MARCELO CÉSAR ROSA LARA

DETERMINAÇÃO DOS AGROTÓXICOS PROCIMIDONA, HALOXYFOP-METIL E LINURON EM CENOURA POR ESL-PBT E CG-MS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, *Campus* de Rio Paranaíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia-Produção Vegetal, para obtenção do título de *Magister Scientiae.*

RIO PARANAÍBA
MINAS GERAIS – BRASIL
2014

MARCELO CÉSAR ROSA LARA

DETERMINAÇÃO DOS AGROTÓXICOS PROCIMIDONA, HALOXYFOP-METIL E LINURON EM CENOURA POR ESL-PBT E CG-MS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, *Campus* de Rio Paranaíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia-Produção Vegetal, para obtenção do título de *Magister Scientiae.*

APROVADA: 6 de junho de 2014.

Emiliane Andrade Araújo (Orientadora)	Marcelo Rodrigues dos Reis (Coorientador)
Priscila Cristina Bizam Vianna	Frederico Garcia Pinto

Aos meus pais, Marcelo e Zelma, pelo apoio e incentivo.

Só tropeça quem está a caminho.

Só erra quem é livre para tentar.

Hammed

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me capacitado e me concedido força para que pudesse vencer mais uma etapa da minha vida.

Aos meus pais, Marcelo José Lara e Zelma Rosa Lara, por todo amor e dedicação que sempre me proporcionaram, pelo incentivo, pelo apoio, pelos ensinamentos e pela dedicação. Sinto orgulho de chamá-los de pais, meu eterno agradecimento, esta conquista é por vocês.

Às minhas irmãs, Lívia Rosa Lara e Silvéria Rosa Lara, pela amizade e pelo carinho.

À minha namorada, Mariana Freire, pelo carinho, pelo incentivo, pela dedicação e pelo amor.

À orientadora, professora Emiliane Andrade Araújo, pela paciência, pelo apoio, pela amizade, pelos conhecimentos e pela dedicações cedidas para a concretização do trabalho.

Ao professor Marcelo Rodrigues dos Reis, pela amizade, atenção e disponibilidade de tempo. Pelas sugestões e pelas críticas que muito contribuíram para a qualidade final desse trabalho.

Ao professor Frederico Garcia Pinto, pelo suporte para a realização dos trabalhos.

Às professoras Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz e Fernanda Fernandes Heleno, pelos conhecimentos cedidos e pelo apoio na realização dos trabalhos.

À Universidade Federal de Viçosa, *Campus* de Rio Paranaíba e ao Instituto de Ciências Agrárias, pela oportunidade ímpar e pelo apoio concedido no mestrado.

Ao meu amigo, Kássio Ferreira Mendes, pela amizade, pelo convívio, por todo suporte que diretamente contribuiu para a realização desse trabalho.

À minha amiga, Bianca Romualdo, pela amizade e pelo companheirismo.

Aos amigos, Rodolfo Lázaro e Rosembergue Gabriel, pelo apoio e pela dedicação, sem os quais este trabalho não seria possível.

Em especial a querida amiga Renata A. R. Rocha, pelo apoio, dedicação, amizade que foram essenciais para realização deste trabalho.

E, finalmente, a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução desse trabalho, os meus SINCEROS AGRADECIMENTOS.

BIOGRAFIA

MARCELO CÉSAR ROSA LARA, filho de Marcelo José Lara e Zelma Rosa Lara, nasceu na cidade de Pratápolis, Minas Gerais, em 8 de agosto de 1987.

Em janeiro de 2010, graduou-se em Agronomia pela Universidade Federal de Viçosa, *Campus* de Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

Em fevereiro de 2012, iniciou o curso de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Produção Vegetal pela Universidade Federal de Viçosa, *Campus* de Rio Paranaíba, submetendo-se à defesa de dissertação em 6 de junho de 2014.

SUMÁRIO

Página

RESUMO vii
ABSTRACT ix
1. INTRODUÇÃO 1
1.1 Objetivos 3
1.1.1 Objetivo geral 3
1.1.2 Objetivos específicos 3
2. REFERENCIAL TEÓRICO 4
2.1 Cenoura 4
2.2 Contaminantes químicos de alimentos 5
2.3 Agrotóxicos 7
2.3.1 Procimidona 9
2.3.2 Haloxyfop-metil 10
2.3.3 Linuron 11
2.4 Agrotóxicos e seus efeitos na saúde 12
2.5 Toxicidades dos agrotóxicos 14
2.6 Agrotóxicos na alimentação 14
2.7 Monitoramento de resíduos de agrotóxicos em alimentos 16
2.7.1 Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) 16
2.7.2 Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC) 16
2.7.3 Monitoramento internacional de resíduos 17
2.8 Métodos de extração de resíduos de agrotóxicos em alimentos 17
2.9 Uso de métodos cromatográficos para análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos 18
3. MATERIAL E MÉTODOS 19
3.1 Matriz 19
3.2 Reagentes 19
3.3 Otimização da técnica de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura 19
3.4 Delineamento estatístico 20
3.5 Fortificação das amostras de cenoura 20
3.6 Validação do método – Figuras de mérito do procedimento analítico 21
3.6.1 Seletividade 21
3.6.2 Linearidade de resposta do método 21
3.6.3 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) 22
3.6.4 Precisão 22
3.6.5 Exatidão 22
3.7 Análise cromatográfica 23
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 24
4.1 Otimização da técnica de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura 24
4.2 Validação do método analítico 27
4.3 Monitoramento de amostras de cenouras comerciais 33
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS 35
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 36

RESUMO

LARA, MARCELO CÉSAR ROSA, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Maio de 2014. **Determinação dos agrotóxicos procimidona, haloxyfop-metil e linuron em cenoura por ESL-PBT e CG-MS.** Orientador: Emiliane Andrade de Araújo. Coorientadores: Marcelo Rodrigues dos Reis e Everaldo Antônio Lopes

A cultura da cenoura tem exigido a utilização cada vez maior de produtos químicos, tais como os inseticidas, os herbicidas e os fungicidas para que se tenham altas produtividades e competitividade no mercado. O uso intensivo e constante desses produtos no controle de pragas, doenças e plantas daninhas, minimiza as perdas, além de aumentar a produtividade e a qualidade da produção agrícola. Apesar dos agrotóxicos apresentarem efeitos benéficos na oferta mundial de alimentos e na maximização econômica das atividades agrícolas, o seu uso pode ocasionar bioacumulação nos alimentos com consequências indesejáveis à saúde do consumidor. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi validar uma técnica analítica para extração, detecção e quantificação dos pesticidas procimidona, haloxyfop-metil e linuron em amostras de cenoura por meio de extração sólido-líquído e partição a baixa temperatura (ESL-PBT). A primeira parte do trabalho consistiu na otimização da técnica ESL-PBT avaliando o tempo de agitação, tempo de congelamento, razão massa de amostra: volume de solução extratora. O extrato orgânico obtido foi analisado por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa. Em seguida, realizou-se a validação da técnica por meio do estudo da seletividade, linearidade, limite de detecção e de quantificação e exatidão. Além disso, o monitoramento dos resíduos em estudo foi realizado em vinte amostras de cenoura produzidas no Alto Paranaíba/MG. Observou-se que os parâmetros otimizados para a condução dos experimentos de validação da técnica foram: volume de acetonitrila de 4,0 mL; massa de amostra de 4 g; tempo de agitação de 10 minutos e tempo de refrigeração de 4 h. Quanto à seletividade avaliada no processo de validação, não se observou nenhum interferente como resposta nos tempos de retenções dos analitos de interesse para nenhum dos agrotóxicos. O limite de quantificação alcançado pela metodologia de 0,48 $mg.kg^{-1}$ para o haloxyfop-metil, 0,69 $mg.kg^{-1}$ para linuron e 0,65 $mg.kg^{-1}$ para procimidona é adequado, pois os valores estão abaixo do limite máximo de resíduos preconizados pela legislação de 1,0 $mg.kg^{-1}$ para linuron e procimidona e 0,0 $mg.kg^{-1}$ para haloxyfop-metil, pois este agrotóxico não tem o uso permitido nesta cultura. O limite de detecção determinado foi de 0,16 $mg.kg^{-1}$

para o haloxyfop-metil, 0,20 $mg.kg^{-1}$ para linuron e 0,23 $mg.kg^{-1}$ para procimidona. Em relação aos resultados de exatidão, as porcentagens de recuperação foram superiores a 90% resultado satisfatório, visto que em outros trabalhos as porcentagens de recuperação estiveram entre 70 a 120%. Os resultados de precisão foram satisfatórios visto que o coeficiente de variação para os três níveis de concentração utilizados na determinação foram inferiores a 20%, resultado semelhante ao encontrados em trabalhos semelhantes. Por fim, o monitoramento conduzido em amostras de cenoura mostrou teores de procimidona e linuron superiores ao permitido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Para haloxyfop-metil, não é permitida a presença de resíduo nas amostras e esse foi encontrado em todas avaliadas. Conclui-se que a técnica ESL-PBT otimizada e validada nesse trabalho resultou em um método simples e eficaz, consumindo uma pequena quantidade de amostra e solvente extrator. Os parâmetros avaliados no processo de validação indicaram que o método ESL-PBT é eficiente para a extração de haloxyfop-metil, lnuron e procimidona em cenoura.

ABSTRACT

LARA, MARCELO CÉSAR ROSA M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, June of 2014. **Determination of pesticides procymidone, haloxyfop-metil and linuron in carrots by SLE-LTP and GC-MS.** Adviser: Emiliane Andrade de Araújo. Co-advisers: Marcelo Rodrigues dos Reis and Everaldo Antônio Lopes.

The culture of carrot has required increasing use of chemicals, such as insecticides, herbicides and fungicides so that they have high productivity and market competitiveness. The intensive and continuous use of these products on controlling pests, diseases and weeds, minimizes losses while increasing productivity and quality of agricultural production. Despite the benefits pesticides present in the world's food supply and on maximizing the economic effects of agricultural activities, their use can lead to bioaccumulation in food with undesirable consequences to the health of the consumer. In this context, the aim of this study was to validate an analytical technique for the extraction, detection and quantification of pesticides procymidone, haloxyfop-methyl and linuron in carrot samples by solid-liquid extraction and partition in low temperature. The first part of the work was the optimization technique (SLE-LTP) evaluating the following parameters: agitation time, freezing time, sample mass ratio: volume of extraction solution. The organic extract was analyzed by mass spectrometry coupled to gas chromatography. In consequently, was held to validation the technique for studying the selectivity, linearity, limit of detection and quantification and accuracy. The monitoring of waste study was conducted in twenty carrot samples produced in the Alto Paranaiba / MG. We observed that the optimized parameters for conducting the technical validation experiments were: volume of 4.0 mL of acetonitrile; sample weight 4 g; stirring time of 10 minutes and freezing time of 4h. Regarding the selectivity evaluated in the validation process, observed no interference in response times in the retentions of the analytes of interest for any of the pesticides. The others had a coefficient greater than 0.99, as recommended by ANVISA e USEPA. The limit of quantification achieved by the methodology is appropriate because the valuesare below the maximum residue limit recommended by the legislation. The limit of detection was 0.16 $mg.kg^{-1}$ for haloxyfop-methyl, 0.20 $mg.kg^{-1}$ for linuron and 0.23 $mg.kg^{-1}$ for procymidone. Regarding accuracy results, we can see that the recovery percentages in the three concentration levels tested were higher than 90%. Finally, the monitoring conducted in carrot samples found levels of procymidone and linuron above allowed by

ANVISA. The results were satisfactory accuracy since the coefficient of variation for the three concentration levels used in determining were less than 20%, similar to results found in other studies. For haloxyfop-methyl, the presence of residue in the samples is not permitted and in this work, it has been found in all evaluated. We concluded that the technique optimized and validated in this work resulted in a simple and effective method, consuming a small amount of sample and extracting solvent. The parameters evaluated in the validation process indicated that the method is efficient for the extraction of haloxyfop-methyl, procymidone and linuron in carrots.

1. INTRODUÇÃO

A cenoura (*Daucus carota* L.) caracteriza-se como uma das mais importantes hortaliças pelo seu grande consumo em todo mundo, pela extensão de área plantada e pelo grande envolvimento socioeconômico dos produtores rurais (LIMA *et al.*, 2004).

A produção de cenoura e de outras hortaliças em grande escala na região do Alto Paranaíba se destaca no cenário nacional. A área plantada nessa região é estimada em quase dois mil hectares com produtividade média de 40 $t.ha^{-1}$, totalizando uma receita em torno de 50 milhões de reais (IBGE, 2006).

Desse modo, para altas produtividades e competitividade no mercado, a cultura da cenoura tem exigido a utilização cada vez maior de produtos químicos, tais como os agrotóxicos – inseticidas, herbicidas e fungicidas (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009). O uso intensivo e constante desses produtos no controle de pragas, doenças e plantas daninhas, minimiza as perdas, além de aumentar a produtividade e a qualidade da produção agrícola (GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ; CANCHO-GRANDE; SIMAL-GÁNDARA, 2011).

Desde 2009 o Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos do mundo, gerou no ano de 2012 uma receita de 12 bilhões de reais e um consumo de 826 mil toneladas no país. As principais classes comercializadas foram os herbicidas – 59%, seguido por inseticidas – 21%, fungicidas – 12% e outros – 8% (SINDAG, 2012).

Apesar dos agrotóxicos apresentarem efeitos benéficos na oferta mundial de alimentos e na maximização econômica das atividades agrícolas, o seu uso pode ocasionar problemas ambientais, como contaminação do solo, da água e bioacumulação nos alimentos (BAKORE; JOHN; BHATNAGAR, 2003).

Em geral, o alimento é a principal rota de exposição aos agrotóxicos. A exposição aos resíduos por meio da dieta é cerca de cinco ordens de magnitude maior que outras rotas de exposição como o ar e água potável. Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), o consumo de alimentos consiste em média de 30% de frutas e hortaliças. Em virtude de maior produção deste grupo, espera-se que este contribua para maior ingestão diária de agrotóxicos, quando comparado com outros grupos de alimentos de origem vegetal como pães e outros gêneros alimentícios derivados de cereais (JURASKE *et al*., 2009).

O tipo de cultivo da cenoura, ou seja, contato direto e imersão da raiz no solo, como também, a anatomia – fina película permeável no corpo do fruto permite que a

raiz esteja, facilmente, em contato com os agrotóxicos usados no plantio, bem como com os resíduos de agrotóxicos de cultivos antecessores (SOUZA *et al*., 2006).

Dentre os agrotóxicos, os herbicidas são utilizados intensivamente na cenoura, a qual é pouco competitiva com as plantas daninhas. Ao contrário dos fungicidas e inseticidas, as moléculas de herbicidas em hortaliças pouco se modernizaram em relação à dose, classe toxicológica, período de carência e residual no solo (ULBRICH; RODRIGUES; LIMA, 1998).

A preocupação com a presença de agrotóxicos nos alimentos é tão antiga quanto à introdução destes produtos no controle de pragas e doenças que afetam a produção agrícola. Apesar disso, somente em anos mais recentes, o avanço do conhecimento científico e as novas tecnologias da área laboratorial, vêm permitindo a avaliação da qualidade dos alimentos que chegam à mesa da população. Para o consumidor a notícia traz um alívio, afinal distinguir o alimento com nível de agrotóxicos irregular na prateleira do supermercado é praticamente impossível (BRASIL, 2006).

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabelece o Limite Máximo de Resíduos – LMR (quantidade máxima de resíduo de agrotóxico ou afim, oficialmente aceita no alimento, expresso em $mg.kg^{-1}$), pela avaliação dos teores de resíduos que permanecem nas culturas após a aplicação de agrotóxicos respeitando o intervalo de segurança de cada ingrediente ativo (IA) (BRASIL, 2010a).

No âmbito internacional, os LMR são determinados pelo Comitê para Resíduos de Agrotóxicos do *Codex Alimentarius* (CCPR), seguindo recomendações da *Food and Agriculture Organization* (FAO) e Organização Mundial de Saúde (OMS). Os países que não dispõem de um sistema organizado de registro de agrotóxicos adotam os limites instituídos pelo *Codex Alimentarius* em sua legislação (BRASIL, 2011a).

A análise de resíduos de agrotóxicos é tradicionalmente realizada utilizando-se técnicas cromatográficas. Os métodos cromatográficos possuem grande precisão, sensibilidade e seletividade, permitem a fácil separação de substâncias e suas quantificações (MELO; COLLINS; JARDIM, 2004).

A quantificação de compostos orgânicos utilizando técnicas cromatográficas fornecem resultados com limites de detecção na faixa de microgramas a nanogramas por litro ou quilo, dependendo do detector utilizado e da técnica de extração (GALLI *et al*., 2006).

Dessa forma, para o monitoramento de resíduos de procimidona, haloxyfop-metil, e linuron em cenouras do Alto Paranaíba, torna-se necessária a validação da técnica de extração e quantificação por cromatografia.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Validar técnica analítica para extração, detecção e quantificação dos agrotóxicos procimidona, haloxyfop-metil, e linuron em amostras de cenoura por meio da extração sólido-líquido e partição a baixa temperatura (ESL-PBT) utilizando a técnica de CG-MS.

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar os limites de detecção e quantificação dos pesticidas pela técnica ESL-PBT por cromatografia gasosa.

- Avaliar a seletividade, linearidade e exatidão da técnica ESL-PBT para matriz cenoura.

- Monitorar a qualidade de amostras de cenouras de lavouras comerciais do município de Rio Paranaíba quanto aos resíduos de procimidona, haloxyfop-metil, e linuron.

- Comparar os valores quantificados de pesticidas nas amostras de cenoura com o limite máximo de resíduo permitido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Cenoura

A cenoura (*Daucus carota* L.) é uma hortaliça herbácea, da família Apiaceae, de cultivo anual, cuja parte comestível é uma raiz tuberosa, lisa, carnuda, reta e sem ramificações podendo ter formato cônico e cilíndrico. As principais variedades se distinguem ainda pela coloração externa, coloração da rama e época de plantio. Esta é uma hortaliça muito consumida no Brasil e pode ser encontrada em diferentes formas no comércio, sendo os principais produtos industrializados a cenoura ralada, em cubos, rodelas, palitos e minicenouras (SOUZA *et al*., 2006).

A cenoura é rica em β-caroteno, um precursor da vitamina A. As necessidades diárias da vitamina A podem ser quase totalmente supridas com o consumo de apenas 100 g desta hortaliça. Essa vitamina contribui para o bom estado da visão, da pele e das mucosas. É também uma fonte significativa de cálcio, de potássio e de fósforo, além de conter vitaminas do complexo B, que ajudam a regular o sistema nervoso e a função do aparelho digestivo. Apresenta também teor de açúcar, sendo, portanto, uma boa fonte de energia (ARAÚJO, 2010).

Em função do seu consumo mundial, é uma das mais importantes olerícolas, com grande extensão de área plantada e envolvimento socioeconômico dos produtores. No Brasil, é uma das hortaliças mais cultivadas, com maior produção no período de julho a novembro (GOMES, 2007). A produtividade média nacional da cenoura cultivada convencionalmente é de 30 $t.ha^{-1}$ (EMBRAPA, 2009) e a mundial de 28,9 $t.ha^{1}$ (FAO, 2012). O coeficiente técnico para o cultivo de 1 ha de cenoura, na região dos Cerrados, é de um total de 7 a 10 kg de agrotóxicos, divididos entre herbicidas, fungicidas e inseticida (EMATER, 2002).

De acordo com a ANVISA, aos produtores de cenouras é permitida a aplicação de 36 princípios ativos. O fato de tantos princípios ativos estarem disponíveis deve-se à grande diversidade de agrotóxicos sintéticos no mercado (AGÜERRA *et al.*, 2002). O tipo de cultivo da cenoura, ou seja, contato direto e imersão no solo, como também, sua anatomia (fina película permeável no corpo do fruto) faz com que a raiz esteja, facilmente, em contato com os agrotóxicos usados naquele período de plantio, bem como com os resíduos deixados de outras colheitas (SOUZA *et al*., 2006).

Como o seu consumo é *in natura*, há vários parâmetros para a avaliação da qualidade e segurança da cenoura. Dentre os mais relevantes, destacam-se a presença de resíduos de agrotóxicos com risco potencial à saúde humana, além das propriedades nutricionais e sensoriais (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009). Desta forma, o monitoramento de resíduos de agrotóxicos em alimentos é um objeto prioritário de pesquisa, de forma a propiciar a avaliação da qualidade dos alimentos, evitando assim a exposição indireta aos agrotóxicos (AGÜERRA, 2002).

2.2 Contaminantes químicos de alimentos

A contaminação dos alimentos por perigos produtos químicos é uma preocupação de saúde pública mundial, sendo uma das principais causas de problemas de comércio internacional de alimentos. Os contaminantes químicos podem estar presentes em alimentos, principalmente como resultado do uso de produtos agroquímicos, tais como resíduos de agrotóxicos e medicamentos veterinários, por contaminação a partir de fontes ambientais (água, ar ou poluição do solo), contaminação cruzada ou formação durante o processamento de alimentos, difusão a partir de materiais de embalagem de alimentos, presença ou a contaminação por toxinas naturais ou uso de aditivos alimentares não aprovados e adulterantes (WHO, 2013).

As micotoxinas são metabólitos secundários produzidos por diferentes gêneros e espécies de fungos, entre os quais os principais são *Aspergillus* spp*., Fusarium* spp*. e Penicillium* spp.. Eles colonizam e contaminam a matéria-prima utilizada para a produção de alimentos para o homem e para animais. Estima-se que 25% da produção mundial de cereais está contaminada (DUARTE-VOGEL; VILLAMIL-JIMENEZ, 2006). Outros contaminantes podem ser formados no próprio alimento ou no aparelho digestivo, devido a reações de alguns ingredientes e aditivos alimentares, como é o caso das nitrosaminas (RATH; CANAES, 2009).

Os bifenilospoliclorados (PCBs) são misturas complexas de substâncias usadas em diversas indústrias que, devido à sua ampla utilização, entram em contato com os alimentos. Sendo muito persistentes e lipossolúveis tendem a acumular em alimentos ricos em lipídeos. Estes compostos podem produzir, por combustão, dioxinas fortemente tóxicas (SCHWANZ *et al*., 2012).

A queima de matéria orgânica como madeira, óleo ou carvão resulta em reações de pirólise e na formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), com

efeito carcinogênico. Estes compostos podem contaminar os alimentos, ou através dos processos de preparação dos mesmos ou através de transporte pela atmosfera. Sendo compostos lipossolúveis, tendem a acumular em tecidos ricos em lipídeos (GALINARO; FRANCO, 2009).

As dioxinas, dibenzo-p-dioxinas policloradas e dibenzofuranospoliclorados, ocorrem associados a diversos produtos clorados e bromados. Também podem ser formadas por processos térmicos, na presença de compostos halogenados. São compostos que se concentram na fase lipídica dos alimentos e de toxicidade variável (GARABRANT, 2009)

Os alimentos de origem animal são contaminados devido à ingestão, por parte do animal, de rações contendo materiais tóxicos. Diversos medicamentos, como antibióticos, são habitualmente usados no tratamento de animais, podendo esse uso resultar em contaminação alimentar (PIKKEMAAT *et al*., 2008).

Com a necessidade de obtenção de elevadas produtividades e a consequente intensificação da produção agrícola, a exploração indiscriminada do solo aumentou nos últimos anos. Práticas como o uso excessivo de agroquímicos, aceleram a degradação do solo, diminuindo o seu potencial agrícola. Como os fertilizantes não são suficientemente purificados durante o processo de manufatura, por razões econômicas, eles geralmente contêm diversas impurezas, entre elas, os metais pesados (RAMALHO; SOBRINHJO AMARAL, 2001).

Esses metais também, frequentemente, fazem parte dos componentes ativos dos agrotóxicos (NÚNEZ *et al*., 2006) e, portanto, a adição desses elementos nos solos agrícolas é causada pelo uso repetido e excessivo de fertilizantes, agrotóxicos metálicos e resíduos orgânicos. Esse acúmulo ocorre em virtude da contínua aplicação de fertilizantes a uma pequena profundidade e à deposição dos resíduos das culturas sobre a superfície, aumentando, assim, a fertilidade dos solos, levando à redução nos custos com fertilizantes e agrotóxicos (OLIVEIRA *et al*., 2003).

Entre os contaminantes químicos de alimentos, os agrotóxicos destacam-se entre os mais importantes, sendo utilizados na proteção de culturas, compreendem os herbicidas, fungicidas e inseticidas, mas também outros agrotóxicos menos frequentemente utilizados e ainda os reguladores do crescimento das plantas. Os alimentos de origem vegetal podem ser diretamente contaminados devido ao tratamento das plantas ou por absorção a partir do solo, a partir da atmosfera ou a partir de locais de armazenamento previamente tratados (CALDAS *et al*., 2006a).

2.3 Agrotóxicos

Segundo a Lei Federal nº 7.802, de 11 de julho de 1989, regulamentada através do Decreto nº 98.816, no seu Artigo 2º, Inciso I, define o termo agrotóxico como:

> Os produtos e os componentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento (BRASIL, 1989).

Os agrotóxicos são denominados internacionalmente de pesticidas. Existem outras diversas formas de designações, como: defensivo agrícola, praguicida, produtos fitossanitários, biocidas até mesmo de 'remédio' por agricultores menos esclarecidos. Todas as designações são usadas de maneira geral para indicar os produtos químicos sintetizados artificialmente para conter a ação das pragas invasoras (animais, vegetais, fungos, insetos, etc.) que interferem na qualidade ou produção de lavouras, alimentos, rações, flores, madeiras, forragens, fibras; tanto na produção, como na armazenagem ou transporte destes produtos, provocando perdas econômicas consideráveis (BULL; HATHAWAY, 1986).

Atualmente, existem mais de 800 compostos, pertencentes à cerca de 100 classes químicas diferentes, registrados como ingredientes ativos de produtos comercializados como agrotóxicos no mundo (BOTITSI; ECONOMOU; TSIPI, 2007; PICÓ *et al*., 2007a). No Brasil, existem cerca de 1.500 produtos comerciais registrados por 84 fabricantes, representando 424 ingredientes ativos. Destes, 673 estão no mercado e 56% são classificados como moderadamente tóxicos ou pouco tóxicos (classes III e IV). Em 2008, o Brasil assumiu a liderança no consumo mundial de agrotóxicos. Em 2009 foram consumidos 725,6 mil toneladas de agrotóxicos, movimentando US$ 6,62 bilhões (RADIS, 2010).

Os agrotóxicos podem ser divididos em três classes quanto ao modo de ação: inseticidas, fungicidas e herbicidas.

Os inseticidas foram usados durante muitos anos para a proteção da planta e da saúde pública contra pragas. Contudo, atualmente têm causado problemas ambientais graves, sendo considerados como poluentes prioritários de estudo, pois surgem com

facilidade na cadeia alimentar e, por conseguinte, na dieta alimentar diária. As classes mais importantes de inseticidas são os organoclorados, os organofosforados e os carbamatos (CALDAS; BOON; TRESSOU, 2006 b).

Os fungicidas são usados para proteger as plantas contra os efeitos nefastos dos fungos. Os fungicidas mais importantes são: compostos inorgânicos, como o enxofre, bastante usados na agricultura devido ao seu baixo custo, com alta eficácia e pouco perigosos; ditiocarbamatos; compostos organometálicos, como hidróxido de fentina; compostos organofosforados, como os tiofosfatos; compostos halogenados, como o brometo de metil, tóxicos para os fungos, mas também para os nematoides e insetos, sendo usados como desinfetantes dos solos; compostos orgânicos azotados, como os carbamatos com grande aplicabilidade em cereais, frutos e vegetais; e os compostos orgânicos azotadosulfúricos, como o grupo de carboxamidas (CALDAS; SOUZA, 2004).

Em termos bioquímicos, os fungicidas podem exercer a sua ação por serem inibidores da respiração, inibidores da síntese proteica, inibidores da mitose ou ainda inibidores da biossíntese de esteróis, que são importantes constituintes da parede celular dos fungos (ARAÚJO, 2011). Muitos são proibidos ou tem o uso restrito, mesmo assim são aplicados em várias culturas.

A dependência da agricultura moderna pelo controle de plantas daninhas implica no uso de herbicidas havendo a necessidade de controlar a quantidade aplicada. Os herbicidas têm como objetivo proteger a planta da competição das plantas daninhas, pois estas competem com a planta por nutrientes, água e luz. Estes podem ter uma atividade num espectro largo ou seletivo (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009).

O grupo de herbicidas de espectro largo inclui os organoclorados, glifosato e derivados de ácidos clorados. Os grupos de herbicidas de espectro seletivo incluem reguladores de crescimento, ácido carbâmico, triazinas, piridinas e derivados de ureia, (ALMEIDA; JAMIL; SINGH, 2007).

Os agrotóxicos aplicados possuem vários destinos no meio ambiente, tais como: degradação química, transferência aérea, deposição nos solos e nos gêneros alimentícios (por exemplo: frutos), degradação abiótica, sedimentação, degradação biótica, deposição nos alimentos destinados à alimentação animal. Contudo, a transformação dos agrotóxicos não está bem esclarecida, pois esta pode ocorrer no ar ou na superfície onde são sujeitos à volatização ou à erosão pelo vento (KOVALCZUK *et al*., 2008).

Os alimentos são considerados a principal fonte de exposição dos seres humanos aos agrotóxicos (GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ; CANCHO-GRANDE; SIMAL-GÁNDARA, 2011). A ingestão de alimentos é uma fonte toxicológica de exposição cerca de 100 vezes maior que a ingestão de água ou a inalação pelo ar (CALDAS; TRESSOU; BOON, 2006a).

Os agrotóxicos podem ser classificados em relação à origem, sendo os principais: compostos inorgânicos (compostos de mercúrio, bário, enxofre e cobre), agrotóxicos de origem vegetal, microbiana, orgânica (organoclorados e organofosforados) e os de origem fúngica. Quanto ao modo de ação – ingestão, contato, microbiano e fumegante –, sendo que podem se enquadrar em mais de uma classe (SANCHES *et al*., 2003). Podem também ser classificados quanto ao seu grau de toxicidade, representando a periculosidade à saúde, de acordo com o Tabela 1. A dosagem letal é calculada pela sua capacidade de mortalidade da amostra pesquisada, ou seja, quando é letal para 50% dos animais estudados (PERES; ROSEMBERG; LUCCA, 2005). Em relação à periculosidade apresentada pelo agrotóxico ao meio ambiente, estes são classificados de pouco a altamente perigoso ao meio ambiente.

Tabela 1 – Classificação dos agrotóxicos quanto ao grau de toxicidade e periculosidade à saúde

Classificação	**Cor da Faixa**	**DL 50* ($mg.kg^{-1}$)**	**Dose Morte Adulto**
Classe I: extremamente tóxico	Vermelha	5	1 pitada
Classe II: altamente tóxico	Amarela	5-50	1 colher de chá
Classe III: medianamente tóxico	Azul	50-500	1 colher de chá a 2 colheres de sopa
Classe IV: pouco tóxico	Verde	500-500	2 colheres de sopa a 1 copo

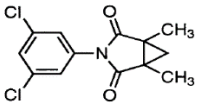
Fonte: OMS (1990).

***** DL 50 = dose letal para 50% da população analisada.

2.3.1 Procimidona

O fungicida procimidona *N*-(3,5-dichlorophenyl)-1,2dimethyl-cyclopropano-1,2-dicarboximida (Tabelas 2 e 3) é amplamente usado no Brasil para o controle de várias doenças fúngicas por meio da ação protética e curativa que inibe o crescimento das micelas (BRASIL, 2007).

Tabela 2 – Características do procimidona e Limite Máximo de Resíduos para a cultura de cenoura

Analito	Estrutura	Grupo Químico	Classe	LMR ($mg.kg^{-1}$)
Procimidona		Dicarboximida	Fungicida	1

Fonte: BRASIL (2012b); USEPA (2013a).

Quadro 3 – Parâmetros físico-químicos do procimidona

Parâmetros Físico-químicos	Parâmetros
Nome Químico	*N*-(3,5-dichlorophenyl)-1,2dimethyl-cyclopropano-1,2-dicarboximida
Fórmula Química	$C_{13}H_{11}Cl_2NO_2$
Peso Molecular	284,1
Pressão de Vapor (mm Hg)	$2,3 . 10^{-5}$
Solubilidade em água ($mg.L^{-1}$ a 20°C)	4,5

Fonte: ANVISA (2012); USEPA (2013a).

No Brasil, o fungicida procimidona é registrado para 16 culturas, como alho, alface, batata, cebola, cenoura, feijão, maçã, melancia, melão, morango, pêssego, tomate e uva (CERRI, 2008).

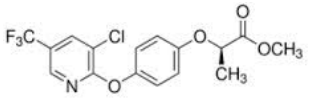
A degradação do fungicida procimidona resulta em metabólitos com potencial de lixiviação podendo causar riscos à saúde e ao ambiente e, na maioria das vezes, não é imediatamente aparente ou conhecido (ABAD, 2006). Assim, há a necessidade de um intenso empenho da comunidade científica no desenvolvimento de procedimentos analíticos eficientes, rápidos e de baixo custo para o monitoramento de agrotóxicos em águas naturais e alimentos.

2.3.2 Haloxyfop-metil

O haloxyfop-metil 2 - (4 - (3-cloro-5-(trifluoro metil)-2-piridinil) oxi) fenoxi-metil (Tabelas 4 e 5) é um herbicida piridina.

Controla gramíneas anuais e perenes em beterraba, oleaginosas, batatas, folhosas, cebola, girassol, morangos e outras culturas. É absorvido pela planta e inibe o seu crescimento. A Agência Nacional de Proteção Ambiental (EPA) classifica o haloxyfop-metil como classe toxicológica II: moderadamente tóxico. Todos os produtos

Tabela 4 – Características do haloxyfop-metil e limite máximo de resíduos para a cultura de cenoura

Analito	Estrutura	Grupo Químico	Classe	LMR ($mg.kg^{-1}$)
haloxyfop-metil		Ácido ariloxifenoxipropiônico	Herbicida	*

Fonte: BRASIL (2012c); USEPA (2013b).

* Não é permitido para a cultura de cenoura, deste modo não há LMR.

Tabela 5 – Parâmetros físico-químicos do haloxyfop-metil

Parâmetros Físico-Químicos	Parâmetros
Nome químico	Metil (R) - 2 - (4 - (3-cloro-5-(trifluoro metil)-2-piridinil) oxi) fenoxi-metil
Fórmula química	$C_8H_{14}N_4OS$
Peso molecular	375,73
Pressão de vapor (mm Hg)	$6,65 \times 10^{-7}$
Solubilidade em água (mg/L à 20 °C)	9,3

Fonte: ANVISA (2012c); USEPA (2013b).

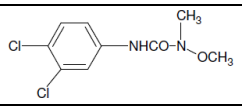
que contenham haloxyfop devem conter no rótulo a palavra-sinal "Atenção". Está disponível na forma de um concentrado emulsionável.

O haloxyfop-metil possui a coloração amarelo com um odor aromático suave. É estável à luz ultravioleta e a altas temperaturas e possui ponto de fusão a 55-57 °C.

2.3.3 Linuron

O linuron 3-(3,4-diclorofenil)-1-metoxi-1-metilureia (Tabelas 6 e 7) é um herbicida fenilureia substituído, possui ponto de fusão a 94 °C. Trata-se de um sólido cristalino, inodoro, branco. A EPA classifica o linuron como um composto pouco tóxico em classe toxicológica III (USEPA, 2013c).

Tabela 6 – Características do linuron e limite máximo de resíduos para a cultura de cenoura

Analito	Estrutura	Grupo Químico	Classe	LMR ($mg.kg^{-1}$)
linuron		Ureia	Herbicida	1

Fonte: BRASIL (2012d); USEPA (2013c).

Tabela 7 – Parâmetros físico-químicos do linuron

Parâmetros físico-químicos	Parâmetros
Nome Químico	3-(3,4-diclorofenil)-1-metoxi-1-metilureia
Fórmula Química	$C_9H_{10}C_{l2}N_2O_2$
Peso Molecular (mm Hg)	249,11
Pressão de Vapor (mm Hg)	$1,50 \times 10^{-5}$
Solubilidade em água (mg L^{-1} a 20°C)	63,8

Fonte: ANVISA (2012d); USEPA (2013d).

O linuron é um herbicida sistêmico seletivo, registrado para o controle pré e pós-emergência das folhosas anuais e perenes e ervas daninhas gramíneas em ambas as culturas e áreas não agrícolas. O linuron atua inibindo a fotossíntese em plantas daninhas alvo. É indicado para uso em soja, algodão, batata, milho, feijão, ervilha, trigo de inverno, aspargos, cenoura e culturas de fruto. Também é utilizado em armazéns e em culturas armazenadas (FOOTPRINT, 2012).

Linuron é frequentemente usado em misturas com outros herbicidas, para ampliar o espectro de controle de ervas daninhas

2.4 Agrotóxicos e seus efeitos na saúde

A utilização dos agrotóxicos no meio rural brasileiro tem trazido uma série de consequências tanto para o ambiente como para a saúde do trabalhador (SILVA *et al*., 2001). Em grau variável, toda substância com atividade agrotóxico é potencialmente tóxica ao homem e aos animais vivos relacionados ao ecossistema. Por isso, seu uso exige medidas de controle, como, a restrição da comercialização, o uso controlado e sob a responsabilidade de profissionais capacitados, para diminuir a contaminação humana e ambiental (DAMS, 2006; MEYER *et al*., 2007). Considerando a utilização de agrotóxicos nas diversas culturas de importância econômica, a população está amplamente exposta ao risco de contaminação (DOMINGUES *et al*., 2004). Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) estima-se que 1,5 a 3% da população são intoxicadas anualmente (ZAMBOLIN *et al.*, 2008). Aproximadamente 0,1 a 0,4% das intoxicações resultam em óbito. Levando em consideração essa estimativa, conclui-se que só no Brasil haja cerca de 23.040 mortes por ano (PAULINO *et al*., 2011).

Os efeitos sobre a saúde podem ser de dois tipos: efeitos agudos, aqueles que são resultantes da exposição a concentrações de um ou mais agentes tóxicos capazes de

causarem dano efetivo aparente em um período de 24 horas ou efeitos crônicos, resultantes de uma exposição continuada a doses relativamente baixas de um ou mais produtos. Os efeitos agudos são aqueles mais visíveis, que aparecem durante ou após o contato da pessoa com o produto e apresentam características bem marcantes. No caso dos agrotóxicos, essas características podem ser espasmos musculares, convulsões, náuseas, desmaios, vômitos e dificuldades respiratórias (OPS, 1996). Já os efeitos de uma exposição crônica podem aparecer semanas, meses, anos ou até mesmo gerações após o período de uso/contato com tais produtos, sendo, portanto, mais difíceis de identificação. Em muitos casos podem até ser confundidos com outros distúrbios, ou simplesmente não relacionados ao agente causador (FARIA *et al*., 2007).

A literatura médica aponta a existência de problemas oculares, alterações nos sistemas respiratório, cardiovascular e neurológico, efeitos cutâneos e problemas gastrointestinais relacionados ao uso prolongado desses produtos (SOARES *et al*., 2003). Em geral, essas consequências são condicionadas por fatores intrinsecamente relacionados, tais como o uso inadequado dessas substâncias, a alta toxicidade de certos produtos, a falta de utilização de equipamentos de proteção e a precariedade dos mecanismos de vigilância. Esse quadro é agravado pelo baixo nível socioeconômico e cultural da grande maioria desses trabalhadores (SILVA *et al*., 2001).

Atualmente, no Brasil, o registro dos dados de intoxicação por agrotóxicos é feito por dois sistemas: o Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas (SINITOX), vinculado à Fundação Oswaldo Cruz, o qual tem por objetivo prestar orientação aos profissionais de saúde com relação às condutas clínicas a serem realizadas em casos de intoxicação e, também, orientar a população com relação aos primeiros socorros e medidas de prevenção; e o Sistema de Informação de Agravos de Notificação (SINAN), vinculado diretamente ao Ministério da Saúde, que visa realizar a notificação deste agravo (intoxicação por agrotóxicos) e de outros (BOCHNER, 2007).

Para controlar a exposição humana aos resíduos de agrotóxicos presentes nos alimentos e assegurar a saúde pública, agências reguladoras de vários países tem estabelecido LMR cada vez menores e criado programas de monitoramento de resíduos de agrotóxicos em alimentos (SKRBIC; PREDOJEVIC, 2008).

2.5 Toxicidades dos agrotóxicos

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) não determinou especificamente a toxicidade de procimidona e assumiu como possíveis efeitos tóxicos os resultados de substâncias semelhantes, como a vinclozolina e iprodiona, que provocam danos no sistema nervoso e endócrino (USEPA, 2013a).

O haloxyfop-metil se mostrou em testes irritante para a pele e olhos. Os sintomas de toxicidade em ratos causou a redução da ingestão de alimentos, e mal funcionamento do fígado e rins (USEPA, 2013b).

O linuron é categorizado sendo altamente tóxico para todo o espectro de espécies testado. Possui certa capacidade de persistente no meio ambiente, geralmente aplicado várias vezes no estágio de crescimento da cultura, e demonstra tendência de bioacumulação (USEPA, 2013c).

2.6 Agrotóxicos na alimentação

Atualmente, divulga-se amplamente o risco para a saúde pública representado pelos resíduos de agrotóxicos na dieta humana, denotando-se uma maior apreensão no uso destas substâncias e o desenvolvimento de novas estratégias de utilização destes na agricultura. A capacidade dos agrotóxicos de originarem resíduos quando aplicados nas plantações depende de fatores como o tipo de aplicação, verificação periódica, degradação, transferência para o meio ambiente envolvente, propriedades de cada agrotóxico e a temperatura ambiente (MANSOUR, 2004).

A aplicação do agrotóxico pode ser feita através de várias metodologias como vaporização, irrigação ou fumigação (PICÓ *et al*., 2007b). Muitos dos agrotóxicos na agricultura e na produção de fruta são aplicados por vaporização (*spray*). Estima-se que somente uma pequena fração de agrotóxico aplicado tenha o efeito desejado < 30% sendo o restante perdido por evaporação, fotodegradação, etc. A absorção pelas folhas da planta é um passo importante para que estes ingredientes ativos tenham o efeito desejado. A absorção foliar está dependente da superfície das folhas, propriedades físico-químicas, tipo de agrotóxico, bem como da sua concentração e condições ambientais (LIU; WANG, 2007).

Existem duas vias de contaminação dos frutos e vegetais pelos agrotóxicos. A contaminação direta que pode ocorrer pelo tratamento das lavouras, e a indireta que

pode ocorrer pela absorção de resíduos de agrotóxicos através do solo. O nível mínimo de agrotóxicos no produto final é garantido pelo cuidado da aplicação, ao seguir a dose recomendada e o número de aplicações, bem como respeitar o intervalo de segurança sugerido para a colheita após a aplicação (BELITZ;GROSCH; SCHIEBERLE, 2004).

Os agrotóxicos podem ser divididos quanto ao modo de ação entre sistêmicos e de contato. Os sistêmicos são aqueles que, quando aplicados nas plantas, circulam através da seiva por todos os tecidos vegetais, de forma a se distribuir uniformemente e ampliar o seu tempo de ação. Os agrotóxicos de contato são aqueles que causam a morte ao entrar em contato com a praga, não necessitando ser ingerido. Estes, em boa parte, são absorvidos pela planta, penetrando em seu interior através de suas porosidades, porém não transloca tanto quanto os sistêmicos (BRITISH COLUMBIA, 2013).

A lavagem dos alimentos em água corrente pode remover parte dos resíduos de agrotóxicos presentes na superfície dos mesmos. Os agrotóxicos sistêmicos e uma parte dos de contato, por terem sido absorvidos por tecidos internos da planta, caso ainda não tenham sido degradados pelo próprio metabolismo do vegetal, permanecerão nos alimentos mesmo que esses sejam lavados. Neste caso, poderão levar o consumidor a ingerir resíduos de agrotóxicos (BRASIL, 2011c).

O processamento de alimentos como a lavagem, o descascamento e, alguns casos, o tratamento térmico, reduz a contaminação por agrotóxicos pela via alimentar. A lavagem contribui para a redução de resíduos de superfície e a maior parte dos compostos polares. A passagem por água quente aumenta a remoção de agrotóxicos e pode hidrolisar frações significativas de compostos de caráter não persistente. Os agrotóxicos apolares tendem a alojar-se nas camadas lipofílicas dos vegetais, sendo pouco significativo o descascamento e o tratamento térmico, visto que os agrotóxicos se acumularam no interior do vegetal (KAUSHIK; SATYA; NAIK, 2009).

No consumo direto de vegetais, o descascamento é um passo importante na redução de agrotóxicos. Os tipos de descascamento como, o químico, mecânico, a calor e a frio são os mais convencionais. A maioria dos inseticidas e fungicidas aplicados diretamente nas plantações mostram um movimento ou difusão limitada à cutícula, sendo assim passíveis de serem removidos por meio do descascamento (KAUSHIK; SATYA; NAIK, 2009).

2.7 Monitoramento de resíduos de agrotóxicos em alimentos

2.7.1 Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA)

O Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), iniciou-se em 2001 com o objetivo de estruturar um serviço para avaliar a qualidade dos alimentos e implementar ações de controle de resíduos. O Programa tem fornecido subsídios à tomada de decisão para restrição e banimento de agrotóxicos perigosos para a população; o desenvolvimento de ações de controle dos agrotóxicos pelo Sistema Nacional de Vigilância Sanitária; o estabelecimento de uma rede de laboratórios com capacidade para analisar resíduos de agrotóxicos; ferramentas informatizadas e bancos de dados para agilizar as ações dos estados; e ações de capacitação (BRASIL, 2011b).

Nas análises do PARA em 2010, 49,6% das cenouras analisadas no país apresentaram concentração de agrotóxicos maior que o LMR. As amostras insatisfatórias com níveis de agrotóxicos acima do LMR evidenciam sua utilização em desacordo com as determinações presentes nos rótulos e bulas: maior número de aplicações, quantidades excessivas de agrotóxicos aplicados por hectare, por ciclo ou safra da cultura, e não cumprimento do intervalo de segurança ou período de carência (BRASIL, 2011b).

2.7.2 Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC)

O Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC), do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), é um programa federal de inspeção e fiscalização de alimentos, baseado em análise de risco, que visa verificar a presença de resíduos de substâncias químicas potencialmente nocivas à saúde do consumidor, como resíduos de medicamentos veterinários, de agrotóxicos ou afins, de contaminantes ambientais (ex.: aflatoxinas) e de contaminantes inorgânicos (metais pesados), e que tem como objetivos principais verificar e avaliar as boas práticas agropecuárias (BPA), as boas práticas de fabricação (BPF) e os autocontroles ao longo das etapas das cadeias agroalimentares; verificar os fatores de qualidade e de segurança higiênico-sanitária dos produtos de origem animal e vegetal, seus subprodutos e derivados de valor econômico importados e fornecer garantias de um sistema que

provenha a segurança e a inocuidade dos alimentos disponibilizados aos consumidores e que seja equivalente aos requisitos sanitários internacionais estabelecidos pelo MERCOSUL, *CODEX*, OMC, e órgãos auxiliares (FAO, OIE, WHO) (BRASIL, 2009).

A Coordenação de Resíduos e Contaminantes (CRC) está estruturalmente vinculada ao Gabinete da Secretaria de Defesa Agropecuária (DAS) do MAPA, e tem como competência regimental a coordenação do Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC), em produtos de origem Animal e Vegetal (BRASIL, 2010b, BRASIL, 2011b).

2.7.3 Monitoramento internacional de resíduos

Desde 1976, a OMS tem implemetado o Sistema de Monitoramento Ambiental Global – Monitoramento de Contaminação de Alimentos e Programa de Avaliação (GEMS /Food), que mantêm os governos informados, comissão do *Codex Alimentarius* e outras instituições relevantes, assim como o público, em relação aos níveis e tendências de contaminantes nos alimentos (WHO, 2013).

Em grande parte dos países há um monitoramento de resíduos único, já no Brasil existe o PARA, PNCRC, além de monitoramento privado, ocasionando em resultados distintos, devido ao uso de métodos diferentes.

2.8 Métodos de extração de resíduos de agrotóxicos em alimentos

As técnicas mais utilizadas para a extração de resíduos de agrotóxicos em alimentos são: Extração em fase sólida (EFS), Micro Extração em Fase Sólida (MEFS), Ultra-som, Extração em Fluído Supercrítico (EFS), Extração Líquido-líquido (ELL) e Extração Sólido-líquido (ESL) (SILVA *et al*., 2005).

A Extração Sólido-Líquido/Partição a baixa temperatura (ESL-PBT) consiste em colocar a amostra líquida ou sólida em contato com um solvente menos denso que a água e com ponto de fusão abaixo de -20 °C. O sistema é agitado e levado ao freezer. Após um determinado período de tempo a fase aquosa congela e o solvente orgânico, ainda na fase líquida, contém o analito e estes são analisados por cromatografia gasosa.

A acetonitrila é considerada um dos melhores solventes extratores para agrotóxicos, pois geralmente apresenta compatibilidade com o analito, com o preparo de amostra. Na análise por cromatografia gasosa pode ser empregada para analisar

agrotóxicos de diferentes polaridades. Além disso, a acetonitrila extrai menos interferentes lipofílicos das matrizes quando comparados com a acetona e o acetato de etila (MASTOVSKÁ; LEHOTAY, 2004).

2.9 Uso de métodos cromatográficos para análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos

A detecção e quantificação dos resíduos presentes nos alimentos e no meio ambiente é realizada seguindo as boas práticas laboratoriais.

Na etapa de identificação, separação e quantificação dos resíduos de agrotóxicos em alimentos, geralmente são empregados métodos cromatográficos para análise. Historicamente, a cromatografia gasosa (CG) foi a primeira técnica a ser empregada na determinação de resíduos de agrotóxicos em alimentos, devido ao elevado grau de desenvolvimento e especificidade de seus detectores (KOVALCZUK, 2008), como detector por captura de elétrons (ABHILASH; JAMIL; SINGH, 2007; SKRBIC; PREDOJEVIC, 2008).

Os cromatógrafos possuem grande precisão, sensibilidade e seletividade, permitem a fácil separação de substâncias e suas quantificações. Na Cromatografia Gasosa (CG), a amostra deve ser volátil ou ao menos estável termicamente. Sendo assim, para amostras não voláteis e não estáveis, tem-se a alternativa da Cromatografia Líquida (CL) (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009; RAHMEIER, 2010).

Na busca por métodos de análise de agrotóxicos em matrizes, cada vez mais rápidos, seletivos e sensíveis, vários avanços têm sido obtidos no desenvolvimento das técnicas analíticas de separação e detecção (KIRCHNER *et al*., 2008). Um avanço que merece destaque é o emprego da detecção por espectrometria de massas (EM), possibilitando a análise de um grande número de agrotóxicos simultaneamente e a detecção e confirmação desses compostos em concentrações muito pequenas (BOTITSI; ECONOMOU; TSIPI, 2007).

O espectrômetro de massa é capaz de identificar os compostos por sua estrutura molecular. No entanto, para a quantificação todos dependem da existência de padrões adequados das substâncias que estão sendo analisadas. Eles são capazes de analisar "multiressíduos" (várias substâncias em uma mesma amostra), sendo os resultados quantitativos em concentrações que variam de picogramas a miligramas (RODRIGUES, 2006, PAYÁ *et al*., 2007).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Matriz

Utilizou-se a cenoura como matriz na validação da técnica de extração e detecção de resíduos dos agrotóxicos. As amostras de cenoura foram coletadas em triplicatas em lavouras do município de Rio Paranaíba-MG que não utilizam agrotóxicos. As amostras foram transferidas para sacos de polietileno estéreis e transportadas em caixa de isopor ao Laboratório de Química da Universidade Federal de Viçosa/Campus Rio Paranaíba (UFV/CRP).

As amostras comerciais de cenoura foram coletadas em triplicata de lavouras aleatórias do município de Rio Paranaíba-MG que utilizam agrotóxicos. As amostras foram transferidas para sacos de polietileno estéreis e transportadas em caixa de isopor ao Laboratório de Química da Universidade Federal de Viçosa, *Campus* Rio Paranaíba (UFV/CRP) para realização do monitoramente de resíduos de agrotóxicos.

3.2 Reagentes

Para os ensaios de detecção de resíduos de agrotóxicos em amostras de cenouras foram utilizados os padrões analíticos dos herbicidas linuron 99,3% m/m (Sigma Aldrich , haloxyfop-Metil 99,3% m/m (Sigma Aldrich), e do fungicida procimidona 99,3% m/m (Sigma Aldrich) e acetonitrila 99,8% v/v (Sigma Aldrich) como solvente extrator.

3.3 Otimização da técnica de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura

Para a otimização da técnica, 4,00 g de cenoura foram colocadas em contato com a acetonitrila (solução extratora). Após agitação e centrifugação, a mistura foi armazenada em *freezer* à -20 °C para separação das fases pelo congelamento da polpa. O extrato orgânico foi analisado por CG-MS.

A técnica foi otimizada multivariadamente avaliando, em duas replicatas, os seguintes parâmetros: a) Tempo de Agitação; b) Tempo de congelamento e c) Razão massa de amostra:volume de solução extrator (Tabela 8).

Tabela 8 – Delineamento para otimização da extração de agrotóxicos em amostras de cenoura

Tratamento	Tempo de Agitação (min)	Tempo de Congelamento (h)	Volume de Acetonitrila (mL)
1	10,00	4,00	4,00
2	30,00	4,00	4,00
3	10,00	8,00	4,00
4	30,00	8,00	4,00
5	10,00	4,00	8,00
6	30,00	4,00	8,00
7	10,00	8,00	8,00
8	30,00	8,00	8,00

3.4 Delineamento estatístico

No delineamento do experimento, foi realizado o planejamento fatorial 2^3 para avaliar o comportamento simultâneo de três fatores: (1) Tempo de agitação (10 minutos ou 30 minutos de agitação mecânica a 200 rpm), (2) Tempo de congelamento (4 ou 8 horas), (3) Proporção massa do extrato: volume do solvente extrator (1:1 ou 1:2).

Os ensaios, realizados em duplicatas, geraram 16 respostas que por meio dos cromatogramas permitiram avaliar a recuperação média dos agrotóxicos em amostras de cenoura fortificada. Os efeitos de cada variável e as interações entre as variáveis na extração dos agrotóxicos foram realizados no programa estatístico Statistica 6.0 (StatSoft).

3.5 Fortificação das amostras de cenoura

As amostras de cenoura foram fortificadas com os padrões dos agrotóxicos na concentração de 4×10^{-3} mg para 4,00 g de cenoura, concentração equivalente ao LMR (1 $mg.kg^{-1}$), somente os agrotóxicos linuron e procimidona possuem LMR estabelecido pela ANVISA (1 $mg.kg^{-1}$) e para se padronizar as condições de trabalho definiu-se o LMR destes agrotóxicos e para o haloxyfop-metil que não é permitido para a cultura de cenoura.

Preparou-se uma concentração padrão dos agrotóxicos de 10 ppm em acetonitrila, a partir de solução estoque de 1000 ppm dos mesmos em acetonitrila. Em seguida, transferiu-se 4,00 g de cenoura triturada para *vials* de 22 mL de capacidade, e fortificou-se com 400 µL de solução a 10 ppm em acetonitrila. Na sequência, adicionou-se a acetonitrila e os *vials* foram submetidos à homogeneização no vórtex a 2.500 rpm por 60 segundos. Logo após, as amostras foram submetidas à agitação em mesa agitadora a 200 rpm, e submetido a centrifugação (Excelsa II 206 Mpa) a 3.000 rpm por 10 minutos. Essas amostras foram armazenadas em *freezer* Consul 280 L à -20 ºC. O tempo de agitação na mesa agitadora (Tecnal TE 420), tempo de congelamento e razão massa de amostra: volume de solução extrator variaram de acordo com o delineamento do método descrito na Tabela 8.

A acetonitrila possui capacidade de extrair os agrotóxicos, devido sua afinidade, formando a fase orgânica, que não congela, devido ao ponto de congelamento de – 45 °C. Dessa forma, somente a matriz congela, facilitando a extração da fase orgânica, que contém os agrotóxicos. O extrato foi submetido à unidade filtrante de 0,45 µm e, posteriormente analisado por cromatografia gasosa.

3.6 Validação do método – Figuras de mérito do procedimento analítico

A técnica otimizada foi avaliada por meio dos seguintes parâmetros: seletividade, linearidade, limite de detecção e de quantificação e exatidão.

3.6.1 Seletividade

A seletividade do método analítico foi avaliada comparando-se cromatogramas de extratos da matriz isenta de agrotóxico com cromatogramas de extratos da matriz fortificada com os agrotóxicos estudados na concentração equivalente a 3 x LMR (3,0 $mg.kg^{-1}$).

3.6.2 Linearidade de resposta do método

A linearidade de resposta do método foi determinada pela injeção de extratos de amostras fortificadas em oito concentrações dos agrotóxicos: 0,0 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; e 3,5 x LMR (1 $mg.kg^{-1}$), submetidas à técnica de ESL/PBT otimizada. Após a

análise cromatográfica, foi construída a curva analítica, relacionando as razões das áreas do analito com as concentrações mencionadas. A linearidade foi avaliada pelo coeficiente de determinação obtido pela regressão linear desta curva.

3.6.3 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Os cálculos dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram realizados pelo método baseado na relação entre o desvio-padrão da resposta à inclinação da curva analítica, em que o LD e o LQ podem ser expressos como (INMETRO, 2010):

LD = 3,3 * [desvio padrão do intercepto com y/Inclinação da curva]; e
LQ = 10 * [desvio padrão do intercepto com y/Inclinação da curva]

3.6.4 Precisão

A precisão foi expressa em termos de repetitividade e em três níveis de concentração. As amostras foram fortificadas em seis replicatas nas concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5 mg kg^{-1}. Os resultados foram expressos pelo coeficiente de variação (CV).

3.6.5 Exatidão

A exatidão do método foi determinada a partir de ensaios de recuperação em que quantidade conhecidas do analito foi adicionada à amostra em três níveis de concentração (1,50, 2,00 e 2,50 × LMR). Os resultados foram expressos em porcentagem de recuperação (INMETRO, 2010):

% Recuperação = ma ÷ mta × 100

em que:

ma = massa do analito na amostra; e
mta = massa teórica injetada do analito.

3.7 Análise cromatográfica

A técnica de validação e as amostras do controle de qualidade foram analisadas no cromatógrafo a gás (Shimadzu GC 17A) acoplado à espectrometria de massas pertencente à Universidade Federal de Viçosa, *Campus* Rio Paranaíba.

Foram adotadas as seguintes condições cromatrográficas: temperatura do detector foi mantida em 300 °C, sendo o nitrogênio foi empregado como gás de arraste e as injeções foram feitas com divisão de fluxo (*split*) de 1:5. As separações foram realizadas em coluna capilar DB-5 da Agilent Technologies, com fase estacionária composta de 5% de fenil e 95% de dimetilsiloxano, 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,10 μm de espessura de filme.

Para determinação simultânea dos três pesticidas após extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (ESL-PBT) foi empregada a seguinte programação de temperatura do forno da coluna: temperatura inicial de 150 °C (2 min), com rampa de aquecimento de 40 °C/min até 210 °C (2 min), seguida de rampa de 10 °C/min até 250 °C (2 min), seguida de rampa de 20 °C/min até 290 °C, sendo esta temperatura mantida por 7 min. A temperatura do injetor foi mantida em 280 °C e o fluxo do gás de arraste empregado foi de 1,2 ml min^{-1}. O volume injetado foi de 1,0 μL e após modificação operacional no sistema passou-se a injetar 2,0 μL o tempo total de análise foi de 32,5 min. As corridas foram gerenciadas pelo software *Shimadzu GC solution*.

Utilizou-se os métodos *Scan* e *Sim*, o *Scan* para identificação das amostras e o *Sim* para a validação da técnica. Antes da validação procedeu-se com o pré-teste no método *Scan*, com os padrões dos agrotóxicos a 10 ppm e acetonitrila, a fim de conhecer os picos do solvente e também do padrão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Otimização da técnica de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura

Neste trabalho, a identificação dos agrotóxicos foi realizada por comparação entre os tempos de retenção (Tabela 9) referentes aos picos dos agrotóxicos em solução-padrão e em extrato de cenoura obtidos em ensaios pré-eliminares. Além disso, a relação massa/carga dos compostos foi utilizada para a identificação dos agrotóxicos por espectrômetro de massas.

Tabela 9 – Tempo de retenção e relação massa/carga dos cincos agrotóxicos estudados

Agrotóxico	Tempo de Retenção (min)	Massa/Carga (m/z)
Procimidona	12,4	96/184
Haloxyfop-metil	12,6	288, 316/114
Linuron	10,6	61/166

O tempo total de análise foi de 32,5 minutos, que pode ser considerado relativamente curto, pela quantidade de compostos presentes. Observou-se no cromatograma dos extratos, a presença de outros picos, os quais são atribuídos aos componentes da cenoura. Esses picos não atrapalharam a visualização dos picos dos agrotóxicos estudados, nem se sobrepuseram aos picos de interesse.

As Figuras 1, 2 e 3 apresentam os gráficos contendo informações sobre os efeitos dos fatores para os três agrotóxicos estudados.

Pelas análises dos efeitos dos fatores sobre a resposta cromatográfica dos agrotóxicos avaliados (Figuras 1, 2 e 3), verificou-se que quanto ao tempo de agitação nenhum dos princípios ativos apresentaram esse parâmetro significativo ao nível de 95% de confiança ($p < 0,05$). Isto é, o aumento do tempo de agitação não interferiu significativamente no método, deste modo, optou-se por considerar o menor valor de tempo de agitação (10 minutos).

Quanto ao fator de tempo de congelamento apenas o linuron apresentou como pouco significativo a este parâmetro e deste modo optou-se por considerar o menor valor (4 horas), uma vez que os demais não apresentaram efeito principal significativo ($p > 0,05$).

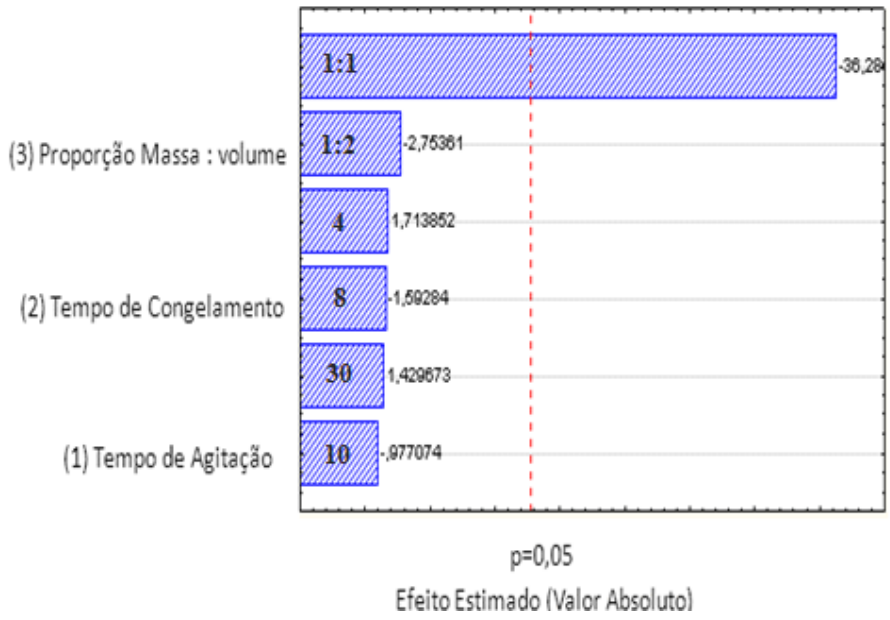


Figura 1 – Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores: 1) tempo de agitação (min); 2) tempo de congelamento (horas); e 3) proporção massa do extrato: volume do solvente extrator (1:1; 1:2) sobre a extração de procimidona em amostras de cenoura.

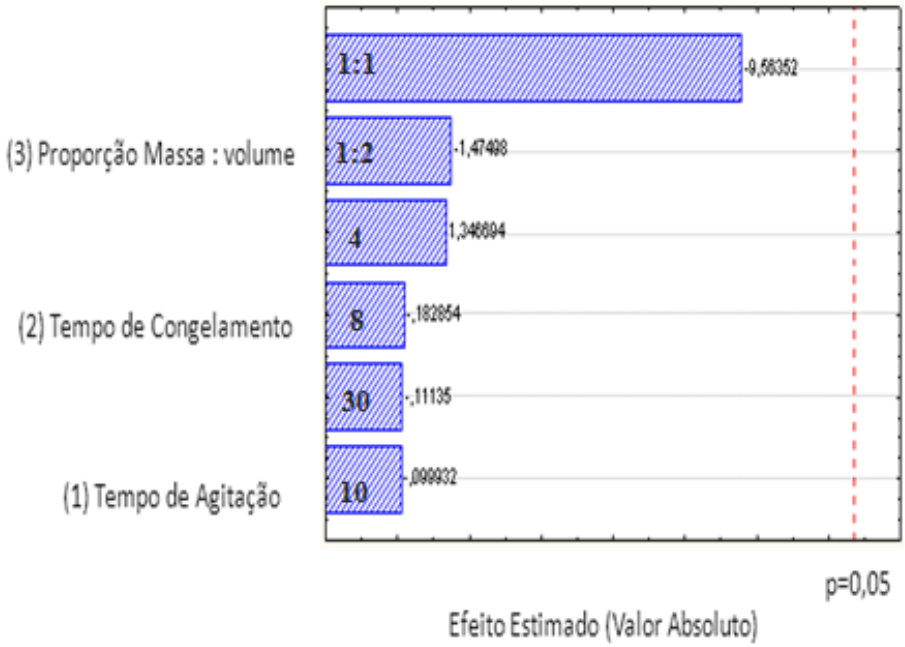


Figura 2 – Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores: 1) tempo de agitação (min); 2) tempo de congelamento (horas); e 3) proporção massa do extrato: volume do solvente extrator (1:1; 1:2) sobre a extração de haloxyfop-metil em amostras de cenoura.

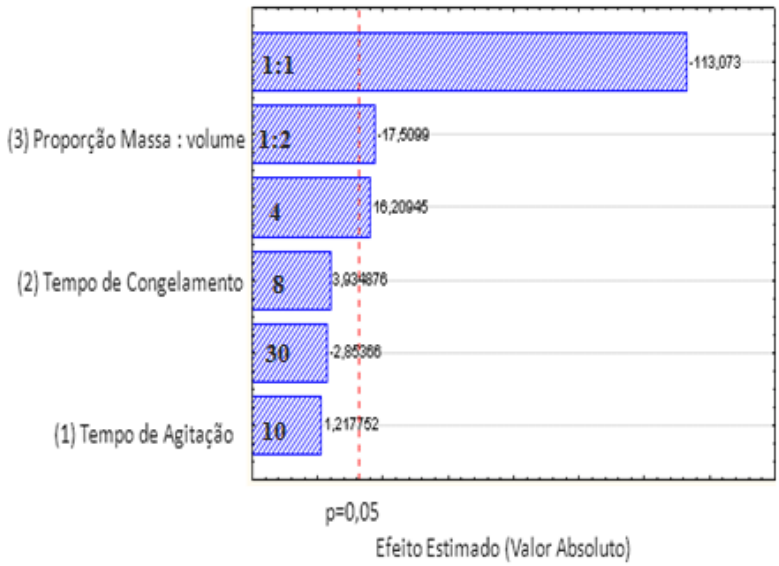


Figura 3 – Diagrama de Pareto dos efeitos dos fatores: 1) tempo de agitação (min); 2) tempo de congelamento (horas); e 3) proporção massa do extrato: volume do solvente extrator (1:1; 1:2) sobre a extração de linuron de amostras de cenoura.

Já para razão massa do extrato: volume do solvente extrator os agrotóxicos procimidona e linuron apresentaram significância e indicaram tendência negativa (nível baixo), ou seja, que para obter maior resposta, deve-se manter a proporção com o menor volume estudado (4 g:4 mL ou 1:1).

Desta forma, para a condução dos experimentos de validação da técnica de detecção dos três agrotóxicos em amostras de cenoura por cromatografia gasosa definiu-se o uso dos seguintes parâmetros: volume de acetonitrila de 4,0 mL; massa de amostra de 4 g; tempo de agitação de 10 minutos e tempo de refrigeração de 4 h. Esta técnica ESL-PBT otimizada apresenta também como vantagens o consumo de pequeno volume de mistura extratora, evitando-se a necessidade de etapas de evaporação e troca de solvente.

Resultados semelhantes foram encontrados por BITTENCOURT (2008), que observou que o tempo de agitação, não apresentou significância dentro dos limites estudados para batata e solo por ESL-PBT. Os pesquisadores VIEIRA, NEVES e QUEIROZ (2007), também observaram que o aumento do tempo de contato e de agitação dos piretróides na água não proporcionou aumento significativo na porcentagem de recuperação de extração desses compostos por Extração Liquido-Liquido-Partição em Baixa Temperatura (ELL-PBT). Porém, Dardengo (2007) relatou

que em seu estudo, a agitação por 15 minutos combinada com a aplicação do ultrassom, proporcionou melhores valores de recuperação dos agrotóxicos em batata por ESL-PBT.

Segundo Dardengo (2007), Gourlart (2008) e Pinho (2009), no caso de matrizes complexas como leite, batata e tomate, a extração de resíduos de agrotóxicos em fase única com a partição induzida pelo abaixamento de temperatura, também se mostrou mais eficiente Nesses estudos foram observados que parâmetros, tais como, proporção de solvente extrator, tempo de agitação, a relação massa de amostra: concentração do analito e força iônica influenciavam na porcentagem de recuperação dos analitos.

Dardengo (2007) otimizou e validou metodologia para extração e análise simultânea de resíduos de agrotóxicos em batata. Avaliou-se por dois tipos de congelamentos (lento e rápido) na recuperação de agrotóxicos. Observou que não houve influência nas porcentagens de recuperação e que as maiores porcentagens de recuperação de agrotóxicos foram obtidas no intervalo de 0 a 8 horas de congelamento após a fortificação e ESL-PBT. Assim também, Bittencourt (2008) obteve resultados, em que o congelamento médio de 8 horas proporcionou melhores porcentagens de recuperação dos agrotóxicos em batata e solo por ESL-PBT. Vieira, Neves e Queiroz (2007) otimizaram o tempo de congelamento no processo de extração simultânea dos piretróides em água por ELL-PBT (extração líquido-líquido por partição em baixa temperatura) e dois métodos referência, que utilizaram como solvente extrator acetato de etila e diclorometano, respectivamente. Observaram que o aumento do tempo de contato e de agitação dos compostos na água não proporcionaram aumento significativo na porcentagem de recuperação.

Vieira, Neves e Queiroz (2007), obtiveram resultados contraditórios quanto ao volume do solvente extrator, em que o aumento da proporção do volume do solvente acetonitrila em relação ao volume de amostra, de 1:1 para 1:2 (v/v) (amostra:acetonitrila), aumentou o rendimento de extração de 11% para λ-cialotrina e de 7% para cipermetrina em água por ELL-PBT.

4.2 Validação do método analítico

Validação de um método analítico é a confirmação por exame e fornecimento de evidência objetiva de que os requisitos específicos para um determinado uso pretendido são atendidos. A validação de métodos desenvolvidos no laboratório é efetuada após seleção, desenvolvimento e otimização dos métodos (RIBANI *et al*., 2004).

Segundo o INMETRO (2010), os parâmetros analíticos de desempenho analítico normalmente utilizados para validação de métodos de separação são: seletividade, linearidade de resposta do método, limite de detecção e limite de quantificação, exatidão e precisão.

A seletividade é a capacidade que o método possui de medir exatamente um composto em presença de outros componentes, tais como impurezas, produtos de degradação e componentes da matriz (BRASIL, 2003). Por isso, a seletividade é o primeiro passo no desenvolvimento e validação de um método instrumental de separação, para garantir que o pico de resposta analisado seja exclusivamente do composto de interesse (RIBANI et al., 2004).

Este parâmetro foi avaliado para os três agrotóxicos estudados, comparando os cromatogramas de extrato de matriz de cenoura isenta de agrotóxicos com extratos da matriz fortificada com 10 ppm dos agrotóxicos monitorados, preparada conforme a metodologia otimizada.

Os cromatogramas (Figura 4) referentes a essas amostras foram comparados, não sendo observado nenhum interferente como resposta nos tempos de retenção dos analitos de interesse para nenhum dos agrotóxicos.

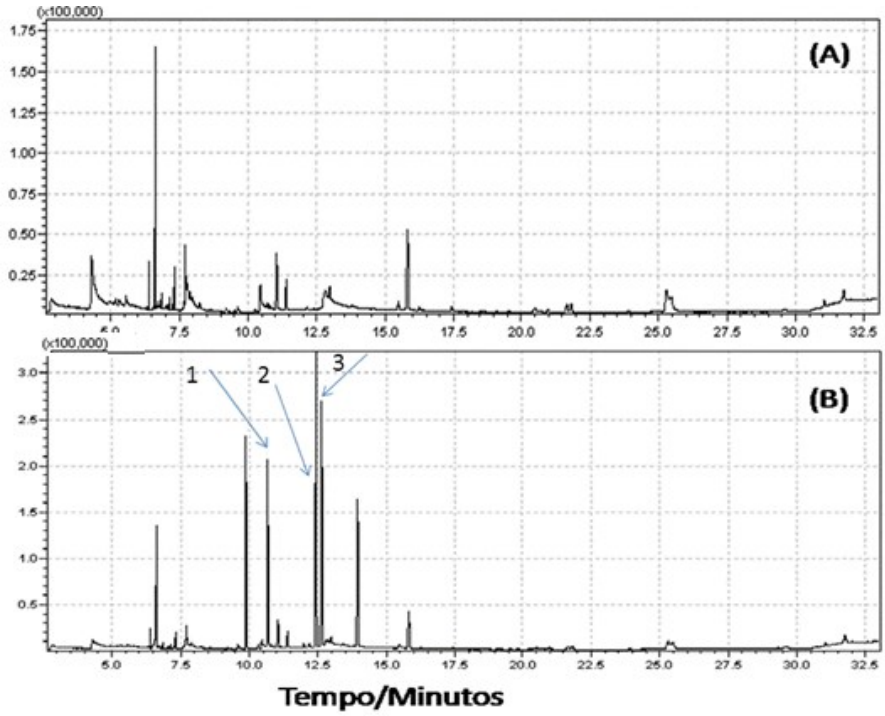


Figura 4 – Cromatogramas de extratos obtidos de amostra de cenoura: A) isenta de pesticidas; B) contendo os pesticidas (1 = linuron – 10,6 minutos, 2 = procimidona – 12,4 minutos, 3 = haloxyfop-metil – 12,6 minutos) a 3,5 $mg.kg^{-1}$.

A linearidade de resposta de um método corresponde à capacidade do mesmo demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado (BRASIL, 2003). Em uma análise cromatográfica esta resposta corresponde à área do pico referente a cada composto.

Determinou-se a linearidade de resposta do método pela injeção e análise de extratos obtidos de amostras de cenouras fortificadas com 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0 e 3,5 $mg.kg^{-1}$do princípio ativo dos agrotóxicos submetidos à técnica de extração otimizada.

As curvas analíticas (Figuras 5, 6 e 7) relacionam as razões das áreas dos analitos e do padrão interno com as concentrações, obtendo-se assim as equações de reta e o coeficiente de correlação (r^2). A ANVISA (BRASIL, 2003) recomenda um coeficiente de determinação igual ou superior a 0,99; e deste modo de acordo com a Tabela 10, os valores indicam a boa linearidade de resposta do método para as concentrações próximas ao LMR, já que apresentam valores superiores a 0,99.

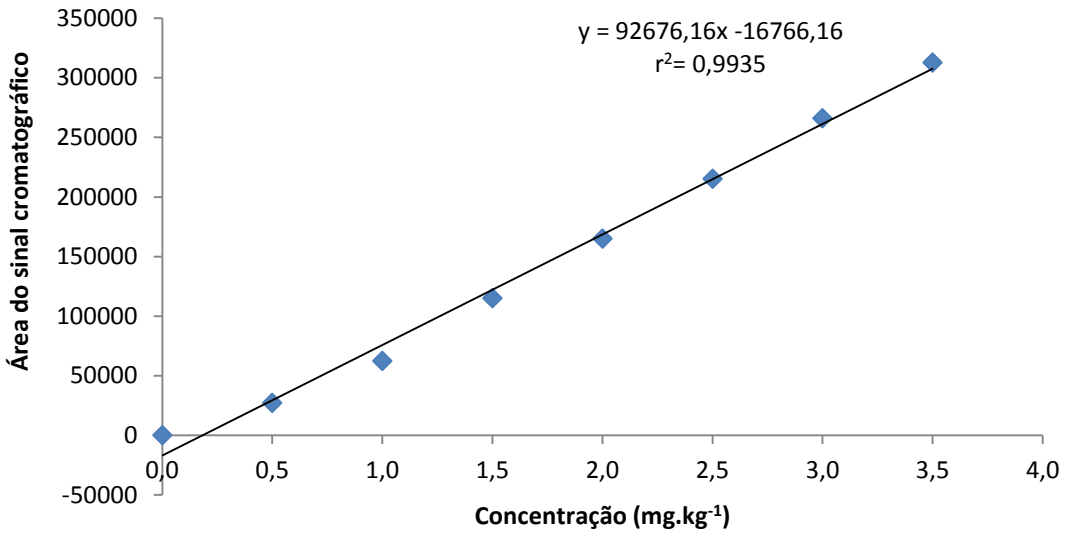


Figura 5 – Curva analítica obtida pela análise de extratos de amostras de cenoura fortificadas em oito concentrações de procimidona.

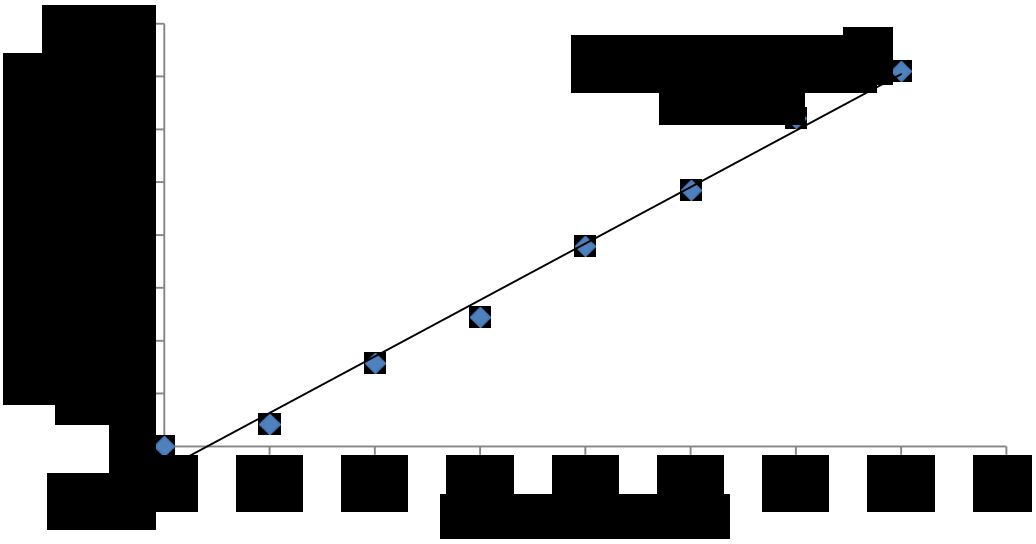


Figura 6 – Curva analítica obtida pela análise de extratos de amostras de cenoura fortificadas em oito concentrações de haloxyfop-metil.

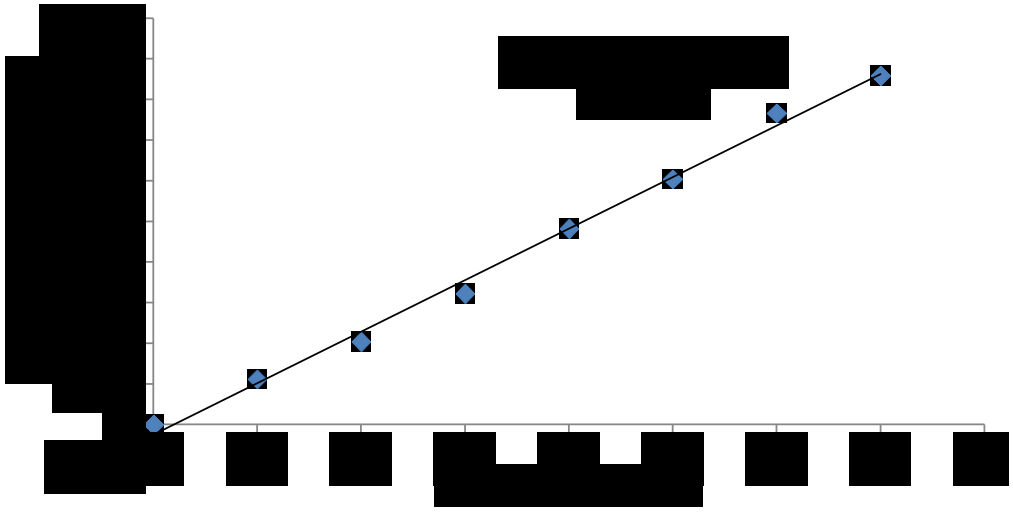


Figura 7 – Curva analítica obtida pela análise de extratos de amostras de cenoura fortificadas em oito concentrações de linuron.

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental (RIBANI *et al*., 2004). Já o limite de quantificação (LQ) representa a menor quantidade do analito que pode ser quantificado com exatidão, utilizando um determinado procedimento experimental (INMETRO, 2010).

Os cálculos dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) (Tabela 10) foram realizados pelo método baseado nos parâmetros da curva analítica (RIBANI *et al*., 2004).

Tabela 10 – Figuras analíticas de mérito para determinação de agrotóxicos em cenoura

Parâmetros	Linuron	Haloxyfop metil	Procimidona
Faixa de trabalho	0,5 - 3,5	0,5 - 3,5	0,5 - 3,5
LD ($mg.kg^{-1}$)	0,20	0,16	0,23
LQ ($mg.kg^{-1}$)	0,61	0,48	0,69
Inclinação da curva	126736,52	113202.43	92676,17
CV* (%)[1/]	0,9929	0,9914	0,9935

* CV = coeficiente de variação.

O limite de quantificação alcançado pela metodologia é adequado à proposta do trabalho, uma vez que os o valores obtidos para os agrotóxicos linuron e procimidona (0,61 e 0,69 $mg.kg^{-1}$) são inferiores ao valor de 1 $mg.kg^{-1}$, o qual é referente à concentração máxima permitida pela ANVISA (BRASIL, 2012 b) e USEPA (USEPA, 2013) para esses dois agrotóxicos em cenouras. Como não há LMR na legislação para o haloxyfop-metil, foi adotado o mesmo valor dos citados (1 $mg.kg^{-1}$) para comparação. Dessa forma, para os três agrotóxicos avaliados, o LQ alcançado é satisfatório.

Os limites de detecção e de quantificação podem ser afetados pelas condições cromatográficas, como tempo de uso da coluna cromatográfica e estabilidade do detector, bem como do detector utilizado (RIBANI *et al*., 2004).

A precisão é um termo geral para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas (INMETRO, 2010). A precisão foi expressa em termos de repetitividade e em três níveis de concentração. As amostras foram fortificadas em seis replicatas nas concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5 mg kg^{-1}. Os resultados foram expressos pelo coeficiente de variação (CV).

Para a análise de resíduos de agrotóxicos o procedimento analítico deve ser capaz de recuperar, em cada nível de fortificação, de 70 a 120% em média, com uma precisão de $CV \leq 20$ % (Brasil, 2011d). Como os valores de coeficiente de variação obtidos (Tabela 11) estão dentro do intervalo $CV \leq 20$ %, pode-se concluir que a precisão do método é adequada.

Tabela 11 – Coeficientes de variações (CV) obtida pela análise de extratos obtidos de amostra de cenoura fortificada com diferentes agrotóxicos em três concentrações diferentes

Agrotóxico	Precisão (CV, %)*		
	0,5 mg kg^{-1}	1,0 mg kg^{-1}	1,5 mg kg^{-1}
haloxyfop-metil	5,2	11,6	8,7
Linuron	3,3	0,8	2,0
Procimidona	2,6	12,8	9,3

* CV = coeficiente de variação.

A exatidão de um método é definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro (INMETRO, 2010).

Os resultados obtidos para extração dos agrotóxicos em cenoura, referentes às porcentagens de recuperação estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Porcentagens de recuperação (% R) obtida pela análise de extratos obtidos de amostra de cenoura fortificada com diferentes agrotóxicos em três concentrações diferentes

Concentração Teórica (mg.kg^{-1})	Agrotóxico	Concentração Obtida (mg.kg^{-1})	% de Recuperação
1,5	linuron	1,369 ±	91,32
2,0		2,002 ±	100,12
2,5		2,481 ±	99,27
1,5	haloxyfop-metil	1.530 ±	102,22
2,0		2,040 ±	102,89
2,5		2,575 ±	103,60
1,5	procimidona	1,408 ±	93,92
2,0		2,190 ±	109,52
2,5		2,661 ±	106,47

De acordo com os resultados da Tabela 12, as porcentagens de recuperação obtidas nos três níveis ensaiados mostraram-se superiores a 90%, deste modo há uma boa exatidão do método proposto. No estudo de ABAD et al. (2010) foram usados 14 agrotóxicos (captan, clorotalonil, dicloran, fention, folete, iprodiona, linuron, malationa, prometrina, procloraz, procimidona, triclorfom e trifluralina) no desenvolvimento de um método multiressíduo, utilizando cenoura com líquido pressurizado (PLE). A dispersão da matriz foi feita em fase sólida, e os materiais dispersantes aplicados foram o Florisil, XAD-4, XAD-7 e C18. Diclorometano, acetato de etila e acetona foram empregados

como solventes para PLE, a 75ºC e 1500 psi. As recuperações dos analitos para cenouras liofilizadas ficaram na faixa de 70 a 133%.

Entretanto, os percentuais de recuperação obtidos para as cenouras úmidas não foram satisfatórios (< 70%). De acordo com os autores, a presença das moléculas de água na matriz não favorece a interação entre a fase sólida e os analitos ou dificulta o acesso dos solventes extratores. Os coeficientes de determinação das curvas analíticas situaram-se na faixa de 0,9821 a 0,9997; sendo de 0,9877 para o linuron e de 0,9980 para procimidona. Os limites de detecção para os vários compostos investigados ficaram entre 0,0024 a 0,1968 $mg.kg^{-1}$; obtendo para o linuron o valor de 0,0540 e para a procimidona o valor de 0,072. Os limites de quantificação situaram-se e entre 0,0072 a 0,5963 $mg.kg^{-1,}$ sendo para o Linuron 0,1637 e para a procimidona 0,0219.

4.3 Monitoramento de amostras de cenouras comerciais

Após a validação da técnica proposta de detecção e quantificação de resíduos de pesticidas em amostras de cenoura, realizou-se monitoramento em vinte amostras comerciais produzidas no município de Rio Paranaíba, Minas Gerais. Os resultados obtidos nessas amostras estão apresentados na Tabela 13. Para os pesticidas procimidona e linuron todas em todas as amostras foram detectados resíduos os pesticidas; entretanto, apenas 10% das amostras apresentaram níveis de resíduos acima do LMR estabelecido para cenoura de 1,0 $mg.kg^{-1}$. O pesticida haloxifop-metílico não tem LMR estipulado pela ANVISA, dessa forma não é desejável a presença do mesmo na amostra de cenoura. Nesse estudo, em todas as amostras avaliadas houve a presença do pesticida haloxyfop-metil.

Tabela 13 – Quantificação de resíduos de agrotóxicos ($mg.kg^{-1}$) em amostras comerciais

Amostra	Linuron	Haloyfop-metil	Procimidona
1	0,461	0,123	0,979
2	0,639	0,206	0,849
3	0,712	0,218	1,123
4	9,159	0,208	0,635
5	0,358	0,220	0,433
6	0,375	0,213	0,696
7	0,104	0,206	0,222
8	0,099	0,208	0,225
9	0,100	0,206	0,217
10	0,108	0,207	0,203
11	0,103	0,206	0,191
12	0,159	0,206	0,796
13	3,203	0,209	0,237
14	0,861	0,206	0,284
15	0,108	0,211	0,531
16	0,107	0,206	5,852
17	0,697	0,206	2,513
18	0,100	0,206	0,251
19	0,107	0,206	0,198
20	0,100	0,206	0,512

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A validação de uma técnica é essencial para que se tenha interpretação confiável do resultado obtido.

A metodologia ESL/PBT otimizada e validada nesse trabalho para extração de resíduo dos agrotóxicos em amostras de cenoura e analisada por CG-MS resultou em um método simples e eficaz, consumindo uma pequena quantidade de amostra e solvente extrator.

Os parâmetros avaliados no processo de validação, tais como: seletividade, limite de detecção, limite de quantificação, linearidade e exatidão indicaram que o método ESL-PBT é eficiente para a extração dos agrotóxicos: haloxyfop-metil, linuron e procimidona em cenoura.

O monitoramento realizado em amostras de cenoura produzidas no município de Rio Paranaíba mostrou que os teores médios encontrados para procimidona e linurom estavam acima do permitido pela Anvisa. O pesticida haloxyfop metil não apresenta referência na legislação vigente, sendo nesse caso, proibida a detecção do mesmo nas amostras de cenoura.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAD, F. C.; WINCK, P. R.; SILVA, J. M.; CAMARAO, E. B.; ZINI, C. A. Multiresidue determination of pesticides in carrots using pressurized liquid extraction and gas chromatography with mass Spectrometry detector. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 21, n. 3, p. 461-468, 2010.

ABHILASH, P. C.; JAMIL, S.; SINGH, N. Matrix solid-phase dispersion extraction versus solid-phase extraction in the analysis of combined residues of hexachlorocyclohexane isomers in plant matrices. **Journal of Chromatography A**, v. 1176, n. 7, p. 43, 2007.

AGÜERRA, A. Multiresidue method for the analysis of multiclass pesticides in agricultural products by gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Analyst,** Cambridge, v. 1, n. 27, p. 347-354, 2002.

ALMEIDA, F. V. *et al*. Substâncias tóxicas persistentes (STP) no Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, p. 1976-1985, fev. 2007.

ARAÚJO, P. M. **Estudo da desidratação osmótica da cenoura (*Daucuscarota L.*) em fatias**. 2010. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

BAKORE, N.; JOHN, P. J.; BHATNAGAR, P. Organochlorine pesticide residues in wheat and drinking water samples from Jaipur, Rajasthan, Índia. **Environmental Monitoring and Assessment**, Jaipur, v. 98, n. 3, p. 381-389, set. 2003.

BELITZ, H.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. **Food chemistry**. Berlim: Springer, 2004. 490 p.

BITTENCOURT, L. M. **Dissipação e monitoramneto dos inseticidas clorpiriflós e thiamethoxam em tubérculos e solo cultivado com batata (*Solanumtuberosum L.*)**. 2008. 81 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

BOTITSI, H.; ECONOMOU, A.; TSIPI, D. Development and validation of a multi-residue method for the determination of pesticides in processed fruits and vegetables using liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 389, n. 6, p. 1685-1695, nov. 2007.

BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de junho de 1989. **Legislação federal de agrotóxicos e afins**. Brasília: Ministério da Agricultura, Departamento de Defesa e Inspeção Vegetal, 1989.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. **Guia de validação de métodos analíticos e bionalíticos**, Brasília: ANVISA, 2003. 15 p.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Resíduos de agrotóxicos em alimentos. **Saúde Pública**, São Paulo, v. 40, n. 2, p. 361-363, 2006.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. AGROFIT. **Sistema de agrotóxicos fitossanitários. Consulta sobre produtos formulados.** 2007. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons.>. Acesso em: 18 jan. 2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. **Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC)**. Brasília: MAPA, 2009. 24 p.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA)**. Relatório de atividades de 2009. Brasília: ANVISA, 2010a. 22 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. **Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC)**. Segurança e qualidade de alimentos de origem vegetal produzidos no Brasil. Brasília: MAPA, 2010b. 20 p.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA)**. Relatório de atividades de 2010. Brasília: ANVISA, 2011a. 26 p.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA)**. Relatório de atividades de 2010. Brasília: ANVISA, 2011b. 26 p.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. **Nota técnica de esclarecimento sobre o risco de consumo de frutas e hortaliças cultivadas com agrotóxicos**. 2011. Brasília: ANVISA, 2011c. 26 p.

BRASIL. **Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Manual de garantia da qualidade analítica**. Brasília: MAPA/ACS, 2011d. 227 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. **IN nº 27, de 11 de dezembro de 2012**.Tabela de agrotóxicos monitorados e limites máximos de resíduos. Brasília: MAPA, n.240, 2012a.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Índice monográfico – Procimidona, 2012b. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/83def20047457e2b8a10de3fbc4c6735/P33++Procimidona_novo.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 5 maio 2013b.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, Índice monográfico – Haloxyfop-metil. 2012c. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/77cf9580474596609e31de3fbc4c6735/h07.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 5 maio 2013c.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, Índice monográfico - Linuron. 2012. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/5933c38

04745968d9e5ede3fbc4c6735/L02++Linuron.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 5 de maio 2013d.

BOCHNER, R. Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas – SINITOX e as intoxicações humanas por agrotóxicos no Brasil. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 12, n. 1, p. 73-89, 2007.

BRITISH COLUMBIA – MINISTRY OF AGRICULTURE: **About pesticides, general information**. 2013. Disponível em: <http://www.agf.gov.bc.ca/pesticides/a_3.htm>, acesso em: 2 jun. 2013.

BULL, D.; HATHAWAY, D. **Pragas e venenos** – Agrotóxicos no Brasil e no terceiro mundo. Rio de Janeiro: Vozes, 1986. 235 p.

CALDAS, E. D. Resíduos de agrotóxicos em alimentos e o *Codex Alimentarius*. **Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 33, n. 5, p. 50-56, 1999.

CALDAS, E. D.; SOUZA, L. C. R. K. Chronic dietary risk for pesticide residues in food in Brazil. **Food Additives and Contaminants**, v. 21, n. 11, p. 1057-1064, nov. 2004.

CALDAS, E. D.; TRESSOU, J.; BOON, P. E. Dietary exposure of Brazilian consumers to dithiocarbamate pesticides – a probabilistic approach. **Food and Chemical Toxicology**, v. 44, n. 9, p. 1562-1571, set. 2006a.

CALDAS, E. D.; BOON, P. E.; TRESSOU, J. Probabilistic assessment of the cumulative acute to organophophorus and carbamate insecticides in the Brazilian diet. **Toxicology**, v. 222, n. 2, p. 132-142, maio 2006b.

CERRI, F. **Validação de metodologia para análise de procimidona em morango e determinação de seus resíduos na fruta *in natura* e produtos processados**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11141/tde-15122008-145419/>. Acesso em: 8 maio 2014.

CODEX. Codex Alimentarius. **Pesticides residues in food –** Maximum residue limits. Food and Agriculture Organization of United Nations. Vol. 2B. Rome: World Health Organization, 2000.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia.** 1. ed. Campinas, São Paulo: Unicamp, 2006. 456 p.

COSTA, L. M. *et al*. Planejamento fatorial aplicado a digestão de amostra de feijão assistida por radiação microondas. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 149-152, 2006.

DAMS, R. I. Pesticidas: Usos e perigos à saúde e ao meio ambiente. **Health and Environment Journal**, v. 7, n. 2, 2006.

DARDENGO, R. P. **Análise multiresíduo de inseticidas em batatas (*Solanum tuberosum L*).** 2007. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

DOMINGUES, M. R.; BERNARDI, M. R.; ONO, E. Y. S.; ONO, M. A. Agrotóxicos: Risco à saúde do trabalhador rural. **Ciências Biológicas e da Saúde**, Londrina, v. 25, p. 45-54, jan./dez. 2004.

DUARTE-VOGEL, S.; VILLAMIL-JIMENEZ, L. C. Micotoxinas em la salud pública. **Salud Pública**, Colombia, v. 8, n. 1, p. 129-135, fev. 2006.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Hortaliças. **Situação da produção de hortaliças no Brasil**. 2008. Gama, DF, 2009. Disponível em: <http://www.cnph.embrapa.br/paginas/hortalicas_em_numeros/hortalicas_em_numeros.htm>. Acesso em: 14 jul. 2013.

EMATER-DF. Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Distrito Federal. Empreendimentos de assistência técnica e extensão rural do Distrito Federal. **Plantio de Cenoura**. 2002. Disponível em: <www.emater.df.gov.br.2002>. Acesso em: 3 jul. 2013.

FARIA, N. M. X.; FASSA, A. C. G.; FACHINNI, L. A. Intoxicação por agrotóxicos no Brasil: os sistemas oficiais de informação e desafios para realização de estudos epidemiológicos. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 12, n. 1, p. 25-38, 2007.

FOOTPRINT: Creating tools for pesticide risk assessment and management in Europe. University of Hertfordshire, 2012. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>. Acesso em: 13 maio 2013.

GALINARO, C. A.; FRANCO, D. W. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) em cachaça, rum, uísque e álcool combustível. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1447-1451, 2009, jan. 2009.

GALLI, A. *et al*. Utilização de técnicas eletro analíticas na determinação de agrotóxicos em alimentos. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 105-112, jan./fev., 2006.

GARABRANT, D. H. Dioxin exposure study: predictors of human serum dioxin concentrations in Midland and Saginaw. **Environmental Health Perspectives**, Michigan, v. 112, n. 5, p. 818-824, maio 2009.

GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, R. M.; CANCHO-GRANDE, B.; SIMAL-GÁNDARA, J. Decay of fungicide residues during vinification of white grapes harvested after the application of some new active substances against downy mildew. **Food Chemistry**, v. 125, n. 2, p. 549-560, mar. 2011.

GOMES, A. T.; CEREDA, M. P.; VILPOUXO, O. Desidratação osmótica: uma tecnologia de baixo custo para o desenvolvimento da agricultura familiar. **Revista de Gestão e Desenvolvimento Regional**. v. 3, n. 3, p. 212-226, 2007.

GOULART, S. M. *et al*. Low-temperature clean-up method for the determination of pyrethroids in milk using gas chromatography with electron capture detection, **Talanta**, 2008.

HELENO, F.F. **Ozonização: uma estratégia para remoção de resíduos de agrotóxicos em alimentos.** 2013. 86 f. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo agropecuário 2006**: Resultados preliminares. Rio de Janeiro, 2006. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/agropecuaria/censoagro/2006/agropecuario.pdf>. Acesso em: 10 maio 2013.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. DOQ-CGCRE-008: **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**. Rio de Janeiro: INMETRO, 2010. 20 p.

JARDIM, I. C. S. F.; ANDRADE, J. A.; QUEIROZ, S. C. N. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global – um enfoque às maçãs. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 996-1012, abr. 2009.

JURASKE, R.; MUTEL, C.; STOESSEL, F.; HELLWEG, S. Life cycle human toxicity assessment of pesticides: comparing fruit and vegetable diets in Switzerland and the United States. **Chemosphere**, v. 77, n. 7, p. 939-945, 2009.

KAALE, E.; CHAMBUSO, M.; KITWALA, J.; Analysis of residual oxytetracycline in fresh milk using polymer reversed-phase column **Food Chemistry**, v. 107, n. 3, p. 1289-1293, 2008.

KAUSHIK, G.; SATYA, S. I.; NAIK, S. N. Food processing a tool to pesticide residue dissipation-A review. **Food Research International**, v. 42, n. 4, p. 26-40, 2009.

KHALILI-ZANJANI, M. R. *et al*. Extraction and determination of organophosphorus pesticides in water samples by a new liquid phase microextraction-gas chromatography-flame photometric detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 606, n. 2, p. 202-208, jan. 2008.

KIRCHNER, M. et al. Fast gas chromatography for pesticide residues analysis using analyteprotectants. **Journal of Chromatography A**, v. 1186, n. 8, p. 271, 2008.

KOVALCZUK, T. *et al*. Novel approach to fast determination of multiple pesticide residues using ultra-performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry. **Food Addiction Contaminated**, v. 25, n. 5, p. 444, 2008.

LIMA, K. S. C. et al. Efeito de baixas doses de irradiação nos carotenóides majoritários em cenouras prontas para o consumo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 2, p. 183-193, abr./jun. 2004.

LIU, Z.; WANG, C. Foliar uptake of pesticides- Present status and future challenge. **Pesticide-Biochemistry & Physiology**, v. 87, n. 9, p. 1-8, 2007.

MALDANER, L.; SANTANA, C. C.; JARDIM, I. C. S. F. HPLC determination of pesticides in soybeans using matrix solid phase dispersion, **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 31, n. 7, p. 972-978, 2008.

MANSOUR, S. Pesticide exposure - Egyptian scene. **Toxicology**, v. 198, n. 3, p. 91-115, maio 2004.

MASTOVSKÁ, K.; LEHOTAY, S. J. Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues. **Journal of Chromatography A**, v. 1040, n. 5, p. 259-272, abr. 2004.

MELO, L. F. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. New materials for solid-phase extraction and multiclass high-performance liquid chromatographic analysis of pesticides in grapes. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1032, n. 5, p. 51-58, abr. 2004.

MERKULOVA, N. L.; SHAPOVALOVA, E. N.; SHPIGUN, O. A. Features of the separation of pesticides of different classes by reversed-phase high-performance Chromatography, **Analytical Chemistry**, v. 61, n. 4, p. 343-341, 2006.

MEYER, T. N.; RESENDE, I. L. C.; ABREU, J. C. Incidência de suicídios e uso de agrotóxicos por trabalhadores rurais em Luz (MG), Brasil. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, São Paulo, v. 32, n. 116, p. 24-30, 2007.

MORAIS, L. S. R. *et al*. Otimização de técnica de extração de agrotóxicos em solo para análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 30., Águas de Lindóia, 2007.

NÚNEZ, J. E. V. *et al*. Sistemas de preparo de solo e acúmulo de metais pesados no solo e na cultura do pimentão (*Capsicum annum* L.). **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 36, n. 1, p. 113-119, jan./fev. 2006.

OLIVEIRA, C. *et al*. Solubilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto enriquecido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 1, p. 171-181, 2003.

OMS. Organização Mundial da Saúde. **Impacto na saúde pública dos agrotóxicos usados na agricultura**. Genebra: Organização Mundial da Saúde, 1990.

OPS. Organização Pan-Americana da Saúde. **Manual de vigilância da saúde de populações expostas a agrotóxicos**. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância Sanitária. Brasília: Organização Pan-americana da Saúde/OMS, 1996.

PAULINO, G. S.; GOMES, F. C.; NUNES, A. T.; DELFINO, A. M. B.; FOOK, S. M. L. Estudo epidemiológico das intoxicações por “chumbinho” em Campina Grande, Paraíba. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 23, 2010.

PAYÁ, P. *et al*. Analysis of pesticide residues using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) pesticide multirresidue method in combination with gas and liquid chromatography and tandem mass spectrometry detection. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 389, n. 9, p. 1697, 2007.

PERES, F.; ROZEMBERG, B.; LUCCA, S. R. Percepção de riscos no trabalho rural em uma região agrícola do estado do Rio de Janeiro. Brasil: agrotóxicos, saúde e ambiente. **Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 6, p. 1836-1844, nov./dez. 2005.

PICÓ, Y. *et al*. Confirmation of fenthion metabolites in oranges by IT-MS and QqTOF-MS. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 24, p. 9350-9363, nov. 2007a.

PICÓ, Y. et al. Identification of unknown pesticides in fruits using ultra-performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry. Imazalil as a case study of quantification, **Journal of Chromatography A**, v. 1176, n. 13, p. 123-134, dez. 2007b.

PIKKEMAAT, M. I. G. *et al*. A new microbial screening method for the detection of antimicrobial residues in slaughter animals: The Nouws antibiotic test (NAT-screening). **Food Control,** Guildford., v. 19, n. 8, p. 781-789, ago. 2008.

PINHO, G. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R. Análise de resíduos deagrotóxicos em tomates empregando dispersão da matriz em fase sólida(DMFS) e cromatografia gasosa. **Química Nova**, São Paulo, SP, v. 32, n. 1, p. 92-98, 2009.

PPDB. Pesticide Properties Data Base. Hatfield: University of Hertfordshire: AERU, 2012.

RADIS. Comunicação em saúde. Agrotóxicos – FIOCRUZ, 2010. Disponível em: <http://www.trabalhodecente.org/2010/07/revista-da-fiocruz-destaca-danos-dos.html>. Acesso em: 10 jun. 2013.

RAMALHO, J. F. G. P.; SOBRINHO AMARAL, N. M. B. Metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 9, p. 120-129, dez. 2001.

RATH, S.; CANAES, L. S. Contaminação de produtos de higiene e cosméticos por n-nitrosaminas. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2159-2168, abr. 2009.

RIBANI, M. *et al*. Validação em método cromatográfico e eletroforéticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RODRIGUES, N. R. Agrotóxicos: análise de resíduos e monitoramento. **Multiciência**, v. 7, n. 2, p. 46-53, 2006.

SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. P.; CAMPOS, S. X. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 53-58, 2003.

SCHWANZ, T. G. *et al*. Determinação de bifenilos policlorados em milho através de extração em fase sólida seguida de cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 3, p. 553-558, jan. 2012.

SILVA, J. J. O.; ALVES, S. R.; MEYER, A.; PEREZ, F.; SARCINELLI, P. N.; MATTOS, R. C. O. C.; MOREIRA, J. C. Influência de fatores socioeconômicos na contaminação por agrotóxicos, Brasil. **Revista de Saúde Pública**, v. 3, n. 2, p. 130-135, 2001.

SOARES, W.; ALMEIDA, R. M. V. R.; MORO, S. Trabalho rural e fatores de risco associados ao regime de uso de agrotóxicos em Minas Gerais, Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 4, p. 1117-1127, jul./ago, 2003.

SILVA, J. M. et al. Agrotóxico e trabalho: uma combinação perigosa para a saúde do trabalhador rural. **Ciência & Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 4, p. 891-903, out./dez. 2005.

SINDAG - Sindicato Nacional da Indústria de produtos para a defesa agrícola. O uso de defensivos é intensificado no Brasil. Brasília, 2012. Disponível em: <http://www.sindag.com.br/noticia.php?News_ID=2278>. Acesso em: 4 jan. 2014.

SKRBIC, B.; PREDOJEVIC, Z. Leves of organoclhorine pesticides in crops and related products from Vojvodina, Serbia: Estimated dietary intake. **Environmental Contamination Toxicology**, v. 628, n. 9, p. 54-58, 2008.

SOUZA, A. F. *et al*. **Cultivo de cenouras**. Embrapa Hortaliças, 2006. Disponível em: <http://www.cnph.embrapa.br/sistprod/cenoura/index.htm>. Acesso em: 6 jun. 2013.

SWARUP, D.; PATRA, R.C. Environmental pollution and its impact on domestic animals and wildlife. **Journal of Animal Science**, Indian, v. 75, n. 2, p 231-237, 2005.

ULBRICH, A. V.; RODRIGUES, B. N.; LIMA, J. Efeito residual dos herbicidas imazaquin e imazethapyr, aplicados na soja, sobre o milho safrinha. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 16, n. 2, p. 137-147, ago. 1998.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Soil screening guidance:** User's guide. Washington, DC: Office of Solid Waste and Emergency Response, 2013. Disponível em: <http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-PEST/2005/August/Day-24/p16685.htm>, Acesso em: 1º jun. 2013a.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Soil screening guidance:** User's guide. Washington, DC: Office of Solid Waste and Emergency Response, 2013. Disponível em: <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/haloxyfop-methylparathion/haloxyfop-ext.html&prev=/search%3Fq%3Dhaloxyfop%2Bmethyl%2Bepa%26biw%3D800%26bih%3D431>, Acesso em: 1º jun. 2013b.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Soil screening guidance:** User's guide. Washington, DC: Office of Solid Waste and Emergency Response, 2013. Disponível em: <http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/factsheets/0047fact.pdf>, Acesso em: 1º jun. 2013c.

VIEIRA, H. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R. Otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura (ELL-PBT) para piretróides em água e análise por CG. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 535-540, jan. 2007.

WHO. World Health Organization. **World:** Food safety – Chemical risks in food. Geneva: Report. 2013. Disponível em: <http://www.who.int/foodsafety/chem/en/>. Acesso em: 5 maio 2013.

ZAMBOLIN, C. M.; OLIVEIRA, T. P.; HOFFNN, A. N.; VILELA, C. E. B; NEVES, D.; ANJOS, F. R. Perfil das intoxicações exógenas em um hospital universitário. **Revista Médica de Minas Gerais**, v. 18, n. 1, p. 5-10, 2008.