enzimática microsomal. O PBO inibe as enzimas oxidases multifuncionais (MFOs) de insetos e tem sido usado com excelentes resultados como sinergista com inseticidas organofosforados e piretróides para controlar pragas em grãos armazenados. O sistema MFO é o sistema de defesa natural dos insetos e causa a quebra oxidativa dos inseticidas. Assim, inibindo este sistema, o PBO promove níveis mais altos de inseticida e permite que doses mais baixas sejam usadas para um efeito letal. O PBO produz em mamíferos a inibição dos seguintes sistemas enzimáticos: transaminase glutâmico-oxalacética; transaminase glutâmico-pirúvica, lactato desidrogenase e sistema oxigenase. Também provoca, em animais, diminuição na filtração glomerular, hipotermia, depleção dos níveis hepáticos da glutatona e aumento da atividade da delta-aminolevulínico-sintetase. O PBO é carcinogênico para ratos e camundongos e teratogênico em camundongos. Também pode induzir hepatocarcinogênese em camundongos, além de estresse oxidativo, ativação da via MAPK e aumento dos níveis de transcrição ATF3 nos hepatócitos fora dos focos alterados durante a fase inicial da hepatocarcinogênese (KLAASSEN, 2008; NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2019).

Triciclazol é um fungicida sistemático utilizado para controlar a doença blástica no arroz. O triciclazol é um inibidor de melanina que não afeta o crescimento de forma eficaz e foi classificado com um grupo de fungicidas que inibem a bio-construção de melanina (KLAASSEN, 2008; NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2019).

Tebuconazol e difenoconazol são fungicidas do grupo dos triazóis e atuam por interferência na síntese de ergosterol nos fungos alvo por inibição da 14-alfa-desmetilação de esteróis, o que leva a alterações morfológicas e funcionais na membrana celular fúngica (KLAASSEN, 2008; NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2019).

Azoxistrobina e piraclostrobina são fungicidas do grupo das estrobilurinas. Estes fungicidas atuam através da inibição da respiração mitocondrial, bloqueando a transferência de elétrons dentro da cadeia respiratória, o que, por sua vez, faz com que importantes processos bioquímicos celulares sejam severamente interrompidos,

e resulta na cessação do crescimento fúngico (KLAASSEN, 2008; NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2019).

Os estudos toxicológicos em geral avaliam a exposição a um único IA por vez. No entanto, é muito comum o uso simultâneo de vários produtos formulados no mesmo alimento e, inclusive, aplicados conjuntamente (DOSSIÊ ABRASCO, 2015). Essas práticas aumentam as chances do consumo de alimentos com múltiplos resíduos, principalmente pela falta de orientação técnica às pessoas responsáveis pela aplicação de agrotóxicos, que, em geral, têm dificuldades de entendimento das orientações que acompanham estes produtos, potencializando o risco de intoxicação (IBGE, 2006) e de uso inadequado. Isso foi confirmado com o elevado percentual de amostras que apresentaram múltiplos resíduos de agrotóxicos detectados neste estudo, conforme a Tabela 6.

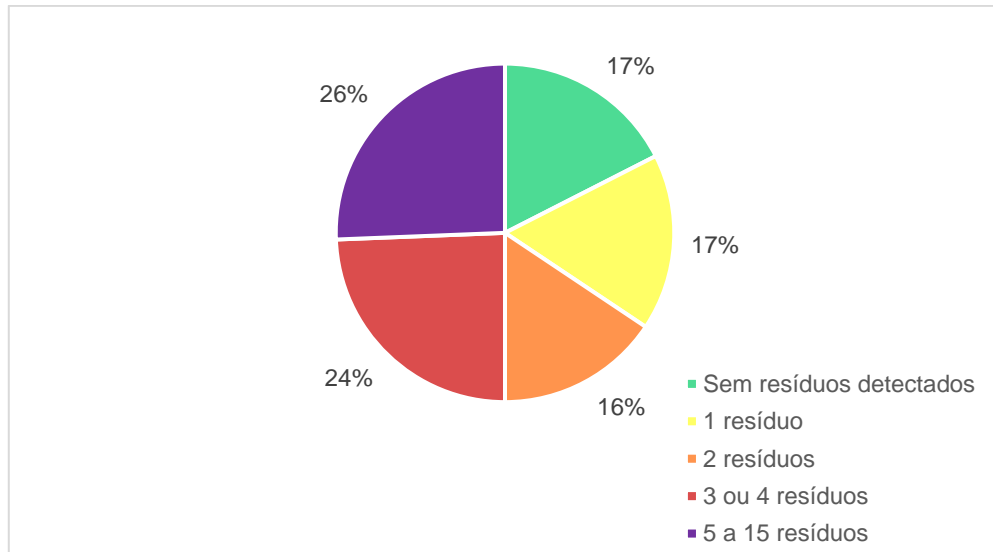
Tabela 6 – Múltiplos resíduos de agrotóxicos presentes nas amostras analisadas por espectrofotometria e cromatografia

Matriz	Amostras (%)			Maior nº de resíduos encontrados
	2 resíduos	3 ou 4 resíduos	5 ou mais resíduos	
Banana prata	20,0	-	-	2
Laranjas lima, pera e seleta	33,3	33,3	33,3	12
Maçã nacional	-	26,7	60,0	10
Mamão formosa	-	36,4	54,5	7
Melancia	33,3	-	-	2
Leite/Fórmulas infantis	28,6	57,1	-	4
Cereais para alimentação infantil	27,5	42,5	22,5	7
Arroz	18,2	18,2	54,5	15
Feijão	21,4	-	7,1	5
Total	18,9	29,5	31,1	15

Fonte: A autora (2021).

Considerando somente as amostras com agrotóxicos detectados, 20,5 % apresentaram um único resíduo dentre os pesquisados. As outras 79,5 % apresentaram múltiplos resíduos, tendo a maior parte apresentado resíduos de cinco ou mais IAs, com até 15 resíduos em uma única amostra de arroz, 12 resíduos em uma amostra de laranja e 10 resíduos em uma maçã. A Figura 7 resume a distribuição das amostras conforme o número de resíduos encontrados neste estudo.

Figura 7 – Distribuição das amostras por número de resíduos de agrotóxicos detectados por espectrofotometria e cromatografia



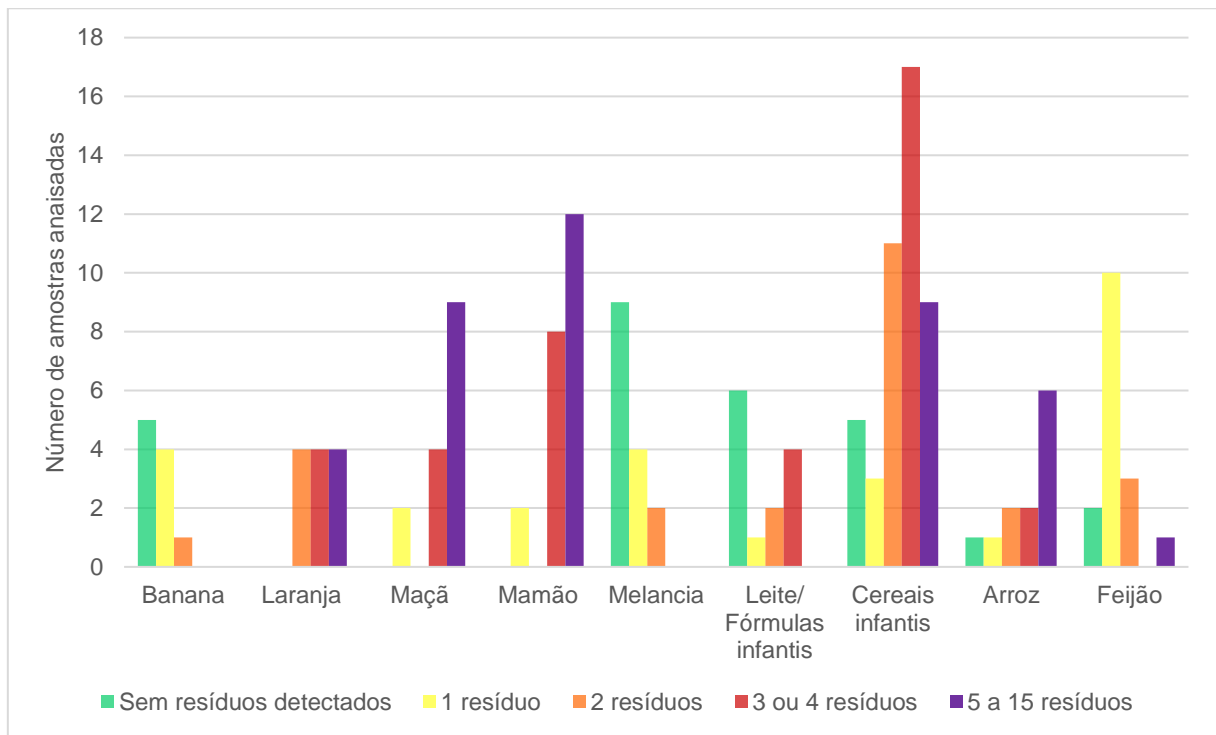
Fonte: A autora (2021).

Nota-se que metade do total de amostras apresentaram resíduos de pelo menos três agrotóxicos.

A Figura 8 detalha essa distribuição das amostras conforme o número de resíduos encontrados por alimento analisado por espectrofotometria e CLUE-EM/EM.

Estes resultados destacam negativamente as amostras de maçã, mamão e cereais infantis em relação aos múltiplos resíduos de agrotóxicos e preocupam especialmente porque as frutas costumam ser os primeiros alimentos indicados pelos profissionais da saúde (pediatras e nutricionistas) para compor a dieta infantil após o período de aleitamento materno exclusivo. Apesar dos conhecidos benefícios da amamentação exclusiva até os seis meses de vida e como complemento alimentar até os dois anos de idade ou mais (BRASIL, 2013), sabe-se da dificuldade em atender a essa recomendação. Então, o que ocorre, em geral, é a introdução precoce dos alimentos na dieta infantil, ainda com poucos meses ou até mesmo dias de vida. Quando isso ocorre muito precocemente, é comum o uso de leite ou fórmulas infantis, juntamente com os cereais para alimentação infantil, embora esses produtos não devam ser consumidos por crianças abaixo de 12 meses.

Figura 8 – Número de resíduos de agrotóxicos nas amostras de alimentos analisadas por espectrofotometria e cromatografia



Fonte: A autora (2021).

Destacam-se também os resultados de laranja, com múltiplos resíduos em todas as amostras, e de arroz, com ao menos cinco resíduos em metade das amostras analisadas. A laranja é muito usada para o preparo de suco natural na alimentação infantil e o arroz costuma ser consumido diariamente, em geral duas vezes ao dia.

Dentre os alimentos analisados, banana e melancia apresentaram as amostras com resultados mais satisfatórios.

Este cenário, de tantos alimentos com múltiplos resíduos e amostras com até 15 diferentes IAs, indica o uso simultâneo de vários produtos na agricultura e a exposição da população a possíveis interações entre os agrotóxicos combinados, que podem apresentar efeitos sinérgicos ou de potencialização desconhecidos ou desconsiderados. Também confirma o uso indiscriminado dessas substâncias num país que segue há mais de uma década entre os maiores mercados consumidores de agrotóxicos.

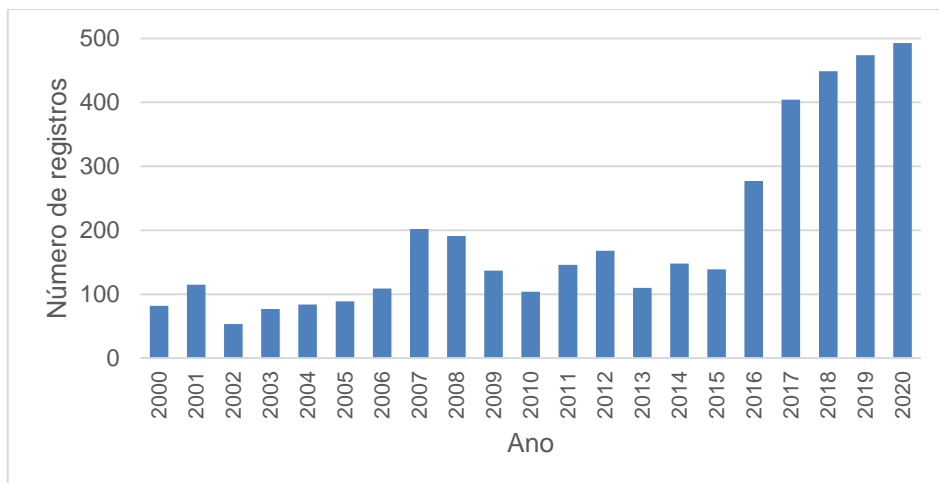
Vale ressaltar que, embora este trabalho tenha avaliado até 312 IAs, atualmente há 445 IAs autorizados para o uso agrícola no Brasil. Além disso, há ainda os IAs proibidos ou não autorizados para o uso (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2021b). Assim, a situação pode ser ainda mais preocupante, visto que os

resultados encontrados nas amostras analisadas são avaliações parciais, pois não contemplam todos os resíduos de agrotóxicos que podem estar presentes nos alimentos.

Só em 2019 foram autorizados 474 registros de agrotóxicos no país, sendo que 20 % deles foram classificados como produtos extremamente tóxicos (BRASIL, 2021a).

Em 2020 foram mais 493 registros, alcançando o maior número da série histórica, que apresenta intenso crescimento desde 2016 (BRASIL, 2021a), como pode se observar na Figura 9.

Figura 9 – Histórico de registros de agrotóxicos no Brasil



Fonte: Elaborado pela autora, a partir dos dados do MAPA (2021a).

Desde o início da série histórica, em 2000, já foram feitos 4051 registros de agrotóxicos no Brasil. Segundo o MAPA, dentre os registros de 2020, mais de 97 % não foram de novos IAs ou novas formulações, mas sim, registros de novos produtos com IAs ou formulações já autorizados no país. Ainda assim, vale destacar que a política de liberação de agrotóxicos também contribui para o uso indiscriminado desses produtos e para um maior risco à saúde da população (BRASIL, 2021a).

Enquanto a população está exposta a misturas de produtos tóxicos, a maioria dos modelos de avaliação de risco analisa a exposição a apenas um IA ou produto formulado. Além da exposição mista, as vias de penetração no organismo também são variadas, podendo ser oral, inalatória e/ou dérmica, simultaneamente.

Embora não haja dados reais de consumo de alimentos pela população infantil brasileira, com os dados das amostras analisadas pode ser estimada a exposição da população infantil aos resíduos de agrotóxicos encontrados.

O Quadro 10 apresenta informações químicas e toxicológicas sobre os agrotóxicos mais encontrados nas análises.

Quadro 10 – Informações químicas e toxicológicas sobre os agrotóxicos mais encontrados nas amostras analisadas por espectrofotometria e cromatografia

Agrotóxicos	Grupo químico	Classe	Classificação toxicológica*	IDA (mg kg ⁻¹ dia ⁻¹)	ARfD (mg kg ⁻¹ dia ⁻¹)
Carbendazim	Benzimidazol	Fungicida	Classe III	0,02	0,02
Pirimifós metílico	Organofosforado	Inseticida e acaricida	Classe III	0,004	0,15
Piperonil butóxido	Metilendioxibenzeno	Sinergista	NE	0,2	NE
Triciclazol	Benzotiazol	Fungicida	Classe II	NE	NE
Tebuconazol	Triazol	Fungicida	Classe IV	0,03	0,03
Azoxistrobina	Estrobilurina	Fungicida	Classe III	0,2	NE
Piraclostrobina	Estrobilurina	Fungicida	Classe II	0,03	0,03
Difenoconazol	Triazol	Fungicida	Classe I	0,01	0,16
Mancozebe	Alquilenobis(ditiocarbamato)	Fungicida e acaricida	Classe III	0,03	0,6

* Até 2019; IDA – Ingestão Diária Aceitável; ARfD – Dose de Referência Aguda; NE – Não Estabelecida
Fonte: Elaborado pela autora, a partir das informações da ANVISA (2021a).

Para estimar a exposição alimentar, foram selecionadas três amostras do comércio local que apresentaram, somadas, a combinação dos oito agrotóxicos com maiores índices de detecção pelo método multirresíduos, além dos ditiocarbamatos. Embora muitas amostras tenham apresentado mais de nove resíduos de agrotóxicos nenhuma delas tinha todos os nove IAs mais encontrados nesse estudo, por isso foi feita uma combinação de três amostras frequentemente consumidas por crianças. Essas amostras, com as concentrações de tais IAs, são apresentadas na Tabela 7.

A partir dessas três amostras, foi calculada a ingestão, em µg, de cada um dos nove agrotóxicos encontrados. Como exemplo, a amostra de mamão, que apresentou 0,413 mg kg⁻¹ de carbendazim, deve conter em uma fatia (160 g) 66,1 µg de carbendazim, além de outros agrotóxicos presentes na amostra. Quando, além da fatia de mamão, há o consumo de uma maçã (130 g) e duas porções (42 g) do cereal para a alimentação infantil, pode ser ingerida uma combinação de agrotóxicos tal qual a apresentada na Tabela 8.

Tabela 7 – Resultados das amostras analisadas por espectrofotometria e cromatografia selecionadas para o cálculo da estimativa da exposição alimentar

Amostras	Agrotóxicos	Concentração (mg kg ⁻¹)	LQM	LMR	Resultado
Maçã 1	Carbendazim	< LQM	0,010	5,00	Satisfatório
	Mancozebe	1,813	0,166	2,00	Satisfatório
	Piraclostrobina	0,084	0,010	2,00	Satisfatório
Mamão 11	Azoxistrobina	0,068	0,010	6,00	Satisfatório
	Carbendazim	0,413	0,010	0,50 ^a	Satisfatório
	Difenoconazol	0,075	0,010	0,30	Satisfatório
	Mancozebe	1,201	0,300	3,00	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,010	^b	Insatisfatório
	Tebuconazol	0,349	0,010	1,00	Satisfatório
	Piperonil butóxido	0,082	0,008	^b	Insatisfatório
Cereal infantil 8 (de arroz)	Pirimifós metílico	0,373	0,008	0,01 ^c	Insatisfatório
	Tebuconazol	0,242	0,007	0,01 ^c	Insatisfatório
	Triciclazol	0,008	0,008	0,01 ^c	Satisfatório

LQM – Limite de Quantificação do Método; LMR – Limite Máximo de Resíduos.

^a Para fins de monitoramento de resíduos, devem ser considerados os LMRs estabelecidos nas monografias de carbendazim e tiofanato metílico, cujos resíduos são expressos como carbendazim.

^b Piperonil butóxido não é considerado um agrotóxico, é um sinergista. Não há LMR estabelecido.

^c Para as amostras de cereais infantis foi adotada a Diretiva 2006/125/CE, de 5 de Dezembro de 2006, que estipula que os alimentos à base de cereais e os alimentos para bebês não podem conter resíduos de agrotóxicos superiores a 0,01 mg kg⁻¹.

Fonte: A autora (2021).

Tabela 8 – Estimativa da ingestão de agrotóxicos pelo consumo de três amostras de alimentos avaliados que apresentaram a combinação dos agrotóxicos com os maiores índices de detecção por espectrofotometria e cromatografia

Agrotóxicos	Conc. (mg kg ⁻¹)	Amostra	Consumo	µg ingeridos
Carbendazim	0,413	Mamão	160 g (1 fatia)	66,1
Pirimifós metílico	0,373	Cereal infantil	42 g (2 porções*)	15,7
Piperonil butóxido	0,082	Cereal infantil	42 g (2 porções*)	3,4
Triciclazol	0,008	Cereal infantil	42 g (2 porções*)	0,3
Tebuconazol	0,349 e 0,242	Mamão e cereal infantil	160 g + 42 g	66,0
Azoxistrobina	0,068	Mamão	160 g (1 fatia)	10,9
Piraclostrobina	0,084	Maçã	130 g (1 unid)	10,9
Difenoconazol	0,075	Mamão	160 g (1 fatia)	12,0
Mancozebe	1,813 e 1,201	Maçã e mamão	130 g + 160 g	427,8

* Conforme instruções de preparo contidas no rótulo do produto.

Fonte: A autora (2019).

Considerando a combinação desses três alimentos (uma maçã, uma fatia de mamão e duas porções do cereal infantil) consumidos em um mesmo dia, com as concentrações de agrotóxicos encontradas nas análises, foi calculada uma estimativa

da exposição e, com isso, o índice de risco, caso uma criança de 20 kg, que é o peso aproximado de uma criança de seis anos, consumisse tais alimentos.

É importante ressaltar que, para esse cálculo, foram considerados apenas nove agrotóxicos em três alimentos diferentes, desconsiderando os demais resíduos de outros alimentos que compõem o cardápio infantil. Caso contrário, as quantidades de agrotóxicos calculadas seriam significativamente maiores.

Também não foram utilizadas as amostras que apresentaram as maiores concentrações de agrotóxicos, mas sim as que em conjunto apresentaram a combinação dos agrotóxicos mais frequentemente encontrados no total de amostras analisadas neste estudo.

Os cálculos de aplicação do método do índice de risco são apresentados na Tabela 9. Quando o valor da IDA não está disponível, pode ser usado um valor de orientação proposto de 10 ng por kg de peso corporal por dia (BAARS et al., 2001). Quando o índice de risco excede a unidade (for maior que 1,00), a mistura excede o nível máximo aceitável e pode representar um risco. O índice de risco é determinado pela soma dos quocientes de risco de cada resíduo encontrado (GOUMENOU, TSATSAKIS, 2019; SONG et al., 2019).

Tabela 9 – Estimativa da exposição e cálculo do índice de risco de crianças de 20 kg aos agrotóxicos encontrados em três amostras analisadas por espectrofotometria e cromatografia

Agrotóxico	mg ingeridos	IDA ^a (mg kg ⁻¹ p.c. dia ⁻¹)	Exposição estimada ^b (mg kg ⁻¹ p.c. dia ⁻¹)	Quociente de risco ^c	Índice de risco ^d
Carbendazim	0,0661	0,02000	0,003305	0,165250	2,77
Pirimifós metílico	0,0157	0,00400	0,000785	0,196250	
Piperonil butóxido	0,0034	0,20000	0,000170	0,000850	
Triciclazol	0,0003	0,00001	0,000015	1,500000	
Tebuconazol	0,0660	0,03000	0,003300	0,110000	
Azoxistrobina	0,0109	0,20000	0,000545	0,002725	
Piraclostrobina	0,0109	0,03000	0,000545	0,018167	
Difenoconazol	0,0120	0,01000	0,000600	0,060000	
Mancozebe	0,4278	0,03000	0,021390	0,713000	

IDA – Ingestão Diária Aceitável; p.c. – peso corporal.

^a IDA segundo a ANVISA (2021a);

^b Exposição estimada = (resíduos consumidos)/(peso da criança);

^c Quociente de risco = níveis de exposição/IDA;

^d Índice de risco = soma dos quocientes de risco individuais.

Fonte: A autora (2019).

O índice de risco calculado foi 2,77 para crianças de 20 kg, que representa mais que o dobro do nível máximo aceitável. Para crianças com menor peso corporal, o índice aumenta. A maior contribuição para este índice refere-se ao triciclazol. Embora este agrotóxico tenha apresentado a menor concentração quando comparado aos outros oito mais encontrados nas amostras, como essa substância não tem IDA estabelecida, assume-se um valor de orientação conservador, de 10 ng por kg de peso corporal por dia. Com isso, seu quociente de risco calculado foi 1,50, ultrapassando sozinho o nível máximo aceitável (1,00). No entanto, ainda que o triciclazol não fosse considerado, o índice de risco da combinação dos demais agrotóxicos seria superior a 1,00 (1,27), com a maior contribuição para este somatório referindo-se ao mancozebe (0,71).

Esse resultado mostra que a estimativa de avaliação da exposição indica um potencial risco à saúde infantil associado à ingestão de resíduos dos agrotóxicos identificados. E quanto menor o peso corporal, maior o índice de risco no consumo dos mesmos alimentos, uma vez que o cálculo se inicia com a razão entre a quantidade de resíduos consumidos e o peso da criança.

Assim, como já identificado por outros autores, ressalta-se a importância de estudos toxicológicos que avaliem os impactos das combinações de múltiplos resíduos sobre a saúde (LOPES; ALBUQUERQUE, 2018), com enfoque nas crianças, que são mais susceptíveis aos efeitos tóxicos.

4.4 Análises toxicológicas

Após as análises de resíduos de agrotóxicos em alimentos da dieta infantil, foram realizados ensaios de toxicidade *in vitro*, com os agrotóxicos mais detectados nas amostras analisadas, em concentrações equivalentes às de três amostras selecionadas, para avaliar possíveis efeitos tóxicos desses resíduos em linhagens celulares disponíveis. Realizar essa avaliação a partir dos dados das análises químicas realizadas neste estudo pode auxiliar na estimativa de eventuais riscos aos quais as crianças brasileiras podem estar expostas, em decorrência das concentrações encontradas e dos múltiplos resíduos de agrotóxicos nos alimentos consumidos.

4.4.1 Ensaios toxicológicos relativos aos resultados da análise de ditiocarbamatos

As análises de ditiocarbamatos nas amostras foram realizadas por métodos que não são específicos para as diferentes substâncias dessa classe, pois todas são quantificadas e expressas como CS₂, conforme a legislação (BRASIL, 2003).

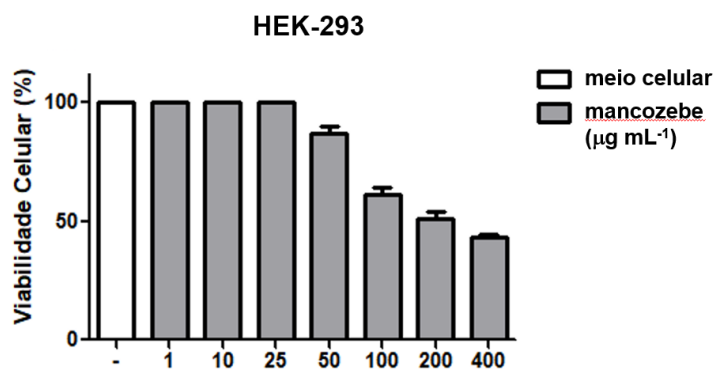
Para os ensaios toxicológicos, foi selecionado um IA dessa classe. A escolha do mancozebe se deve ao fato deste ser o IA mais comercializado entre os ditiocarbamatos e um dos agrotóxicos mais vendidos no Brasil. Além disso, este é o único ditiocarbamato autorizado para o uso em todos os alimentos de interesse deste estudo, como foi indicado na Tabela 1 (página 49).

Alguns estudos já avaliaram a toxicidade de mancozebe em determinadas linhagens de células (MANDARAPU; PRAKHYA, 2015; 2016), mas a maioria dos trabalhos encontrados avaliaram o IA, desconsiderando que na agricultura são utilizados os produtos formulados, que contém substâncias para potencializar o efeito dos princípios ativos e, com isso, podem aumentar a toxicidade desses produtos, além de contaminantes com algum grau de toxicidade que também podem estar presentes (DOSSIÊ ABRASCO, 2015).

Para os ensaios de viabilidade celular com o mancozebe, um produto formulado foi pesado e diluído diretamente em meio celular em uma concentração de 400 µg mL⁻¹, que foi diluída diversas vezes até a concentração de 1 µg mL⁻¹.

A viabilidade celular da linhagem de HEK-293 exposta a mancozebe é apresentada na Figura 10.

Figura 10 – Resultado do ensaio de viabilidade de células renais (HEK-293) expostas ao mancozebe

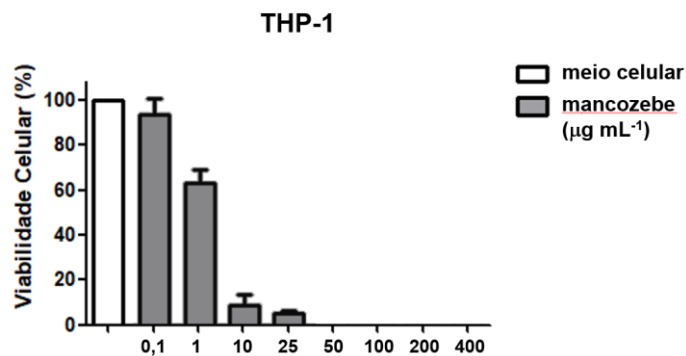


Fonte: A autora (2019).

O resultado indica toxicidade do mancozebe para as células renais HEK-293 em concentrações iguais ou maiores que $50 \mu\text{g mL}^{-1}$. A partir dessa concentração, observou-se um aumento na toxicidade de forma dose dependente, onde a maior concentração testada ($400 \mu\text{g mL}^{-1}$) induziu uma morte celular superior a 50 %.

A linhagem de THP-1 foi exposta ao mesmo produto formulado de mancozebe em concentrações de 0,1 até $400 \mu\text{g mL}^{-1}$, após diluições seriadas, e o resultado da viabilidade celular é apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Resultado do ensaio de viabilidade de células monocíticas (THP-1) expostas ao mancozebe



Fonte: A autora (2019).

O mancozebe mostrou-se muito mais tóxico para a linhagem de monócitos, em comparação com as células renais HEK-293.

Como pode ser observado na Figura 11, a concentração de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ já indicou toxicidade relevante nas células monocíticas (aproximadamente 40 % de toxicidade), bem como concentrações a partir de $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ inviabilizaram completamente o metabolismo celular da linhagem testada, indicando intensa imunotoxicidade do mancozebe a partir dessa concentração.

A desregulação do sistema imunológico está associada à predisposição de diversos tipos de doenças, tais como alergias, câncer e doenças autoimunes (CHL REPORT, 2017). As frutas estão entre os primeiros alimentos a serem introduzidos na dieta infantil e as crianças, quando comparadas aos adultos, consomem maiores porções de alimentos em relação à massa corporal, sendo mais susceptíveis aos efeitos tóxicos, por estarem nos estágios iniciais de desenvolvimento (CAMINO-SÁNCHEZ et al., 2010).

Conforme os dados obtidos é importante destacar que os ditiocarbamatos apresentaram as maiores concentrações detectadas no total de amostras avaliadas pelos três métodos analíticos para resíduos de agrotóxicos empregados nesse estudo, com destaque para três amostras de maçã que ultrapassaram o LMR estabelecido na legislação. Sobre essas três amostras, as concentrações encontradas, considerando o fator de correção, poderiam ter, em uma unidade de maçã (130 g), de 739 a 973 μg de mancozebe. Até mais que o dobro da maior quantidade testada nos ensaios toxicológicos *in vitro* (400 μg).

Por outro lado, vale ressaltar que células de origem tecidual diferente podem apresentar variações significativas de toxicidade, sendo importante avaliar outras linhagens celulares para obter informações mais precisas e completas sobre os efeitos tóxicos do mancozebe, como, por exemplo, linhagens de células do fígado e do timo, dois tecidos onde ocorre a acumulação do mancozebe, com possível efeito carcinogênico e, por isso, devem ser objeto de estudos futuros (CHL REPORT, 2017).

4.4.2 Ensaios toxicológicos relativos aos resultados da análise multirresíduos de agrotóxicos

A avaliação do risco cumulativo foi definida como a análise, caracterização e possível quantificação dos riscos para a saúde ou o meio ambiente pela exposição a várias substâncias combinadas (US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2003). É diferente da maioria das avaliações que consideram os efeitos de uma substância isoladamente.

Para os ensaios de toxicidade de múltiplos resíduos de agrotóxicos presentes nos alimentos, foi considerada, para os oito agrotóxicos mais detectados pelo método multirresíduos nas amostras, a quantidade que poderia ser ingerida de cada um deles ao consumir uma maçã (130 g), uma fatia de mamão formosa (160 g) e duas porções de um cereal para a alimentação infantil (42 g).

Essa estimativa da ingestão, em μg , dos oito agrotóxicos identificados nas três amostras selecionadas está apresentada na Tabela 8 (página 65).

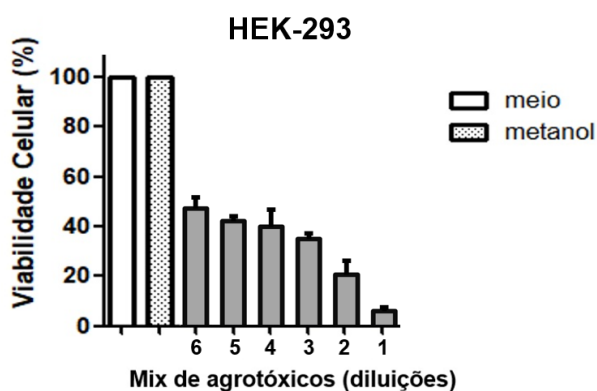
Neste caso, não foi possível utilizar produtos formulados, pela complexidade da mistura e, por isso, para essa avaliação toxicológica, foi preparada uma solução a partir dos oito IAs já indicados (mix de agrotóxicos).

Essa solução, preparada com solventes químicos, também poderia ser tóxica para as células frente a presença dos solventes. Assim, optou-se por reduzir a quantidade de solventes, por evaporação e ressuspensão da mistura em meio celular.

Como não havia sido realizado um estudo de estabilidade desses IAs no processo de evaporação e ressuspensão, a alternativa foi reduzir o volume na evaporação até 20 μL , sem chegar à secura, seguida pela adição do meio celular. Essa condição apresentou as melhores respostas, quando avaliadas por CLUE-EM/EM. A partir daí foi realizada uma série de diluições para os ensaios toxicológicos.

A viabilidade celular da linhagem de HEK-293 exposta ao mix de agrotóxicos em seis concentrações diferentes (diluições) é apresentada na Figura 12. As concentrações de cada agrotóxico estão indicadas no Quadro 11.

Figura 12 – Resultado do ensaio de viabilidade de células renais (HEK-293) expostas ao mix de oito agrotóxicos



Fonte: A autora (2019).

Quadro 11 – Concentrações das diluições do mix de agrotóxicos utilizado no ensaio de viabilidade celular de HEK-293

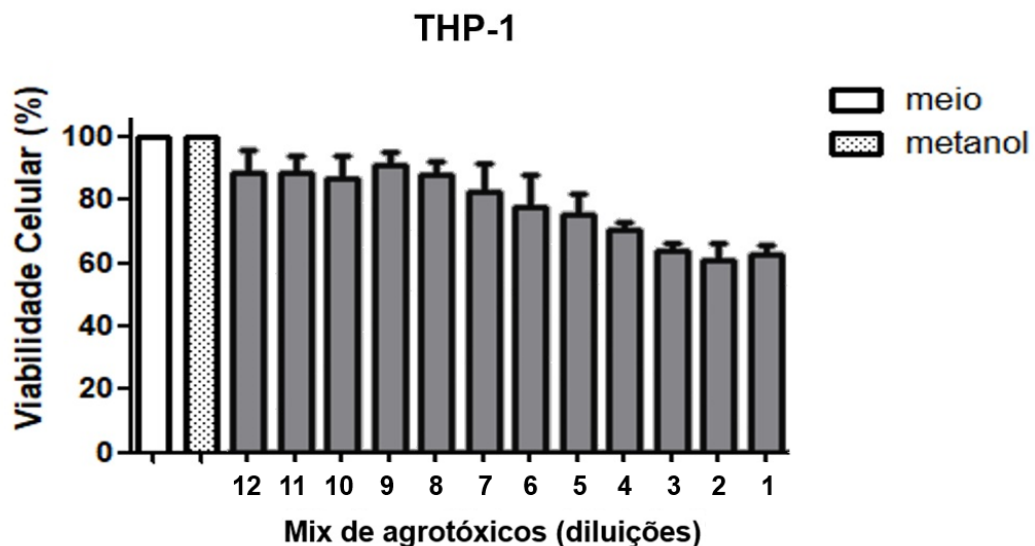
Agrotóxicos / diluições	Concentrações ($\mu\text{g mL}^{-1}$)					
	6	5	4	3	2	1
Carbendazin	0,938	1,875	3,750	7,50	15,0	30,0
Pirimifós metílico	0,313	0,625	1,250	2,50	5,0	10,0
Piperonil butóxido	0,063	0,125	0,250	0,50	1,0	2,0
Triciclazol	0,006	0,013	0,025	0,05	0,1	0,2
Tebuconazol	1,094	2,188	4,375	8,75	17,5	35,0
Azoxistrobina	0,156	0,313	0,625	1,25	2,5	5,0
Piraclostrobina	0,172	0,344	0,688	1,37	2,7	5,5
Difenoconazol	0,188	0,375	0,750	1,50	3,0	6,0

Fonte: A autora (2019).

O resultado apresenta uma toxicidade relevante para as células renais expostas ao mix de agrotóxicos. Observa-se que em todas as concentrações testadas a viabilidade celular foi inferior a 50 %, indicando considerável toxicidade para essas células. Cabe destacar que a primeira diluição corresponde a metade da quantidade estimada de ingestão dos oito agrotóxicos pelo consumo das três amostras selecionadas. Não foi possível identificar até que concentrações há toxicidade, pois as diluições realizadas não foram suficientes para obter resultados de 100 % de viabilidade celular.

A linhagem de THP-1 também foi exposta ao mix de agrotóxicos, aumentando o número de diluições seriadas para doze, alcançando concentrações bem inferiores às do ensaio anterior, com as células de origem renal. A viabilidade celular da linhagem de THP-1 exposta ao mix de agrotóxicos em doze concentrações diferentes (diluições) é apresentada na Figura 13. As concentrações de cada agrotóxico estão indicadas no Quadro 12.

Figura 13 – Resultado do ensaio de viabilidade de células monocíticas (THP-1) expostas ao mix de oito agrotóxicos



Fonte: A autora (2019).

Quadro 12 – Concentrações das diluições do mix de agrotóxicos utilizado no ensaio de viabilidade celular de THP-1

Agrotóxicos / diluições	Concentrações ($\mu\text{g mL}^{-1}$)											
	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Carbendazin	0,01465	0,02929	0,05859	0,11719	0,23437	0,46875	0,9375	1,875	3,750	7,50	15,0	30,0
Pirimifós metílico	0,00488	0,00977	0,01953	0,03906	0,07812	0,15625	0,3125	0,625	1,250	2,50	5,0	10,0
Piperonil butóxido	0,00098	0,00195	0,00391	0,00781	0,01562	0,03125	0,0625	0,125	0,250	0,50	1,0	2,0
Triciclazol	9,77E-05	0,00019	0,00039	0,00078	0,00156	0,00312	0,0062	0,012	0,025	0,05	0,1	0,2
Tebuconazol	0,01709	0,03418	0,06836	0,13672	0,27344	0,54687	1,0937	2,187	4,375	8,75	17,5	35,0
Azoxistrobina	0,00244	0,00488	0,00977	0,01953	0,03906	0,07812	0,1562	0,312	0,625	1,25	2,5	5,0
Piraclostrobina	0,00269	0,00537	0,01074	0,02148	0,04297	0,08594	0,1719	0,344	0,687	1,37	2,7	5,5
Difenoconazol	0,00293	0,00586	0,01172	0,02344	0,04687	0,09375	0,1875	0,375	0,750	1,50	3,0	6,0

Fonte: A autora (2019).

Ao contrário dos ensaios com o mancozebe, o mix de agrotóxicos mostrou-se muito mais tóxico para a linhagem de células renais, em comparação com a linhagem dos monócitos. As quatro maiores concentrações testadas, apresentaram reduções de viabilidade celular próximas a 40 %, na THP-1. Maiores diluições testadas na linhagem THP-1 mostram efeito citotóxico bastante leve ou brando, mantendo a viabilidade das células dentro de uma faixa entre 70 a 95 %.

Diante deste resultado, fez-se necessária a realização de testes de viabilidade celular dos agrotóxicos isolados e combinados, nas mesmas concentrações testadas, para avaliar a toxicidade de cada IA para as células renais e monocíticas, além de verificar possíveis efeitos de interações pela associação dessas substâncias.

Há uma preocupação em relação ao risco cumulativo referente aos resíduos de agrotóxicos detectados em uma mesma amostra, especialmente quando os IAs possuem um mesmo mecanismo de ação, tendo em vista a possibilidade de potencialização de efeitos adversos à saúde, tanto do ponto de vista agudo quanto crônico (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2020).

A avaliação do risco pela exposição a substâncias químicas pode ser conduzida a partir de abordagens utilizadas para o cálculo da exposição, como: a exposição cumulativa a agrotóxicos que possuem um mesmo mecanismo de ação; a agrotóxicos que contribuem para um mesmo efeito nocivo; e ainda a exposição agregada, considerando diversas formas de exposição a um agrotóxico (exposição pela pele, por exemplo, e ingestão de outros alimentos para os quais não são estabelecidos LMR,

como água potável, carnes, leite e ovos) (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2020).

Alguns países já utilizam métodos para avaliação do risco cumulativo, mas cabe destacar que ainda não há um consenso internacional acerca da metodologia a ser empregada para esta finalidade. Os EUA, por exemplo, concentram-se em grupos químicos com o mesmo mecanismo de ação toxicológica, enquanto a União Europeia tem adotado uma abordagem direcionada aos desfechos toxicológicos comuns, seja qual for o modo de ação (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2020; EFSA-SANTE, 2021).

Dessa forma, considerando-se não haver ainda um modelo internacionalmente consolidado, dentre os oito IAs do mix testado, foram selecionados quatro agrotóxicos para avaliação dos efeitos tóxicos individuais e combinados. Os critérios para a seleção do IA de maior prioridade para esses ensaios foram o índice de detecções nas amostras analisadas e a variedade de matrizes de interesse nas quais o agrotóxico foi encontrado.

Destacou-se o carbendazim, presente em mais de 40 % das amostras e em todas as matrizes analisadas.

Em seguida foram avaliadas as informações químicas e toxicológicas sobre os oito agrotóxicos, apresentadas no Quadro 10 (página 64). Seguindo o critério de seleção de IAs da mesma classe agrônômica (fungicidas) e com grupos químicos semelhantes, foram selecionados, além do carbendazim, triciclazol, tebuconazol e difenoconazol, respectivamente, um benzimidazol, um benzotiazol e dois triazóis.

As informações químicas e toxicológicas sobre estes quatro agrotóxicos selecionados estão apresentadas no Quadro 13.

Quadro 13 – Informações químicas e toxicológicas sobre os agrotóxicos selecionados para avaliação dos efeitos tóxicos individuais e sinérgicos

Agrotóxicos	Grupo químico	Classe	Classificação toxicológica*	IDA (mg kg ⁻¹ dia ⁻¹)	ARfD (mg kg ⁻¹ dia ⁻¹)
Carbendazim	Benzimidazol	Fungicida	Classe III	0,02	0,02
Triciclazol	Benzotiazol	Fungicida	Classe II	NE	NE
Tebuconazol	Triazol	Fungicida	Classe IV	0,03	0,03
Difenoconazol	Triazol	Fungicida	Classe I	0,01	0,16

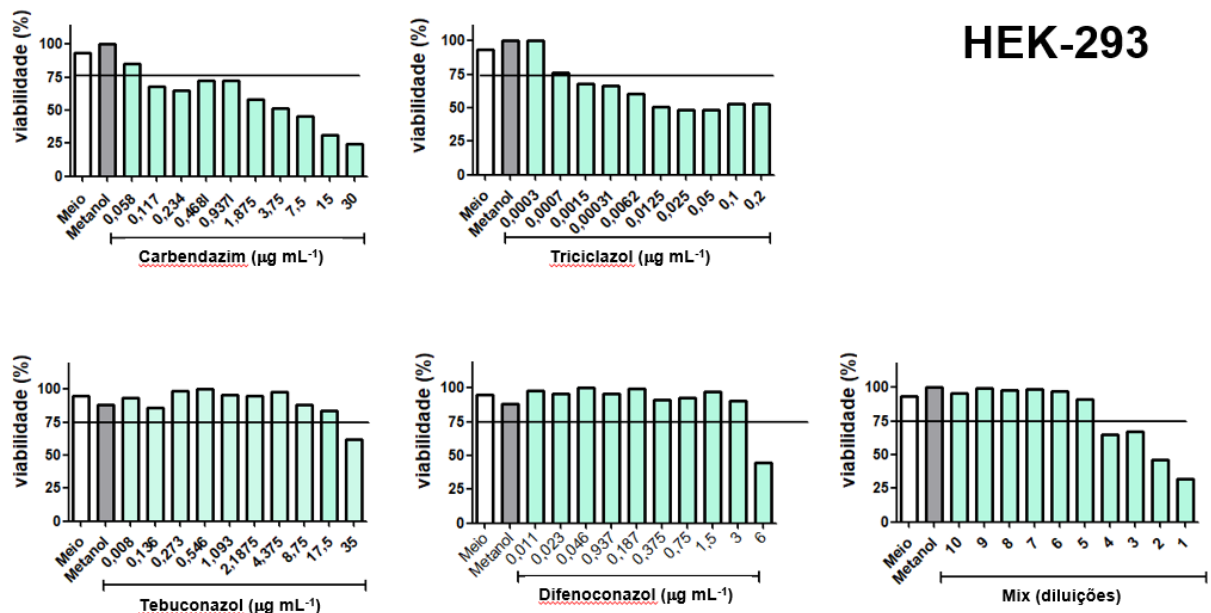
* Até 2019; IDA – Ingestão Diária Aceitável; ARfD – Dose de Referência Aguda; NE – Não Estabelecida
Fonte: Elaborado pela autora, a partir das informações da ANVISA (2021a).

Vale destacar que, segundo a classificação toxicológica que estava em vigor até 2019, cada um dos quatro agrotóxicos selecionados pertencia a uma das quatro classes toxicológicas (I, II, III e IV).

No entanto, após o marco regulatório de 2019, os triazóis tebuconazol e difenoconazol não apresentam mais em suas monografias a classificação toxicológica, mas sim a informação de que essa classificação é específica para cada produto, conforme art. 38 da Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 294, de 29 de julho de 2019.

Após o preparo das soluções individuais e dos quatro agrotóxicos combinados (mix), foi avaliada a viabilidade celular de células do sistema renal e imunológico (monócitos), utilizando novamente as linhagens HEK-293 e THP-1. Estes resultados são apresentados nas Figuras 14 e 15. As concentrações de cada agrotóxico estão indicadas no Quadro 14.

Figura 14 – Resultados dos ensaios de viabilidade de células renais (HEK-293) expostas a agrotóxicos isolados e combinados



Fonte: A autora (2021).

Quadro 14 – Concentrações dos agrotóxicos utilizados nos ensaios de viabilidade celular de substâncias isoladas e combinadas

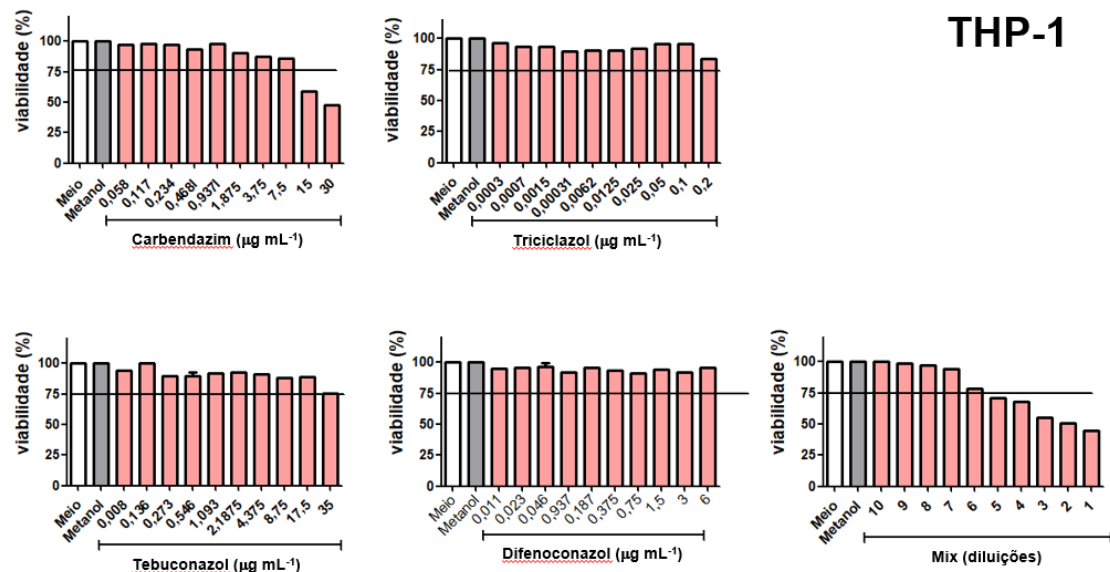
Agrotóxicos / diluições	Concentrações ($\mu\text{g mL}^{-1}$)									
	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Carbendazim	0,0586	0,1172	0,2344	0,4687	0,937	1,875	3,750	7,50	15,0	30,0
Triciclazol	0,0004	0,0008	0,0016	0,0031	0,006	0,012	0,025	0,05	0,1	0,2
Tebuconazol	0,0684	0,1367	0,2734	0,5469	1,094	2,187	4,375	8,75	17,5	35,0
Difenoconazol	0,0117	0,0234	0,0469	0,0937	0,187	0,375	0,750	1,50	3,0	6,0

Fonte: A autora (2021).

Comparando os resultados dos quatro agrotóxicos individualmente entre si, o que apresenta maior toxicidade para as células do sistema renal é o carbendazim, seguido pelo triciclazol. No resultado do carbendazim observa-se que nove das dez concentrações testadas apresentaram viabilidade celular inferior a 75 %, que foi o percentual adotado para identificar morte celular significativa. No caso do triciclazol, isso foi observado em oito das dez concentrações avaliadas. Já para tebuconazol e difenoconazol, houve toxicidade apenas na maior concentração analisada, que corresponde a metade das concentrações das soluções inicialmente preparadas, mimetizando as amostras.

Quando se compara os resultados dos agrotóxicos isolados com a combinação desses IAs (mix), não é possível identificar a ocorrência clara de efeito sinérgico ou de potencialização da toxicidade sobre essa linhagem de células renais.

Figura 15 – Resultados dos ensaios de viabilidade de células monocíticas humanas (THP-1) expostas a agrotóxicos isolados e combinados



Fonte: A autora (2021).

Para as células do sistema imunológico, o carbendazim foi o único IA que apresentou, isolado, toxicidade em mais de uma concentração avaliada. Este efeito ocorreu nas duas concentrações mais elevadas, resultando em menos de 50 % de viabilidade celular na concentração de 30 mg mL⁻¹, e cerca de 60 % de células viáveis na concentração de 15 mg mL⁻¹.

O tebuconazol apresentou pouca toxicidade e isso se deu apenas na maior concentração testada (35 mg mL⁻¹). Os outros dois agrotóxicos, triciclazol e difenoconazol, isolados, não apresentaram imunotoxicidade.

No entanto, quando se compara os resultados dos quatro agrotóxicos individualmente com o mix desses IAs, observa-se um aumento significativo na toxicidade quando as substâncias são testadas em uma mistura. Neste caso, o ensaio com o mix de agrotóxicos apresentou imunotoxicidade nas cinco maiores concentrações testadas (mix de diluições 5 a 1). Isso indica que o carbendazim, por exemplo, que só havia apresentado toxicidade em concentrações iguais ou maiores que 15 mg mL⁻¹, pode estar contribuindo para o efeito tóxico do mix, embora esteja numa concentração muito mais baixa (1,875 mg mL⁻¹). Por outro lado, os IAs que isolados pareciam não tóxicos para as células monocíticas humanas, também podem estar contribuindo para os efeitos imunotóxicos do mix.

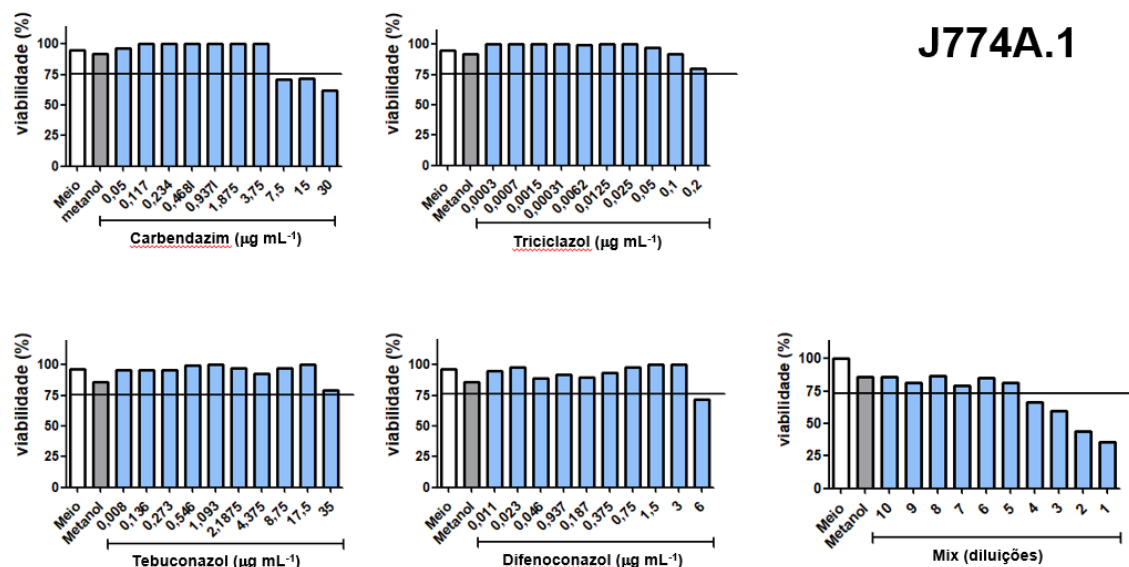
Este resultado reforça a questão de saúde pública relacionada aos múltiplos resíduos de agrotóxicos comumente encontrados nas amostras.

Para fins de comparação dos resultados obtidos com a linhagem de células monocíticas humanas (THP-1), foi avaliada também a viabilidade de uma linhagem de células do sistema imunológico de camundongos (J774A.1), quando expostas a esses mesmos agrotóxicos, nas mesmas condições e concentrações. Os resultados são apresentados na Figura 16. As concentrações de cada agrotóxico foram as mesmas já indicadas no Quadro 14 (página 75).

Os resultados nos monócitos de camundongos (J774A.1) são semelhantes aos observados nos monócitos humanos (THP-1). O carbendazim foi o único IA que apresentou, isolado, alguma toxicidade em mais de uma concentração avaliada. Esse efeito ocorreu nas três concentrações mais elevadas. Outro IA, neste caso o difenoconazol, apresentou pouca toxicidade e isso se deu apenas na maior concentração testada (6 mg mL⁻¹). Já os outros dois agrotóxicos, triciclazol e tebuconazol, isolados, não apresentaram imunotoxicidade.

Por outro lado, quando é avaliada a viabilidade celular da linhagem J774A.1 exposta à mistura destes quatro IAs, verificam-se efeitos tóxicos mais acentuados, reduzindo mais intensamente o percentual de células viáveis e também apresentando imunotoxicidade em concentrações mais baixas (diluições 1, 2, 3 e 4).

Figura 16 – Resultados dos ensaios de viabilidade de células monocíticas de camundongos (J774A.1) expostas a agrotóxicos isolados e combinados



Fonte: A autora (2021).

Mais uma vez observa-se, corroborando o resultado anterior, que os efeitos tóxicos dos IAs individualmente não necessariamente podem prever o resultado da combinação com outros agrotóxicos.

Esses dados *in vitro* apontam que a interação entre diferentes agrotóxicos pode gerar efeitos não previstos e isso pode interferir no estabelecimento do grau de segurança de tais substâncias, uma vez que a combinação de agrotóxicos pode modificar completamente os limites de toxicidade individuais.

A comparação entre as linhagens de monócitos humanos e de camundongos auxilia na estimativa da correlação entre as espécies para eventuais testes *in vivo* que podem ser realizados futuramente, como desdobramentos deste estudo, para a avaliação do risco cumulativo dos IAs selecionados.

Nesse mesmo sentido, Demur e colaboradores (2013), ao avaliarem o impacto da exposição alimentar a doses reduzidas de misturas de agrotóxicos, em testes *in vivo*, com camundongos, observaram que a exposição alimentar a uma mistura de agrotóxicos resultou em efeitos diferentes entre os grupos estudados. Com isso, o estudo também concluiu que o efeito final da mistura destes produtos nem sempre pode ser previsto partindo do efeito isolado de cada substância da mistura.

Isso indica que, além da alimentação, diferenças individuais ou nas condições de exposição, ocupacional e ambiental, podem também alterar o risco de intoxicação.

Vale ressaltar que, para o presente estudo, foi realizada uma abordagem conservadora de exposição alimentar aos agrotóxicos, uma vez que foram considerados apenas nove agrotóxicos em três alimentos diferentes, embora a dieta infantil tenha muitos outros alimentos. Também não foram selecionadas as amostras com as maiores concentrações de agrotóxicos, indicando que o panorama poderia ser ainda mais preocupante.

Estes dados reforçam a questão de saúde pública relacionada aos múltiplos resíduos de agrotóxicos comumente encontrados nas amostras e que expõem principalmente as crianças, que são mais susceptíveis aos efeitos tóxicos pela exposição alimentar.

Para uma única substância química, pesquisadores dos órgãos de regulamentação de agrotóxicos revisam os dados de toxicidade disponíveis para definir um nível seguro para a saúde humana ou o meio ambiente. Comparando este nível com a exposição (por exemplo, pelos alimentos) é possível prever riscos

potenciais. Para várias substâncias químicas, vem sendo desenvolvidos métodos que usam os mesmos princípios. Eles avaliam a toxicidade do grupo de substâncias químicas, identificando como são metabolizadas e como podem expressar sua toxicidade, muitas vezes referida como “modo de ação”. Em seguida, as informações de toxicidade são combinadas com as informações de exposição para avaliar os riscos potenciais à saúde usando suposições sobre a toxicidade combinada. As suposições mais comuns são adição de dose, adição de resposta e interação (EFSA-SANTE, 2021).

A adição de dose significa que as substâncias químicas individuais têm uma toxicidade semelhante na mistura e as doses são somadas e combinadas com a exposição para a avaliação de risco. Para adição de resposta, são considerados os efeitos tóxicos, independentes de cada substância na mistura. Já as interações são mais complexas. Algumas substâncias químicas podem se tornar mais tóxicas quando combinadas. Isso é chamado de sinergismo. Por outro lado, outras substâncias químicas quando combinadas podem ser menos tóxicas, o que é conhecido como antagonismo. Os mecanismos por trás de sinergismo e antagonismo são complexos.

Dois mecanismos importantes são: um aumento ou diminuição na capacidade do corpo de desintoxicar e eliminar tais substâncias; e um aumento ou diminuição na toxicidade das substâncias químicas. Se houver evidência de tais interações, estes efeitos devem ser considerados na avaliação de risco (EFSA-SANTE, 2021).

A EFSA vem avançando bastante nessa área. Recentemente, a Comissão Europeia e a EFSA publicaram um plano de ação para acelerar o desenvolvimento da metodologia de avaliação do risco cumulativo de agrotóxicos, visando sua implementação gradual na prática regulamentar (EFSA-SANTE, 2021).

Apesar dos avanços alcançados, o desenvolvimento de metodologia de avaliação do risco cumulativo de agrotóxicos se mostrou muito mais complexo do que inicialmente esperado. Apenas dois sistemas de órgãos foram abordados até agora (sistema nervoso e tireoidiano) dentre 15 sistemas de órgãos principais que se pretende avaliar. Além disso, as metodologias atuais referem-se apenas a avaliações retrospectivas e é necessário mais progresso na elaboração de métodos prospectivos para a tomada de decisão regulatória, tendo em vista a aprovação de substâncias, autorização de produtos ou determinação de LMR (EFSA-SANTE, 2021).

Internacionalmente estão sendo desenvolvidas metodologias que levam em consideração o efeito da ingestão cumulativa de resíduos de agrotóxicos e a ANVISA,

que vem acompanhando esse cenário, também deve incorporar a avaliação do risco cumulativo. Os resultados deste estudo podem ser os primeiros subsídios para o início dessa avaliação no Brasil, com dados de amostras locais analisadas quanto à toxicidade *in vitro*.

Além disso, os resultados deste estudo estimulam a realização de pesquisas toxicológicas que avaliem em diferentes contextos agrícolas o efeito do uso simultâneo de vários produtos químicos, os eventuais sinergismos e antagonismos entre estes produtos no organismo e suas repercussões na saúde humana.

Tais resultados também evidenciam a necessidade de atenção e apoio efetivos das autoridades sanitárias, responsáveis pela comercialização e uso adequado de agrotóxicos no país, em ações de divulgação e orientação sobre as boas práticas agrícolas, principalmente na agricultura familiar e para os pequenos produtores.

O INCQS teve a oportunidade de participar em passado recente de medidas extremamente eficazes na redução de resíduos de agrotóxicos em morangos produzidos na região serrana do Estado do Rio de Janeiro pela educação dos produtores familiares no que se refere ao uso de agrotóxicos na produção de morangos. Naquela ocasião, foi informado aos produtores familiares de morango que existia uma legislação nacional sobre o uso de agrotóxicos na produção de alimentos, bem como uma estrutura legal para a comercialização de agrotóxicos no país. Com a atuação de um profissional de agronomia e do Laboratório de Análises de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos do INCQS, em poucos meses os morangos da região serrana do Rio de Janeiro, que antes apresentavam até dez resíduos de agrotóxicos permitidos ou não no país, estavam devidamente adequados para serem aprovados se submetidos aos mais rigorosos testes de controle de qualidade para resíduos de agrotóxicos em alimentos do Brasil.

Se por um lado a situação do país em relação aos agrotóxicos é preocupante, por outro, há grandes possibilidades com a agroecologia. O contexto da agricultura familiar se apresenta como o espaço ideal para o desenvolvimento da agricultura orgânica, fortalecendo suas bases sociais, econômicas, ambientais e culturais (PORTAL EMBRAPA, 2020), com possibilidades de se tornar um setor fundamental para a produção deste tipo de alimentos no Brasil (MORAES; OLIVEIRA, 2017).

No entanto, ainda há dificuldades e obstáculos que impedem o pleno desenvolvimento da produção agroecológica pelos produtores de base familiar. Pode-se destacar a falta de assistência técnica, de conhecimento sobre os sistemas de

certificação, de disponibilização de crédito diferenciado, além da falta de acesso a tecnologias, infraestrutura e logística adequadas ao sistema de produção orgânico. É necessário incentivar e dar visibilidade às experiências orgânicas já existentes, estimular políticas públicas fortalecedoras da agricultura orgânica nacional, ampliar o diálogo com a sociedade e evidenciar os benefícios e vantagens deste modelo de produção (MORAES; OLIVEIRA, 2017).

Assim, considerando a saúde infantil como uma das prioridades da saúde pública, é fundamental desenvolver políticas de combate ao uso indiscriminado de agrotóxicos e de incentivo à ampliação da aquisição de alimentos orgânicos pelo PNAE, visando o fortalecimento da produção agroecológica e a construção de novos modelos de atuação frente ao modelo de produção do agronegócio.

5 CONCLUSÕES

As amostras analisadas quanto à presença de resíduos de agrotóxicos contribuíram para a caracterização dessas matrizes do comércio local, com informações relevantes sobre a alimentação da população infantil do município do Rio de Janeiro, bem como sobre a qualidade e a segurança dos alimentos mais consumidos pelas crianças nas creches municipais.

As elevadas concentrações de ditiocarbamatos e os múltiplos resíduos de agrotóxicos nas amostras analisadas, indicam uso inadequado e/ou indiscriminado destes produtos, sugerindo a atuação de Instituições adequadas no treinamento de pequenos produtores familiares no que concerne ao uso de agrotóxicos.

As concentrações e a combinação de agrotóxicos encontradas apontaram um potencial risco à saúde infantil, principalmente para crianças abaixo de seis anos (até 20 kg).

As análises toxicológicas *in vitro* indicaram imunotoxicidade relevante do mancozebe em concentrações inferiores às encontradas nas amostras e confirmaram que a interação entre diferentes agrotóxicos pode gerar efeitos não previstos, modificando completamente os limites de toxicidade das substâncias isoladas e reforçando a questão de saúde pública relacionada aos múltiplos resíduos de agrotóxicos em alimentos.

A partir deste estudo, é possível propor ações de vigilância sanitária como, por exemplo, a incorporação, no processo de registro, da avaliação toxicológica das misturas de agrotóxicos, com foco na interação entre os diferentes componentes da fórmula e na decorrente potencialização ou sinergismo de seus efeitos tóxicos, a adoção de regulamentos sobre risco cumulativo, bem como o apoio a ações de divulgação e orientação sobre as boas práticas agrícolas.

Também é necessário fortalecer a agroecologia, com incentivos e políticas públicas e ampliar a aquisição de alimentos orgânicos pelo PNAE, buscando proteção e promoção da saúde infantil e coletiva.

6 PERSPECTIVAS

A continuidade de pesquisas relacionadas ao estudo desenvolvido, se faz necessária em várias áreas de atuação, tais como:

- Ampliação do escopo das análises de resíduos de agrotóxicos, incluindo na rotina laboratorial a análise de substâncias mais polares, como glifosato e AMPA, substâncias que ionizam no modo negativo utilizando CLUE-EM/EM, além da implantação da técnica de CG-EM/EM para uma avaliação mais abrangente de agrotóxicos em alimentos;

- Estudos de avaliação dos efeitos de processos térmicos e de preparo dos alimentos sobre os resíduos de agrotóxicos presentes;

- Estudos de caso, baseadas no estudo da dieta total (EDT), para avaliação da exposição infantil aos resíduos de agrotóxicos em alimentos preparados consumidos em creches, gerando dados mais realistas, e não estimativas do consumo infantil para uso em avaliações de risco de resíduos e contaminantes;

- Ensaios toxicológicos (*in vitro*) para avaliação da viabilidade de células expostas a outras misturas de agrotóxicos encontradas em amostras, além de ensaios com células de diferentes origens teciduais, como células hepáticas e do sistema nervoso;

- Ensaios toxicológicos (*in vivo*) com o *zebrafish* (*Danio rerio*), que constitui um excelente modelo experimental para estudos comportamentais, genéticos e toxicológicos, para a análise da toxicidade dos agrotóxicos especialmente durante os estágios iniciais de desenvolvimento, onde há maior suscetibilidade aos efeitos tóxicos.

- Divulgação dos dados obtidos para apoio a pesquisas e demais estudos na área de agrotóxicos e toxicologia.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 17025**: requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, 2017.

ANASTASSIADES, M.; LEHOTAY, S. J.; STAJNBAER, D.; SCHENCK, F. J. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of AOAC International**, v. 86, p. 412-431, 2003.

ANDROUTSOPOULOS, V. P.; HERNANDEZ, A. F.; LIESIVUORI, J.; TSATSAKIS, A. M. A mechanistic overview of health associated effects of low levels of organochlorine and organophosphorous pesticides. **Toxicology**, v. 307, p. 89-94, 2013.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Agrotóxicos e Toxicologia. Monografias de Agrotóxicos**. Brasília, 2021a. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos>. Acesso em: 08 abr. 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Agrotóxicos em alimentos**. Brasília, 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acessoainformacao/perguntasfrequentes/agrotoxicos/agrotoxicos-em-alimentos>. Acesso em: 18 abr. 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Painel de monografias de agrotóxicos**. Brasília, 2021b. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acessoainformacao/dadosabertos/informacoes-analiticas/monografias-de-agrotoxicos>. Acesso em: 08 abr. 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Gerência Geral de Toxicologia. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). **Relatório complementar relativo à segunda etapa das análises de amostras coletadas em 2012**. Brasília, 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Gerência Geral de Toxicologia. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). **Relatório das amostras analisadas no período de 2017-2018**. Brasília, 2019. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/agrotoxicos/programa-de-analise-de-residuos-em-alimentos/arquivos/3770json-file-1>. Acesso em: 03 abr. 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Programa de Análises de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). **Relatório de análises monitoradas no período de 2013 a 2015**. Brasília, 2016. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/agrotoxicos/programa-de-analise-de-residuos-em-alimentos/arquivos/3778json-file-1>. Acesso em: 15 abr. 2021.

BAARS, A. J.; THEELEN, R. M. C.; JANSSEN, P. J. C. M.; HESSE, J. M.; VAN APELDOORN, M. E.; MEIJERINK, M. C. M.; VERDAM, L.; ZEILMAKER, M. J. **Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels: RIVM report 711701 025**. 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1051/vetres:2008046>. Acesso em: 18 abr. 2021.

BASTOS, L. H. P. **Resíduos de agrotóxicos em amostras de leite: uma avaliação visando a vigilância sanitária**. 2013. 269 f. Tese (Doutorado em Vigilância Sanitária) – Instituto Nacional em Controle de Qualidade em Saúde, Rio de Janeiro, 2013.

BELTRANE, A.; JUNIOR, M. M. Principais riscos químicos no leite: um problema de Saúde Pública. **Arquivos de Ciência da Saúde Unipar**, Umuarama, São Paulo, v. 2, n. 2, p. 141-145, maio /ago. 2005.

BELPOGGI, F.; SOFFRITTI, M.; GUARINO, M.; LAMBERTINI, L.; CEVOLANI, D.; MALTONI, C. Results of Long-Term Experimental Studies on the Carcinogenicity of Ethylene-bis-Dithiocarbamate (Mancozeb) in Rats. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 982, p. 123-36, 2003.

BOON, P. E.; VAN DONKERSGOED, G.; CHRISTODOULOU, D.; CRÉPET, A.; D'ADDEZIO, L.; DESVIGNES, V.; VAN KLAVEREN, J. D. Cumulative dietary exposure to a selected group of pesticides of the triazole group in different European countries according to the EFSA guidance on probabilistic modelling. **Food and Chemical Toxicology**, v. 79, p. 13-31, 2015.

BRASIL. **Constituição da República Federativa do Brasil de 1988**. 1988.

BRASIL. Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei no 7802, 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 União**: seção 1, Brasília, DF, 8 jan. 2002.

BRASIL. Instrução Normativa nº 42 de 20 de dezembro de 1999. Ministério da Agricultura e Abastecimento. Altera o Plano Nacional de Controle de Resíduos em carne-PNCRC, mel-PCRL, Leite-PNCRL Pescado-PCRP. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, p. 213, 22 dez. 1999.

BRASIL. Lei nº 8.069, de 13 de julho de 1990. Dispõe sobre o Estatuto da Criança e do Adolescente e dá outras providências. 1990. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, p. 13563, 16 jul. 1990.

BRASIL. Lei nº 9.394, de 20 de dezembro de 1996. Estabelece as diretrizes e bases da educação nacional. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, p. 27833, 23 dez. 1996.

BRASIL. Lei nº 11.947, de 16 de junho de 2009. Dispõe sobre o atendimento da alimentação escolar e do Programa Dinheiro Direto na Escola aos alunos da educação básica. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, p. 2, 17 jun. 2009.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Agrotóxicos**: informações técnicas. Brasília, DF, 2021a. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/informacoes-tecnicas>. Acesso em: 13 abr. 2021.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Plano nacional de controle de resíduos e contaminantes em produtos de origem vegetal-PNCR/VEGETAL**. Brasília, DF, 2021b. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/portal/page/portal/Internet-MAPA/pagina-inicial/pncrc>. Acesso em: 05 abr. 2021.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários – AGROFIT**. Brasília, DF, 2021c. Disponível em: http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons Acesso em: 13 abr. 2021.

BRASIL. Ministério da Economia. **ComexVis**. 2021. Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/comex-vis>. Acesso em: 13 set. 2020.

BRASIL. Ministério da Educação. **Fundo nacional de desenvolvimento da educação. Programa Nacional de Alimentação Escolar (PNAE)**. Disponível em: <http://www.fnde.gov.br/programas/alimentacao-escolar>. Acesso em: 08 set. 2016.

BRASIL. Ministério da Educação. **Sistema de educação infantil no país**. 2012a. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/educacao/2012/04/creche>. Acesso em: 03 set. 2020.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Dez passos para uma alimentação saudável: guia alimentar para crianças menores de dois anos: um guia para o profissional da saúde na atenção básica**. Brasília, 2013.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Saúde da criança: aleitamento materno e alimentação complementar**. Brasília: Ministério da Saúde, 2015. (Cadernos de Atenção Básica, n. 23).

BRASIL. Ministério da Saúde. **Saúde da criança: crescimento e desenvolvimento**. Brasília: Ministério da Saúde, 2012b. (Cadernos de Atenção Básica, n. 33).

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 294, de 29 de julho de 2019. Dispõe sobre os critérios para avaliação e classificação toxicológica, priorização da análise e comparação da ação toxicológica de agrotóxicos, componentes, afins e preservativos de madeira, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 78 p., 2019a.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução-RE nº 165, de 29 de agosto de 2003. Dispõe sobre a publicação do “Índice das monografias dos ingredientes ativos dos agrotóxicos, domissanitários e preservantes de madeira”, cujo emprego encontra-se autorizado conforme descrito na monografia. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 2003.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução-RE nº 2.080, de 31 de julho de 2019. Reclassificação toxicológica de acordo com o disposto na Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 294, de 29 de julho de 2019, baseada nos critérios definidos pelo Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (GHS). **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 94 p., 2019b.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>. Acesso em: 11 abr. 2021.

CALDAS, E. D.; CONCEIÇÃO, M. H.; MIRANDA, M. C. C.; De SOUZA, L. C. K. R.; LIMA, J. F. Determination of ditiocarbamate fungicide residues in food by a spectrophotometric method using a vertical disulfidated reaction system. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 10, p. 4521-4525, 2001.

CAMINO-SÁNCHEZ, F. J.; ZAFRA-GÓMEZ, A.; OLIVER-RODRIGUEZ, B.; BALLESTEROS, O.; NAVALÓN, A.; CROVETTO, G.; VILCHEZ, J. L.; UNE-EN ISO/IEC 17025:2005-accredited method for the determination of pesticide residues in fruit and vegetable samples by LC-MS/MS. **Food Additives & Contaminants**, v. 27, p. 1532-1544, 2010.

CARMO, S. V. **Implementação, validação e análise de resíduos de agrotóxicos em matriz pimentão**. 2015. 79 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Residência Multiprofissional em Saúde na Área de Vigilância Sanitária com Ênfase na Qualidade de Produtos, Ambientes e Serviços) - Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2015.

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

CASTRO, L. M. C. P.; ARAÚJO, L. D. S. Aspectos socioculturais da amamentação. In: CASTRO, L. M. C. P.; ARAÚJO, L. D. S. **Aleitamento materno**: manual prático. 2. ed. Londrina: PMA, 2006. p. 41-49.

CLH REPORT. **International Chemical Identification**: Mancozeb. Proposal for Harmonised Classification and Labelling. Based on Regulation (EC) N° 1272/2008 (CLP Regulation), Annex VI, Part 2, 2017.

COMMISSION CODEX ALIMENTARIUS. **Codex standard for canned baby foods**: codex stan 73-1981. Disponível em: <http://www.codexalimentarius.org.br>. Acesso em: 03 set. 2020.

COMMISSION CODEX ALIMENTARIUS; FAO/WHO. Food Standards Programme. **Codex standard for canned baby foods**: codex Stan 73 – 1981: amended, 1985, 1987, 1989. 2. ed. Rome, 1994. v. 4. Disponível em: http://www.fao.org/input/download/standards/289/CXS_073e_u.pdf. Acesso em: 03 set. 2020.

COLDWELL, M. R.; PENGELLY, I.; RIMMER, D. A. Determination of dithiocarbamate pesticides in occupational hygiene sampling devices using the isooctane method and comparison with an automatic thermal desorption (ATD) method. **Journal of Chromatography A**, v. 984, p. 81-88, 2003.

DEMUR, C.; MÉTAIS, B.; CANLET, C.; TREMBLAY-FRANCO, M.; GAUTIER, R.; BLAS-Y-ESTRADA, F.; SOMMER, C.; GAMET-PAYRASTRE, L. Dietary exposure to a low dose of pesticides alone or as a mixture: The biological metabolic fingerprint and impact on hematopoiesis. **Toxicology**, v. 308, p. 74-87, jun. 2013. Disponível em <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300483X13000668>. Acesso em: 03 set. 2020.

DOSSIÊ ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Rio de Janeiro: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular, 2015.

EMBRAPA. Embrapa soja. **Soja em números (safra 2019/20)**. 2020. <https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>. Acesso em: 03 set. 2020.

EUROPEAN COMMISSION. Directiva 2006/125/CE da Comissão de 5 de dezembro de 2006, relativa aos alimentos à base de cereais e aos alimentos para bebês destinados a lactentes e crianças jovens (Texto relevante para efeitos do EEE. Versão codificada). **Jornal Oficial da União Européia**, L 339/16, 20 p., 2006. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32006L0125&from=ES>. Acesso em: 03 set. 2020.

EUROPEAN COMMISSION. Directorate General for Health and Food Safety. **Guidance Document on Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed**: SANTE/12682/2019. Europa, 2020.

EFSA-SANTE. Standing Committee for Plants, Animals, Food and Feed, Section Phytopharmaceuticals, Pesticide Residues. **EFSA-SANTE Action Plan on Cumulative Risk Assessment for pesticides residues**. Europa, 2021. Disponível em: https://food.ec.europa.eu/system/files/2021-03/pesticides_mrl_cum-risk-ass_action-plan.pdf Acesso em: 18 abr. 2021.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. Pesticide residues in food, 1993. **Report of the joint meeting of the FAO panel of experts on pesticide residues in food and the environment and the WHO expert group on pesticide residues**. Rome, 1994. Disponível em: http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Reports_1991-2006/Report1994.pdf. Acesso em: 19 out. 2020.

FREIRE, C.; KOIFMAN, S. Pesticides, Depression and suicide: A systematic review of the epidemiological evidence. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 216, n. 4, p. 445-460, 2013.

GOUMENOU, M.; TSATSAKIS, A. Proposing new approaches for the risk characterisation of single chemicals and chemical mixtures: The source related Hazard Quotient (HQS) and Hazard Index (HIS) and the adversity specific Hazard Index (HIA). **Toxicology reports**, v. 6, p. 632-636, 2019.

HERNÁNDEZ, A. F.; PARRÓN, T.; TSATSAKIS, A. M.; REQUENA, M.; ALARCÓN, R.; GUARNIDO LÓPEZ, O. Toxic effects of pesticide mixtures at molecular level: Their relevance to human health. **Toxicology**, v. 307, p. 136-145, 2013.

GRIGORI, Pedro. **Afinal, o Brasil é o maior consumidor de agrotóxico do mundo?** Rio de Janeiro: CEE-FIOCRUZ, 2019. Disponível em: <https://cee.fiocruz.br/?q=node/1002> Acesso em: 19 abr. 2021.

IBGE. **Censo agro 2006**: o Brasil revela retrato do Brasil agrário. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=1464&id_pagina=1. Acesso em: 05 set. 2020.

IÑIGO-NUÑEZ, S.; HERREROS, M. A.; ENCINAS, T.; GONZALEZ-BULNES, A. Estimated daily intake of pesticides and xenoestrogenic exposure by fruit consumption in the female population from a mediterranean country (Spain). **Food Control**, v. 21, p. 471-477, 2010.

INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE DE QUALIDADE EM SAÚDE (Brasil). **POP 65.3120.079**: Determinação de resíduos de ditiocarbamatos em hortifrutigranjeiros. Rev. 09. Rio de Janeiro, 13 p., 2020a.

INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE DE QUALIDADE EM SAÚDE (Brasil). **POP 65.3120.081**: Determinação de resíduos de agrotóxicos em alimentos por cromatografia. Rev. 13. Rio de Janeiro, 23 p., 2019.

INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE DE QUALIDADE EM SAÚDE (Brasil). **POP 65.3120.082**: Parâmetros estatísticos para validação de resíduos de agrotóxicos em alimentos. Rev. 09. Rio de Janeiro, 28 p., 2020b.

JARDIM, A. N. O.; CALDAS, E. D. Exposição Humana a Substâncias Químicas Potencialmente Tóxicas na Dieta e os Riscos para Saúde. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1898-1909, 2009.

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

KLAASSEN, C. D. **Casarett and Doull's Toxicology**: the basic science of poison. 7. ed. New York: McGraw-Hill, 2008.

KOVALCZUK, T.; LACINA, O.; JECH, M.; POUSTKA, J.; HAJŠLOVÁ, J. Novel approach to fast determination of multiple pesticide residues using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 25, n. 4, p. 444-457, 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/02652030701570156>. Acesso em: 10 set. 2020.

KROES, R.; MULLER, D.; LAMBE, J.; LOWIK, M. R. H.; KLAVEREN, V. A. N.; KLEINER, J. Assessment of intake from the diet. **Food and Chemical Toxicology**, v. 40, p. 327-385, 2002.

LEHOTAY, S., J.; MATOVSKÁ, K. Evaluation of Two Fast and Easy Methods for Pesticide Residue Analysis in Fatty Food Matrixes. **Journal of AOAC International**, v. 88, n. 2, p. 630-638, 2005.

LEMES, V. R. R.; BARRETTO, H. H. C.; KUSSUMI, T. A.; COLACIOPPO, S. Avaliação de resíduos de ditiocarbamatos e etilenotioréia (ETU) em mamão e sua implicação na saúde pública. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 64, n. 1, p. 50-57, 2005.

LEMES, V. R. R. **Avaliação de resíduos de etilenotioréia (ETU) em frutas comercializadas na cidade de São Paulo**. 2007. 111 f. Tese (Doutorado em Saúde Ambiental) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. **Saúde em Debate**, v. 42, n. 117, p. 518-534, 2018.

LÓPES-FERNÁNDEZ, O.; RIAL-OTERO, R.; GONZÁLEZ-BARREIRO, C.; SIMAGÁNDARA, J. Surveillance of fungicidal dithiocarbamate residues in fruits and vegetables. **Food Chemistry**, v. 134, n. 1, p. 366-374, 2012.

MANDARAPU, R.; PRAKHYA, B. M. In vitro myelotoxic effects of cypermethrin and mancozeb on human hematopoietic progenitor cells. **Journal of Immunotoxicology**, v. 12, n. 1, p. 48-55, 2015.

MANDARAPU, R.; PRAKHYA, B. M. Exposure to cypermethrin and mancozeb alters the expression profile of THBS1, SPP1, FEZ1 and GPNMB in human peripheral blood mononuclear cells. **Journal of Immunotoxicology**, v. 13, n. 4, p. 463-473, 2016.

MARTINS, J. N. **Agrotóxicos em feijão: otimização, validação e aplicação de método analítico multirresíduo**. 2020. 89 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Residência Multiprofissional em Saúde na Área de Vigilância Sanitária com Ênfase na Qualidade de Produtos, Ambientes e Serviços) - Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro, 2020.

MCDANIEL, K. L.; MOSER, V. C. Utility of a neurobehavioral screening battery for differentiating the effects of two pyrethroids, permethrin and cypermethrin. **Neurotoxicology**, v. 15, p. 71-83, 1993.

MENDONÇA, R. A. F. **Validação e implementação de método analítico multirresíduo para determinação de agrotóxicos em banana por CLUE-EM/EM**. 2019. 72 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Residência Multiprofissional em Saúde na Área de Vigilância Sanitária com Ênfase na Qualidade de Produtos, Ambientes e Serviços) - Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro, 2019.

MERCK. **Cell Viability and Proliferation Assays**. Disponível em: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/roche/11465007001?lang=pt®ion=BR&gclid=EAlaIqobChMI5brcvvaqS5QIVk4KRCh0MQw0SEAAAYASAAEgLcPPD_BwE. Acesso em: 10 set. 2020.

MINISTÉRIO DA CIDADANIA. Secretaria Especial do Desenvolvimento Social. **Edital de Chamada Pública SME N.º 003/2017**. Disponível em: http://www.mds.gov.br/webarquivos/arquivo/seguranca_alimentar/compra_institucional/2017_editais/PNAE/RJ/Secretaria%20Municipal%20de%20Educação%20-%20RJ.pdf. Acesso em: 26 abr. 2021.

MORAES, M. D.; OLIVEIRA, N. A. M. Produção orgânica e agricultura familiar: obstáculos e oportunidades. **Desenvolvimento Socioeconômico em Debate**, v. 3, n. 1, p. 19-37, 2017.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem Database**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound>. Acesso em: 21 jul. 2020.

NOUGADÈRE, A.; SIROT, V.; KADAR, A.; FASTIER, A.; TRUCHOT, E.; VERGNET, C.; HOMMET, F.; BAYLÉ, J.; GROS, P.; LEBLANC, J. C. Total diet study on pesticide residues in France: levels in food as consumed and chronic dietary risk to consumers. **Environment International**, v. 45, p. 135-150, 2012.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A AGRICULTURA E ALIMENTAÇÃO. **CODEX Alimentarius**. 2008. Disponível em: <http://www.codexalimentarius.org/standards/pesticides-MRLs/en>. Acesso em: 03 set. 2016.

PAREJA, L.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; CESIO, V.; HEINZEN, H. Analytical methods for pesticide residues in rice. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 2, p. 270-291, 2011.

PIGNATI, W. A.; MACHADO, J. M. H. O agronegócio e seus impactos na saúde dos trabalhadores e da população do estado de Mato Grosso. *In*: GOMEZ, MACHADO e PENA (org.). **Saúde do trabalhador na sociedade brasileira contemporânea**. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, p. 245-272, 2011.

PIRES, X. D.; CALDAS, E. D.; RECENA, M. C. P. Uso de Agrotóxicos e suicídios no Estado do Mato Grosso do Sul, Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, v. 21, n. 2, p. 598-605, 2005.

PORTAL EMBRAPA. **Agricultura familiar, agroecologia e produção orgânica de alimentos**. [Brasília, DF]: Embrapa. Disponível em: <https://www.embrapa.br/clima-temperado/agroecologia>. Acesso em: 25 set. 2020.

PRESTES, D. O.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. QuEChERS possibilidades e tendências no preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos. **Scientia Chromatographica**, v. 3, n. 1, p. 51-64, 2011.

QUEIROZ, S. N.; FERRACINI, V. L.; ROSA, M. A. Validação de método multirresíduo para determinação de pesticidas em alimentos empregando QuEChERS e UPLC-MS/MS. **Química Nova**, v. 35, n.1, p. 185-192, 2012.

QUINTÃO, L. F. **Validação e implementação de método analítico para determinação de multirresíduos de agrotóxicos em melancia por CLUE-EM/EM**. 2021. 84 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Residência Multiprofissional em Saúde na Área de Vigilância Sanitária com Ênfase na Qualidade de Produtos, Ambientes e Serviços) - Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro. 2021.

REFSTRUP, T. K.; LARSEN, J. C.; MEYER, O. Risk assessment of mixtures of pesticides. Current approaches and future strategies. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 56, p. 174-192, 2010.

RIO DE JANEIRO. Prefeitura. Secretaria Municipal de Educação. Merenda/Cardápio Escolar. **Cardápio nas unidades educacionais**. Disponível em: <http://www.rio.rj.gov.br/web/sme/exibeconteudo?id=6482166>. Acesso em: 26 abr. 2019.

SANTANA, T. E. A. **Validação e implementação de método multirresíduo de agrotóxicos na matriz arroz por UPLC-MS/MS**. 2018. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Residência Multiprofissional em Saúde na Área de Vigilância Sanitária com Ênfase na Qualidade de Produtos, Ambientes e Serviços) - Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro. 2018.

SANTANA, T. E. A. **Avaliação de multirresíduos de agrotóxicos utilizando CLUE-EM/EM para análise de laranjas (*in natura*) e seus sucos**. 2020. 94 f. Dissertação (Mestrado em Vigilância Sanitária) - Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2020.

SILVA, M. **Padronização de método colorimétrico para avaliação de atividade biológica de substância sobre formas taquizoítas de *Toxiplasma gondii* com a avaliação de triterpenos ácidos sobre o parasito**. 2009. 46 f. Dissertação (Mestrado em Biociências Aplicadas à Farmácia) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. 2009.

SILVEIRA, T. R.; SCHNEIDER, A. C.; HAMMES, T. O. Zebrafish: modelo consagrado para estudos de doenças humanas. **Ciência e Cultura**, São Paulo, v. 64, n. 2, p. 4-5, 2012. Disponível em: http://cienciaecultura.bvs.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0009-67252012000200002&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 11 out. 2020.

SINGH, N. P.; MCCOY, M. T.; TICE, R. R.; SCHNEIDER, E. L. A simple technique for quantification of low levels of DNA damage in individual cells. **Experimental Cell Research**, v. 175, p. 184-191, 1988.

SMITH, T. J.; SODERLUND, D. M. Action of the pyrethroid insecticide cypermethrin on rat brain Ila sodium channels expressed in xenopus oocytes. **Neurotoxicology**, v. 19, n. 6, p. 823-32, 1998.

SOARES, N. F. **Avaliação da ocorrência de resíduos de ditiocarbamatos em alimentos infantis à base de cereais**. 2020. 63 f. Dissertação (Mestrado em Vigilância Sanitária) - Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2020.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE PEDIATRIA. Departamento de Nutrologia. **Manual de orientação para a alimentação do lactente, do pré-escolar, do escolar, do adolescente e na escola**. 3. ed. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Pediatria, 2012. 148 p.

SONG, N. E.; LEE, J. Y.; MANSUR, A. R.; JANG, H. W.; LIM, M. C.; LEE, Y.; YOO, M.; NAM, T. G. Determination of 60 pesticides in hen eggs using the QuEChERS procedure followed by LC-MS/MS and GC-MS/MS. **Food chemistry**, v. 298, p. 125050, 2019.

TAKAKURA, N.; SANDERS, P.; FESARD, V.; HÉGAAT, L. In vitro combined cytotoxic effects of pesticide cocktails simultaneously found in the french diet. **Food and Chemical Toxicology**, v. 52, p. 153-162, 2013.

VOGT, R.; BENNETT, D.; CASSADY, D.; FROST, J.; RITZ, B.; HERTZ-PICCIOTTO, I. Cancer and non cancer health effects from food contaminant exposures for children and adults in California: a risk assessment. **Environmental health**, v. 11, p. 1-14, 2012.

VENANCIO, S. I.; ESCUDER, M. M. L.; SALDIVA, S. R. D. M.; GIUGLIANI, E. R. J. A prática do aleitamento materno nas capitais brasileiras e Distrito Federal: situação atual e avanços. **Jornal de Pediatria**, Rio Janeiro, v. 86, n. 4, p. 317-324, 2010.

VICTORA, C. G.; BAHL, R.; BARROS, A. J.; FRANÇA, G. V.; HORTON, S.; KRASEVEC, J.; MURCH, S.; SANKAR, M. J.; WALKER, N.; ROLLINS, N. C. Breastfeeding in the 21st century: epidemiology, mechanisms, and lifelong effect. **Lancet**, v. 387, n. 10017, p. 475-490, 2016.

WOLANSKY, M. J.; HARRILL, J. A. Neurobehavioral toxicology of pyrethroid insecticides in adult animals: a critical review. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 30, p. 55-78, 2008.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Collaborative Study Team on the role of breastfeeding on the prevention of infant mortality. Effect of breastfeeding on infant and child mortality due to infectious diseases in less developed countries: a pooled analysis. **Lancet**, v. 355, n. 9202, p. 451-455, 2000.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Food consumption and exposure assessment of chemicals**, Report of a FAO/WHO Consultation. Geneva, Switzerland, 1997.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Implementation guidance**: protecting, promoting and supporting breastfeeding in facilities providing maternity and newborn services: the revised baby-friendly hospital initiative. 2018. Disponível em: <http://www.who.int/nutrition/publications/guidelines/breastfeeding-facilitiesmaternity-newborn/en/>. Acesso em: 15 set. 2020.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Infant and young child feeding**: model chapter or textbooks for medical students and allied health professionals. Geneva: WHO, 2009.

**ANEXO A – PLANO ALIMENTAR DAS CRECHES E ESPAÇOS DE DESENVOLVIMENTOS INFANTIL (EDI)
DO MUNICÍPIO DO RIO DE JANEIRO (continua)**

Plano Alimentar Creches/EDI – 2019						
Semana A			Período: janeiro a dezembro de 2019			
Refeição	2ª feira	3ª feira	4ª feira	5ª feira	6ª feira	Sábado
Desjejum 6 a 12 meses	Mingau de tapioca	Leite Banana	Leite Maçã e mamão	Leite com mucilagem de arroz e mamão	Leite Biscoito doce	Mingau de Maisena
Desjejum 1 a 4 anos	Leite Biscoito salgado	Leite Banana	Leite Maçã e mamão	Leite Biscoito salgado	Leite Biscoito doce	Mingau de Maisena
Desjejum 4 a 6 anos	Leite Biscoito salgado	Leite Banana	Leite Maçã e mamão	Leite Biscoito salgado	Leite Biscoito doce	Mingau de Chocolate
Lanche 6 a 12 meses	Leite Mamão e banana	Leite com mucilagem de milho e maçã	Mingau de Aveia	Iogurte, aveia e Banana	Leite Maçã e mamão	Leite com mucilagem de milho e maçã
Lanche 1 a 4 anos	Leite Mamão e banana	Leite Maçã e mamão	Mingau de Maisena com Farinha Láctea	Iogurte, aveia e Banana	Leite Biscoito salgado	Leite Maçã e mamão
Lanche 4 a 6 anos	Leite Mamão e banana	Leite Maçã e mamão	Mingau de Maisena com Farinha Láctea	Iogurte, aveia e Banana	Leite Biscoito salgado	Leite Maçã e mamão
Lanche IV	Leite Mamão e banana Biscoito doce	Leite Maçã e mamão Biscoito doce	Mingau de Maisena com Farinha Láctea Banana	Iogurte, aveia e Banana Biscoito doce	Leite Biscoito salgado Banana e mamão	Leite Maçã e mamão Biscoito doce

**ANEXO A – PLANO ALIMENTAR DAS CRECHES E ESPAÇOS DE DESENVOLVIMENTOS INFANTIL (EDI)
DO MUNICÍPIO DO RIO DE JANEIRO (continuação)**

Plano Alimentar Creches/EDI – 2019						
Semana A			Período: janeiro a dezembro de 2019			
Refeição	2ª feira	3ª feira	4ª feira	5ª feira	6ª feira	Sábado
Almoço	Moqueca de peixe com chuchu e abóbora Feijão carioca Fruta	Macarrão (Talharim) Feijão preto Frango guisado com abobrinha Fruta	Arroz Feijão preto Ovo mexido Salada de cenoura e beterraba Fruta	Arroz Feijão preto Fígado acebolado Salada de batata e brócolis Fruta	Arroz Feijão preto Carne Jardineira de legumes (chuchu, cenoura e batata) Fruta	Arroz Feijão preto Frango refogado Creme de batata e espinafre Fruta
Jantar	Arroz Feijão Preto Frango ensopado com batata e cenoura Fruta	Arroz Feijão Preto Carne com espinafre Angu Fruta	Arroz Feijão Preto Isclas de frango Creme de aipim e abóbora Fruta	Sopa Carioca (Carne, batata doce, cenoura e abobrinha) Fruta	Arroz c/ abobrinha Feijão Preto Frango com cenoura Fruta	Sopa Minestrone (Feijão branco, carne, massa, inhame, abóbora, repolho) Fruta

**ANEXO A – PLANO ALIMENTAR DAS CRECHES E ESPAÇOS DE DESENVOLVIMENTOS INFANTIL (EDI)
DO MUNICÍPIO DO RIO DE JANEIRO (continuação)**

Plano Alimentar Creches/EDI – 2019						
Semana B			Período: janeiro a dezembro de 2019			
Refeição	2ª feira	3ª feira	4ª feira	5ª feira	6ª feira	Sábado
Desjejum 6 a 12 meses	Leite Banana	Mingau de Maisena	Leite Biscoito doce	Leite com mucilagem de arroz e maçã	Iogurte, aveia e Banana	Mingau de tapioca
Desjejum 1 a 4 anos	Leite Banana	Mingau de Maisena	Leite Biscoito doce	Leite com mucilagem de arroz e maçã	Iogurte, aveia e Banana	Mingau de tapioca
Desjejum 4 a 6 anos	Leite Banana	Mingau de Chocolate	Leite Biscoito doce	Leite com mucilagem de arroz e maçã	Iogurte, aveia e Banana	Mingau de tapioca
Lanche 6 a 12 meses	Leite com mucilagem de milho e maçã	Leite Mamão e banana	Leite Maçã e mamão	Leite Banana	Leite com mucilagem de milho e maçã	Leite Banana
Lanche 1 a 4 anos	Leite com mucilagem de milho e maçã	Leite Mamão e banana	Leite Maçã e mamão	Leite Pão com requeijão	Leite com mucilagem de milho e maçã	Leite com mucilagem de milho e maçã
Lanche 4 a 6 anos	Leite com mucilagem de milho e maçã	Leite Mamão e banana	Leite Maçã e mamão	Leite com chocolate Pão com requeijão	Leite com mucilagem de milho e maçã	Leite com mucilagem de milho e maçã
Lanche IV	Leite com mucilagem de milho e maçã	Leite Mamão e banana Biscoito doce	Leite Maçã e mamão Biscoito doce	Mingau de Multicereais Maçã	Leite com mucilagem de milho e maçã	Leite com mucilagem de milho e maçã

**ANEXO A – PLANO ALIMENTAR DAS CRECHES E ESPAÇOS DE DESENVOLVIMENTOS INFANTIL (EDI)
DO MUNICÍPIO DO RIO DE JANEIRO (continuação)**

Plano Alimentar Creches/EDI – 2019						
Semana B			Período: janeiro a dezembro de 2019			
Refeição	2ª feira	3ª feira	4ª feira	5ª feira	6ª feira	Sábado
Almoço	Arroz Feijão vegetariano Ovo cozido Purê de inhame Fruta	Arroz Feijão preto Picadinho de carne com repolho Purê de abóbora Fruta	Arroz Feijão Preto Moela de frango com espinafre Angu Fruta	Macarrão (Fusili) Feijão preto Carne Moída com berinjela Cenoura sauté Fruta	Arroz Feijão carioca Estrogonofe de frango Salada de batata e brócolis Fruta	Arroz Feijão preto Carne moída com bertalha Batata doce cozida Fruta
Jantar	Arroz Feijão Carioca Carne com abobrinha e cenoura Fruta	Arroz Feijão Preto Frango com legumes (chuchu e abóbora) Fruta	Arroz rosado Feijão preto Omelete de chuchu Fruta	Arroz Feijão Preto Isclas de frango com batata e cenoura Fruta	Sopa de feijão (feijão preto, carne, massa, repolho, beterraba, aipim) Fruta	Arroz Feijão carioca Moqueca de peixe (chuchu, abóbora) Fruta

**ANEXO A – PLANO ALIMENTAR DAS CRECHES E ESPAÇOS DE DESENVOLVIMENTOS INFANTIL (EDI)
DO MUNICÍPIO DO RIO DE JANEIRO (continuação)**

Plano Alimentar Creches/EDI – 2019						
Semana C			Período: janeiro a dezembro de 2019			
Refeição	2ª feira	3ª feira	4ª feira	5ª feira	6ª feira	Sábado
Desjejum 6 a 12 meses	Leite com mucilagem de arroz e maçã	Leite Mamão e banana	Leite Banana	Leite Biscoito Doce	Frapé de mamão e banana	Leite Maçã e mamão
Desjejum 1 a 4 anos	Leite com mucilagem de arroz e maçã	Leite Mamão e banana	Leite Torrada com manteiga	Leite Biscoito Doce	Frapé de mamão e banana	Leite Maçã e mamão
Desjejum 4 a 6 anos	Leite com mucilagem de arroz e maçã	Leite Mamão e banana	Café com leite Torrada com manteiga	Leite Biscoito Doce	Frapé de mamão e banana	Leite Maçã e mamão
Lanche 6 a 12 meses	Leite Banana	Mingau de Aveia	Leite Maçã e mamão	Iogurte, aveia e Banana	Leite com mucilagem de arroz e maçã	Mingau de Multicereais
Lanche 1 a 4 anos	Leite Banana	Mingau de Maisena com Farinha láctea	Leite Maçã e mamão	Iogurte, aveia e Banana	Mingau de Multicereais	Mingau de Multicereais
Lanche 4 a 6 anos	Leite Banana	Mingau de Maisena com Farinha láctea	Leite Maçã e mamão	Iogurte, aveia e Banana	Mingau de Multicereais	Mingau de Multicereais
Lanche IV	Leite Banana Biscoito salgado	Mingau de Maisena com Farinha láctea Banana	Leite Maçã e mamão Biscoito doce	Iogurte, aveia e Banana Biscoito doce	Mingau de Multicereais Maçã	Mingau de Multicereais Maçã

**ANEXO A – PLANO ALIMENTAR DAS CRECHES E ESPAÇOS DE DESENVOLVIMENTOS INFANTIL (EDI)
DO MUNICÍPIO DO RIO DE JANEIRO (continuação)**

Plano Alimentar Creches/EDI – 2019						
Semana C			Período: janeiro a dezembro de 2019			
Refeição	2ª feira	3ª feira	4ª feira	5ª feira	6ª feira	Sábado
Almoço	Arroz Feijão carioca Moqueca de peixe (chuchu, abóbora) Pirão Fruta	Arroz Feijão Carioca Frango assado com laranja Palitinhos de beterraba Fruta	Arroz Feijão preto Ovo mexido com vagem Salada de batata e cenoura Fruta	Arroz Feijão preto Escondidinho de carne com espinafre Fruta	Macarrão (Talharim) Feijão preto Frango guisado com abobrinha Fruta	Arroz Feijão carioca Estrogonofe de frango Salada de batata de brócolis Fruta
Jantar	Risoto de frango com cenoura e repolho Feijão preto Salada de chuchu com ovos e salsa fresca Fruta	Sopa Minestrone (Feijão branco, carne, massa, inhame, abóbora, repolho) Fruta	Macarronada (fidelinho) Feijão preto Almôndegas de frango Abobrinha refogada Fruta	Arroz Feijão preto Carne moída com chuchu Angu Fruta	Arroz Feijão preto Carne moída com bortalha Batata doce cozida Fruta	Canja Caipira (Frango, moela, cenoura, chuchu, batata, arroz) Fruta

**ANEXO A – PLANO ALIMENTAR DAS CRECHES E ESPAÇOS DE DESENVOLVIMENTOS INFANTIL (EDI)
DO MUNICÍPIO DO RIO DE JANEIRO (continuação)**

Plano Alimentar Creches/EDI – 2019						
Semana D			Período: janeiro a dezembro de 2019			
Refeição	2ª feira	3ª feira	4ª feira	5ª feira	6ª feira	Sábado
Desjejum 6 a 12 meses	Leite Mamão e banana	Leite Banana	Leite Maçã e mamão	Leite com mucilagem de Milho e banana	Leite Banana	Leite Maçã e mamão
Desjejum 1 a 4 anos	Leite Mamão e banana	Leite Pão com requeijão	Leite Maçã e mamão	Leite com mucilagem de Milho e banana	Leite Biscoito salgado	Leite Maçã e mamão
Desjejum 4 a 6 anos	Leite Mamão e banana	Leite com chocolate Pão com requeijão	Leite Maçã e mamão	Leite com mucilagem de Milho e banana	Leite Biscoito salgado	Leite Maçã e mamão
Lanche 6 a 12 meses	Mingau de Maisena	Iogurte, aveia e Banana	Leite Biscoito doce	Leite Banana	Leite com mucilagem de arroz e mamão	Leite Banana
Lanche 1 a 4 anos	Mingau de Maisena	Iogurte, aveia e Banana	Leite Biscoito doce	Leite Banana	Leite Biscoito salgado	Leite Biscoito salgado
Lanche 4 a 6 anos	Mingau de Chocolate	Iogurte, aveia e Banana	Leite Biscoito doce	Leite Banana	Leite Biscoito salgado	Leite Biscoito salgado
Lanche IV	Mingau de Maisena Maçã	Iogurte, aveia e Banana Biscoito doce	Leite Biscoito doce Maçã	Leite Banana Biscoito salgado	Leite Biscoito salgado Banana e Mamão	Leite Biscoito salgado Banana e Mamão

**ANEXO A – PLANO ALIMENTAR DAS CRECHES E ESPAÇOS DE DESENVOLVIMENTOS INFANTIL (EDI)
DO MUNICÍPIO DO RIO DE JANEIRO (conclusão)**

Plano Alimentar Creches/EDI – 2019						
Semana D			Período: janeiro a dezembro de 2019			
Refeição	2ª feira	3ª feira	4ª feira	5ª feira	6ª feira	Sábado
Almoço	Arroz rosado Feijão preto Ovo cozido Salada de beterraba Fruta	Arroz com abobrinha Feijão preto Frango guisado com cenoura Fruta	Arroz Feijão preto Vaca atolada (carne, aipim, agrião) Fruta	Macarrão (gravatinha) ao molho Frango Feijão carioca Salada de brócolis com cenoura Fruta	Arroz Feijão preto Carne moída Ratatouille (berinjela e abobrinha) Fruta	Arroz Feijão preto Carne Jardineira de legumes (Chuchu, Cenoura e batata) Fruta
Jantar	Arroz Feijão preto Frango refogado Creme de batata e espinafre Fruta	Sopa de peixe com torradinhas (abóbora, brócolis, batata e massa gravata) Fruta	Arroz com espinafre Feijão preto Frango assado com laranja Inhame cozido Fruta	Arroz Feijão preto Carne moída com chuchu Angu Fruta	Sopa de inhame (abóbora, inhame, couve-flor, frango, feijão carioca) Fruta	Sopa de feijão (feijão preto, carne, massa, repolho, beterraba, aipim) Fruta

**ANEXO B – PARTE DO QUADRO DE QUANTITATIVOS DE AQUISIÇÃO DE GÊNEROS DE FRUTAS E LEGUMES (EM KG)
APRESENTADOS NO EDITAL DE CHAMADA PÚBLICA SME N.º 003/2017, EM SEU ANEXO XII (continua)**



Prefeitura da Cidade do Rio de Janeiro
Secretaria Municipal de Educação

Anexo XII

Quadro de Quantitativos de gêneros por Unidade Escolar, Creche, EDI (Espaço de Desenvolvimento Infantil)/CRE

1ª CRE – FRUTAS

Orgao	ABACA- TE	BANANA DAGUA	BANANA PRATA	CAQUI	MAMAO FORMO- SA	LARANJA LIMA	LARANJA PERA	LARANJA SELETA	LIMAO TAITI	MACA NACIO- NAL	TANGE- RINA MURKO	TANGE- RINA PONKA	MELAN- CIA	MELAO	ABACAXI	BANANA TERRA
00018687 01 03 601 CM ESPACO LIVRE DA CRIANCA	5,40		825,40	16,66	404,10	230,90	408,50	168,10	0,70	472,00	42,10	115,60	429,00	19,00	91,50	
00018691 01 07 606 CM FRANCISCO ALVES	52,80		901,00	6,72	602,20	23,00	575,00		0,80	549,00	39,40	91,50	480,00	20,00	87,00	
00018705 01 23 601 CM JOSE MARINHO DE OLIVEIRA	91,20		1261,30	51,10	616,60	18,00	848,60	371,00	1,30	746,60	90,10	74,00	641,00	42,00	114,00	
00018731 01 07 607 CM NACAO MANGUEIRENSE	29,40		1589,20		663,40	124,40	680,50	187,50	1,40	768,40	64,80	28,00	710,00	38,00	135,00	
00018745 01 01 606 CM QUINTA DO CAJU	106,80		1415,80		788,10	178,90	919,30		1,20	907,60		65,90	686,00	25,00	190,50	
00018750 01 07 608 CM SAMORA MACHEL			1708,00		769,00	96,80	748,00	354,70	1,40	834,00	42,70	167,50	795,00	41,00	165,00	
00018759 01 01 604 CM SEMPRE VIDA P. CONQUISTA			986,60		727,20	330,30	293,90		0,80	554,60	13,50	138,70	611,00	27,00	88,50	
00018763 01 01 603 CM SENNINHA	75,00		1220,50		447,90	151,80	558,80	304,30	1,20	479,20	103,40	109,50	540,00	40,00	148,50	
00018786 01 07 603 CM VOVO LUCIOLA	16,20		1213,90		384,00	0,40	829,00		1,00	528,10	9,00	191,60	497,00	151,00	130,50	
00018791 01 07 604 CM HOMERO JOSE DOS SANTOS	300,60		1681,00		979,70	299,00	963,30	380,00	1,40	965,00	17,00	185,60	732,00	42,00	169,50	

**ANEXO B – PARTE DO QUADRO DE QUANTITATIVOS DE AQUISIÇÃO DE GÊNEROS DE FRUTAS E LEGUMES (EM KG)
APRESENTADOS NO EDITAL DE CHAMADA PÚBLICA SME N.º 003/2017, EM SEU ANEXO XII (continuação)**



Prefeitura da Cidade do Rio de Janeiro
Secretaria Municipal de Educação

1ª CRE – LEGUMES

Orgao	ABOBO- RA	ABOBRI- NHA	AGRIAO	AIPIM	ALFACE LISA	ALHO	BATATA DOCE	BATATA LAVADA	BERINJE- LA	BERTA- LHA	BETER- RABA	BROCO- LIS	CEBOLA	CENOU- RA	CHEIRO VERDE	CHUCHU
00018687 01 03 601 CM ESPACO LIVRE DA CRIANCA	228,00	86,30	7,70	106,80		17,90	49,60	225,80	18,40	9,10	117,50	25,20	181,60	154,90	3,32	118,90
00018691 01 07 606 CM FRANCISCO ALVES	244,90	100,60	7,90	109,00		20,30	57,00	257,50	21,20	10,90	124,40	30,10	214,00	178,00	3,86	131,00
00018705 01 23 601 CM JOSE MARINHO DE OLIVEIRA	349,00	127,30	10,60	149,20		28,00	80,00	344,20	24,80	15,00	174,50	38,40	225,70	223,00	5,26	183,80
00018731 01 07 607 CM NACAO MANGUEIRENSE	398,30	174,70	14,90	188,60		35,80	85,90	452,40	36,10	17,60	221,90	53,20	378,70	295,40	6,83	234,20
00018745 01 01 606 CM QUINTA DO CAJU	410,60	153,20	13,80	189,70		31,30	82,20	419,90	35,80	15,90	221,20	49,90	344,60	285,00	6,07	218,60
00018750 01 07 608 CM SAMORA MACHEL	422,40	158,60	13,80	192,80		32,00	90,80	398,10	31,10	15,70	212,80	44,50	339,60	289,00	5,95	222,00
00018759 01 01 604 CM SEMPRE VIDA P. CONQUISTA	262,60	101,00	9,20	119,30		20,40	63,60	260,20	20,90	12,80	137,50	29,30	200,20	173,10	3,85	137,80
00018763 01 01 603 CM SENNINHA	332,00	148,80	13,20	179,30		30,70	81,90	395,40	33,00	15,00	193,90	44,70	254,00	263,40	5,82	210,30
00018786 01 07 603 CM VOVO LUCIOLA	289,10	102,40	9,10	123,40		22,20	57,60	285,10	22,00	10,50	143,90	30,20	224,50	179,00	4,18	149,20
00018791 01 07 604 CM HOMERO JOSE DOS SANTOS	438,50	172,30	15,20	201,80		34,40	105,00	449,30	33,90	19,10	229,00	50,20	345,30	309,90	6,45	233,20

**ANEXO B – PARTE DO QUADRO DE QUANTITATIVOS DE AQUISIÇÃO DE GÊNEROS DE FRUTAS E LEGUMES (EM KG)
APRESENTADOS NO EDITAL DE CHAMADA PÚBLICA SME N.º 003/2017, EM SEU ANEXO XII (conclusão)**



Prefeitura da Cidade do Rio de Janeiro
Secretaria Municipal de Educação

Orgao	COENTRO	COUVE	COUVE-FLORES	VAGEM MANTEIGA	ESPINFRE	TOMATE	INHAME	MILHO VERDE	PEPINO	PIMENTAO VERDE	QUIABO	REPOLHO	HORTOLA	LOURO VERDE	ACELGA	SALSA	MANJECAO
00018687 01 03 601 CM ESPACO LIVRE DA CRIANCA	0,23		8,40	5,50	44,20	37,70	122,60	7,00		10,50		33,00	0,47	0,42		0,11	0,21
00018691 01 07 606 CM FRANCISCO ALVES	0,22		9,60	6,50	53,70	43,50	138,20	7,70		11,70		37,00	0,49	0,40		0,15	0,21
00018705 01 23 601 CM JOSE MARINHO DE OLIVEIRA	0,42		10,60	7,80	74,00	56,60	180,30	6,00		16,80		51,10	0,63	0,41		0,20	0,40
00018731 01 07 607 CM NACAO MANGUEIRENSE	0,49		14,50	11,70	95,60	78,80	224,10	13,40		21,30		63,70	0,86	0,41		0,27	0,60
00018745 01 01 606 CM QUINTA DO CAJU	0,47		14,10	9,40	87,60	69,90	216,30	14,10		19,40		60,80	0,74	0,41		0,29	0,44
00018750 01 07 608 CM SAMORA MACHEL	0,43		15,00	8,60	88,60	65,30	227,70	7,70		18,70		62,70	0,89	0,42		0,27	0,42
00018759 01 01 604 CM SEMPRE VIDA P. CONQUISTA	0,23		10,90	6,80	55,30	42,80	153,10			11,70		39,60	0,48	0,41		0,19	0,21
00018763 01 01 603 CM SENNINHA	0,46		14,30	10,20	81,70	65,80	182,00	6,00		18,60		56,20	0,72	0,42		0,24	0,39
00018786 01 07 603 CM VOVO LUCIOLA	0,34		10,30	6,50	51,30	45,20	152,10			13,40		42,60	0,54	0,41		0,18	0,34
00018791 01 07 604 CM HOMERO JOSE DOS SANTOS	0,46		16,20	11,30	94,30	71,70	242,80	16,70		20,40		64,60	0,93	0,41		0,27	0,40

Para mais informações, o edital completo está disponível em:

http://www.mds.gov.br/webarquivos/arquivo/seguranca_alimentar/compra_institucional/2017_editais/PNAE/RJ/Secretaria%20Municipal%20de%20Educa%C3%A7%C3%A3o%20-%20RJ.pdf

APÊNDICE A – AGROTÓXICOS AVALIADOS POR CLUE-EM/EM (continua)

2,6-diclorobenzamida	Carbendazim	Diafentiurom	Etiprole
3-hidroxicarbofurano	Carbetamida	Diazinona	Etirimol
Abamectina	Carbofurano	Diclofuanida	Etobenzanida
Acefato	Carbosulfano	Diclorvós	Etofenproxi
Acetamiprido	Carboxina	Dicrotofós	Etofumesato
Acetocloro	Carbutilato	Dietofencarbe	Etoprofós
Acibenzolar-S-metílico	Carfentrazona etílica	Difenoconazol	Etoxazol
Alacloro	Carpropamida	Difenoxurom	Etrinfós
Alanicarbe	Cartape	Diflubenzurom	Famoxadona
Aldicarbe	Ciazofamida	Dimetenamida	Fenamidona
Aldicarbe sulfona	Cicloxidima	Dimetoato	Fenamifós
Aldicarbe sulfóxido	Ciflufenamida	Dimetomorfe	Fenarimol
Ametrina	Ciflutrina	Dimoxistrobina	Fenazaquim
Amicarbazona	Cihexatina	Diniconazol	Fenbuconazol
Aminocarbe	Cimoxanil	Dinotefuram	Fenhexamida
Atrazina	Cipermetrina	Dioxacarbe	Fenitrotiona
Azaconazol	Ciproconazol	Dissulfotom	Fenmedifam
Azadiractina	Ciprodinil	Diuron	Fenobucarbe
Azametifós	Ciromazina	DMSA	Fenoxicarbe
Azinfós etílico	Cletodim	DMST	Fenpiroximato
Azinfós metílico	Clodimeforme	Dodemorfe	Fenpropatrina
Azociclotina	Clofentezina	Dodine	Fenpropidina
Azoxistrobina	Clomazona	Doramectina	Fenpropimorfe
Benalaxil	Clorantraniliprole	Epoconazol	Fentiona
Bendiocarbe	Clorbromurom	Eprinomectina	Fentiona sulfóxido
Benfuracarbe	Clorfenvinfós	EPTC	Fentoato
Benzoato de emamectina	Clorfluazurom	Esfevalerato	Fenurom
Bifenazate	Clorimuron etílico	Espinetoram	Fenvalerato
Bitertanol	Cloroxurom	Espinosade	Flonicamida
Boscalida	Clorpirifós	Espirodiclofeno	Fluazifope-p-butílico
Bromofós metílico	Clorpirifós metílico	Espiromesifeno	Flufenacete
Bromuconazol	Clotianidina	Espirotetramate	Flufenoxurom
Bupirimato	Coumafós	Espiroxamina	Fluoxastrobina
Buprofezina	Cresoxim metílico	Esprocarbe	Fluquinconazol
Butacloro	Cumilurom	Etidimurom	Flusilazol
Butocarboxim	Daimurom	Etiofencarbe	Flusulfamida
Butocarboxim sulfóxido	Deltametrina	Etiofencarbe sulfona	Flutiacete metílico
Cadusafós	Demeton-S-metílico	Etiofencarbe sulfóxido	Flutolanil
Carbaril	Desmedifam	Etiona	Flutriafol

APÊNDICE A – AGROTÓXICOS AVALIADOS POR CLUE-EM/EM (conclusão)

Fluxapirroxade	Mefosfolam	Paclobutrazol	Simetrina
Forclorfenurom	Mepanipirim	Pencicurom	Sulfentrazona
Fosalona	Mepronil	Penconazol	Tebuconazol
Fosfamidona	Mesotriona	Pendimetalina	Tebufenozida
Fosmete	Metalaxil M	Permetrina	Tebufenpirade
Foxim	Metamidofós	Picoxistrobina	Tebupirinfós
Fuberidazol	Metconazol	Pimetrozina	Tebutiuro
Furalaxil	Metfuroxam	Piperonil butóxido	Temefós
Furatiocarbe	Metidationa	Piraclostrobina	Tepraloxidim
Halofenozida	Metiocarbe	Pirazofós	Terbufós
Heptenofós	Metiocarbe sulfona	Piridabem	Terbumetom
Hexaconazol	Metiocarbe sulfóxido	Piridafentiona	Terbutrina
Hexitiazoxi	Metobromurom	Pirifenoxi	Tetraconazol
Imazalil	Metomil	Pirimetanil	Tiabendazol
Imazapique	Metopreno	Pirimicarbe	Tiacloprido
Imazapir	Metoprotrina	Pirimicarbe desmetil	Tiametoxam
Imazaquim	Metoxifenzida	Pirimifós etílico	Tiobencarbe
Imzasulfurom	Metoxurom	Pirimifós metílico	Tiodicarbe
Imzetapir	Metrafenona	Piriproxifem	Tiofanato metílico
Imibenconazol	Metribuzim	Procloraz	Tiofanox
Imidacloprido	Metsulfurom metílico	Profam	Tiofanox sulfona
Indoxacarbe	Mevinfós	Profenofós	Tiofanox sulfóxido
Ioxinil	Miclobutanil	Prometom	Tolclofós metílico
Iprovalicarbe	Molinato	Prometrina	Tolifluanida
Isocarbamida	Monalida	Propanil	Triadimefom
Isocarbófós	Monocrotófós	Propargito	Triadimenol
Isofenfós	Monolinurom	Propazina	Triazofós
Isoprocarbe	Moxidectina	Propiconazol	Triciclazol
Isoprotirolona	Neburom	Propizamida	Triclorfom
Isoproturom	Nitenpiram	Propoxur	Tridemorfe
Isoxaflutol	Norflurazom	Proquinazida	Trifenmorfe
Isoxationa	Novalurom	Protioconazol	Trifloxistrobina
Ivermectina	Nuarimol	Quinalfós	Triflumizol
Lactofem	Ometoato	Quinoxifem	Triflumurom
Lambda-cialotrina	Oxadargil	Quizalofope etílico	Triflusulfurom metílico
Linurom	Oxadixil	Rotenona	Triforina
Malationa	Oxamil	Sebutilazim	Triticonazol
Mandipropamida	Oxamil oxima	Sidurom	Vamidotiona
Mefenacete	Oxicarboxina	Simazina	Zoxamida

Fonte: A autora (2021).

**APÊNDICE B – TRANSIÇÕES MONITORADAS DOS AGROTÓXICOS
AVALIADOS POR CLUE-EM/EM (continua)**

Agrotóxico	Transições monitoradas (m/z)	Agrotóxico	Transições monitoradas (m/z)
2,6-Diclorobenzamida	190 > 109 190 > 145	Bitertanol	338 > 99 338 > 70
3-Hidroxicarbofurano	238 > 163 238 > 181	Boscalida	343 > 307 343 > 271
Abamectina	891 > 305 891 > 567	Bromofós metílico	367 > 125 369 > 125
Acefato	184 > 143 184 > 95	Bromuconazol	376 > 159 376 > 70
Acetamiprido	223 > 126 223 > 90	Bupirimato	317 > 108 317 > 272
Acetocloro	270 > 224 270 > 148	Buprofezina	306 > 201 306 > 116
Acibenzolar-S-metílico	211 > 136 211 > 140	Butacloro	312 > 238 312 > 162
Alacloro	270 > 238 270 > 162	Butocarboxim	213 > 75 213 > 116
Alanicarbe	400 > 238 400 > 91	Butocarboxim sulfóxido	207 > 132 207 > 75
Aldicarbe	191 > 116 191 > 89	Cadusafós	271 > 159 271 > 215
Aldicarbe sulfona	223 > 86 223 > 76	Carbaril	219 > 145 219 > 127
Aldicarbe sulfóxido	207 > 132 207 > 89	Carbendazim	192 > 160 192 > 132
Ametrina	228 > 186 228 > 96	Carbetamida	237 > 192 237 > 118
Amicarbazona	242 > 143 242 > 85	Carbofurano	222 > 165 222 > 123
Aminocarbe	209 > 137 209 > 152	Carbossulfano	381 > 118 381 > 160
Atrazina	216 > 174 216 > 96	Carboxina	236 > 143 236 > 87
Azaconazol	300 > 159 300 > 231	Carbutilato	280 > 181 280 > 209
Azadiractina	743 > 725 743 > 625	Carfrentazona etílica	412 > 346 412 > 266
Azametifós	325 > 112 325 > 139	Carpropamida	334 > 139 334 > 196
Azinfós etílico	345 > 132 345 > 160	Cartape	238 > 73 238 > 150
Azinfós metílico	318 > 132 318 > 104	Ciazofamida	325 > 108 325 > 261
Azociclotina	369 > 205 369 > 287	Cicloxidine	326 > 280 326 > 180
Azoxistrobina	404 > 372 404 > 329	Ciflufenamida	413 > 203 413 > 295
Benalaxil	326 > 148 326 > 294	Ciflutrina	451 > 191 451 > 127
Bendiocarbe	224 > 167 224 > 109	Cihexatina	369 > 205 369 > 287
Benfuracarbe	411 > 252 411 > 158	Cimoxanil	199 > 128 199 > 111
Benzoato de emamectina	886 > 126 886 > 302	Cipermetrina	433 > 191 433 > 416
Bifenazate	301 > 170 301 > 198	Ciproconazol	292 > 70 292 > 125

**APÊNDICE B – TRANSIÇÕES MONITORADAS DOS AGROTÓXICOS
AVALIADOS POR CLUE-EM/EM (continuação)**

Agrotóxico	Transições monitoradas (m/z)	Agrotóxico	Transições monitoradas (m/z)
Ciprodinil	226 > 93 226 > 108	Difenoconazol	406 > 251 406 > 188
Ciromazina	167 > 60 167 > 125	DifenoXurom	287 > 122 287 > 71
Cletodim	360 > 136 360 > 240	Diflubenzurom	311 > 158 311 > 113
Clodimeforme	197 > 46 197 > 117	Dimetenamida	276 > 244 276 > 168
Clofentezina	303 > 138 303 > 102	Dimetoato	230 > 199 230 > 125
Clomazona	240 > 125 240 > 89	Dimetomorfe	388 > 301 388 > 165
Clorantranilprole	484 > 453 484 > 286	Dimoxistrobina	327 > 116 327 > 89
Clorbromurom	294 > 206 294 > 182	Diniconazol	326 > 70 326 > 159
Clorfenvinfós	359 > 99 359 > 127	Dinotefuram	203 > 129 203 > 123
Clorfluazurom	540 > 383 540 > 158	Dioxacarbe	224 > 167 224 > 123
Clorimurom etílico	415 > 186 415 > 83	Disulfotom	275 > 89 275 > 61
Cloroxurom	291 > 72 291 > 164	Diurom	233 > 72 233 > 160
Clorpirifós	350 > 98 350 > 97	DMSA	201 > 92 201 > 137
Clorpirifós metílico	322 > 125 322 > 290	DMST	215 > 106 215 > 79
Clotianidina	250 > 169 250 > 132	Dodemorfe	282 > 116 282 > 98
Coumafós	363 > 307 363 > 289	Dodina	228 > 57 228 > 60
Cresoxim metílico	314 > 116 314 > 267	Doramectina	917 > 331 917 > 593
Cumilurom	303 > 185 303 > 125	Epoxiconazol	330 > 121 330 > 123
Daimurom	269 > 151 269 > 91	Eprinomectina	915 > 186 915 > 144
Deltametrina	523 > 281 523 > 506	EPTC	190 > 128 190 > 86
Demeton-S-metílico	231 > 89 231 > 61	Esfenvalerato	437 > 167 439 > 169
Desmedifam	318 > 182 318 > 136	Espinetoram	749 > 142 749 > 98
Diafentiurom	385 > 329 385 > 278	Espinosade A	733 > 142 733 > 98
Diazinona	305 > 169 305 > 97	Espinosade D	747 > 142 747 > 98
Diclofuanida	350 > 123 350 > 224	Espirodiclofeno	411 > 71 411 > 313
Diclorvós	221 > 109 221 > 127	Espiromesifeno	371 > 273 371 > 255
Dicrotofós	238 > 112 238 > 72	Espirotetramato	374 > 330 374 > 302
Dietofencarbe	268 > 226 268 > 124	Espiroxamina	298 > 144 298 > 100

**APÊNDICE B – TRANSIÇÕES MONITORADAS DOS AGROTÓXICOS
AVALIADOS POR CLUE-EM/EM (continuação)**

Agrotóxico	Transições monitoradas (m/z)	Agrotóxico	Transições monitoradas (m/z)
Esprocarbe	266 > 91 266 > 71	Fenpropimorfe	304 > 147 304 > 130
Etidimurum	265 > 208 265 > 114	Fentiona	279 > 169 279 > 105
Etiofencarbe	226 > 107 226 > 169	Fentiona sulfóxido	295 > 109 295 > 79
Etiofencarbe sulfona	275 > 107 275 > 201	Fentoato	321 > 247 321 > 163
Etiofencarbe sulfóxido	242 > 107 242 > 185	Fenurom	165 > 72 165 > 46
Etiona	385 > 199 385 > 143	Fenvalerato	437 > 167 437 > 125
Etiprole	414 > 351 414 > 255	Flonicamida	230 > 203 230 > 148
Etirimol	210 > 140 210 > 98	Fluazifope-p-butílico	384 > 282 384 > 328
Etobenzanida	340 > 179 340 > 149	Flufenacete	364 > 194 364 > 152
Etofenproxi	394 > 177 394 > 107	Flufenoxurom	489 > 158 489 > 141
Etofumesato	287 > 121 287 > 259	Fluoxastrabina	459 > 427 459 > 188
Etoprofós	243 > 131 243 > 97	Fluquinconazol	376 > 349 376 > 108
Etoxazol	360 > 141 360 > 57	Flusilazol	316 > 247 316 > 165
Etrinós	293 > 125 293 > 265	Flusulfamida	413 > 171 413 > 179
Famoxadona	392 > 331 392 > 238	Flutiaceto metílico	404 > 274 404 > 215
Fenamidona	312 > 92 312 > 236	Flutolanil	324 > 262 324 > 65
Fenamifós	304 > 217 304 > 202	Flutriafol	302 > 70 302 > 123
Fenarimol	331 > 268 331 > 81	Fluxaproxade	382 > 342 382 > 314
Fenazaquina	307 > 57 307 > 161	Forclorfenurum	248 > 129 248 > 93
Fenbuconazol	337 > 125 337 > 70	Fosalona	368 > 182 368 > 111
Fenhexamida	302 > 97 302 > 55	Fosfamidona	300 > 174 300 > 127
Fenitrotiona	278 > 184 278 > 125	Fosmete	318 > 160 318 > 133
Fenmedifam	301 > 168 301 > 136	Foxim	300 > 129 300 > 125
Fenobucarbe	208 > 95 208 > 152	Fuberidazol	185 > 157 185 > 156
Fenoxicarbe	302 > 88 302 > 116	Furalaxil	302 > 95 302 > 242
Fenpiroximato	422 > 366 422 > 138	Furatiocarbe	383 > 195 383 > 252
Fenpropatrina	367 > 125 367 > 350	Halofenosídeo	331 > 275 331 > 105
Fenpropidina	274 > 147 274 > 86	Heptenofós	251 > 127 251 > 109

**APÊNDICE B – TRANSIÇÕES MONITORADAS DOS AGROTÓXICOS
AVALIADOS POR CLUE-EM/EM (continuação)**

Agrotóxico	Transições monitoradas (m/z)	Agrotóxico	Transições monitoradas (m/z)
Hexaconazol	314 > 70 314 > 159	Mefosfolam	270 > 140 270 > 196
Hexitiazoxi	353 > 228 353 > 168	Mepanipirim	224 > 106 224 > 77
Imazalil	297 > 159 297 > 69	Mepronil	270 > 119 270 > 91
Imazapique	276 > 231 276 > 163	Mesotriona	340 > 228 340 > 104
Imazapir	262 > 69 262 > 86	Metalaxil-M	280 > 220 280 > 192
Imazaquim	312 > 266 312 > 86	Metamidofós	142 > 94 142 > 125
Imazasulfurom	413 > 153 413 > 156	Metconazol	320 > 70 320 > 125
Imazetapir	290 > 245 290 > 86	Metfuroxam	230 > 137 230 > 111
Imibenconazol	411 > 125 411 > 171	Metidationa	303 > 145 303 > 85
Imidacloprido	256 > 175 256 > 209	Metiocarbe	226 > 169 226 > 121
Indoxacarbe	528 > 203 528 > 218	Metiocarbe sulfona	275 > 122 275 > 201
Ioxinil	370 > 127 370 > 243	Metiocarbe sulfóxido	242 > 185 242 > 122
Iprovalicarbe	321 > 119 321 > 203	Metobromurom	259 > 170 259 > 148
Isocarbamida	186 > 87 186 > 130	Metomil	163 > 88 163 > 106
Isocarbofós	291 > 231 291 > 121	Metopreno	311 > 279 311 > 191
Isofenofós	346 > 245 346 > 217	Metoprotrina	272 > 198 272 > 170
Isoprocarbe	194 > 95 194 > 137	Metoxifenosida	369 > 149 369 > 313
Isoprotiolona	291 > 231 291 > 189	Metoxurom	229 > 72 229 > 156
Isoproturom	207 > 72 207 > 46	Metrafenona	409 > 209 409 > 227
Isoxaflutol	359 > 251 359 > 220	Metribuzim	215 > 131 215 > 89
Isoxationa	314 > 105 314 > 286	Metsulfurom metílico	382 > 167 382 > 199
Ivermectina	893 > 307 893 > 569	Mevinfós	225 > 127 225 > 193
Lactofem	479 > 344 479 > 462	Miclobutanil	289 > 70 289 > 125
Lambda-cialotrina	467 > 225 467 > 450	Molinato	188 > 126 188 > 55
Linurom	249 > 160 249 > 182	Monalida	240 > 85 240 > 128
Malationa	331 > 127 331 > 99	Monocrotofós	224 > 127 224 > 98
Mandipropamida	412 > 328 412 > 125	Monolinurom	215 > 148 215 > 99
Mefenacete	299 > 148 299 > 120	Moxidectina	641 > 528 641 > 498

**APÊNDICE B – TRANSIÇÕES MONITORADAS DOS AGROTÓXICOS
AVALIADOS POR CLUE-EM/EM (continuação)**

Agrotóxico	Transições monitoradas (m/z)	Agrotóxico	Transições monitoradas (m/z)
Neburom	275 > 88 275 > 57	Pirimifós metílico	306 > 108 306 > 67
Nitenpiram	271 > 225 271 > 126	Piriproxifem	322 > 96 322 > 185
Norflurazom	304 > 284 304 > 160	Procloraz	376 > 308 376 > 266
Novalurom	493 > 158 493 > 141	Profam	180 > 120 180 > 138
Nuarimol	315 > 252 315 > 81	Profenofós	375 > 305 375 > 347
Ometoato	214 > 183 214 > 125	Prometom	226 > 184 226 > 86
Oxadiargil	341 > 151 341 > 230	Prometrina	242 > 158 242 > 200
Oxadixil	279 > 219 279 > 132	Propanil	218 > 162 218 > 127
Oxamil	237 > 72 237 > 90	Propargito	368 > 231 368 > 175
Oxamil oxima	163 > 72 163 > 90	Propazina	230 > 146 230 > 188
Oxicarboxina	268 > 175 268 > 147	Propiconazol	342 > 69 342 > 159
Paclobutrazol	294 > 70 294 > 125	Propizamida	256 > 190 256 > 173
Pencicuum	329 > 125 329 > 218	Propoxur	210 > 111 210 > 93
Penconazol	284 > 70 284 > 159	Proquinazida	373 > 289 373 > 331
Pendimetalina	282 > 212 282 > 194	Protioconazol	344 > 189 344 > 326
Permetrina	408 > 183 408 > 355	Quinalfós	299 > 163 299 > 147
Picoxistrobina	368 > 205 368 > 145	Quinoxifem	308 > 197 308 > 162
Pimetrozina	218 > 105 218 > 78	Quizalofop-P-etílico	379 > 211 379 > 115
Piperonil butóxido	356 > 177 356 > 119	Rotenona	395 > 213 395 > 192
Piraclostrobina	388 > 194 388 > 163	Sebutilazina	230 > 174 230 > 96
Pirazofós	374 > 222 374 > 194	Sidurom	233 > 94 233 > 137
Piridabem	365 > 147 365 > 309	Simazina	202 > 132 202 > 124
Piridafentona	341 > 189 341 > 92	Simetrina	214 > 124 214 > 96
Pirifenoxi	295 > 93 295 > 66	Sulfentrazona	387 > 146 387 > 307
Pirimetanil	200 > 107 200 > 82	Tebuconazol	308 > 70 308 > 125
Pirimicarbe	239 > 72 239 > 182	Tebufenosida	353 > 133 353 > 297
Pirimicarbe desmetil	225 > 72 225 > 168	Tebufenpirade	334 > 117 334 > 145
Pirimifós etílico	334 > 198 334 > 182	Tebupirinfós	319 > 277 319 > 153

**APÊNDICE B – TRANSIÇÕES MONITORADAS DOS AGROTÓXICOS
AVALIADOS POR CLUE-EM/EM (conclusão)**

Agrotóxico	Transições monitoradas (m/z)	Agrotóxico	Transições monitoradas (m/z)
Tebutiurum	229 > 172 229 > 116	Tolifluanida	363 > 238 363 > 137
Temefós	467 > 419 467 > 125	Triadimefom	294 > 69 294 > 197
Tepraloxidim	342 > 250 342 > 166	Triadimenol	296 > 70 296 > 99
Terbufós	289 > 103 289 > 57	Triazofós	314 > 162 314 > 119
Terbumetom	226 > 170 226 > 114	Triciclazol	190 > 162 190 > 136
Terbutrina	242 > 186 242 > 91	Triclorfom	257 > 109 257 > 127
Tetraconazol	372 > 159 372 > 70	Tridemorfe	298 > 57 298 > 98
Tiabendazol	202 > 175 202 > 131	Trifenmorfe	243 > 165 243 > 228
Tiacloprido	253 > 126 253 > 90	Trifloxistrobina	409 > 186 409 > 145
Tiametoxam	292 > 211 292 > 181	Triflumizol	346 > 278 346 > 73
Tiobencarbe	257 > 124 257 > 100	Triflumurom	359 > 156 359 > 139
Tiodicarbe	355 > 88 355 > 108	Triflusulfurom metílico	493 > 264 493 > 96
Tiofanato metílico	343 > 151 343 > 93	Triforina	435 > 390 435 > 215
Tiofanox	219 > 57 219 > 76	Triticonazol	318 > 70 318 > 125
Tiofanox sulfona	268 > 57 268 > 76	Vamidotiona	288 > 146 288 > 118
Tiofanox sulfóxido	252 > 235 252 > 178	Zoxamida	336 > 187 336 > 159
Tolclofós metílico	301 > 269 301 > 175	-----	-----

Fonte: A autora (2021).

APÊNDICE C – RESULTADOS DA ANÁLISE DE DITIOCARBAMATOS NAS AMOSTRAS POR ESPECTROFOTOMETRIA E CG-EM (continua)

Amostras	Concentração (mg kg ⁻¹)	LQM	LMR	Resultado
Maçã 1	1,021	0,2	2,0	Satisfatório
Maçã 2	< LQM			Satisfatório
Maçã 3	< LQM			Satisfatório
Maçã 4	< LQM			Satisfatório
Maçã 5	3,982			Insatisfatório
Maçã 6	0,559			Satisfatório
Maçã 7	0,227			Satisfatório
Maçã 8	0,765			Satisfatório
Maçã 9	0,196			Satisfatório
Maçã 10	4,213			Insatisfatório
Maçã 11	0,243			Satisfatório
Maçã 12	3,200			Insatisfatório
Maçã 13	0,674			Satisfatório
Mamão 1	< LQM	0,3	3,0	Satisfatório
Mamão 2	< LQM			Satisfatório
Mamão 3	< LQM			Satisfatório
Mamão 4	1,497			Satisfatório
Mamão 5	< LQM			Satisfatório
Mamão 6	0,489			Satisfatório
Mamão 7	< LQM			Satisfatório
Mamão 8	-			Satisfatório
Mamão 9	-			Satisfatório
Mamão 10	< LQM			Satisfatório
Mamão 11	0,676			Satisfatório
Mamão 12	< LQM			Satisfatório
Mamão 13	< LQM			Satisfatório
Mamão 14	< LQM			Satisfatório
Mamão 15	< LQM			Satisfatório
Mamão 16	< LQM			Satisfatório
Mamão 17	< LQM			Satisfatório
Mamão 18	0,419	Satisfatório		
Mamão 19	< LQM	Satisfatório		

APÊNDICE C – RESULTADOS DA ANÁLISE DE DITIOCARBAMATOS NAS AMOSTRAS POR ESPECTROFOTOMETRIA E CG-EM (conclusão)

Amostras	Concentração (mg kg ⁻¹)	LQM	LMR	Resultado
Cereal 1 (arroz)	< LQM	0,01	0,01*	Satisfatório
Cereal 2 (arroz)	-			Satisfatório
Cereal 3 (arroz)	-			Satisfatório
Cereal 16 (arroz e aveia)	< LQM			Satisfatório
Cereal 17 (arroz e aveia)	0,019			Insatisfatório
Cereal 18 (arroz e aveia)	0,018			Insatisfatório
Cereal 19 (arroz e aveia)	< LQM			Satisfatório
Cereal 20 (arroz e aveia)	< LQM			Satisfatório
Cereal 21 (arroz e aveia)	< LQM			Satisfatório
Cereal 22 (arroz e aveia)	-			Satisfatório
Cereal 23 (aveia)	-			Satisfatório
Cereal 25 (milho)	-			Satisfatório
Cereal 26 (milho)	-			Satisfatório
Cereal 27 (milho)	< LQM			Satisfatório
Cereal 28 (milho)	0,033			Insatisfatório
Cereal 33 (multicereais)	-			Satisfatório
Cereal 34 (multicereais)	-			Satisfatório
Cereal 35 (multicereais)	-			Satisfatório
Cereal 36 (multicereais)	-			Satisfatório
Cereal 37 (multicereais)	-			Satisfatório
Cereal 38 (multicereais)	-			Satisfatório
Cereal 39 (multicereais)	< LQM			Satisfatório
Cereal 40 (multicereais)	0,027			Insatisfatório
Cereal 41 (multicereais)	-			Satisfatório
Cereal 42 (multicereais)	-	Satisfatório		

* Para as amostras de cereais infantis, analisados por Soares (2020), foi adotada a Diretiva 2006/125/CE, de 5 de Dezembro de 2006, que estipula que os alimentos à base de cereais e os alimentos para bebês não podem conter resíduos de agrotóxicos superiores a 0,01 mg kg⁻¹ (COMUNIDADE EUROPEIA, 2006).

Fonte: A autora (2021).

APÊNDICE D – RESULTADOS DA ANÁLISE DAS AMOSTRAS PELO MÉTODO MULTIRRESÍDUOS DE AGROTÓXICOS POR CLUE-EM/EM (continua)

Amostras	Agrotóxicos	Concentração (mg kg ⁻¹)	LQM	LMR	Resultado
Banana 1	Carbendazim	< LQM	0,004	0,50 ^a	Satisfatório
Banana 2	-	-	-	-	Satisfatório
Banana 3	-	-	-	-	Satisfatório
Banana 4	-	-	-	-	Satisfatório
Banana 5	Tebuconazol	< LQM	0,004	0,30	Satisfatório
Banana 6	Flutriafol	< LQM	0,014	0,10	Satisfatório
Banana 7	Epoxiconazol	< LQM	0,004	0,10	Satisfatório
	Piraclostrobina	< LQM	0,014	0,50	Satisfatório
Banana 8	Tiabendazol	< LQM	0,004	6,00	Satisfatório
Banana 9	-	-	-	-	Satisfatório
Banana 10	-	-	-	-	Satisfatório
Laranja 1	Clotianidina	< LQM	0,006	0,30	Satisfatório
	Piraclostrobina	0,040	0,007	0,50	Satisfatório
	Tiametoxam	< LQM	0,006	1,00	Satisfatório
Laranja 2 (lima)	Carbendazim	0,010	0,008	5,00	Satisfatório
	Piraclostrobina	0,020	0,007	0,50	Satisfatório
Laranja 3 (lima)	Carbendazim	0,010	0,008	5,00	Satisfatório
	Piraclostrobina	0,020	0,007	0,50	Satisfatório
Laranja 4 (lima)	Carbendazim	0,017	0,008	5,00	Satisfatório
	Clorpirifós	< LQM	0,013	2,00	Satisfatório
	Diflubenzurom	0,036	0,007	0,20	Satisfatório
	Dimetoato	< LQM	0,007	2,00 ^b	Satisfatório
	Imidacloprido	< LQM	0,007	1,00	Satisfatório
	Piraclostrobina	0,073	0,007	0,50	Satisfatório
	Propargito	0,120	0,007	5,00	Satisfatório
	Tiametoxam	< LQM	0,006	1,00	Satisfatório
Laranja 5 (pera)	Triflumurom	0,009	0,006	0,50	Satisfatório
	Diflubenzurom	0,179	0,007	0,20	Satisfatório
	Piraclostrobina	0,045	0,007	0,50	Satisfatório
	Tebuconazol	0,007	0,007	5,00	Satisfatório
Laranja 6 (pera)	Trifloxistrobina	< LQM	0,008	0,20	Satisfatório
	Carbendazim	< LQM	0,008	5,00	Satisfatório
	Espiromesifeno	< LQM	0,008	0,07	Satisfatório
	Imidacloprido	0,013	0,007	1,00	Satisfatório
	Pirimetanil	< LQM	0,007	2,00	Satisfatório

APÊNDICE D – RESULTADOS DA ANÁLISE DAS AMOSTRAS PELO MÉTODO MULTIRRESÍDUOS DE AGRTOTÓXICOS POR CLUE-EM/EM (continuação)

Amostras	Agrotóxicos	Concentração (mg kg ⁻¹)	LQM	LMR	Resultado
Laranja 7 (pera)	Carbendazim	< LQM	0,008	5,00	Satisfatório
	Clorpirifós	< LQM	0,013	2,00	Satisfatório
	Diflubenzurom	0,027	0,007	0,20	Satisfatório
	Espiromesifeno	0,042	0,008	0,07	Satisfatório
	Fosmete	0,077	0,007	1,00	Satisfatório
	Imidacloprido	< LQM	0,007	1,00	Satisfatório
	Propargito	< LQM	0,007	5,00	Satisfatório
	Tebuconazol	0,008	0,006	0,50	Satisfatório
	Tiofanato metílico	< LQM	0,007	5,00	Satisfatório
	Trifloxistrobina	< LQM	0,008	0,20	Satisfatório
Laranja 8 (seleta)	Acefato	0,030	0,006	0,20	Satisfatório
	Carbofurano	< LQM	0,006	ME	Insatisfatório
	Espirodiclofeno	< LQM	0,007	0,03	Satisfatório
	Piriproxifem	0,010	0,007	1,00	Satisfatório
Laranja 9 (seleta)	Carbendazim	< LQM	0,008	5,00	Satisfatório
	Piraclostrobina	< LQM	0,007	0,50	Satisfatório
Laranja 10 (seleta)	Piraclostrobina	< LQM	0,007	0,50	Satisfatório
	Propargito	< LQM	0,007	5,00	Satisfatório
Laranja 11 (lima)	Ametrina	< LQM	0,008	0,02	Satisfatório
	Clorpirifós	< LQM	0,013	2,00	Satisfatório
	Clotianidina	< LQM	0,006	0,30	Satisfatório
	Espiromesifeno	< LQM	0,008	0,07	Satisfatório
	Etofemprox	0,012	0,006	0,20	Satisfatório
	Fosmete	0,007	0,007	1,00	Satisfatório
	Imazalil	< LQM	0,013	5,00	Satisfatório
	Imidacloprido	0,008	0,007	1,00	Satisfatório
	Piraclostrobina	0,060	0,007	0,50	Satisfatório
	Tebuconazol	< LQM	0,007	5,00	Satisfatório
	Tiametoxam	< LQM	0,006	1,00	Satisfatório
Trifloxistrobina	< LQM	0,008	0,20	Satisfatório	
Laranja 12 (lima)	Carbendazim	< LQM	0,008	5,00	Satisfatório
	Diflubenzurom	0,017	0,007	0,20	Satisfatório
	Piraclostrobina	0,028	0,007	0,50	Satisfatório
	Piriproxifem	< LQM	0,007	1,00	Satisfatório
	Propargito	< LQM	0,007	5,00	Satisfatório
	Tebuconazol	< LQM	0,007	5,00	Satisfatório
Maçã 1	Carbendazim	< LQM	0,010	5,00	Satisfatório
	Piraclostrobina	0,084	0,010	2,00	Satisfatório

APÊNDICE D – RESULTADOS DA ANÁLISE DAS AMOSTRAS PELO MÉTODO MULTIRRESÍDUOS DE AGRTOTÓXICOS POR CLUE-EM/EM (continuação)

Amostras	Agrotóxicos	Concentração (mg kg⁻¹)	LQM	LMR	Resultado
Maçã 2	Acetamiprido	< LQM	0,010	0,10	Satisfatório
	Carbendazim	< LQM	0,010	5,00	Satisfatório
	Fosmete	0,035	0,010	1,00	Satisfatório
Maçã 3	Carbendazim	< LQM	0,010	5,00	Satisfatório
	Difenoconazol	< LQM	0,010	0,50	Satisfatório
Maçã 4	Carbendazim	< LQM	0,010	5,00	Satisfatório
	Espirodiclofeno	< LQM	0,010	0,50	Satisfatório
	Fosmete	< LQM	0,010	1,00	Satisfatório
	Piraclostrobina	< LQM	0,010	2,00	Satisfatório
Maçã 5	Acetamiprido	0,023	0,010	0,10	Satisfatório
	Carbendazim	< LQM	0,010	5,00	Satisfatório
	Clorpirifós	< LQM	0,010	1,00	Satisfatório
	Difenoconazol	< LQM	0,010	0,50	Satisfatório
	Espirodiclofeno	< LQM	0,010	0,50	Satisfatório
	Fosmete	< LQM	0,010	1,00	Satisfatório
	Piraclostrobina	0,037	0,010	2,00	Satisfatório
	Pirimetanil	0,035	0,010	1,00	Satisfatório
	Trifloxistrobina	< LQM	0,010	0,05	Satisfatório
Maçã 6	Carbendazim	< LQM	0,010	5,00	Satisfatório
	Difenoconazol	< LQM	0,010	0,50	Satisfatório
	Espirodiclofeno	< LQM	0,010	0,50	Satisfatório
	Etofenproxi	< LQM	0,010	0,50	Satisfatório
	Fosmete	0,055	0,010	1,00	Satisfatório
	Pirimetanil	< LQM	0,010	1,00	Satisfatório
	Trifloxistrobina	< LQM	0,010	0,05	Satisfatório
Maçã 7	Carbendazim	< LQM	0,010	5,00	Satisfatório
	Clorpirifós	0,058	0,010	1,00	Satisfatório
	Difenoconazol	< LQM	0,010	0,50	Satisfatório
	Piraclostrobina	< LQM	0,010	2,00	Satisfatório
	Piridabem	< LQM	0,010	0,50	Satisfatório
	Pirimetanil	< LQM	0,010	1,00	Satisfatório
Maçã 8	Carbendazim	< LQM	0,010	5,00	Satisfatório
	Etofenproxi	0,016	0,010	0,50	Satisfatório
	Fosmete	< LQM	0,010	1,00	Satisfatório
	Piraclostrobina	< LQM	0,010	2,00	Satisfatório
	Pirimetanil	< LQM	0,010	1,00	Satisfatório
	Trifloxistrobina	< LQM	0,010	0,05	Satisfatório
Maçã 9	-	-	-	-	Satisfatório

APÊNDICE D – RESULTADOS DA ANÁLISE DAS AMOSTRAS PELO MÉTODO MULTIRRESÍDUOS DE AGRTOTÓXICOS POR CLUE-EM/EM (continuação)

Amostras	Agrotóxicos	Concentração (mg kg ⁻¹)	LQM	LMR	Resultado
Maçã 10	Carbendazim	< LQM	0,010	5,00	Satisfatório
	Clorpirifós	0,082	0,010	1,00	Satisfatório
	Fosmete	0,169	0,010	1,00	Satisfatório
	Trifloxistrobina	< LQM	0,010	0,05	Satisfatório
Maçã 11	Carbendazim	< LQM	0,010	5,00	Satisfatório
	Fosmete	0,013	0,010	1,00	Satisfatório
	Tebuconazol	< LQM	0,010	0,10	Satisfatório
	Trifloxistrobina	< LQM	0,010	0,05	Satisfatório
Maçã 12	Acetamiprido	< LQM	0,010	0,10	Satisfatório
	Etofenproxi	0,128	0,010	0,50	Satisfatório
	Trifloxistrobina	0,024	0,010	0,05	Satisfatório
Maçã 13	Carbendazim	< LQM	0,010	5,00	Satisfatório
	Clorpirifós	0,059	0,010	1,00	Satisfatório
	Difenoconazol	< LQM	0,010	0,50	Satisfatório
	Fosmete	0,021	0,010	1,00	Satisfatório
Maçã 14	Carbendazim	0,020	0,010	5,00	Satisfatório
	Clórpifirifós	0,120	0,010	1,00	Satisfatório
	Fenpiroximato	0,020	0,010	0,50	Satisfatório
	Piraclostrobina	< LQM	0,010	2,00	Satisfatório
	Pirimetanil	< LQM	0,010	1,00	Satisfatório
Maçã 15	Clorpirifós	< LQM	0,010	1,00	Satisfatório
Mamão 1	Flutriafol	< LQM	0,010	0,50	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,010	^c	Insatisfatório
	Tiametoxam	0,049	0,010	0,10	Satisfatório
Mamão 2	Azoxistrobina	0,018	0,010	6,00	Satisfatório
	Carbendazim	0,012	0,010	0,50 ^a	Satisfatório
	Difenoconazol	< LQM	0,010	0,30	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,010	^c	Insatisfatório
Mamão 3	Azoxistrobina	< LQM	0,010	6,00	Satisfatório
	Carbosulfano	< LQM	0,010	0,10	Satisfatório
	Difenoconazol	0,043	0,010	0,30	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,010	^c	Insatisfatório
Mamão 4	Carbendazim	0,144	0,010	0,50 ^a	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,010	^c	Insatisfatório
	Tiametoxam	< LQM	0,010	0,10	Satisfatório
Mamão 5	Azoxistrobina	0,012	0,010	6,00	Satisfatório
	Carbendazim	0,270	0,010	0,50 ^a	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,010	^c	Insatisfatório
Mamão 6	Carbendazim	0,065	0,010	0,50 ^a	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,010	^c	Insatisfatório

APÊNDICE D – RESULTADOS DA ANÁLISE DAS AMOSTRAS PELO MÉTODO MULTIRRESÍDUOS DE AGROTÓXICOS POR CLUE-EM/EM (continuação)

Amostras	Agrotóxicos	Concentração (mg kg ⁻¹)	LQM	LMR	Resultado
Mamão 7	Acetamiprido	0,023	0,010	0,10	Satisfatório
	Carbendazim	0,201	0,010	0,50 ^a	Satisfatório
	Difenoconazol	0,035	0,010	0,30	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,010	^c	Insatisfatório
	Tiabendazol	0,648	0,010	6,00	Satisfatório
Mamão 8	Azoxistrobina	< LQM	0,010	6,00	Satisfatório
	Carbendazim	0,030	0,010	0,50 ^a	Satisfatório
	Difenoconazol	0,016	0,010	0,30	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,010	^c	Insatisfatório
	Tiabendazol	0,011	0,010	6,00	Satisfatório
Mamão 9	Azoxistrobina	< LQM	0,010	6,00	Satisfatório
	Carbendazim	< LQM	0,010	0,50 ^a	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,010	^c	Insatisfatório
	Tiabendazol	0,012	0,010	6,00	Satisfatório
Mamão 10	Azoxistrobina	< LQM	0,010	6,00	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,010	^c	Insatisfatório
Mamão 11	Azoxistrobina	0,068	0,010	6,00	Satisfatório
	Carbendazim	0,413	0,010	0,50 ^a	Satisfatório
	Difenoconazol	0,075	0,010	0,30	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,010	^c	Insatisfatório
	Tebuconazol	0,349	0,010	1,00	Satisfatório
Mamão 12	Carbendazim	0,045	0,010	0,50 ^a	Satisfatório
	Flutriafol	0,027	0,010	0,50	Satisfatório
	Imazalil	0,275	0,010	1,00	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,010	^c	Insatisfatório
	Tebuconazol	0,018	0,010	1,00	Satisfatório
Mamão 13	Imazalil	0,298	0,010	1,00	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,010	^c	Insatisfatório
Mamão 14	Carbendazim	< LQM	0,010	0,50 ^a	Satisfatório
	Difenoconazol	0,013	0,010	0,30	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,010	^c	Insatisfatório
	Tiabendazol	< LQM	0,010	6,00	Satisfatório
Mamão 15	Carbendazim	0,153	0,010	0,50 ^a	Satisfatório
	Flutriafol	< LQM	0,010	0,50	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,010	^c	Insatisfatório
	Piraclostrobina	< LQM	0,010	0,10	Satisfatório
	Tiabendazol	0,386	0,010	6,00	Satisfatório
	Trifloxistrobina	< LQM	0,010	0,05	Satisfatório

APÊNDICE D – RESULTADOS DA ANÁLISE DAS AMOSTRAS PELO MÉTODO MULTIRRESÍDUOS DE AGROTÓXICOS POR CLUE-EM/EM (continuação)

Amostras	Agrotóxicos	Concentração (mg kg ⁻¹)	LQM	LMR	Resultado
Mamão 16	Azoxistrobina	0,072	0,010	6,00	Satisfatório
	Carbendazim	0,026	0,010	0,50 ^a	Satisfatório
	Difenoconazol	0,084	0,010	0,30	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,010	^c	Insatisfatório
	Tiabendazol	0,061	0,010	6,00	Satisfatório
Mamão 17	Azoxistrobina	0,016	0,010	6,00	Satisfatório
	Carbendazim	0,204	0,010	0,50 ^a	Satisfatório
	Difenoconazol	0,019	0,010	0,30	Satisfatório
	Flutriafol	< LQM	0,010	0,50	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,010	^c	Insatisfatório
	Tiabendazol	0,142	0,010	6,00	Satisfatório
Mamão 18	Azoxistrobina	< LQM	0,010	6,00	Satisfatório
	Carbendazim	0,017	0,010	0,50 ^a	Satisfatório
	Difenoconazol	0,010	0,010	0,30	Satisfatório
	Famoxadona	< LQM	0,010	0,05	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,010	^c	Insatisfatório
Mamão 19	Azoxistrobina	< LQM	0,010	6,00	Satisfatório
	Carbendazim	< LQM	0,010	0,50 ^a	Satisfatório
	Difenoconazol	0,043	0,010	0,30	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,010	^c	Insatisfatório
	Tiabendazol	0,077	0,010	6,00	Satisfatório
Mamão 20	Azoxistrobina	< LQM	0,010	6,00	Satisfatório
	Difenoconazol	< LQM	0,010	0,30	Satisfatório
	Procloraz	0,050	0,010	1,00	Satisfatório
	Tiametoxam	< LQM	0,010	0,10	Satisfatório
Mamão 21	Carbendazim	0,110	0,010	0,50 ^a	Satisfatório
Mamão 22	Azoxistrobina	< LQM	0,010	6,00	Satisfatório
Melancia 1	-	-	-	-	Satisfatório
Melancia 2	-	-	-	-	Satisfatório
Melancia 3	-	-	-	-	Satisfatório
Melancia 4	Carbendazim	< LQM	0,012	0,30 ^a	Satisfatório
	Foxim	< LQM	0,013	NA	Insatisfatório
Melancia 5	-	-	-	-	Satisfatório
Melancia 6	Carbendazim	0,124	0,012	0,30 ^a	Satisfatório
	Tiametoxam	0,011	0,011	0,10	Satisfatório
Melancia 7	Acefato	0,034	0,012	NA	Insatisfatório
Melancia 8	Acefato	0,040	0,012	NA	Insatisfatório
Melancia 9	-	-	-	-	Satisfatório
Melancia 10	-	-	-	-	Satisfatório
Melancia 11	-	-	-	-	Satisfatório

APÊNDICE D – RESULTADOS DA ANÁLISE DAS AMOSTRAS PELO MÉTODO MULTIRRESÍDUOS DE AGROTÓXICOS POR CLUE-EM/EM (continuação)

Amostras	Agrotóxicos	Concentração (mg kg ⁻¹)	LQM	LMR	Resultado
Melancia 12	-	-	-	-	Satisfatório
Melancia 13	-	-	-	-	Satisfatório
Melancia 14	Tiametoxam	< LQM	0,011	0,10	Satisfatório
Melancia 15	Imidacloprido	< LQM	0,012	0,20	Satisfatório
Leite/Fórmula infantil 1	Ametrina	0,001	0,001	0,01 ^d	Satisfatório
Leite/Fórmula infantil 2	Piperonil butóxido	0,002	0,001	^c	Insatisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,004	0,01 ^d	Satisfatório
Leite/Fórmula infantil 3	Mefosfolam	0,002	0,001	0,01 ^d	Satisfatório
	Piperonil butóxido	0,006	0,001	^c	Insatisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,004	0,01 ^d	Satisfatório
Leite/Fórmula infantil 4	Clorpirifós	0,001	0,001	0,01 ^d	Satisfatório
	Diazinona	< LQM	0,007	0,01 ^d	Satisfatório
	Etiona	0,001	0,001	0,01 ^d	Satisfatório
	Fenoxicarbe	< LQM	0,026	0,01 ^d	^e
Leite/Fórmula infantil 5	Piperonil butóxido	0,002	0,001	^c	Insatisfatório
	Pirimifós metílico	0,004	0,004	0,01 ^d	Satisfatório
	Triciclazol	0,002	0,001	0,01 ^d	Satisfatório
Leite/Fórmula infantil 6	Piperonil butóxido	0,002	0,001	^c	Insatisfatório
	Pirimifós metílico	0,004	0,004	0,01 ^d	Satisfatório
Leite/Fórmula infantil 7	-	-	-	-	Satisfatório
Leite/Fórmula infantil 8	-	-	-	-	Satisfatório
Leite/Fórmula infantil 9	-	-	-	-	Satisfatório
Leite/Fórmula infantil 10	-	-	-	-	Satisfatório
Leite/Fórmula infantil 11	Ametrina	0,001	0,001	0,01 ^d	Satisfatório
	Carbendazim	0,001	0,001	0,01 ^d	Satisfatório
	Tiabendazol	< LQM	0,001	0,01 ^d	Satisfatório
Leite/Fórmula infantil 12	-	-	-	-	Satisfatório
Leite/Fórmula infantil 13	-	-	-	-	Satisfatório
Cereal 1 (arroz)	Carbendazim	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 2 (arroz)	Carbendazim	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,008	^c	Insatisfatório
Cereal 3 (arroz)	-	-	-	-	Satisfatório

APÊNDICE D – RESULTADOS DA ANÁLISE DAS AMOSTRAS PELO MÉTODO MULTIRRESÍDUOS DE AGRTOTÓXICOS POR CLUE-EM/EM (continuação)

Amostras	Agrotóxicos	Concentração (mg kg⁻¹)	LQM	LMR	Resultado
Cereal 4 (arroz)	Ciproconazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Clotianidina	< LQM	0,007	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 5 (arroz)	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Tebuconazol	< LQM	0,007	0,01 ^d	Satisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 6 (arroz)	Ciproconazol	0,008	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 7 (arroz)	Piperonil butóxido	< LQM	0,008	^c	Insatisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Tebuconazol	< LQM	0,007	0,01 ^d	Satisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 8 (arroz)	Piperonil butóxido	0,082	0,008	^c	Insatisfatório
	Pirimifós metílico	0,373	0,008	0,01 ^d	Insatisfatório
	Tebuconazol	0,242	0,007	0,01 ^d	Insatisfatório
	Triciclazol	0,008	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 9 (arroz)	Ciproconazol	0,012	0,008	0,01 ^d	Insatisfatório
	Clotianidina	< LQM	0,007	0,01 ^d	Satisfatório
	Imidacloprido	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,008	^c	Insatisfatório
	Pirimifós metílico	0,012	0,008	0,01 ^d	Insatisfatório
	Tebuconazol	< LQM	0,007	0,01 ^d	Satisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 10 (arroz)	Pirimifós metílico	0,031	0,008	0,01 ^d	Insatisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 11 (arroz)	Epoconazol	< LQM	0,006	0,01 ^d	Satisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 12 (arroz)	Ciproconazol	0,013	0,008	0,01 ^d	Insatisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Tebuconazol	< LQM	0,007	0,01 ^d	Satisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 13 (arroz)	Piperonil butóxido	0,015	0,008	^c	Insatisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Simazina	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório

APÊNDICE D – RESULTADOS DA ANÁLISE DAS AMOSTRAS PELO MÉTODO MULTIRRESÍDUOS DE AGROTÓXICOS POR CLUE-EM/EM (continuação)

Amostras	Agrotóxicos	Concentração (mg kg ⁻¹)	LQM	LMR	Resultado
Cereal 14 (arroz)	Ciproconazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Flufenoxuron	< LQM	0,015	0,01 ^d	^e
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Tebuconazol	0,007	0,007	0,01 ^d	Satisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 15 (arroz)	Ciproconazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Imidacloprido	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,008	^c	Insatisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Tebuconazol	0,016	0,007	0,01 ^d	Insatisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 16 (arroz e aveia)	Acetamiprido	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Carbendazim	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 17 (arroz e aveia)	Carbendazim	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,008	^c	Insatisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 18 (arroz e aveia)	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Tebuconazol	< LQM	0,007	0,01 ^d	Satisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 19 (arroz e aveia)	Carbendazim	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Tebuconazol	< LQM	0,007	0,01 ^d	Satisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 20 (arroz e aveia)	Carbendazim	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 21 (arroz e aveia)	Carbendazim	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Tebuconazol	< LQM	0,007	0,01 ^d	Satisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 22 (arroz e aveia)	Ciproconazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 23 (aveia)	Piperonil butóxido	0,018	0,008	^c	Insatisfatório
	Pirimifós metílico	0,040	0,008	0,01 ^d	Insatisfatório
Cereal 24 (aveia)	-	-	-	-	Satisfatório
Cereal 25 (milho)	-	-	-	-	Satisfatório

APÊNDICE D – RESULTADOS DA ANÁLISE DAS AMOSTRAS PELO MÉTODO MULTIRRESÍDUOS DE AGROTÓXICOS POR CLUE-EM/EM (continuação)

Amostras	Agrotóxicos	Concentração (mg kg ⁻¹)	LQM	LMR	Resultado
Cereal 26 (milho)	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 27 (milho)	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 28 (milho)	Pirimifós metílico	0,019	0,008	0,01 ^d	Insatisfatório
Cereal 29 (milho)	Buprofezina	< LQM	0,007	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 30 (milho)	Buprofezina	< LQM	0,007	0,01 ^d	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,008	^c	Insatisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 31 (milho)	-	-	-	-	Satisfatório
Cereal 32 (trigo)	Piperonil butóxido	< LQM	0,008	^c	Insatisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 33 (multicereais)	Carbendazim	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,008	^c	Insatisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 34 (multicereais)	Carbendazim	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,008	^c	Insatisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 35 (multicereais)	Piperonil butóxido	< LQM	0,008	^c	Insatisfatório
	Pirimifós metílico	0,008	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 36 (multicereais)	Piperonil butóxido	< LQM	0,008	^c	Insatisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Triflumurom	< LQM	0,015	0,01 ^d	^e
Cereal 37 (multicereais)	Carbendazim	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 38 (multicereais)	Fenpropimorfe	< LQM	0,014	0,01 ^d	^e
	Imazalil	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Tebuconazol	< LQM	0,007	0,01 ^d	Satisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 39 (multicereais)	Carbendazim	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Etoprofós	< LQM	0,008	0,008 ^d	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,008	^c	Insatisfatório
	Pirimifós metílico	0,057	0,008	0,01 ^d	Insatisfatório
Cereal 40 (multicereais)	Triciclazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 41 (multicereais)	-	-	-	-	Satisfatório

APÊNDICE D – RESULTADOS DA ANÁLISE DAS AMOSTRAS PELO MÉTODO MULTIRRESÍDUOS DE AGRTOTÓXICOS POR CLUE-EM/EM (continuação)

Amostras	Agrotóxicos	Concentração (mg kg ⁻¹)	LQM	LMR	Resultado
Cereal 42 (multicereais)	Carbendazim	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 43 (multicereais)	Carbendazim	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Mefosfolam	0,015	0,008	0,01 ^d	Insatisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,008	^c	Insatisfatório
	Pirimifós metílico	0,041	0,008	0,01 ^d	Insatisfatório
Cereal 44 (multicereais)	Carbendazim	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Cereal 45 (multicereais)	Azoxistrobina	< LQM	0,007	0,01 ^d	Satisfatório
	Carbendazim	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
	Tebuconazol	0,015	0,007	0,01 ^d	Insatisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	0,01 ^d	Satisfatório
Arroz 1	Ciproconazol	< LQM	0,008	1,00	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,008	^c	Insatisfatório
	Pirimifós metílico	0,013	0,008	5,00	Satisfatório
	Tebuconazol	< LQM	0,007	1,00	Satisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	3,00	Satisfatório
Arroz 2	Azoxistrobina	< LQM	0,007	0,70	Satisfatório
	Clotianidina	< LQM	0,007	1,00 ^f	Satisfatório
	Epoconazol	< LQM	0,006	0,30	Satisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	5,00	Satisfatório
	Tebuconazol	< LQM	0,007	1,00	Satisfatório
	Triciclazol	0,061	0,008	3,00	Satisfatório
Arroz 3	Ciproconazol	< LQM	0,008	1,00	Satisfatório
	Etiona	< LQM	0,007	NA	Insatisfatório
	Etoprofós	< LQM	0,008	NA	Insatisfatório
	Imidacloprido	< LQM	0,008	0,20	Satisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	5,00	Satisfatório
	Triazofós	0,036	0,007	NA	Insatisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	3,00	Satisfatório
Arroz 4	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	5,00	Satisfatório
	Tebuconazol	< LQM	0,007	1,00	Satisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	3,00	Satisfatório
Arroz 5	Azoxistrobina	< LQM	0,007	0,70	Satisfatório
	Epoconazol	< LQM	0,006	0,30	Satisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	5,00	Satisfatório
	Tebuconazol	0,025	0,007	1,00	Satisfatório
	Triciclazol	0,013	0,008	3,00	Satisfatório
Arroz 6	Piperonil butóxido	< LQM	0,008	^c	Insatisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	5,00	Satisfatório

APÊNDICE D – RESULTADOS DA ANÁLISE DAS AMOSTRAS PELO MÉTODO MULTIRRESÍDUOS DE AGRTOTÓXICOS POR CLUE-EM/EM (continuação)

Amostras	Agrotóxicos	Concentração (mg kg ⁻¹)	LQM	LMR	Resultado
Arroz 7	Azoxistrobina	< LQM	0,007	0,70	Satisfatório
	Ciproconazol	< LQM	0,008	1,00	Satisfatório
	Epoxiconazol	< LQM	0,006	0,30	Satisfatório
	Espinosade	< LQM	0,008	NA	Insatisfatório
	Etrimol	< LQM	0,007	NA	Insatisfatório
	Imidacloprido	< LQM	0,008	0,20	Satisfatório
	Monalida	0,103	0,007	NA	Insatisfatório
	Picoxistrobina	< LQM	0,008	0,07	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,008	^c	Insatisfatório
	Piraclostrobina	< LQM	0,008	0,02	Satisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	5,00	Satisfatório
	Tebuconazol	0,015	0,008	1,00	Satisfatório
	Tiametoxam	< LQM	0,008	1,00	Satisfatório
	Triazofós	< LQM	0,008	NA	Insatisfatório
	Triciclazol	0,022	0,008	3,00	Satisfatório
Arroz 8	Azoxistrobina	< LQM	0,007	0,70	Satisfatório
	Ciproconazol	< LQM	0,008	1,00	Satisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	5,00	Satisfatório
Arroz 9	Carbendazim	< LQM	0,008	0,05	Satisfatório
	Imidacloprido	< LQM	0,008	0,20	Satisfatório
	Pirimifós metílico	< LQM	0,008	5,00	Satisfatório
	Tebuconazol	0,009	0,007	1,00	Satisfatório
	Triciclazol	< LQM	0,008	3,00	Satisfatório
Arroz 10	-	-	-	-	Satisfatório
Arroz 11	Tebuconazol	0,022	0,007	1,00	Satisfatório
	Triciclazol	0,015	0,008	3,00	Satisfatório
Arroz 12	Tebuconazol	0,008	0,007	1,00	Satisfatório
Feijão 1	Carbendazim	0,009	0,005	2,00	Satisfatório
Feijão 2	-	-	-	-	Satisfatório
Feijão 3	Carbendazim	0,024	0,005	2,00	Satisfatório
Feijão 4	Carbendazim	0,011	0,005	2,00	Satisfatório
Feijão 5	Carbendazim	0,028	0,005	2,00	Satisfatório
Feijão 6	Carbendazim	0,015	0,005	2,00	Satisfatório
Feijão 7	Carbendazim	< LQM	0,005	2,00	Satisfatório
Feijão 8	Carbendazim	0,051	0,005	2,00	Satisfatório
	Flutriafol	0,012	0,007	0,10	Satisfatório
Feijão 9	-	-	-	-	Satisfatório
Feijão 10	Carbendazim	0,065	0,005	2,00	Satisfatório
Feijão 11	Flutriafol	0,007	0,007	0,10	Satisfatório

APÊNDICE D – RESULTADOS DA ANÁLISE DAS AMOSTRAS PELO MÉTODO MULTIRRESÍDUOS DE AGROTÓXICOS POR CLUE-EM/EM (conclusão)

Amostras	Agrotóxicos	Concentração (mg kg ⁻¹)	LQM	LMR	Resultado
Feijão 12	Acetamiprido	0,007	0,005	0,10	Satisfatório
	Carbendazim	< LQM	0,005	2,00	Satisfatório
	Clotianidina	< LQM	0,006	0,02	Satisfatório
	Pirimifós metílico	0,005	0,005	NA	Insatisfatório
	Tiametoxam	< LQM	0,006	0,02	Satisfatório
Feijão 13	Carbendazim	0,005	0,005	2,00	Satisfatório
Feijão 14	Carbendazim	0,007	0,005	2,00	Satisfatório
	Pirimifós metílico	0,007	0,005	NA	Insatisfatório
Feijão 15	Tiametoxam	0,006	0,006	0,02	Satisfatório
Feijão 16	Carbendazim	0,005	0,005	2,00	Satisfatório
	Piperonil butóxido	< LQM	0,006	^c	Insatisfatório

LQM – Limite de Quantificação do Método; LMR – Limite Máximo de Resíduos; ME – Monografia Excluída pela ANVISA; NA – Uso Não Autorizado para essa cultura.

^a Para fins de monitoramento de resíduos, devem ser considerados os LMRs estabelecidos nas monografias de carbendazim e tiofanato metílico, cujos resíduos são expressos como carbendazim (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2021).

^b O LMR refere-se à soma de dimetoato e ometoato, expresso como dimetoato (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2021).

^c Piperonil butóxido não é considerado um agrotóxico, é um sinergista. Não há LMR estabelecido pela ANVISA.

^d Para as amostras de fórmulas infantis e de cereais infantis foi adotada a Diretiva 2006/125/CE, de 5 de Dezembro de 2006, que estipula que os alimentos à base de cereais e os alimentos para bebês não podem conter resíduos de agrotóxicos superiores a 0,01 mg kg⁻¹. Para etoprofós o limite é 0,008 mg kg⁻¹. Para cadusafós o limite é 0,006 mg kg⁻¹ (COMUNIDADE EUROPEIA, 2006).

^e O LQM foi superior ao LMR adotado e não permite avaliar a conformidade da amostra.

^f O LMR refere-se ao ingrediente ativo tiametoxam e seu metabólito clotianidina (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2021).

Fonte: A autora (2021).