Universidade de Brasília
Faculdade de Ciências da Saúde

Resíduos de Agrotóxicos Ditiocarbamatos e Organofosforados em Alimentos Consumidos no Restaurante Universitário-UnB: Avaliação da Exposição Humana

Marilena Vasconcelos de Souza

Brasília
2006

Universidade de Brasília
Faculdade de Ciências da Saúde

Marilena Vasconcelos de Souza

Resíduos de Agrotóxicos Ditiocarbamatos e Organofosforados em Alimentos Consumidos no Restaurante Universitário-UnB: Avaliação da Exposição Humana

Orientador (a): Dra. Eloísa Dutra Caldas

Dissertação apresentada a Faculdade de Ciências da Saúde da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências da Saúde

Brasília, 01 de setembro de 2006.

Universidade de Brasília
Faculdade de Ciências da Saúde

Resíduos de agrotóxicos ditiocarbamatos e organofosforados na dieta total de uma população vegetariana e não vegetariana – avaliação da exposição humana

Banca Examinadora

_____
Dra. Eloísa Dutra Caldas
Orientadora (FAR - UnB)

_____
Dra. Wilma Maria Coelho Araújo
Membro Titular (NUT-UnB)

_____
Dra. Maria Irismar N. Ximenes
Membro Titular (FTB)

_____
Dra. Maria José Roncada
Membro Suplente (FS-UnB)

Brasília, 01 de setembro de 2006

Dedico este trabalho aos meus pais, Lusinete e Philadelphio , por acreditarem que a maior e a melhor herança a ser deixada a seus filhos é a educação. Aos meus irmãos Américo, Faraina e Amy pela amizade e incentivo.

Agradecimentos

À Deus

Agradeço a minha família pelo apoio incondicional e incentivo constante nos meus estudos. Obrigada pela ajuda financeira e principalmente por me ensinar a importância da educação.

Agradeço a Dra. Eloísa Dutra Caldas pela orientação deste trabalho. Obrigada por todas as oportunidades, projetos e ensinamentos. Serei sempre grata por tudo.

Ao Laboratório de Resíduo de Pesticidas - Lacen-DF, pela oportunidade de realizar o experimento em suas instalações e equipamentos.

Ao Agrônomo Celso Tomita da CEPROAN (Centro de Produção de Agricultura Natural) pela doação das frutas e hortaliças orgânicas. Obrigada pela sua gentileza e atenção.

Ao Restaurante Universitário – UnB pela doação das amostras dos alimentos.

À Andréia Jardim pela amizade e companheirismo no Laboratório de Toxicologia. Muito obrigada pelas longas conversas e principalmente pela sua ajuda no experimento.

À Rafaela Maciel Rebelo pelos ensinamentos iniciais da metodologia e pelo grande carinho e amizade.

À Dra. Maria Hosana Conceição pelas informações de química analítica e ajuda nas minhas dúvidas.

À Dra. Maria José Roncada pela aceitação da orientação inicial e pelo carinho e atenção.

A Dra. Wilma Araújo pela ajuda dada por toda a minha trajetória na UnB, desde a especialização até ao mestrado.

Aos amigos do mestrado, que se transformaram em aliados, pelo apoio e incentivo. Em especial Paula Cristina, Alinne e Heloísa.

Em fim, agradeço a todos aqueles que, de algum modo, contribuíram para que me fosse possível realizar este trabalho.

Índice

INTRODUÇÃO.....1
AGROTÓXICOS.....2
A exposição humana a agrotóxicos.....3
Os fungicidas ditiocarbamatos.....6
Os inseticidas organofosforados.....10
Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos.....11
No Brasil.....11
No mundo.....20
AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO HUMANA A AGROTÓXICOS E OS RISCOS PARA A SAÚDE.....21
Avaliação de risco com Estudo da Dieta Total.....25
O RESTAURANTE UNIVERSITÁRIO DE BRASÍLIA.....29
MATERIAIS E MÉTODOS.....32
1.Amostras de alimentos do RU.....32
2. Amostras controle para procedimento de validação das metodologias...34
3. Preparação das amostras.....34
4. Análise de ditiocarbamatos.....35
4.1. Materiais.....36
4.2. Reagentes e soluções.....36
4.3. Reação no sistema vertical.....39
4.4. Determinação.....39
4.5. Limite de quantificação do Espectrofotômetro Shimadzu UV 1650.....40
4.6. Validação da metodologia.....40
4.7. Análise das amostras.....40
5. Análise de inseticidas organofosforados.....41
5.1. Materiais.....41
5.2. Reagentes e soluções.....42

5.3. Procedimento analítico.....43
5.4. Validação da metodologia.....45
5.5. Análise das amostras.....46
6.Avaliação de risco da ingestão de pesticidas na dieta do RU.....47
6.1. Ingestão de ditiocarbamatos.....47
6.2. Ingestão cumulativa aguda de inseticidas organofosforados.....47
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....51
1. Ditiocarbamatos.....51
1.1. Validação da metodologia.....51
1.2. Resíduos de ditiocarbamatos em amostras do RU.....53
1.3. Avaliação de risco da exposição crônica na dieta não vegetariana e vegetariana.....56
2. Organofosforados.....60
2.1. Validação da metodologia.....60
2.2. Resíduos de organofosforados em amostras do RU.....66
2.3. Avaliação de risco da exposição aguda cumulativa a organofosforados na dieta não vegetariana e vegetariana do RU 70
CONCLUSÃO.....74
BIBLIOGRAFIA.....75
ANEXO 1.....85
ANEXO 2.....91
ANEXO 3.....

Lista de Figuras

Figura 1. Fungicidas ditiocarbamatos registrados no Brasil e suas respectivas IDAs (ANVISA, 2006).....7
Figura 2. Dez organofosforados mais detectados no Programa de Monitoramento de Resíduos de Agrotóxicos da ANVISA (Caldas et al., 2006a).....19
Figura 3. Contribuição média dos alimentos para a ingestão total de inibidores de acetilcolinesterase, tendo o metamidofós como composto de referência (2,5 percentil superior da distribuição da ingestão para adultos).....25
Figura 4: Coleta de amostras na linha de produção do RU-UnB.....31
Figura 5. Coleta das amostras no Restaurante Universitário.....32
Figura 6. Homogenização e pesagem de uma amostra de sopa.....35
Figura 7. Sistema de digestão para análise de ditiocarbamatos em alimentos.....36
Figura 8. Gráfico padrão típico para o dissulfeto de carbono.....38
Figura 9: Extrato em balão de 25 mL.....44
Figura 10: Evaporação a seco.....44
Figura 11: Cromatográfico e injetor automático.....44
Figura 12: Contribuição dos alimentos para a ingestão total na dieta não vegetariana.....59
Figura 13: Contribuição dos alimentos para a ingestão total na dieta não vegetariana.....59
Figura 14: Cromatograma de uma amostra fortificada a 0,002 mg/kg.....65
Figura 15: Pesticidas encontrados na amostra do RU-UnB.....66
Figura 16: Cromatograma de uma amostra de salada do RU-UnB.....69
Figura 17: Contribuição dos alimentos da dieta vegetariana para ingestão aguda cumulativa total (ingestão máxima).....73
Figura 18: Contribuição dos alimentos da dieta não vegetariana para ingestão aguda cumulativa total (ingestão máxima).....73

Lista de Tabelas

Tabela 1. Os LMR para ditiocarbamatos no Brasil, em CS_2.....9
Tabela 2. Alguns inseticidas organofosforados registrados no Brasil.....11
Tabela 3. Percentual de amostras com irregularidades analisadas no PARA entre 2001-2004 (ANVISA, 2005).....18
Tabela 4. Ditiocarbamatos em alimentos consumidos no DF e analisados pelo PARA (adaptado de Caldas et al., 2006b).....19
Tabela 5. Cardápio do almoço.....30
Tabela 6. Cardápio do Jantar.....31
Tabela 7. Amostras de alimentos coletadas no RU em 2005.....33
Tabela 8: Sequencia de injeções de amostras.....46
Tabela 9. Fatores de potência tóxica (FTP), tendo metamidofós como composto de referência.....49
Tabela 10. Recuperação de ditiocarbamatos, em CS_2, em amostras enriquecid..52
Tabela 11. Resíduos de ditiocarbamatos, como CS_2 em saladas.....53
Tabela 12. Resíduos de ditiocarbamatos, como CS_2 em legumes cozidos.....54
Tabela 13. Resíduos de ditiocarbamatos, como CS_2 em frutas.....54
Tabela 14. Resíduos de ditiocarbamatos, como CS_2 no Prato principal.....55
Tabela 15: Ingestão diária média e avaliação de risco na dieta vegetariana.....57
Tabela 16: Ingestão diária média e mediana e avaliação de risco para em uma dieta não vegetariana.....58
Tabela 17: Resultado dos resultados da validação de organofosforado, % recuperação.....60
Tabela 18: Parâmetros de validação aceitáveis para análise de pesticidas por cromatografia gasosa (FAO/IEA, 2002).....63
Tabela 19. Recuperação de amostras fortificadas na validação interna 64
Tabela 20. Organofosforados detectados nas amostras de alimentos do RU.....67
Tabela 21: Avaliação de risco da exposição cumulativa aguda a organofosforados para a dieta vegetariana do RU.....71

Tabela 22: Ingestão diária média e mediana e avaliação de risco para em uma dieta não vegetariana.....72

Anexo

ANEXO 1 – Resultados dos resíduos de pesticidas encontrados nas amostras do RU-UnB.....85

ANEXO 2 – Recuperação das amostras fortificadas na validação do método....91

ANEXO 3 – Certificados dos padrões.....

Abreviaturas e Acrônimos

PND: Plano Nacional de Desenvolvimento
AGRIFIT: Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários
DL: Dose Letal
IDA: Dose Diária Aceitável
OMS: Organização Mundial de Saúde
JMPR: Grupo de Peritos em Resíduo de Agrotóxicos
FAO: Food and Agriculture Organization
EBDC: Etileno-bis-ditiocarbamatos
ETU: Etilenotiouréia
CS2: Dissulfeto de Carbano
LMR: Limite Máximo de Resíduo
CCPR: Comitê para Resíduo de Pesticidas do Codex Alimentarius
NPD: Detector de Nitrogênio e Fósforo
FPD: Detector Fotométrico de Chama
CEASA: Central de Abastecimento
PARA: Programa Nacional de Resíduo de Pesticidas em Alimentos
LACEN: Laboratório Central de Saúde Pública
ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária
DDT: Diclorogeniltricloetano
DDE:
EPA: Environmental Protection Agency
NPC: Conselho da Academia Nacional de Ciências dos EUA
ARfD: Dose de Referência da Exposição Aguda
IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
FOF:
UR: Umidade Relativa
SDT: Estudo da Dieta Total
LOQ: Limite de Quantificação

HCH: Hexaclorociclohexano

HCB:

RU: Restaurante Universitário

PEBD: Polietileno de Baixa Densidade

CEPROAN: Centro de Produção de Agricultura Natural

Resumo

A presença de resíduos de pesticidas em alimentos pode ocasionar um potencial risco a saúde humana e desenvolver doenças crônicas e agudas. Os ditiocarbamatos e os organofosforados são os pesticidas mais comumente encontrados em alimentos no Brasil. O presente estudo, analisou amostras de alimentos prontos servidos no RU-UnB. Foram coletadas 150 amostras de alimentos da dieta vegetariana e não vegetariana. Nas análises de ditiocarbamatos em CS_2, usou-se o sistema de reação vertical e espectrofotômetro com 450nm (LOQ= 0,005 mg/kg CS_2). Dez pesticidas organofosforados foram pesquisados em cromatografia gasosa, com detector FPD e extração com acetato de etila e sulfato de sódio anidro (LOQ=0,002 mg/kg). Os níveis de resíduos de ditiocarbamatos, como CS_2, encontrados nas amostras variaram entre <0,05 e 0,24 mg/kg, com maiores resultados no arroz (0,24mg/kg), legumes refogados (0,15 mg/kg) e saladas de frutas (0,14mg/kg). E organofosforados na faixa de 0,003-0,170 mg/kg, presente em destaque nas sopas (0,22 mg/kg), proteína de soja (0,18 mg/kg) e legumes refogados (0,50 mg/kg). Os cálculos da avaliação de risco crônica de ditiocarbamato e aguda cumulativa de organofosforados nas dietas vegetarianas (13,8% e 29,8%) e não vegetarianas (15,4% e 17%) dos alimentos consumidos no RU-Unb mostram que não há risco a saúde humana.

Abstract

The presence of chemicals in foods has benn described as a potential risk for human health, including the development of chornic diseases. Dithiocarbamates and organophosphorus pesticides are the most common pesticides found on food in Brasil. In the present work, those compounds were analyzed in prepared food samples collected at RU-UnB. Were collected 150 prepared food samples for a vegetarian and a non-vegetarian diet. Dithiocarbamates, as CS2, were analyzed using the vertical reaction system and spectrophotometric detection at 450nm (LOQ=0,005mg/kg). Ten organophosphorus pesticides were analyzed by GC/FPD after extraction wiyh ethyl acetate/anhydrous sulphate (LOQ= 0,002 mg/kg).Residue of dithiocarbamates found in the samples ranged from <0,05-0,24 mg/kg, with high results inice (0,24 mg/kg), boil vegetables (0,15mg/kg) and vegetable salads (0,14 mg/kg). The organophosphorus ranged from 0,003-0,170 mg/kg, found in soap (0,22 mg/kg), proteina de soja (0,18mg/kg) e boil vegetables (0,50 mg/kg).The results of the dithiocarbamates cronic risk

Introdução

INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial ocasionou a uma rápida mudança nas técnicas agrícolas, na tentativa de se produzir alimentos suficientes para suprir as necessidades básicas da população humana.

Com o desenvolvimento obtido, faltou um equilíbrio entre o crescimento populacional e a produção de alimentos. Então, o agrotóxico é um recurso que está presente na agricultura, para que os agricultores consigam aumentar e assegurar a sua produção agrícola.

Todavia, com uso de modo não adequado, os agrotóxicos podem deixar resíduos nos substratos alimentares, cujo significado depende do quanto eles estão presentes nos alimentos e da quantidade consumida. E conseqüentemente com possibilidades de implicação na saúde humana. Ou até mesmo implicações econômicas, como nas exportações, junto a perda de credibilidade destes aos países importadores, tem trazido grandes preocupações ao agronegócio.

Uma crescente atenção cientifica está sendo devotada para estudar os tipos, e os resíduos destes agrotóxicos nos alimentos.

E assim, é importante também avaliar o risco a exposição crônica e aguda cumulativa a saúde, pela ingestão de alimentos contaminados por resíduos de pesticidas na dieta.

O presente trabalho tem como objetivo analisar os resíduos de pesticidas e avaliar o risco crônico de ditiocarbamatos e agudo cumulativo de organofosforados em alimentos da dieta total de uma população vegetariana e não vegetariana freqüentadora do Restaurante Universitário de Brasília.

1. INTRODUÇÃO

A produção de alimentos sempre foi uma preocupação do homem em razão de sua sobrevivência. As tentativas para aumentar a produção, em decorrência do aumento populacional , ocasionaram rápidas mudanças nas técnicas agrícolas.

O desenvolvimento econômico, social e científico foi um fator que possibilitou a criação de novos recursos e/ou tecnologias para o uso na agricultura, objetivando o aumento da produção e da qualidade de alimentos.

Dentre essas tecnologias encontra-se o uso de agrotóxicos para o controle de pragas, a fim de aumentar a assegurar a produção agrícola. Estes produtos, também denominados pesticidas são tóxicos ao homem e o seu uso inadequado no campo pode deixar resíduos nos alimentos, cujo significado depende do quanto eles estão presentes e da quantidade de alimento consumida. Conseqüentemente, com possibilidades de implicações na saúde humana e também na economia referente aos agronegócios.

Em decorrência da evidência dos resíduos de agrotóxicos em alimentos e do agravo à saúde pelo seu uso, há uma série de estudos sobre o tema. Dentre eles encontram-se os dos seguintes autores: OLIVEIRA & TOLEDO (1995), VIANA *et al.*, (1996), GORENSTEIN (2000), FALCÓ *et al*., (2004), BATTU (2005), ENES & SILVA (2005) e CALDAS *et al.,* (2006a).

A maioria destes estudos, principalmente os conduzidos no Brasil, visaram a determinação dos níveis de resíduos de agrotóxicos nos alimentos *in natura*, e poucos pesquisam os resíduos destes compostos em alimentos prontos para consumo e o risco desta exposição para a saúde humana.

Assim, o presente estudo tem como objetivo geral:

- Avaliar o risco da exposição humana aos resíduos de agrotóxicos ditiocarbamatos e organofosforados em alimentos prontos consumidos no Restaurante Universitário da Universidade de Brasília.

Desse objetivo decorreram os mais específicos:

- Validar a metodologia de análise de fungicidas ditiocarbamatos, em CS_2, e de dez inseticidas organofosforados em alimentos prontos para consumo;

- Analisar as amostras de alimentos do RU-UnB quanto à presença de ditiocarbamatos e organofosforados ;

- Avaliar o risco da exposição crônica de ditiocarbamatos e agudo cumulativo de organofosforados na dieta vegetariana e não vegetariana do RU-UnB.

A relevância científica desse estudo consiste em mostrar os vários resultados de análise de resíduos de pesticidas e a avaliação de risco á saúde. Esses dados poderão servir de orientação para outros estudos futuros na área e também enriquecer as informações da vigilância sanitária, mostrando dados reais da situação desses contaminantes em alimentos fornecidos por um restaurante do Distrito Federal. Além disso, o trabalho tem uma importância didática, pois validou duas metodologias para vários tipos de alimentos e pesticidas, contribuindo como fonte de informação para futuras pesquisas, nessa área de conhecimento.

O trabalho está dividido em quatro capítulos. O primeiro se dedica a uma revisão bibliográfica sobre o tema, e embasa a condução do estudo e a discussão de seus resultados. O segundo desenvolve a metodologia da pesquisa, o terceiro apresenta e discute os resultados obtidos e o último apresenta algumas reflexões sobre o trabalho conduzido.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Agrotóxicos

A legislação brasileira define os agrotóxicos e afins como “produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento” (BRASIL, 1998).

No Brasil, a utilização dos agrotóxicos na agricultura iniciou-se na década de 1920, época em que era pouco conhecido o seu potencial tóxico. Inicialmente, eles foram empregados em programas de saúde pública, no combate a vetores e controle de parasitas. E em decorrência do desenvolvimento científico e tecnológico na área da agricultura, eles passaram a ser aplicados de forma mais intensa a partir da década de 1960. Em 1975, o Plano Nacional de Desenvolvimento (PND) incentivou o uso de agrotóxicos na agricultura com adoção de medidas que condicionavam o agricultor à compra de veneno com recursos do crédito rural, ao instituir a inclusão de uma cota definida de agrotóxico para cada financiamento requerido (BRASIL, 1997).

Em 1998, o Brasil era responsável pelo consumo de cerca de 50% da quantidade de agrotóxicos utilizados na América Latina, o que envolvia um comércio estimado em cerca de US$ 2.56 bilhões (SINDAG, 1999). Em 2000, o consumo nacional de agrotóxico foi de 158.737 toneladas, com o perfil de consumo no meio rural obedecendo à seguinte ordem: herbicidas > inseticidas > fungicidas > acaricidas. Os herbicidas representaram mais de 50% do total de agrotóxicos consumidos no país (IBGE, 2004). Os dados fornecidos pela Associação Brasileira de Indústria Química (ABIQ) mostraram que, em 2004, o Brasil consumiu US$ 4,2 bilhões de agrotóxicos, o que coloca o país como o quarto maior consumidor mundial. O emprego de agrotóxicos nos estados do Espírito Santos, Goiás, Mato

Grosso do Sul, Minas Gerais, Paraná, Rio Grande do Sul, Santa Catarina, São Paulo e Tocantins corresponde atualmente a 70% do total utilizado no país (ANVISA, 2005).

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), até 14 de julho de 2006, excluindo feromônios e inseticidas biológicos, havia 409 ingredientes ativos registrados para uso agrícola ou domissanitário no Brasil (ANVISA, 2006). De acordo com o Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários (AGROFIT), que pertence ao Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, até 28 de maio de 2006, existiam 1.153 produtos agrotóxicos registrados no país (MAPA, 2006).

Os agrotóxicos podem ser classificados segundo seu modo de ação no organismo alvo, como inseticidas, fungicidas, herbicidas, acaricidas, nematicidas, molusquicidas e fumigantes. Os inseticidas são compostos que combatem os insetos, larvas e formigas e incluem vários compostos das classes dos organofosforados, carbamatos, organoclorados e piretróides. Dentre os fungicidas, que combatem os fungos, encontram-se os ditiocarbamatos, os compostos triazóis e os compostos de cobre. Dentre os herbicidas, responsáveis pelo combate às ervas daninhas, há o paraquat, glifosato, dinitrofenóis, pentacloofenol, derivados do ácido fenoxiacético e as triazinas (AGROFIT, 2006).

2.2 A exposição humana a agrotóxicos

Os efeitos adversos à saúde advindos do contato do homem com os agrotóxicos podem ser devido às exposições aguda, subaguda ou crônica. Esses efeitos não são reflexos de uma relação simples entre o produto e a pessoa exposta. Vários fatores participam dessa determinação, dentre eles, as características químicas e toxicológicas do produto, a predisposição do indivíduo exposto, as condições de exposição ou condições gerais do ambiente (OPAS/OMS, 1997).

A intoxicação aguda pode ocorrer após uma exposição em doses altas ao produto, por um período curto de tempo, normalmente menor que 24 horas. Os sintomas são nítidos e objetivos e surgem rapidamente, algumas horas após a exposição. Podem ocorrer de forma leve, moderada ou grave, dependendo da quantidade do produto absorvido (LARINI, 1997).

A intoxicação subaguda pode ocorrer por uma exposição moderada ou pequena por um período maior que 24 horas. Os sintomas tendem aparecer de

forma mais lenta, são subjetivos e vagos, tais como dor de cabeça, fraqueza, mal-estar, dor de estômago e sonolência (LARINI, 1997 e AZEVEDO, 2003).

A intoxicação crônica caracteriza-se por uma exposição a pequenas doses durante um longo período, inclusive pode ser durante toda a vida. O surgimento de efeitos adversos normalmente são tardios, após meses ou anos, acarretando danos irreversíveis, inclusive o câncer (LARINI, 1997 e AZEVEDO, 2003).

O homem pode ser exposto aos agrotóxicos pelas vias ocupacional, ambiental e alimentar.

A via ocupacional caracteriza-se pela exposição dos trabalhadores que manipulam essas substâncias durante a jornada de trabalho, como os das indústrias de agrotóxicos, os rurais e os das campanhas de saúde pública para controle dos vetores. A exposição ocorre tanto no processo de formulação (mistura e/ou diluição dos agrotóxicos para o uso), como no processo de utilização (pulverização, auxílio na condução das mangueiras dos pulverizadores, descarte de resíduos e embalagens contaminadas) e na colheita de produtos tratados, no caso específico do uso agrícola desses produtos. Embora atinja uma parcela mais reduzida da população, essa via é responsável por mais de 80% dos casos de intoxicações por agrotóxicos, em razão da intensidade e da freqüência com que o contato entre este grupo populacional e o produto é observado (MOREIRA *et al*., 2002).

As intoxicações ocupacionais referentes aos agrotóxicos ocorrem geralmente após uma exposição aguda. A classificação desses produtos em relação à toxicidade aguda baseia-se na dose letal 50 (DL_{50}). A DL_{50}, expressa em mg/kg de peso corpóreo, é uma estimativa estatística relativa à menor dose de uma substância que, se administrada em dose única, mata metade da população de ratos em estudo. Assim, quanto menor a DL_{50}, maior a toxicidade do produto (FUNASA, 1999). Os produtos agrotóxicos são classificados como extremamente tóxicos, altamente tóxicos, medianamente tóxicos e pouco tóxicos (ANVISA, 2006).

Ao contrário da exposição ocupacional, a via de exposição ambiental pode potencialmente atingir toda a população. Caracteriza-se pela dispersão/distribuição dos agrotóxicos ao longo dos diversos componentes do meio ambiente: a contaminação das águas, pela migração de resíduos de agrotóxicos para lençóis freáticos, leitos de rios, córregos, lagos e lagunas; a contaminação atmosférica, resultante da dispersão de partículas durante o processo de pulverização ou de manipulação de produtos finamente granulados e evaporação de produtos mal-

estocados; e a contaminação dos solos. A contribuição da via ambiental é de fundamental importância para o entendimento da exposição humana aos agrotóxicos. Apesar de um maior número de pessoas estarem expostas por meio dessa via, o impacto resultante é, em geral, consideravelmente menor que o decorrente da via ocupacional (MOREIRA *et al*., 2002).

A exposição humana pela via alimentar caracteriza-se pelo consumo de alimentos tratados ou contaminados com resíduos de agrotóxicos, que potencialmente, podem atingir também toda a população. A contaminação de alimento por pesticidas ocorre durante uso na agricultura, água, transporte e armazenamento (FERRER & CABRAL, 1995).

A presença de resíduos de pesticidas em alimentos tem preocupado os órgãos de saúde pública e os consumidores, devido ao potencial risco de intoxicação. Dados da Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ) mostram que em 2003, houve no Brasil, quatro casos de intoxicação por agrotóxicos pela ingestão de alimentos (SINITOX, 2005).

O Limite Máximo de Resíduo (LMR) é definido como a quantidade máxima de resíduo de agrotóxico legalmente aceita no alimento, em decorrência da aplicação adequada do produto no campo, expressa em mg/kg (BRASIL, 1998). No âmbito internacional, esses limites são determinados pelo Comitê para Resíduos de Pesticidas do *Codex Alimentarius* (CCPR), seguindo recomendações do JMPR (Grupo de Peritos em Resíduos de Agrotóxicos) da FAO (Food and Agriculture Organization) / OMS (Organização Mundial de Saúde). Nacionalmente, os limites são estabelecidos pelo governo durante o processo de registro do produto. Os países que não dispõem de um sistema organizado de registro de agrotóxicos adotam os limites instituídos pelo *Codex Alimentarius* em sua legislação. Esse foi o caso do Brasil até 1990, quando a Legislação Federal de Agrotóxicos e Afins regulamentou, dentre outros aspectos, o estabelecimento de LMR (BRASIL, 1998; CALDAS, 1999; CODEX, 2000;).

Os dados epidemiológicos correlacionados à exposição humana crônica aos agrotóxicos pelo consumo de alimentos e o desenvolvimento de efeitos adversos são muitos limitados. Este fato é alarmante, tendo em vista a alta toxicidade dos agrotóxicos e a elevada parcela da população que pode estar exposta aos efeitos crônicos provenientes de doses mais baixas. Tal fato dificulta a realização de

estudos, uma vez que não oferecem dados confiáveis para relacionar a origem de doenças com as baixas doses (OMS, 1992 e AZEVEDO, 2003).

A toxicidade crônica dos agrotóxicos pode ser avaliada através de sua Ingestão Diária Aceitável (IDA), expressa em mg do agrotóxico por kg de peso corpóreo (mg/kg p.c). A IDA é definida como a quantidade máxima que, ingerida diariamente durante toda a vida, parece não oferecer risco apreciável à saúde, à luz dos conhecimentos atuais (BRASIL, 1998). Esse valor é estabalecido internacionalmente pelo JMPR após a avaliação dos dados de estudos conduzidos em animais de laboratório e observações em seres humanos, estas obtidas normalmente de estudos epidemiológicos do uso ocupacional (CALDAS, 1999).

A toxidade aguda dos agrotóxicos pode ser estimada através do parâmetro toxicológico da dose de referência aguda (ARfD). Essa refere-se a quantidade máxima que, ingerida durante 24 horas, pode oferecer risco à saúde humana (CALDAS *et al*., 2006b).

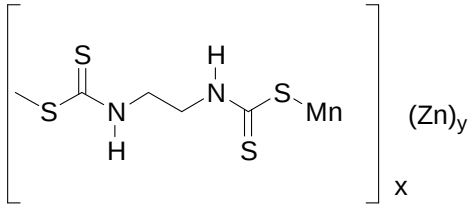
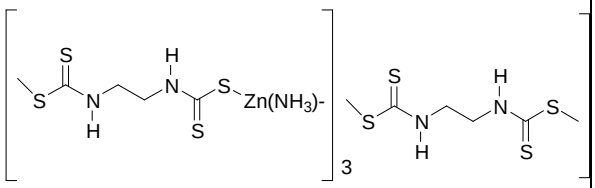
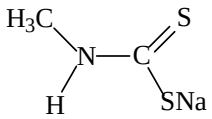
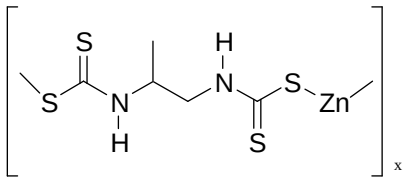
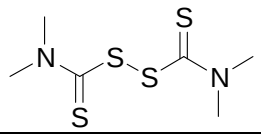
2.3 Os fungicidas ditiocarbamatos

Os fungicidas constituem um dos principais produtos utilizados na agricultura. De acordo com a FAO (1993), os fungicidas são insumos importantes para a produção mundial de alimentos. Além de atacarem os fungos, sem prejudicar as culturas, eles contribuem também para a manutenção da germinação e vigor das sementes e para o prolongamento da vida útil dos frutos na pós-colheita (AZEVEDO, 2001).

Os fungicidas da classe dos ditiocarbamatos são compostos derivados do ácido ditiocarbâmico que apresentam baixa toxicidade aguda, baixa volatilidade e insolubilidade na maioria dos solventes orgânicos. Apresentam-se fisicamente como sólidos brancos ou amarelo-claros (FAO, 1993). Os compostos desse grupo registrados no Brasil são o mancozeb, metiram, metam, tiram e propinebe, conforme mostra o Quadro 1 (ANVISA, 2006).

Os etileno-bis-ditiocarbamatos (EBDC) mancozeb, metiram e o propinebe apresentam riscos associados ao seus produtos de degradação e metabólitos, a etilenotiouréia (ETU) e a propilenotiureia, respectivamente. Evidências de teratogenia, oncogenia, tumorogenia e neurotoxidade têm sido relatados em animais de laboratório expostos a esses compostos (AHMAD, 1995). Adicionalmente,

alimentos tratados com EBDC, quando processados ou cozidos, podem favorecer as reações de decomposição dos seus resíduos levando à formação de ETU (CALDAS *et al*., 2006b).

Ingrediente ativo / IDA	Formula estrutural
Mancozeb IDA=0,03 mg/kg pc	
Metiram IDA=0,03 mg/kg pc	
Metam sódio IDA=0,001 mg/kg pc	
Propineb IDA=0,005 mg/kg pc	
Tiram IDA=0,01 mg/kg pc	

Quadro 1. Fórmulas estruturais dos compostos ativos de fungicidas ditiocarbamatos registrados no Brasil e suas respectivas IDAs (ANVISA, 2006).

Os níveis de ditiocarbamatos em alimentos podem ser determinados, indiretamente através do gás dissulfeto de carbono (CS_2), que pode ser quantificado por espectrofotometria ou cromatografia gasosa. No método espectrofotométrico, o CS_2 formado pela hidrólise ácida do fungicida presente na amostra é complexado pela mistura de acetato cúprico, dietanolamina e etanol, como mostra a Figura 1 para o ziram. O complexo formado de dimetilditiocarbamato cúprico é quantificado a 435 nm contra uma curva padrão de CS_2. Neste método, o CS_2 formado pode ser

originado de qualquer ditiocarbamato presente na amostra, permitindo a determinação de resíduos totais de ditiocarbamatos, mas não a identificação do composto aplicado pelo agricultor (KEPPEL, 1971 e CONCEIÇÃO, 2002).

Este método tem sido utilizado por vários laboratórios para avaliar o nível de contaminação dos alimentos por ditiocarbamatos (FAO,1993; EU, 2003; CALDAS *et al*., 2001).

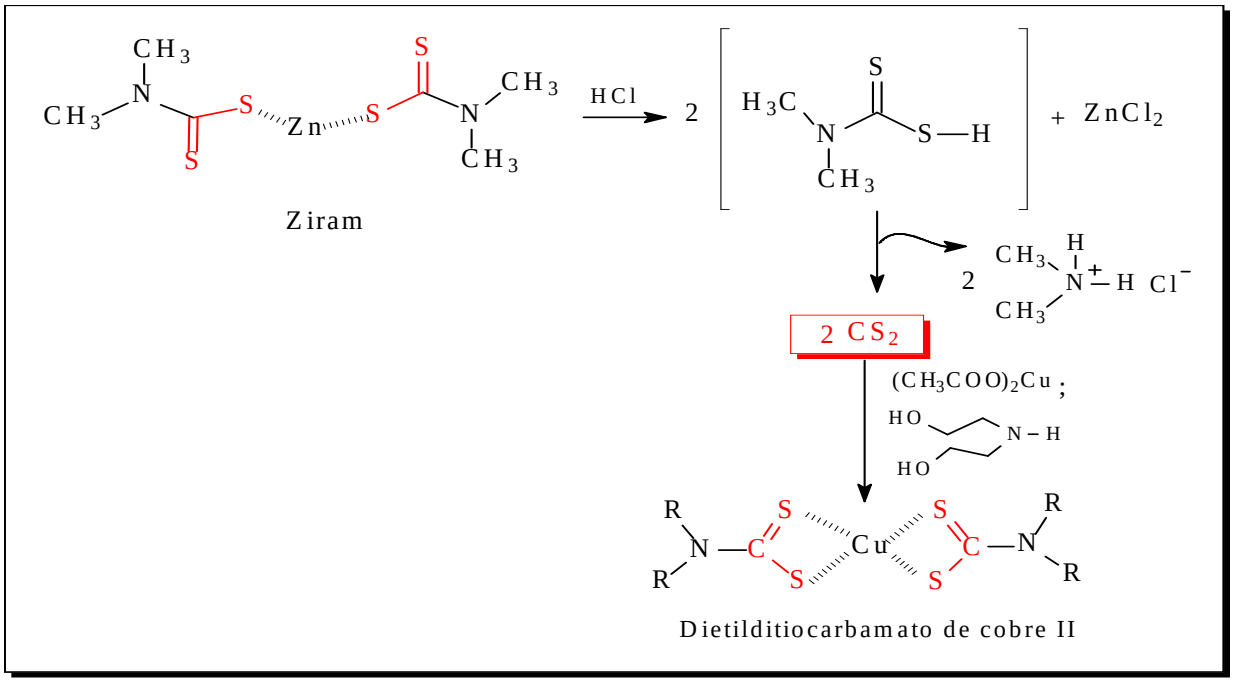


Figura 1: Reação de hidrólise que ocorre no sistema vertical de ditiocarbamato.

Existem, porém, evidências de que alguns membros da família *Cruciferaceae*, dentre os quais o agrião, o repolho, a cebola e o brócolis, podem gerar CS_2 de componentes naturais (FAO, 1993), inclusive o enxofre, que possibilita a ocorrência de um resultado "falso positivo". Os níveis de enxofre em hortaliças podem variar entre 10 mg/kg em berinjela até 123 mg/kg em mostarda (EMBRAPA, 2000).

A legislação brasileira estabeleceu que a definição de resíduos para o estabelecimento de LMR para os ditiocarbamatos é o CS_2 advindo do uso de um ou mais compostos do grupo dos ditiocarbamatos. Essa definição de resíduo também é adotada internacionalmente pelo *Codex Alimentarius* (CODEX, 2000) e por vários países (EU, 2003), já que não existem métodos específicos que analisem cada composto do grupo separadamente (CALDAS *et al*., 2004). A Tabela 1 mostra os LMR para ditiocarbamatos nas culturas registradas no Brasil (ANVISA, 2006)

Tabela 1. Os LMRs para ditiocarbamatos no Brasil, em CS_2

Culturas	CS_2 (mg/Kg)	Ingrediente ativo*
Abacate	1,0	Mancozeb
Abóbora	1,0	Mancozeb
Alho	0,1	Mancozeb
Amendoim	0,3	Tiram
Arroz	3,0	Mancozeb
Aveia	0,3	Tiram
Banana	1,0	Mancozeb
Batata	1,0	Tiram
Berinjela	0,5	Mancozeb
Beterraba	0,3	Mancozeb
Brócolis	0,5	Mancozeb
Café	0,3	Mancozeb
Cebola	1,0	Metiram
Cenoura	0,3	Mancozeb
Cevada	1,0	Mancozeb
Citros	2,0	Mancozeb
Couve	1,0	Mancozeb
Couve-flor	0,5	Mancozeb
Ervilha	0,3	Mancozeb e Tiram
Feijão	0,3	Mancozeb e Tiram
Feijão-Vagem	0,3	Mancozeb
Maça	2,0	Mancozeb e Metiram
Mamão	3,0	Mancozeb
Manga	1,0	Mancozeb
Melancia	0,3	Mancozeb
Melão	1,0	Mancozeb
Milho	0,3	Tiram
Morango	0,2	Metam
Pepino	0,3	Mancozeb
Pêra	3,0	Mancozeb
Pêssego	2,0	Mancozeb
Pimentão	3,0	Metiram
Repolho	1,0	Mancozeb

* com o qual foi conduzido o estudo supervisionado de campo.

Fonte: ANVISA (2006).

2.4 Os inseticidas organofosforados

Os inseticidas organofosforados são derivados do ácido fosfórico. São sólidos brancos ou líquidos amarelos com odor semelhante às mercaptanas, de elevada pressão de vapor e solúveis nos solventes orgânicos mais polares (CONCEIÇÃO,

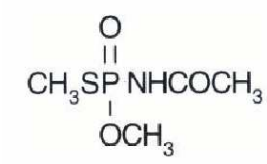
2004). As estruturas químicas de alguns organofosforados registrados no Brasil e os LMRs são mostrados na Tabela 2 (ANVISA, 2006).

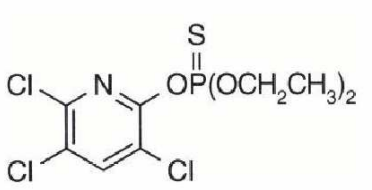
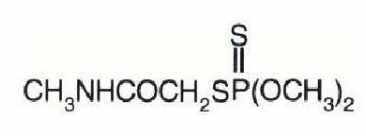
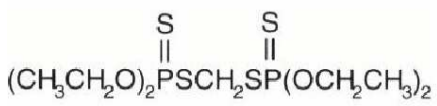
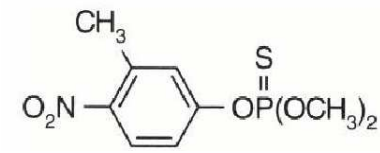
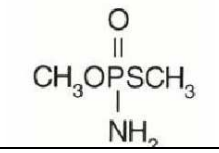
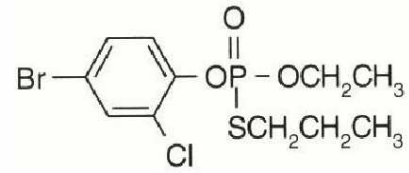
Os sinais de intoxicação aguda devido a exposição aos organofosforados incluem transtornos de visão, vômitos, ansiedade, confusão mental, hipertensão arterial, efeitos neurológicos diversos e até mesmo a morte. A exposição crônica tem sido relacionada ao câncer, efeitos teratogênicos, esterilidade, aborto espontâneo e deficiência cognitiva (ECOBICHON,1996).

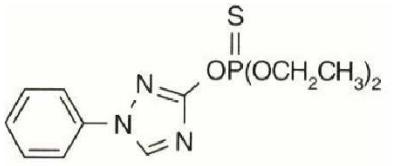
Os organofosforados inibem a ação da acetil colinesterase, enzima responsável pela inativação do neurotransmissor acetilcolina. (ECOBICHON,1996). A atividade da acetilcolinesterase pode ser determinadadireta ou indiretamente por meio de teste específico em sangue total, plasma ou eritrócitos (OPAS/OMS, 1997).

Os organofosforados são geralmente determinados por técnica de cromatografia em análises de multiresíduos, utilizando cromatografia gasosa (CG) com detectores de nitrogênio e fósforo (NPD), fotométrico de chama (FPD) ou de massa. Normalmente, não é necessário fazer *clean-up* do extrato orgânico, contudo um *clean-up* prévio pode ser feito para evitar o aparecimento de interferentes nos cromatogramas e prolongar a vida útil da coluna (JARDIM, 2005).

Tabela 2. Algumas fórmulas estruturais de ingredientes ativos e os LMRs para cada cultura.

Ingrediente ativo	Cultura	LMR (mg/kg)
Acefato 	Batata	0,2
	Brócolis	0,5
	Citros	0,5
	Couve	0,5
	Feijão	0,5
	Pimentão	1,0
	Repolho	0,5
	Soja	1,0
	Tomate	0,5
Clorpirifós	Banana	0,01
	Batata	1,0
	Citros	2,0
	Feijão	0,1

Ingrediente ativo	Cultura	LMR (mg/kg)
	Milho	0,1
	Soja	0,01
	Tomate	0,5
	Carne bovina *	2,0
Dimetoato		
	Citros	2,0
	Tomate	1,0
	Abacaxi	2,0
Etiona	Berinjela	2,0
I	Citros	2,0
	Melancia	2,0
	Pimentão	1,0
	Tomate	2,0
	Carne bovina *	2,5
	Outras carnes *	0,2
Fenitrotiona	Cebola	0,05
	Soja	0,1
	Carne *	0,05
Metamidofós	Batata	0,1
	Feijão	0,01
	Soja	0,01
	Tomate	0,5
	Batata	0,05
Profenofós	Cebola	0,05
	Ervilha	0,1
	Feijão	0,1
	Vagem	0,1
	Melancia	0,05
	Milho	0,02
	Pepino	0,1
	Repolho	0,05

Ingrediente ativo	Cultura	LMR (mg/kg)
	Soja	0,1
	Tomate	1,0
Triazofós 	Batata	0,05
	Citros	0,01
	Feijão	0,01
	Milho	0,01
	Repolho	0,1
	Soja	0,02
	Tomate	0,5

* Resíduo não intencional na gordura da carne.

Fonte: ANVISA (2006)

2.5 Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos

2.5.1 No Brasil

Segundo a legislação brasileira, “resíduos de agrotóxicos são substâncias ou misturas de substâncias remanescente ou existente em alimentos ou no meio decorrente do uso ou da presença de agrotóxicos e afins, inclusive quaisquer derivados específicos, tais como produtos de conservação e de degradação, metabólitos, produtos de reação e impurezas, consideras tóxicas e ambientalmente importantes” (BRASIL, 1998).

Vários estudos têm sido realizados no Brasil para determinar o nível de resíduos de agrotóxicos nos alimentos consumidos pela população. Em um estudo conduzido por OLIVEIRA & TOLEDO (1995), resíduos de endosufan, dicofol, captan, clorotalonil e fungicidas ditiocarbamatos foram pesquisados em morangos coletadas na Central de Abastecimento de Campinas-SP (CEASA) em três períodos diferentes do ano. Observou-se que 10% das amostras estavam contaminados por endosulfan, 16,6% por clorotalonil, proibidos pela legislação para esta cultura e 23,3% apresentaram contaminação por captan dentro do limite estabelecido pela legislação (20 mg/kg). Não foram detectados resíduos de dicofol e ditiocarbamato acima do limite de quantificação (LOQ) de 0,01 e 0,5 mg/kg.

Em um outro estudo, esses mesmos autores avaliaram o efeito da temperatura (5℃) sobre os níveis residuais de agro tóxicos ditiocarbamatos, endosulfan e dicofol em morangos após sua estocagem por três e sete dias em geladeira. Nenhuma redução nos níveis de dicofol e endosulfan foi detectada nas condições do estudo, concluindo que os resíduos destes pesticidas são estáveis sob condição de refrigeração (5^{o}C). Em relação aos ditiocarbamatos, verificaram-se reduções dos níveis de agrotóxico na faixa de 23 a 72%, indicando uma instabilidade destes compostos sob refrigeração (OLIVEIRA & TOLEDO, 1996).

Um estudo avaliou os níveis de resíduos de vamidotion e benomil em sucos de abacaxis obtidos após diferentes etapas de processamento da polpa e dos subprodutos (casca, miolo e extremidades), submetidos ou não aos processos de lavagem com hipoclorito, branqueamento (inativação enzimática; 95℃/1min) e pasteurização (91,5 ℃/ 30 s). Não foi detectado be nomil em nenhuma amostra acima do LOQ (0,1 mg/kg). Também não foram detectados resíduos de vamidotion nos sucos extraídos da polpa, dos subprodutos, do branqueamento e pasteurização. Detectaram-se traços de vamidotion no suco oriundo das frutas não lavadas e no bagaço, com valores abaixo do LMR 0,1 mg/kg (CABRERA *et al*., 1998).

Uma abordagem sobre resíduos de agrotóxicos em alimentos frescos foi realizada em São Paulo, no período de 1994 a 1998. Foram analisadas 1.439 amostras de produtos hortifrutícolas, incluindo morango, tomate, mamão, pêssego e uva. Foram pesquisados vinte princípios ativos, dentre eles endosufan, cloratalonil, dimetoato, metamidofós, procimidone, vinclozolina, acefato e folpet. Os resultados das análises mostraram que 69,4% das amostras não apresentaram resíduos, 15,2% continham resíduos em quantidades inferiores aos LMR enquanto, 1,4% das amostras apresentaram resíduos de compostos não permitidos para a cultura (GORENSTEIN, 2000).

Os níveis de resíduos de benomil foram avaliados em mamões tratados pós-colheita, por imersão com ou sem o uso de cera. Após o tratamento, os mamões foram armazenados em temperatura de 12℃ e 85-90% d e unidade relativa do ar (UR) durante 21 dias. Os níveis de benomil foram avaliados na polpa e na casca depois de 0, 1, 4, 7 e 21 dias de armazenamento. Não foram detectados resíduos de benomil na polpa (< 0,3 mg/kg), porém o pesticida foi detectado na casca, com degradação na faixa de 55-84 % entre 0 e 21 dias de armazenamento (OLIVEIRA, 2002).

Os resíduos de clorotalonil, aldrin, dieldrin, heptacloro epóxido, endosulfan alfa, endosulfan beta e sulfato de endosulfan foram avaliados em 151 amostras de alface, acelga, chicória, repolho, tomate, chuchu, batata, cenoura, mandioca e mandioquinha. As amostras foram coletadas no restaurante da Universidade Estadual de Campinas e nas Centrais de Abastecimento de Campinas, no período de abril/1998 a agosto/2001. Os níveis residuais de agrotóxicos apresentaram-se abaixo do limite de detecção (0,006 mg/kg) em todas amostras analisadas (OVIEDO *et al*., 2002). Em um outro estudo também conduzido por OVIEDO *et al*., (2003), foram encontrados resíduos de permetrina em alface e tomate acima do LMR, além do uso ilegal de cipermetrina em tomate.

Uma pesquisa avaliou diazinon, propanil, malation, cipermetrina e deltametrina em amostras de feijão comercializadas em Aracaju-Sergipe. Os resultados mostraram concentrações acima do LMR, dos pesticidas diazion, propanil e deltametrina, com valores médios de 0,64 mg/kg; 0,39 mg/kg e 1,83 mg/kg, respectivamente (LOPES & DÓREA, 2003).

No período de 1987 a 1992, a Secretária de Saúde do Paraná monitorou 27 produtos hortigranjeiros cultivados, comercializados e/ou consumidos no estado. Do total de 523 amostras analisadas, 155 apresentaram resíduos de agrotóxicos. Os estudos revelaram que todas as culturas pesquisadas continham algum tipo de resíduo. Em 24 culturas observou-se a contaminação por produtos organoclorados, que possuem uso agrícola proibido no país desde 1985. Verificaram-se também o uso ilegal de carbofuran na melancia e do metalaxil em maçã, que não possuem registro de uso para essas culturas. Também observaram níveis maiores que os LMRs de pirazofós em vagem e metamidofós em tomate com 0,02 mg/kg e 0,35 mg/kg, respectivamente (JANDONÁ & ZAPPIA, 1993).

Em 1994, foi realizado um programa de monitoramento,com o propósito de avaliar as condições dos alimentos consumidos pela população do estado de São Paulo, quanto aos resíduos de organofosforados e organoclorados. Foram analisadas 242 amostras de alimentos básicos: 9 de carne de vaca, 18 de carne de frango, 12 de leite, 39 de arroz, 25 de cenoura, 39 de feijão, 8 de alface, 29 de batata, 16 de farinha de trigo, 24 de fubá e 23 de tomate. Todos os alimentos pesquisados apresentaram níveis satisfatórios para os pesticidas analisados, exceto

uma amostra de tomate contaminada com o inseticida endosulfan, não permitido pela legislação nessa cultura (BARRETO *et al*.,1996).

Um estudo realizado pelo Laboratório de Resíduos de Pesticidas do Laboratório Central de Saúde Pública do Distrito Federal (LACEN-DF) avaliou resíduos de ditiocarbamatos, como CS_2, em 520 amostras de mamão, banana, maça, morango, laranja, batata, tomate, arroz e feijão. Mamão, maçã e banana foram os alimentos mais contaminados, com 100%, 65% e 75 % das amostras analisadas contendo resíduos acima do LOQ (0,10 mg/kg), respectivamente. Os maiores níveis de resíduos foram encontrados em morango (3,8 mg/kg), banana e tomate (3,3 mg/kg) (CALDAS *et al*., 2004).

A ANVISA implementou em 2001, o Programa de Análise de Resíduos de Pesticidas em Alimentos (PARA), com o objetivo de avaliar os níveis de pesticidas presentes em alimentos consumidos pela população brasileira. De 2001 a 2004, o programa pesquisou 92 ingredientes ativos em 4.001 amostras de alimentos *in natura*, coletados nos estados do Acre, Espírito Santo, Goiás, Mato Grosso do Sul, Tocantins, Minas Gerais, Pará, Paraná, Pernambuco, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul, Santa Catarina e São Paulo. Foram coletadas 487 amostras de alface, 418 de banana, 555 de batata, 452 de cenoura, 531 de laranja, 395 de maça, 474 de mamão, 474 de morango e 564 de tomate (ANVISA, 2005).

Os resultados do PARA mostraram que 2.032 amostras (50,7 % do total) apresentaram resíduos de agrotóxicos. Dos 3.271 resíduos detectados (alimento/composto), 28,5% eram irregulares (acima do LMR ou não-autorizados) e destes 83,4% eram pesticidas não-autorizados para determinados alimentos. A Tabela 3 mostra a comparação dos resultados obtidos durante os três anos de pesquisa com relação aos índices de irregularidades (ANVISA, 2005).

Os pesticidas mais presentes nas amostras analisadas no PARA 2001-2004 foram os organofosforados (~13 % das amostras) e os ditiocarbamatos (~21 % das amostras). Os dez inseticidas organofosforados mais detectados foram: o clorpirifós, metamidofós, dimetoato, acefato, fenitrotiona metidationa, triazofós, etiona, monocrotofós e profenofós, de acordo com o Gráfico 1. Maçã, batata e tomate foram os alimentos mais contaminados com organofosforados, presentes em 37,7%; 26,0%; e 19,8% das amostras. O inseticida encontrado em maior nível foi o metamidofós, com até 2,3 mg/kg em tomate, 5,8 mg/kg em alface e 7,6 mg/kg em

mamão (CALDAS *et al*., 2006a).

Tabela 3. Percentual de amostras com irregularidades analisadas no PARA entre 2001-2004.

Culturas	2002 (%)	2003 (%)	2004 (%)
Alface*	8,64	6,67	14
Banana	6,53	2,22	3,59
Batata	22,2	8,65	1,79
Cenoura**	0	0	19,54
Laranja	1,41	0	4,91
Maçã***	4,04	3,67	4,96
Mamão	19,5	37,6	2,5
Morango	46,03	54,5	39,1
Tomate***	26,1	0	7,36

*Um dos laboratórios não forneceu dados, portanto, o universo de amostras está prejudicado; ** Os níveis de ditiocarbamato extrapolaram o LMR e *** Os resultados de clorpirifós inferiores 0,5 mg/kg para tomate e de 1,0 mg/kg para maçã, foram considerados satisfatórios.

Fonte: ANVISA (2005)

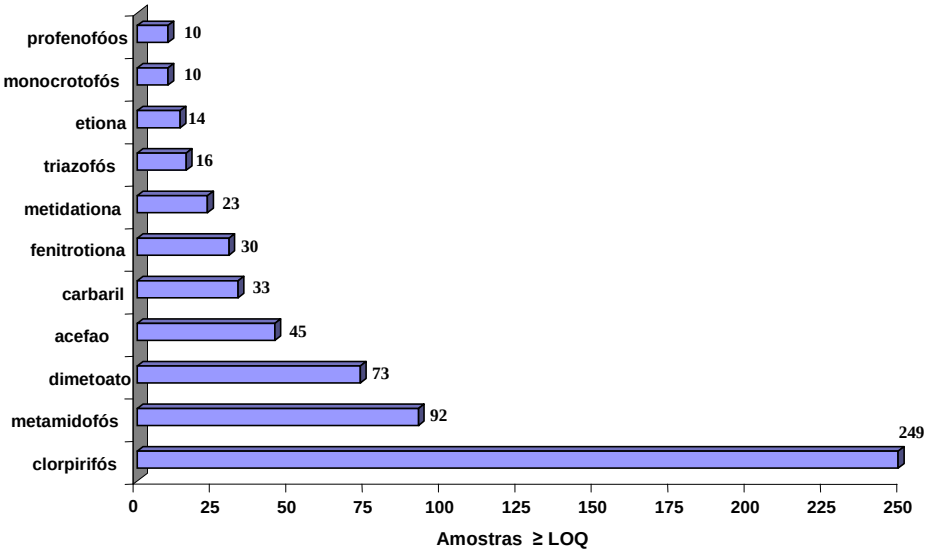


Gráfico 1. Os dez ingredientes ativos de organofosforados mais detectados no Programa de Monitoramento de Resíduos de Agrotóxicos da ANVISA.

Fonte: CALDAS *et al*., (2006a).

CALDAS *et al*., (2006b) avaliaram os níveis de fungicidas ditiocarbamatos encontrados em 520 amostras analisadas no Distrito Federal (DF) de 1994 a 2003 e 3.301 amostras analisadas pelo PARA de 2001 a 2004, que não incluíam amostras coletadas no DF. Os resultados mostram que os alimentos mais contaminados foram alface e maçã. A Tabela 4 mostra os valores médios encontrados nas amostras analisadas.

Tabela 4. Ditiocarbamatos em alimentos consumidos no DF e analisados pelo PARA

Culturas	Analisadas (% >LOQ)	LOQ, mg CS_2/kg	Concentração média [a], mg CS_2/kg
Maçã	406 (56,7)	0,08 ou 0,2	0,309
Tomate	603 (44,9)	0,08 ou 0,1	0,202
Mamão	323 (38,4)	0,08 ou 0,1	0,198
Alface	297 (34,0)	0,08 ou 0,1	0,361
Morango	482 (32,0)	0,08 ou 0,1	0,154
Banana	267 (13,9)	0,08 ou 0,1	0,099
Laranja	541 (7,2)	0,05; 0,08 ou 0,1	0,065
Cenoura	435 (9,7)	0,08 ou 0,2	0,040
Batata	396 (4,8)	0,08 ou 0,1	0,052
Feijão[b]	32 (3,1)	0,1	0,052
Arroz[b]	39 (0)	0,1	0,050

[a] valores < LOQ foram considerados como ½ LOQ; [b] Resultados somente do DF.

Fonte: CALDAS *et al*., (2006b).

2.5.2 No mundo

Vários países realizam programas de monitoramento de resíduos de agrotóxicos em alimentos, com a finalidade de avaliar a o uso adequado destes produtos no campo e o risco para a saúde dos consumidores. O programa de inspeção de resíduos de pesticidas organoclorados realizado na Turquia, analisou os resíduos de quintozene, lindano e DDT (1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano) e seus metabólitos em cem amostras de produtos comercializados nos supermercados de Ankara. Nenhum resíduo dos agrotóxicos foi encontrado nas amostras de

manteiga e resíduos de quintozene e lindano foram encontrados em amostras de trigo moído em níveis abaixo dos LMRs recomendados pelo *Codex Alimentarius* (YENTUR *et al*., 2001).

Um estudo da Bélgica de 1991-993 analisou amostras de 14 frutas, 22 hortaliças e outros alimentos (café, água potável, arroz, chá, vinho, farelo e farinha de trigo). Os dados revelaram que nenhum resíduo foi encontrado em 31,3% das hortaliças folhosas, 72.3% de legumes e tubérculos, 51.4% das frutas e 67.2% das outras amostras (BÉLGICA, 1996).

Na Espanha, os agrotóxicos iprodiona, vinclozolin, procimidona, tetradifon, clorfenvinfós e clorpirifós foram pesquisados em 48 amostras de alcachofra, feijão verde, alface e tomate. Somente a iprodiona não foi detectada nas amostras e os demais pesticidas foram encontrados em dez amostras, porém com níveis abaixo dos LMRs estabelecidos pelo governo espanhol (VIANNA *et al*., 1996).

O Programa Nacional de Resíduos da Austrália fez analises de 11.959 amostras de 31 alimentos de origem animal e vegetal, no primeiro semestre de 1999. Das 2.979 amostras de grãos analisadas, 25,2% apresentaram níveis detectáveis de inseticidas organofosforados, e apenas duas amostras estavam em desacordo com os parâmetros australianos. Aproximadamente 12% das amostras analisadas continham resíduos de outros pesticidas, incluindo fungicidas e inseticidas piretróides. Das 221 amostras de cebola, nozes e frutas analisadas, os pesticidas foram detectados apenas em amotras de maçã e pêra, sendo que três amostras continham resíduos acima dos LMRs estabelecidos (AUSTRÁLIA, 2000).

Nos Estados Unidos, o organismo responsável pelo estabelecimento dos limites máximos é a Environmental Protection Agency (EPA) e o responsável por monitorar os níveis de resíduos nos alimentos é a Food and Drug Administration (FDA). Estudos de monitoramento realizados com 7.234 amostras de frutas, hortaliças, leite e derivados, pescados e ovos mostraram que os maiores níveis de resíduos foram encontrados em frutas (5,3 mg/kg) e hortaliças (6,7 mg/kg) imporadas (FDA, 2003).

Os estudos conduzidos na União Européia, em 2003, com 47.500 amostras de alimentos (frutas, verduras e cereais) mostraram que 5,1 % apresentaram resíduos acima do LMRs. Os pesticidas mais encontrados foram o procimidona (11%) e ditiocarbamato (10%) (EU, 2003).

2.6 Avaliação da exposição humana a agrotóxicos e os riscos para a saúde

Em toxicologia, risco é conceituado como a probabilidade de uma substância química atingir uma população, sob condições reais de exposição e produzir efeitos adversos à saúde (RODRICKS, 1992). Segundo o International Programme on Chemical Safety (IPCS), o risco de uma substância química é determinado não apenas pela toxicidade da substância, mas também pela concentração e quantidade, a que as pessoas e o meio ambiente estão expostos. No estudo da exposição devem ser consideradas as via de introdução (oral, inalatória ou dérmica), o tempo de exposição e a freqüência (IPCS, 2005).

Em 1983, uma publicação da Conselho da Academia Nacional de Ciências dos Estados Unidos (NRC), discutiu a aplicação da avaliação de risco e concluiu que essa ferramenta é a base efetiva para definir os efeitos da exposição de indivíduos ou populações aos materiais ou situações perigosas. A finalidade da avaliação de risco é descrever as conseqüências à saúde em decorrência da exposição às substâncias perigosas (NRC, 1993).

No processo de avaliação de risco para resíduos de agrotóxicos em alimentos, são necessários três dados: a concentração do composto nos alimentos, o consumo desses alimentos pela população em estudo e o parâmetro toxicológico de segurança, seja para exposição crônica (IDA) ou aguda (ARfD).

Na avaliação de risco da exposição, a ingestão (Eq. 1) corresponde ao somatório da concentração de resíduos de agrotóxicos, em mg/kg (Ri) multiplicado pelo consumo de alimentos, em kg/dia (Ci) dividido pelo peso corpóreo (pc) de uma população, em kg (WHO, 1997).

$$\text{Ingestão} = \frac{\Sigma\,(Ri \times Ci)}{pc} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Para avaliar o risco da exposição crônica, a ingestão diária é comparada à ingestão diária aceitável (IDA), em mg/kg pc/dia e expressada em %IDA (Eq. 2) (WHO, 1997). Já na avaliação da exposição aguda, a ingestão diária e/ou máxima é comparada com a ARfD. Risco existe quando a ingestão excede o parâmetro toxicológico.

$$\% \text{ IDA} = \frac{\text{Ingestão X 100}}{\text{IDA ou ARfD}} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

Os dados de consumo de alimentos podem ser coletados em nível nacional, regional, em um restaurante, em uma família (casa) ou mesmo individual. Os grupos de estudo podem ser divididos por faixa etária, gênero ou tipos de dietas.

O primeiro estudo sobre avaliação de risco de resíduos de pesticidas em alimentos no Brasil foi publicado em 2000. Neste estudo, as concentrações de resíduos de pesticidas corresponderam aos LMRs estabelecidos pela legislação brasileira até dezembro de 1999. Dados de consumo de alimentos foram obtidos da Pesquisa de Orçamento Familiar (POF) realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em 1995-1996. Assumiu-se 60 kg como o peso corpóreo médio da população (WHO, 1997). A IDA foi obtida do menor valor encontrado entre as fontes do *Codex Alimentarius* e de alguns países, como Estados Unidos, Austrália e Alemanha. Os resultados desse estudo mostraram que inseticidas organofosforados foram os compostos com maior %IDA, sendo o paration metílico, o composto cuja ingestão mais excedeu o parâmetro toxicológico (9.300%) (CALDAS & SOUZA, 2000).

CALDAS & SOUZA (2004) atualizaram esse estudo posteriormente, utilizando LMRs estabelecidos no Brasil até dezembro de 2004. Os resultados mostraram que oito compostos tiveram a ingestão diária maior que a IDA: dimetoato (160%), metam sódio (140%), metidationa (270%), fenitrotiona (180%), etiona (170%), dicofol (360%), protiofós (340%) e brometo de metila (14.000%). Em complemento ao estudo, a avaliação de risco foi refinada, utilizando os valores médios de resíduos alimentos do PARA, em substituição aos LMRs. Nesse caso, somente a ingestão de fenitrotiona ultrapassou a IDA (180%).

CALDAS *et al.,* (2004) conduziram um estudo de avaliação de risco da exposição do consumidor brasileiro aos fungicidas ditiocarbamatos, utilizando os valores de resíduos desses compostos, como CS_2. Foram analisadas 520 amostras de banana, mamão, maçã, morango, laranja, batata, tomate, arroz e feijão coletados no Distrito Federal. Os resultados mostraram que risco pode existir (%IDA>100), somente se todo o CS_2 detectado nas amostras forem do uso do ditiocarbamato metam sódio (130% IDA).

Nos estudos realizados nos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul pesquisaram-se 206 pesticidas nas culturas do arroz, feijão, batata, tomate, cebola e café. Os resultados revelaram que para a ingestão de fenitrotiona e protiofós excederam a IDA de 100% (ENES & SILVA, 2005).

Todos os estudos descritos anteriormente utilizaram a metodologia determinística de avaliação da exposição, em que um único valor (média, mediana, percentil) de concentração de resíduo, de consumo do alimento e peso corpóreo é utilizado no cálculo da ingestão.

Uma outra metodologia que tem sido utilizada para avaliação da exposição é a probabilística, que utiliza o modelo estatístico de Monte Carlo. Neste caso, todos os valores de concentração de um composto, os dados individuais de consumo e o peso corpóreo são utilizados. CALDAS *et al*., (2006a) avaliaram a exposição da população brasileira aos fungicidas ditiocarbamatos pelo método probabilístico, utilizando dados de resíduos do PARA e do LACEN-DF e consumo de alimentos e peso corpóreo obtidos da POF 2002/2003 (IBGE, 2005). Os resultados mostraram que a ingestão por adultos correspondeu a 11,9 % da IDA, quando somente os EBDCs foram considerados como fonte de CS_2 e 15,2% quando 30 % do CS_2 provieram do propineb.

CALDAS *et al*., (2006b) pesquisaram a exposição cumulativa aguda dos consumidores brasileiros aos inseticidas inibidores da acetilcolinesterase (organofosforados e carbamatos) utilizando também a metodologia probabilística. Para o cálculo da exposição cumulativa, a toxicidade de cada um dos compostos foi relativizada com relação a um composto de referência, com o cálculo do fator de potência. A concentração de cada pesticida foi então multiplicada pelo fator de potência e expressa como o composto de referência. Desta maneira, as concentrações dos vários compostos com o mesmo mecanismo de ação (nesse caso, a inibição da acetil colinesterase) presentes nos alimentos podem ser totalizadas. O estudo utilizou dados de resíduos de pesticidas obtidos do PARA e consumo de alimentos e peso corpóreo da POF 2002/2003 (IBGE, 2005). Conclui-se que a exposição cumulativa aos inibidores da acetilcolinesterase, tendo metamidofós como composto de referência, representaram para a população de crianças e adultos, o máximo de 33,6% da ARfD. A exposição apenas de crianças foi em média 2,4 vezes mais alta, em virtude deseu menor peso corpóreo. Dentre as frutas e hortaliças analisadas no PARA, o tomate foi o alimento que mais contribuiu para a

ingestão desses compostos, com 68,5 % da ingestão total, de acordo com o Gráfico 2.

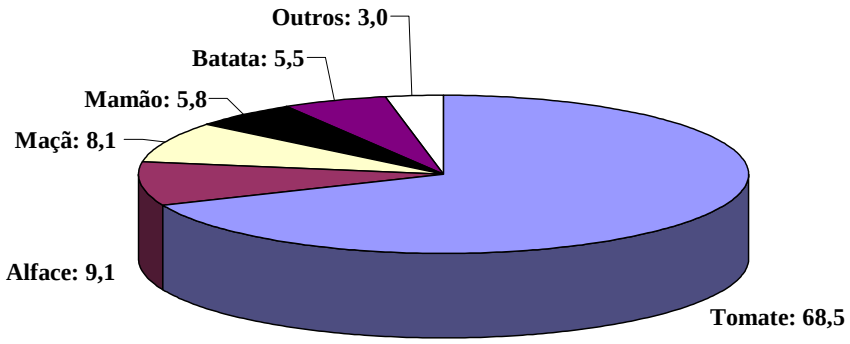


Gráfico 2. Contribuição média dos alimentos para a ingestão total de inibidores de acetilcolinesterase, tendo o metamidofós como composto de referência (2,5 percentil superior da distribuição da ingestão para adultos).

Fonte: Caldas *et al*., (2006b).

2.6.1 Avaliação de risco com Estudo da Dieta Total

O Estudo da Dieta Total (EDT) propõe quantificar os resíduos de substâncias com potencial risco para saúde humana, como agrotóxicos, aditivos, metais pesados, micotoxinas, poluentes orgânicos persistentes e drogas veterinárias, em uma determinada dieta de uma população (WHO, 1992). Recentemente, também foi incluído o estudo de nutrientes (WHO, 2005).

Uma característica importante do EDT é que as substâncias em estudo são analisadas nos alimentos prontos para o consumo, isto é, após sofrerem algum tipo de tratamento culinário, como lavagem, higienização, fracionamento e/ou cocção (WHO, 2005).

No EDT, os contaminantes químicos podem ser analisados em cada alimento individualmente, ou em grupos de alimentos, como produtos derivados do leite, de carnes, de cereais, de óleos e gorduras, pescados, frutas e hortaliças (WHO, 2004). A vantagem da análise por grupos de alimentos, é permitir que um pequeno número de amostras possa representar um grande número de alimentos consumidos por uma população. Essa vantagem é significativa quando a diversidade geográfica ou

cultural de uma nação, contribui para hábitos alimentares diferentes. Contudo, a desvantagem se efetiva, quando os alimentos mais contaminados de um grupo não são conhecidos e quando diferentes valores de Limite de Quantificação (LOQ) podem mascarar o resultado. Isto é, o que pode ser significativo para um alimento de um grupo, pode não ser para outro alimento do mesmo grupo (WHO, 2005).

ETDs em que cada alimento é analisado separadamente, possuem a vantagem de aumentar o cálculo de exposição de vários segmentos demográficos e de eliminar o erro de mascaramento da LOQ. Porém, a desvantagem é quando há um maior número de amostras que devem ser analisadas para representar todos os alimentos consumidos pela dieta de uma população, elevando assim o custo e o tempo da pesquisa (WHO, 2005).

O estudo da dieta total é recomendado pela OMS e já foi realizado em diversos países desde 1970, incluindo Canadá, China, Nova Zelândia, Espanha, Austrália, República Tcheca, França, Coréia, Reino Unido e Estados Unidos (WHO, 2004).

Estudos belgas mostraram que uma grande parte dos resíduos de pesticidas em alimentos são simplesmente eliminados com um simples tratamento culinário, seja lavagem, descascamento ou cocção. Os pesticidas não sistemicos são retidos na camada cuticular da superfície dos vegetais, e são removidos com a lavagem e/ou a retirada da pele. A cocção pode degradar vários pesticidas, apesar de que resíduos de compostos termicamente estáveis não se alterem durante esse processo (DEJONCKHEERE *et al.,* 1996).

Estudos da dieta total chinesa em 1990, mostraram que a ingestão de inseticidas organoclorados, particularmente os hexaclorociclohexanos (HCHs) decresceu de 150 цg/pessoa/dia, entre 1973 e 1978, para 5 цg/pessoa/dia, em 1990. A ingestão de DDT decresceu de 41,4 цg/pessoa/dia de 1973 a 1978, para 20.5 цg/pessoa/dia, em 1990. Os alimentos com maior quantidade de resíduos de DDTs foram as carnes e derivados, e de HCHs, foram os cereais, as carnes e os vegetais. Já as análises de organofosforados revelaram que a maior incidência foi os metamidofós, em cereais, vegetais e frutas (GHEN & GAO, 1993).

Outro estudo conduzido na China mostrou que a ingestão diária de HCH diminuiu de 5.04 μg/pessoa/dia para 3.11 μg/pessoa/dia, de 1990 a 2000. A ingestão diária de DDT também diminuiu de 20.47 μg/pessoa/dia para 2.15 μg/pessoa/dia nos mesmos anos, representando 1% da IDA (ZHAO *et al*., 2003).

Na Espanha foram pesquisados 91 tipos de alimentos destinados à população adulta em 1990 e 1991. Os resultados indicaram que a ingestão de resíduos de inseticidas organoclorados persistentes variaram entre < 0,1μg/dia de α-HCB (α - hexaclorobenzeno) e 2,9 μg/dia de γ-HCB (lindano). O lindano foi o composto que apresentou maior nível de contaminação e estava presente no grupo alimentar dos pães. Não foram encontrados resíduos de aldrin, endrin, heptaclor e metoxiclor em nenhuma das amostras analisadas (URIETA *et al*.,1996).

Em outro estudo conduzido na Espanha, resíduos de HCB foram analisados em 108 amostras de carnes, vegetais, cereais, peixes, frutas, ovos, óleos, leites e derivados. Os resultados mostraram concentrações baixas de agrotóxicos, exceto nos produtos derivados de leite (iogurte e queijos) com média de 0,869 μg/g. A ingestão de HCB foi de 0,0064 μg/kg pc/dia para crianças (4 a 9 anos), 0,0031 μg/kg pc/dia para adolescentes (de 10 a 19 anos), 0,0025 μg/kg pc/dia para adultos (20 a 65 anos) e 0,0019 μg/kg pc/dia para idosos (> 65 anos), valores bem abaixo da IDA de 0,17 μg/kg pc/dia (FALCÓ *et al*., 2004).

Um estudo da dieta total canadense foi realizado em 1998, na cidade de Whitehorse. No estudo, 39 pesticidas foram analisados nas amostras coletadas em supermercados. Os resultados mostraram que o malation e DDE, um produto de transformação do DDT, foram os dois compostos mais freqüentemente encontrados (26,4% e 25,8%, respectivamente). Contudo, essas amostras continham resíduos > LMR. Quanto à ingestão diária, o chlorpropham e captan tiveram valores de 2.16 μg/kg pc/dia e 1.94 μg/kg pc/dia, todos abaixo da ingestão aceitável estabelecida (RAWN *et al.,* 2004).

Um estudo realizado na Índia com 46 amostras de alimentos de uma dieta vegetariana e não vegetariana de uma população de 19 a 24 anos. Os alimentos comuns nas duas dietas eram cereais, frutas, hortaliças, óleos, gorduras, açúcar, leites e derivados. Exclusivo da dieta vegetariana eram queijos e ervilhas e da não vegetariana, carnes, frangos e ovos. Os dados de ingestão mostraram que as duas dietas excederam a IDA de 0,48 mg/kg pc/dia para lindane nos anos de 1999 e 2000. Para a dieta vegetariana foi 0,6 mg/kg pc/dia e não vegetariana 0,76 μg/kg pc/dia e 0,49 μg/kg pc/dia, respectivamente (BATTU, 2005).

Estudos da dieta total do Kuwait foram realizados com indivíduos entre 15 e 19 anos, que estavam expostos aos resíduos de organofosforados (cloropirofos,

fenitrotiona e diazinona), organoclorados (vinclozolina e procimodona) e carbanatos (3OH-carbofuran e benzimidazoles). O clorpirifós e fenitrotiona foram encontrados em produtos de panificação. O diazinona foi detectado em pepino, vinclozolina em kiwi, procimodona em uva, pêra e laranja. O 3OH-carbofuran estava presente em kiwi, acima do LMR e os benzimidazoles, em pêras e laranjas. A ingestão de clorpirifos por indivíduos entre 20 a 29 anos representou 1,62 % da IDA e de fenitrotiona 2,3 % da IDA, principalmente pelo consumo de pães. Já as crianças entre 5 e 10 anos, com menor consumo de pães, a ingestão de fenitrotiona representou 0.33% da IDA. A ingestão de diazinona deu-se principalmente pelo consumo de vegetais (1,2 % da IDA para crianças e 5,5 % para adultos) (SAWAYA, 1999).

Um estudo da dieta tailandesa foi realizado em 1989-1996 com 77 amostras de alimentos e água. Foram analisados 100 pesticidas, e 24 deles foram encontrados, como DDT, dimetoato, metamidofós e metil parationa. Contudo, as ingestões diárias desses pesticidas estavam abaixo da IDA estabelecida (VONGBUDDHAPITAK *et al*., 2002).

Em Washington, foi desenvolvido um estudo de dieta total de organofosforados em crianças de 2 a 5 anos. Foram coletados 88 alimentos consumidos no verão e no outono de 1998, incluindo frutas e hortaliças frescas, sucos de frutas e bebidas, leite e derivados e alimentos processados. O azinfós metil foi detectado em 10% das amostras de sucos de maçã e em maçãs. O malation estava presente em 15% das amostras processadas, e nenhum resíduo foi encontrado em leite e derivados. Quanto à ingestão diária, o maior valor encontrado foi o do clorpirifós (1,7 μg/kg pc/dia) presente em tomate cereja, com concentração de 0,35 mg/kg (FENSKE *et al*., 2002).

No estudo da dieta total na Nova Zelândia foram analisadas 990 amostras de alimentos (frutas, hortaliças, óleos e gorduras, leites e derivados, carnes e derivados, pescados, grãos, alimentos infatins e bebidas). Nele, foram pesquisados 221 pesticidas entre os ditiocarbamatos, os organofosforados e os organoclorados. Os pesticidas de maior ocorrência foram os ditiocarbamatos, evidenciando uma IDA de 1,2% a 19% para a dieta de crianças e de 0,6% a 8% para adultos (NZ, 2005).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 O Restaurante Universitário de Brasília

O Restaurante Universitário da Universidade de Brasília (RU-UnB) é uma Unidade de Alimentação e Nutrição (UAN). A UAN é definida como uma unidade de trabalho ou órgão de uma empresa, que desempenha atividades relacionadas à alimentação e nutrição. Tem como objetivo geral fornecer uma alimentação saudável, nutricionalmente adequada, considerando o hábito alimentar da clientela, segura, que não ofereça riscos de contaminação química, física e biológica aos consumidores e com custo condizente com os recursos financeiros da empresa (TEIXEIRA, 2004; Proença e Matos, 2002 citado por Akutsu *et al*., 2005).

O RU-UnB é administrado pela Fundação Universidade de Brasília (FUB) e subsidiado financeiramente pelo Centro de Seleção e Promoção de Eventos (CESPE). O restaurante oferece refeições à comunidade universitária há 31 anos e tem o objetivo principal de fornecer alimentação balanceada e com qualidade.

O RU-UnB oferece um cardápio trivial, do tipo auto-serviço, porém com porcionamento do prato protéico. Ele atende, principalmente, estudantes e funcionários da Universidade, oferecendo almoço, no horário de 11 às 14 horas e o jantar das 17 às 19 horas, de segunda-feira a sexta-feira. No almoço, são oferecidas cerca de 3.000 refeições e, no jantar, 900, aproximadamente.

A Unidade é constituída por 178 funcionários, sendo que 104 trabalham nos setores de produção e almoxarifado. Dentre os funcionários, há três nutricionistas, sendo um chefe de produção e dois responsáveis pelo acompanhamento direto na produção.

O preço das refeições varia de acordo com o grupo de consumidores: alunos carentes pagam R$ 0,50; alunos semi-carentes R$ 2,00; funcionários da instituição e alunos em geral R$ 2,50 e visitantes R$ 5,00.

O cardápio para não vegetarianos é composto por um prato principal, dois acompanhamentos (arroz e feijão), uma salada de hortaliças, uma fruta, um molho para salada e um tipo de refresco. Para a população vegetariana, o RU disponibiliza um prato principal vegetariano, uma guarnição vegetariana, dois acompanhamentos (arroz integral e feijão) e a mesma salada, fruta, molho e refresco oferecidas para os

não vegetarianos. No jantar há também uma opção de sopa para as duas populações. Os Quadros 2 e 3 ilustram um menu típico semanal oferecido pelo RU – UnB no almoço e jantar. A Figura 2 mostra os clientes se servindo no RU-UnB.

Composição	**2ª Feira**	**3ª Feira**	**4ª Feira**	**5ª Feira**	**6ª Feira**
Salada I	Cenoura com cebolinha	Acelga/tomate	Cenoura, repolho, ervilha e manjericão	Alface, tomate e cebola	Chicória, abóbora e pimentão vermelho
Salada/Fruta	Laranja	Tangerina	Banana	Laranja	Tangerina
Molho para salada	Vermelho	Cebola com pimentão	Maionese com salsa	Cheiro verde com orégano	Vermelho
Arroz/Feijão	Arroz/Feijão	Arroz/Feijão	Arroz/Feijão	Arroz/Feijão	Arroz/Feijão
Prato Principal	Hambúrguer de frango à chapa	Bife à chilena	Carne assada com molho bretone	Picadinho de carne com legumes	Frango assado
Prato Vegetariano	Torta de soja com batata doce	Nhoque à bolonhesa com soja	Bife de glúten acebolado	Croquete de soja com banana	Refogado de soja com maxixe e cenoura
Legumes Refogados	Repolho com leite de côco e dendê	Brócolos ao dente	Purê de batata	Creme de espinafre	Pirão
Refresco	Uva	Maracujá	Tangerina	Goiaba	Laranja

Fonte: www.unb.br/ru

Quadro 2. Menu típico semanal oferecido pelo RU-UnB na hora do almoço

Composição	2ª Feira	3ª Feira	4ª Feira	5ª Feira	6ª Feira
Salada I	Alface com tomate	Cenoura com pimentão vermelho	Agrião com abóbora	Alface com cenoura	Tomate com cebolinha
Salada II / Fruta	Banana	Laranja	Tangerina	Melancia	Mamão
Complemento	Arroz/Feijão	Arroz/Feijão	Arroz/Feijão	Arroz/Feijão	Arroz/Feijão
Sopa	Portuguesa	Tomate c/ abobrinha e milho verde	Legumes c/ sálvia	Caldo Verde	Caldo de feijão
Prato principal	Cubos de alcatra à chapa	Filé de peixe assado c/ batata	Peito de frango grelhado	Lingüiça de pernil assado	Carne assada
Prato vegetariano	Soja com batata	Macarronada de soja à bolonhesa	Almôndegas de soja	Soja com abóbora	Soja com vagem
Refresco	Maracujá	Limão	Acerola	Abacaxi	Cajú

Fonte: www.unb.br/ru

Quadro 3. Menu típico semanal oferecido pelo RU-UnB na hora do jantar



Figura 2: Os clientes se servindo no RU-UnB. Fonte: www.unb.com/ru

3.2 As amostras de alimentos do RU-UnB

As amostras foram coletadas, randomicamente, na linha produção do RU-UnB em três períodos diferentes de 2005, de 23 a 30 de junho, 18 a 31 de agosto e 01 a 09 de dezembro.

Foram coletados cerca de 2 kg de cada amostra em sacos plásticos de polietileno de baixa densidade (PEBD), no horário do almoço e do jantar de uma dieta vegetariana e não vegetariana, como demonstra a Figura 3. No total foram coletadas 150 amostras de sopas, carnes, saladas, frutas, arroz, feijão, legumes refogados e sucos, indicados na Tabela 5. Os ingredientes utilizados para o preparo dos alimentos foram fornecidos pelo RU-UnB.



Figura 3. Coleta das amostras no Restaurante Universitário.

Tabela 5. Amostras de alimentos coletadas no RU-UnB em 2005.

Alimento	Número de amostras	Ingredientes
Sopa	19	Inhame, abobrinha, espinafre, tomate, cebola, batata, cenoura, chuchu, milho, feijão, salsa, sálvia, azeite, margarina, sal e outros.
Carne	6	Carne bovina, suína, cebola e outros.
Proteína de soja	8	Proteína de soja, berinjela, cebola, tomate, alho, celobinha, manjericão, orégano, triguilho, farinha de trigo, shoyo, óleo e outros.
Salada	51	Alface, agrião, cenoura, milho, pimentão, acelga, abóbora, repolho, rúcula, tomate, pepino, chicória, cebola, rabanete e outros.
Fruta	29	Banana, mamão, melancia, laranja, tangerina e abacaxi.
Suco	6	Refresco de goiaba, manga, acerola, maracujá e limão.
Arroz polido	6	Arroz polido, alho, cebola, óleo e sal.
Arroz integral	4	Arroz integral, alho, cebola, óleo e sal.
Feijão	6	Feijão, alho, cebola, óleo, louro e sal.
Vegetais refogados	15	Couve manteiga, brócolis, cenoura, abóbora, batata, alecrim cebolinha, leite, cebola, óleo, margarina, sal e outros.
Total de amostras = 150		

3.3. Amostras controle para procedimento de validação das metodologias

Para as amostras controle que serviram à validação das metodologias de análise dos ditiocarbamatos e organofosforados utilizou-se: alface, cenoura, repolho, abobrinha, banana e cebola, que foram cultivadas sem a utilização de agrotóxicos e fornecidas pelo Engº Agrônomo Celso Tomita do Centro de Produção de Agricultura Natural (CEPROAN) em Brazlândia - DF.

Uma amostra de sopa controle foi preparada com vegetais comprados no supermercado Big Box e continha: abobrinha, abóbora, alho, batata, berinjela, brócolis, cebola, cenoura, chuchu, couve manteiga, couve flor, vagem, milho, beterraba, tomate e pimentão.

As amostras de arroz cozido, feijão cozido, melancia, abacaxi foram obtidas do RU e amostras de carne e proteína de soja foram adquiridas no supermercado Big Box. As amostras controle de mamão foram coletadas nos jardins dos prédios residenciais dos servidores da UnB, localizado no Campus Universitário, denominado Colina. As saladas de frutas e de hortaliças foram preparadas no Laboratório de Toxicologia da UnB (LabTox).

3.4. Preparação das amostras

As amostras controle foram recebidas pelo LabTox, embaladas em sacos de PEBD e congeladas a –15^{o}C. As frutas e hortaliças foram cortadas em cubos de aproximadamente 1 cm^{3} (com auxilio de uma faca e um garfo). As amostras de sopa, feijão e arroz foram homogeneizados em liquidificador.

Após a coleta, as amostras do RU-UnB seguiram para o LabTox. No mesmo dia, os alimentos foram homogeneizados e pesados. As amostras de sopa, arroz e feijão sofreram homogeneização em liquidificador, como mostra a Figura 4. Nas outras amostras, esta etapa foi realizada com auxilio de garfo e faca para também serem minimizadas. As frutas que continham cascas foram descascadas: banana, laranja e tangerina. Em seguida, quatro porções de 170g e de 25g de cada amostra foram pesadas, embaladas em PEBD, codificadas e armazenadas a –15°C até o momento da análise.



Figura 4. Homogeneização e pesagem de uma amostra de sopa.

3.5 Análise de ditiocarbamatos

O método espectrofotométrico para análise de ditiocarbamatos em alimentos foi inicialmente desenvolvido por Cullen (1964) e posteriormente aprimorado por Keppel (1971), Vuik *et al* (1992) e Caldas *et al* (2001). Nesta metodologia, os ditiocarbamatos presentes em uma dada matriz são hidrolisados em meio ácido, produzindo dissulfeto de carbono (CS_2), que é borbulhado numa solução aquosa de hidróxido de sódio e depois, numa solução alcoólica contendo um agente complexante. O composto formado é posteriormente quantificado por espectrofotometria. O resultado, expresso em CS_2, reflete o nível de ditiocarbamato total presente na amostra.

Caldas *et al* (2001) aperfeiçoaram o sistema de reação horizontal proposto por Keppel (1971), desenvolvendo um sistema de vidro vertical com menor número de conexões, ocupando menos espaço na bancada, minimizando vazamentos, de fácil manuseio e de baixo custo (Figura 5.)

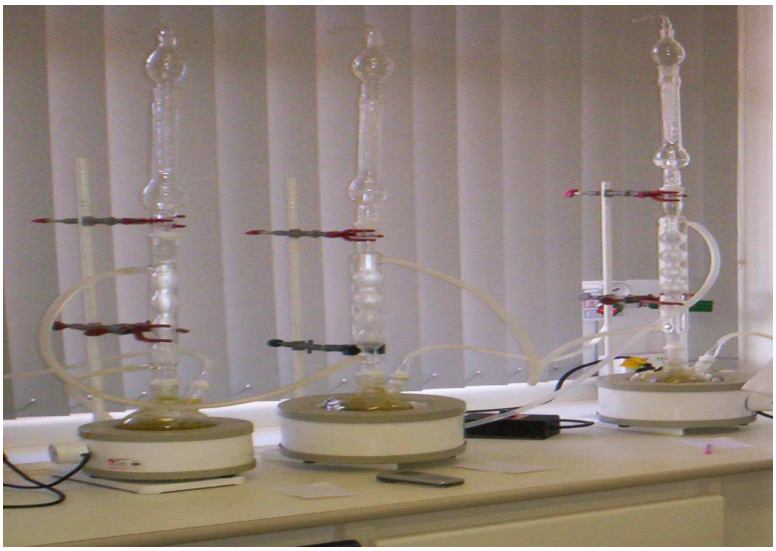


Figura 5. Sistema de digestão para análise de ditiocarbamatos em alimentos.

3.5.1. Materiais

Os materiais utilizados para análise de ditiocarbamatos foram os seguintes: balança analítica modelo Bel Mark 210 A; balança semi-analítica modelo Bel Mark 2200; manta aquecedora da Quimis; espectrofotômetro Shimadzu UV 1650 PC; sistema Millipore Rios ^{TM} 5; sistema de reação vertical para análise de ditiocarbamatos (Figura 5); vidrarias diversas, gás nitrogênio comercial da White Martins. Todas a vidraria e utensílios foram lavados em reagente alcalino Extran (Merck) na medida de 200 mL de solução para 10 L de água. Depois foram secas em estufa a 30^{o}C.

3.5.2. Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados foram álcool etílico P.A (Vetec); cloreto de estanho II P.A ($SnCl_2.2H_2O$) (Vetec); d(+) lactose P.A monohidratada $C_{11}H_{22}O_{11}.H_2O$ (Vetec); hidróxido de sódio P.A (Vetec e Dinâmica); acetato cobre II monohidratado P.A $(CH_3COO)_2Cu.H_2O$ (Nuclear); dietanolamina pura $C_4H_{11}NO_2$ (Vetec); dissulfeto de carbono P.A CS_2 (Vetec) e ácido clorídrico P.A (Vetec).

Os padrões de ditiocarbamatos utilizados para a validação da metodologias foram: tiram (Uniroyal Chemical) com 99,8% de pureza; mancozeb (Syngenta) com 81,9% de pureza e maneb (Ultra Scientific) com pureza 98%.

Solução digestão: transferiram-se para um erlenmeyer de 4 L, 200 mL de água destilada e 500 mL de ácido clorídrico. Manteve-se o erlenmeyer sobre agitação, adicionou-se 31,25 g de cloreto de estanho e agitou-se até dissolução total. Completou-se o volume para 2,5 L com água destilada. A solução foi armazenada a temperatura ambiente em um frasco âmbar.

Reagente complexante: transferiram-se para um balão volumétrico de 1L, 0,048 g de acetato de cobre monohidratado e 100 g de dietanolamina e completou-se o volume com etanol. A solução foi armazenada em fraco âmbar envolvido com papel alumínio na geladeira.

Solução de hidróxido de sódio 10 %: transferiram-se para um balão volumétrico de 100 mL, 10 g de NaOH e completou-se o volume com água destilada. A solução foi armazenada em frasco plástico a temperatura ambiente.

Solução padrão de CS_2: Solução mãe 01: em um balão volumétrico de 25 mL, adicionou-se 5 mL de etanol e pesou-se com tampa (p1). Adicionou-se 0,1 mL de CS_2 e pesou-se novamente o balão (p2). Calculou-se o peso de CS_2 (p2-p1) e completou-se o volume com etanol. Solução mãe 02: transferiu-se 1 mL da solução mãe 01 para um balão volumétrico de 50 mL e completou-se o volume com etanol.

Curva de calibração CS_2: Em balões de 25 mL, adicionaram-se 5 mL de etanol e 15 mL de reagente complexante. Com uma pipeta graduada transferiram-se volumes de 0,05 mL a 3,0 mL da solução mãe 02 (curva de 7 a 10 pontos) para os balões. Completaram-se o volume dos balões com etanol. Após, no máximo, 15 minutos da adição da solução mãe, fez a leitura da absovância em duplicata no espectrofotômetro a 435 nm, zerando-se antes o instrumento com o branco dos reagentes. Traçou-se o gráfico concentração de CS_2 na solução X absorvância, como mostra Gráfico 3 a seguir.

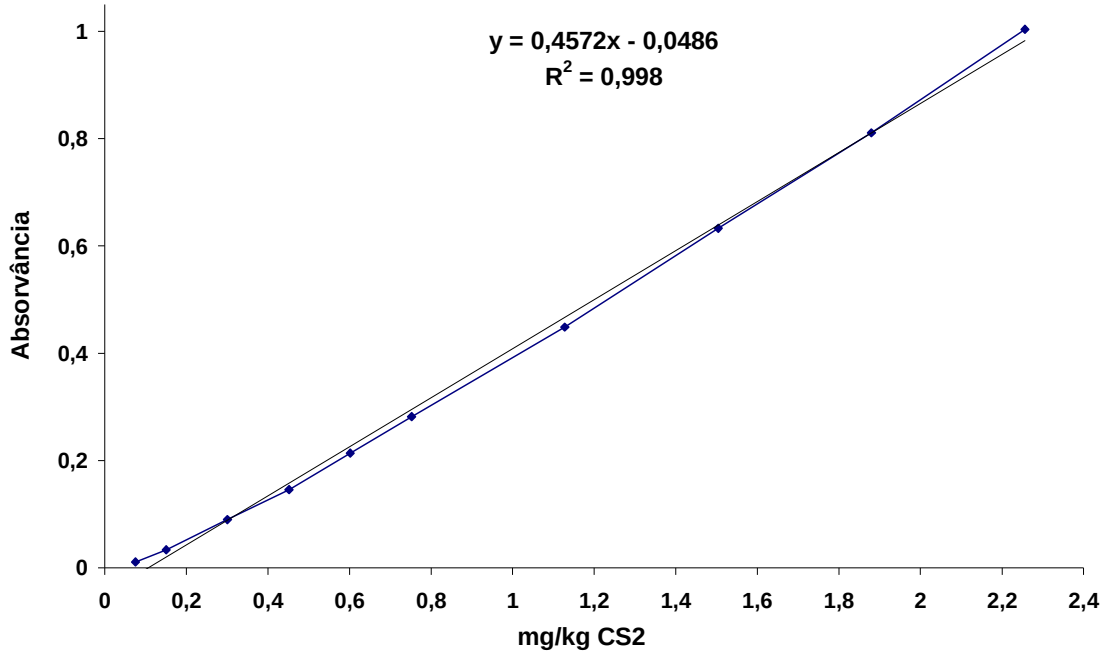


Gráfico 3. Curva padrão típica para o CS_2 complexado (435 nm).

Solução padrão de manebe em lactose: Sabe-se que 1 mol de maneb (265,3 g) libera, sob condições de hidrólise, 2 moles de CS_2 (152,3 g). Como o manebe utilizado tem uma pureza de 98%, em 270,7 g de padrão de manebe temos 152,3 g CS_2. Pesou-se 0,271 g de maneb e macerou-se em gral de porcelana com 50 g de lactose. A solução foi armazenada em frasco âmbar com septo de segurança e conservada em freezer a -15^{o}C. Essa solução contém 3,05 mg CS_2/g lactose.

Solução padrão de mancozebe em lactose: Sabe-se que 1 mol de mancozeb (271,2 g) libera, sob condições de hidrólise, 2 moles de CS_2 (152,3 g). Como o mancozeb utilizado tem uma pureza de 81,9%, em 331,13 g de mancozeb temos 152,3 g CS_2. Pesou-se 0,0331g de mancozeb e macerou-se em grau de porcelana com 100 g de lactose. Essa solução contém 0,152 mg CS_2/g lactose.

Solução padrão de tiram em acetona: Sabe-se que 1 mol de tiram (240.4 g) libera, sob condições de hidrólise, 2 moles de CS_2 (152,3 g). Como tiram utilizado tem uma pureza de 99,8%, em 239,9 g de temos 152,3 g CS_2. Pesou-se 0,0045g de tiram e diluiu em 25 mL de acetona. Essa solução contém 0,114 mg CS_2/mL acetona.

3.5.3. Procedimento operacional do sistema vertical ditiocarbamato

A Figura 6 mostra o sistema vertical de ditiocarbamato com a enumeração das partes citadas no procedimento operacional.

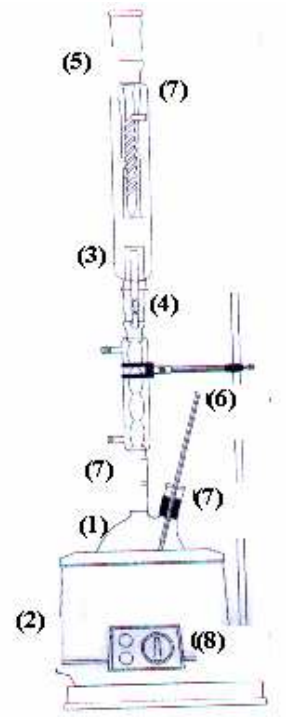


Figura 6: O sistema vertical de reação para análise de ditiocarbamatos, como CS_2

Transferiu-se 175 mL de solução digestão para balão de duas bocas de 500 mL contendo de 150g de amostra (1). No procedimento de validação da metodologia, a amostra controle foi enriquecida com o padrão de ditiocarbamato (tiram, mancozeb ou maneb). Homogeneizou-se com agitação a amostra/solução de digestão e colocou-se o balão na manta aquecedora revestida com papel alumínio (2). Adicionou-se 20 mL de solução de hidróxido de sódio 10 % na parte externa do conjunto móvel do sistema vertical (3) e acoplou-se esta parte ao condensador (4). Na parte interna do sistema (5), colocou-se 15 mL de reagente complexante. Na outra boca do balão, acoplou-se um fluxo suave e continuo de nitrogênio (6). Passou-se fita de silicone nas juntas (4 e 7), a fim de evitar a perda de gás. Abriu-se o fluxo de água que passa pelo condensador. Regulou-se o reostato da manta aquecedora (8) para escala máxima 10, de forma que o aquecimento fosse rápido.

Quando se observou no interior do condensador a formação do refluxo, ajustou-se o reostato para 4,5 e manteve-se por 45 minutos para completar a digestão.

3.5.4. Determinação

Após a digestão, desconectou-se o tubo com o reagente complexante (5) e transferiu-se todo o conteúdo quantitativamente para um balão volumétrico de 25 mL, lavando-se o tubo e completou o volume com etanol. Após 15 minutos, leu-se a absorvância em 435 nm (em triplicata) no espectrofotômetro. Preparou-se também o branco dos reagentes (como na curva de calibração) para zerar o instrumento, antes da leitura da amostra.

3.5.5. Limite de quantificação do Espectrofotômetro Shimadzu UV 1650 PC

Uma amostra do branco dos reagentes (25 mL), contendo etanol e a solução complexante foi preparada e lida 10 vezes no espectrofotômetro. Os resultados foram expressos na média da absorvância X e o desvio padrão S.

X= 0,0010
(S)= 0,00043

O limite de quantificação do instrumento (LOQ) foi calculado como:

$$LOQ = X + 10\ S = 0{,}0053 \qquad \text{(Eq. 3)}$$

Assim, esse LOQ representa a absorvância mínima lida pelo espetofotômetro que indica a presença de CS_2. As amostras com absorvância média (três leituras, amostras em duplicata) menores que 0,0053 foram consideradas abaixo do limite de quantificação do método (<LOQ).

3.5.6. Validação da metodologia

A metodologia foi validada para as culturas de alface, cenoura, repolho, abobrinha, sopa, feijão cozido, carne e proteína de soja, salada de verduras (tomate,

alface, repolho, pimentão e cenoura) e salada de frutas (banana, mamão, abacaxi e melancia). Para cada cultura, amostras em triplicatas foram enriquecidas com um padrão de ditiocarbamato (tiram, mancozebe ou manebe), em níveis que corresponderam a faixa de 0,05 a 1,0 mg/kg CS_2.

3.5.7. Análise das amostras

A análise das amostras do RU-UnB seguiu o mesmo procedimento descrito anteriormente. Cada amostra foi analisada em duplicata. As primeiras 100 amostras foram analisadas no espectrofotômetro Shimadzu UV 1601 e as outras 50 amostras no espectrofotômetro Shimadzu UV 1650 PC, modelo acoplado a um computador.

3.6. Análise de inseticidas organofosforados

A metodologia para análise de resíduos pesticidas organofosforados em alimentos utilizada neste estudo foi baseada naquela já adotada pela Espanha (1998). Neste método, os resíduos são extraídos com acetato de etila/sulfato de sódio anidro em ultra-som e posteriormente quantificados por CG/FPD .

3.6.1. Materiais

Os materiais utilizados foram: ultra-som Elma modelo 890/H; evaporador seco Pierce 18790 e Marconi MA 4006; mini processador Black and Decker; pipetas automáticas Rainin Sl 100, Gilson P1000 e Labmate 1000 μL; agitador de tubos Phoenix AP56; mufla Forlabo; gases nitrogênio, hidrogênio e ar sintético (ultra puro) da White Martins e vidrarias diversas.

Todas as vidrarias foram lavadas com n-hexano ou acetona, deixadas em banho em imersão com reagente alcalino Extran (Meck) a 10% e, em seguidas, lavadas com água corrente, água deionizada, acetona PA e secadas em estufa a 35℃.

Cromatografo a gás Finnigan-9100 com injetor automático Finnigan AS-2000, controlado pelo software Borwin do Laboratório de Resíduos de Pesticidas do LACEN-DF. As condições do cromatógrafo foram:

- Coluna capilar: Alltech EC^{TM}–5 de 30 m x 0,25mn di x 0,25 μm de espessura; J&W Scientific DB-5MS de 25m x 0,2 mn x 0,33 μm e OHIO VALLEY OV-5 de 30 m x 0,25 mn x 0,25 μm.

- Temperatura do forno: 50℃ 1 minuto, (30℃/min), 190℃, (5℃/min) até 240℃. Total: 15,66 minutos.

- Injetor: 250℃, modo splitless; *split vent*: 66mL /min; nitrogênio, pressão –20 psi; purga do septo: 4 mL/min; fluxo: 5,2 mL/min.

- Detector: FPD, temperatura 200℃.

- Gases: hidrogênio: 110 mL/min; ar sintético: 150 mL/min; nitrogênio 25 mL/min e gás de arraste 1 mL/min.

Antes de cada seqüência de injeção a coluna foi condicionada a 300℃ por uma a duas horas e o septo trocado. O *liner* foi deixado em solução detergente em banho de ultra-som por 15 minutos, depois lavado em água corrente e limpo com algodão umedecido com n-hexano. Para evitar a retenção dos pesticidas de interesse no *liner*, ele foi submetido ao processo de silanização dos grupos hidroxilas pelo tratamento com solução de dimetil-dicloro-silano por no mínimo 5 horas. Antes de ser usado, o *liner* foi seco em estufa a 100℃ por 30 minutos.

3.6.2 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados na análises, todos da marca VETEC, foram: acetato de etila ($C_4H_8O_2$) para análise de resíduo de pesticidas, acetato de etila PA, sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) PA , hexano (C_6H_{14}) PA e acetona ($(CH_3)_2CO$) PA.

Os padrões de organofosforados utilizados para a validação da metodologia foram: Triazofós (Bayer CropScience) com 69,62% de pureza, Methidationa (ChemService) com 98,4% de pureza, Clorpirifós (Cheminova) com 99,8% de pureza, Dimethoato (Cheminova) com 99,5% de pureza, Metamidofós (ChemService) com 98% de pureza, Etiona (Ultra Scientific) com 95% de pureza, Monocrotofós (Basf Corporation) com 99,4% de pureza, Acefato (Cheminova) com 99,5% de pureza, Fenitrotiona (IHARA) com 99,1% de pureza e Profenofós (Syngenta) com 98,7% de pureza (Anexo B).

Para cada pesticida em estudo, uma solução mãe na concentração de 100 ng/μL (0,01%) foi preparada em acetato de etila grau resíduo (5 mg/50 mL). A partir desta solução mãe, foram preparadas soluções mistas de padrão nas concentrações de 10 ng/μL, 1ng/μL e 0,1ng/μL contendo todos os pesticidas:

Solução padrão 10 ng/μL – transferiu-se 5000 μL de cada solução mãe de 100 ng/μL para um balão volumétrico de 50 mL. O volume final foi completado com acetato de etila grau resíduo.

Solução padrão 1 ng/μL – transferiu-se 500 μL da solução de 100 ng/μL para um balão volumétrico de 50 mL. O volume final foi completado com acetato de etila grau resíduo.

Solução padrão 0,1 ng/μL - transferiu-se 50 μL da solução de 100 ng/μL para um balão volumétrico de 50 mL. O volume final foi completado com acetato de etila grau resíduo.

3.6.3 Procedimento analítico

As amostras controle ou as coletadas do RU-UnB foram inicialmente trituradas e/ou homogeneizadas em mini-processador. Pesaram-se 15g de amostra em erlenmeyer de 250 mL, adicionaram-se 40 mL de acetato de etila PA e 30 g de sulfato de sódio anidro ,previamente, calcinado em mufla a 450℃ por seis horas. Às amostras controle foram enriquecidas de forma homogênea com volumes de solução padrão de pesticidas que correspondia aos níveis de 0,002 mg/kg, 0,02 mg/kg e 0,2 mg/kg. Cada erlenmeyer foi vedado com parafilme e deixado por 15 minutos no ultra-som para a extração. Os extratos foram quantitativamente transferidos para um balão volumétrico de 50 mL, utilizando-se um funil e um bastão de vidro, e o volume completado com acetato de etila PA (Figura 7). Pipetaram-se 5 mL do extrato para um tubo de ensaio de 10 mL para serem evaporados sob atmosfera de nitrogênio em banho seco a 38℃, até a proximadamente 1 mL (Figura 8). Por fim, transferiu-se quantitativamente esse volume para um *vial* de 2 mL, lavando o tubo com acetato de etila PA. Evaporou-se até a secura sob nitrogênio e ressuspendeu-se o resíduo com 300 μL de acetato de etila PA. Depois esses foram homogeneizados no agitador de tubos e injetou-se 1 μL no CG/FPD através do injetor automático (Figura 9, a seguir).



Figura 7: Extrato em balão de 50 mL

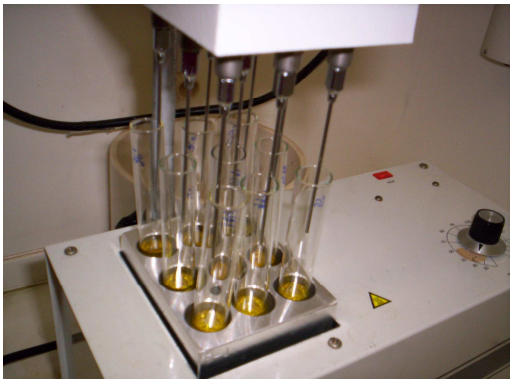


Figura 8: Evaporação a seco



Figura 9: Cromatógrafo gasoso e injetor automático.

3.6.4 Validação da metodologia

A validação foi feita com três repetições da amostra controle, cinco repetições da amostra enriquecida a 0,002 mg/kg e quatro repetições das amostras enriquecidas a 0,02 mg/kg e 0,2 mg/kg.

A curva padrão foi preparada em matriz com 5 mL do extrato de uma amostra controle adicionada de volumes da solução padrão de 0,1 ng//µL ou 1 ng/µL, que depois foram evaporadas e transferidas quantitativamente para um *vail* de 2 mL com acetato de etila, correspondendo a uma concentração de 8 pg/µL, 20 pg/µL, 100 pg/µL, 500 pg/µL e 1200 pg/µL. Estes valores correspondem a concentrações na amostra entre 0,0016 mg/kg e 0,24 mg/kg. Os extratos contendo os padrões foram evaporados novamente até a secura total, ressuspendidos com 300 µL acetato de etila PA e depois homogeneizados no agitador de tubos.

Por fim, as amostras controle, as enriquecidas e as da curva padrão foram injetadas no cromatógrafo a gás, no modo FPD, com tempo de corrida de 15,66 minutos.

Para controle da performance da coluna e da resposta do instrumento, adicionou-se o Teste de Performace do Sistema (TPS), uma mistura de malation e paration metílico (100 pg/µL) no início e no final da seqüência de injeção.

Os cálculos dos resíduos a partir dos cromatogramas foram calculados segundo a Eq. 04:

$$mg/kg = \frac{[(A-b)/a] \times V}{m \times 100000} \qquad \text{(Eq. 4)}$$

sendo:

V= volume ressuspendido de 300 µL

A= área do pico

m= massa da amostra (15 g)

a e b = parâmetros da equação da regressão ponderada da curva padrão usada na seqüência na qual a amostra foi analisada, correspondendo a $y= ax+b$.

A equação da regressão ponderada da curva padrão e o cálculo final da concentração da amostra foram determinadas utilizando um *template* em Excel desenvolvido pela International Atomic Energy Agency (IAEA) e fornecido pelo Dr. Arpad Ambrus.

3.6.5 Análise das amostras

As amostras previamente processadas foram transportadas e analisadas no Laboratório de Resíduos de Pesticidas do LACEN-DF. Todas as amostras foram analisadas em duplicata.

Para o controle interno do procedimento analítico, amostras controle foram enriquecidas nos níveis de 0,002 mg/kg e 0,02 mg/kg da solução mista de pesticida e extraídas e analisadas junto às amostras do RU. Uma seqüência de injeção das amostras está ilustrada na Quadro 4.

Injeções	Solução
1	Acetato de etila
2	TPS
3-4	Primeiro ponto da curva
5	Enriquecimento a 0,002 mg/kg
6	Acetato de etila
7-12	amostras
13	Acetato de etila
14-15	Segundo ponto da curva
16-21	amostras
22	Acetato de etila
23-24	Terceiro ponto da curva
25	Enriquecimento a 0,02 mg/kg
26-31	Amostras
32	Acetato de etila
33-34	Quarto ponto da curva
35-40	Amostras
41	Acetato de etila
42-43	Quinto ponto da curva
44-49	Amostras
50	TPS
51	Acetato de etila

Quadro 4: Exemplo de uma sequência de injeções de amostras no CG/FPD.

3.7 Avaliação de risco da ingestão de pesticidas pelos consumidores do RU-UnB

Os dados de consumo dos alimentos produzidos no RU-UnB foram fornecidos pela Nutricionista Jamille Lima. Estes dados foram gerados pelos trabalhos de estagiários do Curso de Nutrição da Faculdade de Ciências da Saúde. Inicialmente, foram calculados os pesos de gramaturas pequenas, médias e grandes utilizadas para se servir. Por exemplo, os pesos de uma colher cheia, medianamente cheia e

rasa de arroz. A partir das observações das porções de cada prato consumido por 50 indivíduos, obteve-se a média de consumo de cada prato servido. Assumiu-se que cada indivíduo consumiu, em cada refeição, uma porção de fruta (peso médio de 193 g) e um copo de 100 mL de suco.

3.7.1 Ingestão de ditiocarbamatos

Para se avaliar a exposição humana a ditiocarbamatos por meio do consumo de alimentos, é necessário discutir a origem do CS_2 encontrados nas amostras analisadas, segundo a estratégia descrita por Caldas *et al* (2006b). Esta estratégia baseia-se no uso dos ditiocarbamatos registrados no Brasil e no perfil toxicológico desses compostos.

Os EBDCs mancozebe (o ditiocarbamato mais utilizado no Brasil) e metiram têm registro de uso em 33 culturas, incluindo batata, tomate, banana e mamão (ANVISA, 2006). A maioria dos LMRs estabelecidos para os ditiocarbamatos foram baseados nos estudos supervisionados de campo conduzidos com mancozebe (Tabela 1, na revisão bibliográfica). O propinebe tem seu uso aprovado em 7 culturas, inclusive batata, feijão e tomate. O tiram só é permitido para uso em sementes e o metam sódio em solo, tratamentos onde nenhum resíduo é esperado no produto colhido. Dessa maneira, é razoável pensar que o CS_2 detectado nos alimentos não seja resultado do uso de tiram e/ou metam sódio, mas proveniente do uso de propinebe e/ou dos EBDC. Neste estudo, os resíduos detectados como CS_2 foram considerados como proveniente 100 % do uso dos EBDCs (mancozeb, e/ou metiram) ou do uso de EBDCs (70 %) e propinebe (30%) (CALDAS *et al*., 2006b).

Os EBDCs e o propinebe apresentam o mesmo mecanismo de ação tóxica nos mamíferos, através dos metabólitos etilenotiuréia e propilenotiuréia, levando ao desenvolvimento de tumores de tireóide. Desta maneira, suas toxicidades podem ser relativizadas e expressas por um fator de potencia tóxica. Baseado nos non-observed-adverse-effect-level (NOAELs) de mancozebe e propinebe (4,8 e 2,5 mg/kg pc/dia, respectivamente). Caldas *et al* (2006b) encontraram um fator de potência tóxica (FPT) do propinebe em relação ao mancozebe de 1,92.

Desta maneira, a ingestão de ditiocarbamatos na dieta pode ser calculada e comparada com a IDA do mancozebe (0,03 mg/kg pc/dia ou 0,0169 mg/kg pc/dia CS_s), para cada um dos casos:

% $IDA_{100\%EBDC}$ = (ingestão * 100) / 0,0169 Eq. (5)

%$IDA_{70\%EBDC+30\%PB}$=(ingestão*0,7+ingestão*0,3*1,92)*100/0,0169 (Eq. 6)

A ingestão pode ser calculada considerado um peso corpóreo (pc) de 64,7 kg para adultos no Brasil (>16 anos), obtidos da POF 2002/2003.

$$\textbf{Ingestão} = \frac{\Sigma\,(Ri \times Ci)}{Pc} \qquad \text{(Eq.1)}$$

Onde:

Ri = valor médio de resíduos de ditiocarbamatos, em mg/kg CS_2

Ci = consumo médio de alimento/pessoa, em kg/dia (fornecido pelo RU)

3.7.2 Ingestão cumulativa aguda de inseticidas organofosforados

Os inseticidas organofosforados são compostos de alta toxidade aguda que possuem o mesmo mecanismo de ação tóxica no organismo (inibição de acetilcolinesterase). A sua ingestão pode ser avaliada de maneira cumulativa, utilizando-se o FPT dos inseticidas com relação ao metamidofós, o composto de referência, segundo metodologia utilizada por Caldas *et al*. (2006a) e pela Agência de Proteção ao Meio Ambiente Americana (EPA, 2002). Os FTPs para os compostos analisados no presente estudo estão mostrados na Tabela 6. Os FTPs foram calculados como a razão do NOAEL da exposição aguda do pesticida e o NOAEL da exposição do metamidofós para inibição de acetilcolinesterase no tecido nervoso de ratos.

Tabela 6. Fatores de potência tóxica (FTP), tendo metamidofós como composto de referência.

Pesticida	FPT	Pesticida	FPT
Acefato	0.08	Metamidofós	1.0
Clorpirifós	0.05	Metidationa	0.32
Dimethoate	0.32	Monocrotofós	3.0
Etiona	1.1	Profenofós	0.004
Fenitrotiona	0.03	Triazofós	5.58

A concentração cumulada de organofosforados, expressa em metamidofós para cada amostra analisada pode ser calculada como:

$$RT_j = C_{P1}*FPT_{P1} + C_{P2}*FPT_{P2} + C_{P1}*FPT_{P3} + ... C_{Pn}*FPT_{Pn} \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde:

RT_j = concentração cumulativa, expressa em mg/kg metamidofós, no alimento **j**

C_P = concentração do pesticida p

FPT_P = fator de potencia tóxica do pesticida p (Tabela 6)

A ingestão aguda cumulativa aos inseticidas organofosforados analisados no estudo pode ser calculada como descrito anteriormente para os fungicidas ditiocarbamatos, considerado um peso corpóreo (pc) de 64,7 kg para adultos no Brasil (>16 anos) e C_i o consumo médio de alimento/pessoa, em kg/dia (fornecido pelo RU).

$$\textbf{Ingestão média} = \frac{\Sigma\,(RT_j \times C_j)}{Pc} \quad \text{Eq. (8)}$$

$$\textbf{Ingestão máxima} = \frac{\Sigma\,(RT_{j\text{máximo}} \times C_j)}{Pc} \quad \text{Eq. (9)}$$

Onde RT_j é concentração média das amostras positivas (>0,002 mg/kg) de cada prato do cardápio do RU e $RT_{j\text{máximo}}$ a concentração máxima de organofosforados, expressas em metamidofós,

Para avaliar o risco agudo da exposição cumulativa aos inseticidas analisados, compara-se a ingestão com a dose de referência aguda (ARfD) do metamidofós (0,01 mg/kg/pc).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Ditiocarbamatos

4.1.1 Validação da metodologia

As recuperações obtidas da validação da metodologia com as amostras controle, que foram fortificadas com ditiocarbamatos e analisadas quanto ao teor de CS_2, são mostradas na Tabela 7. As recuperações médias foram satisfatórias (entre 70 a 120 %) para todos os níveis de fortificação nas culturas analisadas. O coeficiente de variação das amostras, em triplicata, variou entre 0 e 11,1 %. O limite de quantificação do método foi estabelecido em 0,05 mg/kg CS_2.

As amostras controle de abobrinha e de repolho, que não foram tratadas com ditiocarbamatos, apresentaram leituras de absorvância acima do limite de detecção do instrumento, indicando um resultado “falso positivo’’. Nesse caso, as absorvâncias das amostras controle fortificadas foram subtraídas das amostras controle. Como já foi discutido anteriormente, vários alimentos podem gerar CS_2 de componentes naturais, inclusive o enxofre, sob as condições de redução empregadas nesse método analítico (FAO, 1993; STERTZ & FREITAS, 2003). Os resultados “falso-positivo” podem ocorrer enquanto não for estabelecido um método multiresíduo para os ditiocarbamatos que possam identificar cada ingrediente ativo presente.

Tabela 7. Recuperação de ditiocarbamatos, em CS_2, em amostras enriquecidas.

Alimento	Nível, mg/kg CS_2	Recuperação (%)	Média (%)	CV (%)
Salada verduras[a]	0,05	134;110;113	119	11
Salada frutas[b]	0,05	117; 123; 255*	120	3,6
Alface	1,0	90,0; 96,0; 84,0	90,0	6,7
Cenoura	0,30	96,6; 93,3; 96,6	95,5	2,0
	1,0	85,0; 94,0; 98,0	92,3	7,2
Repolho	0,10	90,0 (2); 100	93,3	6,2
	0,30	94,0; 96 (2)	95,3	1,2
	1,0	88,5; 92,1; 88,5	89,7	2,3
Abobrinha	0,10	77,0; 72,0; 73,0	74,0	3,6
	0,30	70,6; 86,6 (2)	78,1	10,3
	1,0	72,0 (3)	72,0	0
Sopa	0,05	112; 105; 109	109	3,6
	0,30	71,4; 79,7; 89,1	80,1	11,1
	1,0	90,6; 92,2; 91,8	91,8	1,2
Feijão cozido	0,05	96,6;97,7;102	97,8	2,9
Carne + proteína de soja	0,05	133; 112; 107	117	11,6

* não foi utilizado para o cálculo da média; CV=coeficiente de variação (média*100/desvio padrão); a. tomate, alface, repolho, pimentão e cenoura; b. banana, mamão, abacaxi e melancia.

4.1.2 Resíduos de ditiocarbamatos em amostras de alimentos do RU-UnB

Os resultados de resíduos de ditiocarbamatos nas 150 amostras de alimentos do RU-UnB são mostrados nas Tabelas 8 a 11 . É possível também que a presença de compostos de enxofre em alguns alimentos, possam ser responsáveis por resultados positivos de CS_2, encontrados em algumas amostras deste estudo (FAO, 2003). Os resultados de cada uma das amostras analisadas estão no Anexo A.

Tabela 8. Resíduos de ditiocarbamatos, como CS_2 no prato principal.

Prato Principal	Nº de amostras	Amostras > LOQ	Faixa (mg/Kg	Média* (mg/Kg)	Mediana (mg/Kg)
Proteína de soja	8	6	<0,05 - 0,08	0,08	0,07
Arroz integral	4	2	<0,05 - 0,08	0,05	0,05
Arroz polido	6	6	0,10 - 0,40	0,24	0,24
Feijão	6	4	<0,05 - 0,13	0,08	0,09
Sopa	19	10	<0,05 - 0,15	0,06	0,05
Carne bovina ou suína[1]	6	6	0,10 - 0,20	0,12	0,10

- para o cálculo da média, as amostras com valores < LOQ foram consideradas como ½ LOQ; 1. amostra com inhoque e carne bovina.

Tabela 9. Resíduos de ditiocarbamatos, como CS_2 em legumes cozidos

Legumes refogados	Nº de amostras	Amostras > LOQ	Faixa (mg/kg)	Média* (mg/kg)	Mediana (mg/kg)
Batata[1]	**3**	3	0,06 - 0,21	0,08	0,08
Brocolis[2]	2	2	0,16; 0,27	0,22	0,22
Cenoura[2]	2	2	0,11; 0,40	0,25	0,25
Couve[2]	3	3	0,13 - 0,22	0,17	0,17
Legumes diversos[2]	3	2	<0,05 - 0,15	0,11	0,11
Purê de abóbora	2	1	<0,05 - 0,08	0,05	0,05
Total	**15**	**13**	**≤ 0,05 - 0,40**	**0,15**	**0,13**

* para o cálculo da média, as amostras com valores < LOQ foram consideradas como ½ LOQ; 1. assada, frita ou refogada (batata doce); 2. refogada.

Tabela 10. Resíduos de ditiocarbamatos, como CS_2 em saladas.

Saladas	Nº de amostras	Amostras > LOQ	Faixa (mg/Kg)	Média* (mg/kg)	Mediana (mg/kg)
Alface e outras[1]	13	13	0,08-0,31	0,14	0,10
Outras folhas[2]	6	6	0,08-0,51	0,20	0,16
Cenoura e outras[3]	4	4	0,06-0,10	0,10	0,11
Repolho e outras[4]	6	6	0,12-020	0,16	0,16
Pepino e outras[5]	3	3	0,07-0,10	0,09	0,09
Tomate e outras[6]	19	19	0,08-0,23	0,12	0,12
Total	**51**	**51**	**0,06 - 0,51**	**0,14**	**0,12**

* para o cálculo da média, as amostras com valores < LOQ foram consideradas como ½ LOQ; 1. outras- incluiem agrião, cenoura, pimentão, rabanete, rúcula, milho, acelga, abóbora, tomate; 2. outras incluiem agrião,acelga, chicória, pimentão,abóbora e hortelã; 3. outras incluiem tomate, acelga, chicória, couve, salsão e rabanete; 4. outras- incluiem acelga, cenoura, milho, alface, chicória, abóbora; 5. outras incluiem hortelã; 6. outras- inclui salsinha, salsão, cheiro verde, acelga, pepino, cebola e triguilho.

Tabela 11. Resíduos de ditiocarbamatos, como CS_2 em polpa de frutas.

Frutas	Nº de amostras	Amostras > LOQ	Faixa (mg/Kg)	Média* (mg/kg)	Mediana (mg/kg)
Abacaxi	5	4	0,07-0,19	0,12	0,14
Banana	7	3	<0,05; 0,09	0,05	0,025
Mamão	5	5	0,05; 0,11	0,10	0,09
Laranja e tangerina	4	4	0,05-0,10	0,07	0,07
Melancia	8	6	<0,05-0,10	0,08	0,08
Total	**29**	**22**	**≤ 0,05 - 0,19**	**0,08**	**0,08**

* para o cálculo da média, as amostras com valores < LOQ foram consideradas como ½ LOQ.

Todas as amostras de sucos analisadas apresentaram ausência de resíduos (< LOQ). Os resultados estão coerentes com o processo industrial de fabricação

desses produtos. Segundo informação obtida do fabricante, as frutas usadas no preparo dos sucos passam por um processo de branqueamento (função de inativar as enzimas) e pasteurizaçâo. Nessas condições, os ditiocarbamatos podem ser degradados, inclusive com a formação de ETU pelos EBDCs (FAO, 1993). Além dos ditiocarbamatos, outros pesticidas também se degradam no processo de industrialização de alimentos (DEJONCKHEERE *et al*., 1996), dentre eles a produção de sucos. Segundo CABRERA *et al*. (1998) amostras de sucos de abacaxi preparados com frutas tratadas com benomil e vamidotion, apresentaram níveis de resíduos < LOQ.

Neste estudo, foi encontrado até 0,08 mg/kg CS_2 em amostras de alimento preparados com proteína de soja. Apesar dos ditiocarbamatos não serem registrados para uso na soja (Tabela 1, ver revisão bibliográfica), esses alimentos foram preparados com cebola, alho, berinjela e/ou outras hortaliças, que podem conter resíduos desses compostos. No presente estudo, 4 das 6 amostras de feijão coletadas no RU continham resíduos, provavelmente, devido também à presença dos condimentos presentes nestas amostras. Das 32 amostras de feijão cru analisadas por CALDAS *et al*. (2004), apenas uma continha resíduos > LOQ (0,10 mg/kg CS_2)

Os resultados médios obtidos em amostras de arroz polido (0,24 mg/kg) foram inesperados, já que um estudo realizado no DF revelou que nenhuma das 39 amostras de arroz polido cru analisadas apresentou níveis de resíduos >LOQ (CALDAS *et al.*, 2004). Os ditiocarbamatos, compostos não sistêmicos, são registrados em arroz com LMR de 3,0 mg/kg CS_2 (Tabela 1, ver revisão bibliográfica). Os resíduos de ditiocarbamatos presentes no arroz tratado no campo são normalmente removidos no processo de polimento com a retirada da casca, local do grão onde se concentra a maior parte dos pesticidas não sistêmicos. O arroz integral e polido fornecidos pelo RU-UnB foram preparados com alho e cebola, que podem conter resíduos de ditiocarbamatos. Entretanto, o cozimento do arroz integral é mais prolongado, o que pode levar a uma maior degradação dos resíduos advindos desses condimentos.

Dentre os legumes cozidos, o purê de abóbora foi o que apresentou o menor nível de resíduos, provavelmente em razão da casca espessa dessa cultura que pode reter os resíduos não sistêmicos de ditiocarbamatos.

A presença de resíduos de pesticidas nos produtos de origem animal provém, sobretudo, do consumo pelos animais de alimentos tratados com pesticidas (FAO, 2002). Inseticidas de uso veterinário também podem deixar resíduos nesses produtos. No Brasil, não existe LMR para ditiocarbamatos em carnes ou outro produto de origem animal, o que significa que os animais para abate podem não consumir alimentos tratados ou não se espera que esse consumo deixe resíduos na carne. A presença de cebola, pimentão e agrião nos preparados com carne do RU-UnB pode também justificar os níveis de resíduos encontrados nas amostras, que tiveram valores acima do LOQ.

As amostras de saladas apresentaram média de 0,14 mg/kg, com o valor máximo em uma amostra de agrião (0,51 mg/kg), cultura que não tem registro de uso de ditiocarbamatos no país. STERTZ & FREITAS (2003) detectaram CS_2 nas 18 amostras de agrião d´água produzidas pelo sistema de cultivo orgânico (média 0,84 mg/kg) convencional (1,26 mg/kg) e hidropônico (0,82 mg/kg) na região de Curitiba. Os autores discutem a possibilidade de alguns desses resultados representarem “falso positivo” quanto à presença de ditiocarbamatos.

As frutas também revelaram um baixo índice de contaminação. Esse resultado, possivelmente deve-se ao fato de que todas as amostras foram lavadas em água corrente, higienizadas com água clorada e descascadas. E como se sabe, os resíduos de ditiocarbamatos não são sistêmicos, ficando na maior parte na casca do fruto (FAO, 1993). CALDAS *et al*, (2006a) reportaram que das 2.019 amostras de frutas analisadas no PARA e no LACEN-DF, 13,9 % das amostras de banana, 38,4 % das de mamão e 7,2 % das de laranjas estavam contaminadas com ditiocarbamatos. Em um outro estudo, entre 50 e 63 % das 106 amostras de polpas de frutas analisadas no DF continham resíduos, com uma média de 0,26 mg/kg (CALDAS *et al*., 2004). Esses resultados são superiores aos encontrados nas polpas de frutas do RU-UnB (média de 0,05 a 0,10 mg CS_2). Como as amostras do estudo de CALDAS *et al.* (2004), não foram lavadas, é provável que as polpas tenham sido contaminadas com os resíduos presentes na casca durante o processo de descascamento.

No presente estudo, após a coleta, as amostras foram armazenadas a -15℃ até o momento da análise, temperatura que mantém a integridade dos resíduos de ditiocarbamatos por até um ano (FAO, 1993). OLIVEIRA & TOLEDO, (1996) mostraram que resíduos de ditiocarbamatos em amostras de morango mantidas a

5℃ por 3 a 7 dias foram reduzidos em até 73%, evid enciando a instabilidade desses compostos sob refrigeração.

4.1.3 Avaliação de risco da exposição crônica na dieta não vegetariana e vegetariana

A exposição crônica dos consumidores de alimentos do RU-UnB aos fungicidas ditiocarbamatos foi estimada para uma dieta vegetariana e não vegetariana. A avaliação de risco à exposição foi conduzida segundo a metodologia indicada anteriormente. Os resultados estão expostos nas Tabelas 12 e 13, a seguir.

Para as dietas vegetariana e não vegetariana, a ingestão total calculada foi de 1,83 e 2,05 µg/kg CS_2 pc, respectivamente. Esses valores significam o máximo de 13,8 e 15,4 % da IDA quando parte do CS_2 (30%) ocorreu por causa do uso de propinebe. Estes resultados indicam que a ingestão de ditiocarbamatos não ultrapassou o parâmetro toxicologicamente seguro (< 100% IDA) e que não há risco aparente para a população adulta que freqüenta o RU-UnB.

Em um estudo conduzido por CALDAS *et al*., (2006a) sobre a população brasileira, foram aplicados fatores de processamento (lavagem, descasque e/ou cozimento) aos níveis de resíduos encontrados nas amostras de onze frutas, vegetais arroz e feijão. Os resultados da avaliação de risco foram semelhantes ao conduzido neste estudo com amostra do RU, com a ingestão de 11,9% da IDA supondo 100 % EBDC e 15,2% supondo 30% propineb Como fonte de CS_2.

O estudo de dieta total da Nova Zelândia mostra que a ingestão total de ditiocarbamatos pela população adulta foi de 0,201 µg/kg CS_2 pc. Neste estudo, a avaliação de risco foi feita utilizando a menor IDA entre os compostos ditiocarbamatos (3 µg/kg CS_2 pc para ziram e tiram), e a ingestão significou 6,7 %IDA. (NZ, 2006), resultados inferiores ao do RU-UnB.

Tabela 12: Ingestão diária média e avaliação de risco na dieta vegetariana do RU

	Residuo médio	**Consumo**	**Ingestão média**	
Prato	**mg/kg CS_2**	**médio, kg**	**mg/pessoa**	**mg/kg pc**
Arroz integral	0,05	0,175	0,008	0,00014
Feijão	0,13	0,135	0,017	0,00027
Proteina de soja	0,08	0,190	0,0152	0,00023
Legumes refogados	0,15	0,100	0,015	0,00024
Salada	0,14	0,050	0,007	0,00011
Fruta (2 porções)	0,08	0,387	0,030	0,00048
Suco (2 porções)	0,025	0,200	0,005	0,00008
Sopa	0,06	0,300	0,018	0,00028
		Ingestão total, mg/kg pc, CS_2		**0,00183**
		Ingestão total, µg/kg pc, CS_2		**1,83**
		% IDA, 100% mancozebe		**10,8**
		% IDA, 30% propinebe		**13,8**

Tabela 13: Ingestão diária média e avaliação de risco para na dieta não vegetariana do RU.

	Resíduo médio	**Consumo**	**Ingestão média**	
Prato	**Mg/kg CS_2**	**medio, kg**	**mg/pessoa**	**mg/kg pc**
Arroz	0,24	0,175	0,042	0,00065
Feijão	0,08	0,135	0,011	0,00017
Carne	0,12	0,150	0,018	0,00028
Salada	0,14	0,051	0,007	0,00011
Fruta (2 porções)	0,08	0,386	0,031	0,00048
Suco (2 porções)	0,025	0,200	0,005	0,00008
Sopa	0,06	0,300	0,018	0,00028
		Ingestão total, mg/kg pc, CS_2		**0,00205**
		Ingestão total, µg/kg pc, CS_2		**2,05**
		% IDA, 100% mancozebe		**12,1**
		% IDA, 30% propinebe		**15,4**

Os Gráficos 4 e 5 mostram as contribuições dos alimentos para a ingestão total de ditiocarbamatos de cada dieta. Na dieta vegetariana, as frutas foram os alimentos que mais contribuíram para a ingestão (27%), enquanto na dieta não vegetariana, o arroz (31,8%) e as frutas (23,4%) foram os mais significativos. Segundo CALDAS *et al*. (2006b), o tomate foi o alimento que mais contribuiu para a ingestão.

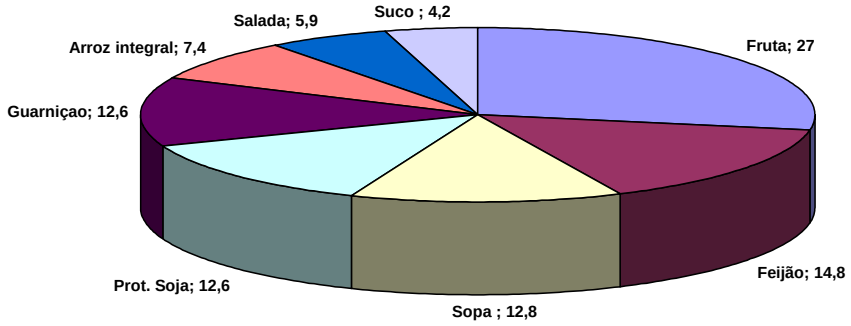


Gráfico 4: Contribuição dos alimentos para a ingestão total na dieta vegetariana

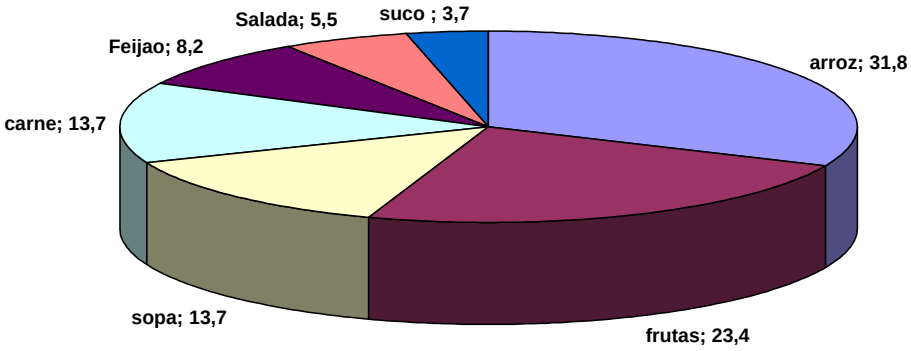


Gráfico 5: Contribuição dos alimentos para a ingestão total na dieta não vegetariana

4.2 Organofosforados

4.2.1 Validação da metodologia

A Tabela 14 mostra os resultados obtidos nos procedimentos de validação da metodologia para análise de inseticidas organofosforados nas amostras controle, nos níveis de fortificação entre 0,002 e 0,2 mg/kg para cada pesticida. A validação não foi realizada no maior nível de fortificação para arroz, feijão e carne + proteína de soja, em razão desses alimentos terem sofrido cocção, o que pode levar à degradação de pesticidas (DEJONCKHEERE *et al*, 1996), não se espera encontrar níveis altos de resíduos de organofosforados nos alimentos.

Tabela 14: Resultados da validação de organofosforados, % recuperação (CV, %)

Cultura	Pesticida	Nível de fortificação, mg/kg (n)		
		0,002 (5)	**0,02 (4)**	**0,2 (4)**
Salada de hortaliças	Metamidofos	96,1 (11,3)	70,6 (7,4)	75,8 (5,8)
	Acefato	85,8 (7,8)	70,0 (8,5)	75,9 (26,3)
	Monocrotofos	83,2 (6,2)	73,5 (10,1)	90,2 (36)
	Dimetoato	90,2 (10,9)	74,7 (26,3)	108 (8,9)
	Fenitrotiona	88,3 (21,0)	73,2 (6,1)	85,0 (4,6)
	Clorpirifos	91,9 (10,5)	78,9 (25,0)	94,9 (5,1)
	Metidationa	82,0 (30,0)	71,3 (4,5)	82,4 (7,3)
	Profenofos	88,2 (5,2)	72,3 (15,3)	83,2 (20,1)
	Etiona	95,5 (12,2)	75,5 (6,5)	85,0 (5,1)
	Triazofos	100 (35,1)	72,0 (6,3)	80,0 (4,5)
Salada de frutas	Metamidofos	101 (20,0)	70,5 (11,2)	65,0 (11,5)
	Acefato	84,5 (11,8)	70,0 (31,5)	81,6 (31,2)
	Monocrotofos	81,9 (35,2)	65,0 (21,0)	64,0 (12,3)
	Dimetoato	96,7 (7,4)	68,6 (5,6)	82,6(13,2)
	Fenitrotiona	110 (31)	77,1 (25,6)	73,9 (5,6)
	Clorpirifos	107 (5,3)	70,7 (7,8)	79,7 (26,8)
	Metidationa	107 (7,8)	75,4 (11,2)	79,3 (23,8)
	Profenofos	104 (6,3)	67,1 (5,6)	80,0 (12,1)
	Etiona	98,7 (7,8)	70,2 (27,6)	84,8 (5,8)
	Triazofos	115 (23,3)	75,6 (10,7)	78,6 (7,8)
Sopa	Metamidofos	85,7 (22,4)	70,0 (29)	70,1 (9,3)
	Acefato	115 (11,8)	88,4 (26,0)	73,2 (31,1)
	Monocrotofos	85,5 (12,5)	65,0 (6,9)	66,0 (21,8)
	Dimetoato	101 (17,9)	89,6 (29,0)	79,5 (5,9)
	Fenitrotiona	92,2 (6,2)	78,4 (31,7)	71,5 (32,0)
	Clorpirifos	94,8 (6,8)	75,2 (5,2)	77,0 (21,0)
	Metidationa	113 (15,0)	81,0 (21,0)	79,3 (8,9)
	Profenofos	102 (16,1)	78,5 (5,9)	72,7 (4,5)
	Etiona	112 (6,8)	81,4 (10,0)	70,4 (24,0)
	Triazofos	118 (24,6)	83,0 (15,6)	75,8 (29,1)

Cultura	Pesticida	Nível de fortificação, mg/kg (n)		
		0,002 (5)	0,02 (4)	0,2 (4)
Arroz	Metamidofos	84,0 (6,8)	61,3 (21,6)	-
	Acefato	95,0 (9,8)	72,5 (21,4)	-
	Monocrotofos	92,0 (26,0)	74,1 (6,4)	-
	Dimetoato	93,7 (34,7)	76,4 (11,5)	-
	Fenitrotiona	97,0 (6,9)	79, 8 (6,8)	-
	Clorpirifos	117 (11,1)	78,4 (4,5)	-
	Metidationa	93,3 (14,0)	84,3 (14,6)	-
	Profenofos	78,4 (20,6)	70,6 (15,2)	-
	Etiona	90,5 (16,1)	79,4 (28,0)	-
	Triazofos	114,2 (19,5)	83,2 (24,1)	-
Feijão	Metamidofos	80,2 (35,1)	89,6 (14,5)	-
	Acefato	70,5 (5,9)	77,4 (10,2)	-
	Monocrotofos	72,3 (33,1)	91,2 (22,6)	-
	Dimetoato	85,6 (31,9)	94,5 (15,9)	-
	Fenitrotiona	92,4 (23,9)	86,3 (31,4)	-
	Clorpirifos	70,0 (25,1)	82,6 (31,2)	-
	Metidationa	71,2 (6,8)	74,2 (10,9)	-
	Profenofos	98,6 (9,4)	68,0 (14,7)	-
	Etiona	68,2 (21,8)	70,0 (24,0)	-
	Triazofos	72,4 (11,6)	71,0 (16,5)	-
Carne + proteína de soja	Metamidofos	89,6 (30,2)	98,6 (10,5)	-
	Acefato	62,3 (6,8)	92,3 (19,2)	-
	Monocrotofos	70,0 (7,9)	91,4 (13,2)	-
	Dimetoato	98,2(16,8)	93,5 (14,9)	-
	Fenitrotiona	92,2 (29,1)	97,5 (15,1)	-
	Clorpirifos	76,2 (33,4)	94,3 (20,1)	-
	Metidationa	85,2 (31,3)	89,5 (6,6)	-
	Profenofos	82,3 (9,2)	88,2 (30,8)	-
	Etiona	85,5 (11,6)	79,4 (9,2)	-
	Triazofos	89,5 (28,2)	80,0 (8,6)	-

CV= Coeficiente de variação

Os resultados das recuperações no nível de 0,002 mg/kg variaram de 62,3 % (acefato, em carne + proteína de soja) a 118% (triazofós, em sopa). No nível de 0,02 mg/kg estes valores foram de 61,3 % (metamidofós, em arroz) a 94,5% (dimetoato, em feijão) e para 0,2 mg/kg foram de 64,0% (monocrotofós, em salada de frutas) a 108 % (dimetoato, em salada de hortaliças). Segundo a FAO/IAEA (2002), os parâmetros de aceitabilidade de um método de análise de resíduo de pesticidas em alimentos, por cromatografia gasosa, depende dos níveis de fortificação das amostras, de acordo com a Tabela 15. Assim, para o nível de 0,002 mg/Kg, é aceito recuperação de 60 a 120%, no nível de 0,02 mg/kg, de 70 a 120% e para 0,2 mg/kg, de 70-110%. Dessa forma, os dados de validação na Tabela 14 estão dentro da faixa dos parâmetros aceitáveis. Normalmente, os coeficientes de variação de até 20 % são aceitáveis. Nesse estudo, os coeficientes de variação alteraram entre 4,5 a 36 %, com 34 % dos resultados com CV acima de 20 %. Não foi observado nenhuma correlação entre os valores altos de CV com matriz (alimento), nível de fortificação e pesticida, indicando que essa variabilidade é aleatória e não compromete a validade do método analítico.

Tabela 15: Parâmetros de validação aceitáveis para análise de pesticidas por cromatografia gasosa (FAO/IEA, 2002).

Concentração mg/kg	Intervalo de recuperação
≤0,001	50-120
>0,001-≤0,01	60-120
>0,01-≤0,1	70-120
>0,1-≤1	70-110
>1	70-110

Fonte: (FAO/IEA, 2002).

Durante a análise das amostras é recomendado que se conduza a validação interna do método de análise (FAO/IEA, 2002). Neste procedimento, para cada lote de análise (até vinte amostras do mesmo alimento), as amostras fortificadas foram analisadas (extraídas) juntamente com as demais amostras. No mínimo dois níveis de fortificação são recomendados. A Tabela 16 mostra o sumário dos resultados obtidos da validação interna da metodologia durante o procedimento de análise das amostras. As recuperações médias em cada nível para 10 pesticidas do estudo

variaram entre 70,4 e 118 %, com CV máximo de 33,7 %. Os resultados obtidos em cada lote estão mostrados no Anexo B.

Tabela 16. Recuperação de amostras fortificadas na validação interna do método[a], **% recuperação (CV, %)**

	Nível de fortificação, mg/kg	
Alimento	**0,002**	**0,02**
Salada de verduras	96 (15,5)	70,4 (9,0)
Salada de frutas	112 (16,7)	84,9 (8,9)
Suco	115 (21,2)	87,7 (13,9)
Carne + proteína de soja	108 (28,3)	84,8 (15,6)
Feijão	118 (30,8)	73,1 (19,8)
Sopa	111 (16,6)	88,1 (15,5)
Legumes refogados	106 (16,2)	96,4 (5,3)
Arroz	83,1 (17,8)	81,5 (33,7)

[a] média e CV obtida para os 10 pesticidas do estudo, para cada alimento.

O Gráfico 6 mostra um cromatograma de uma amostra de sopa enriquecida com 0,002 mg/kg, com os dez pesticidas organofosforados estudados.

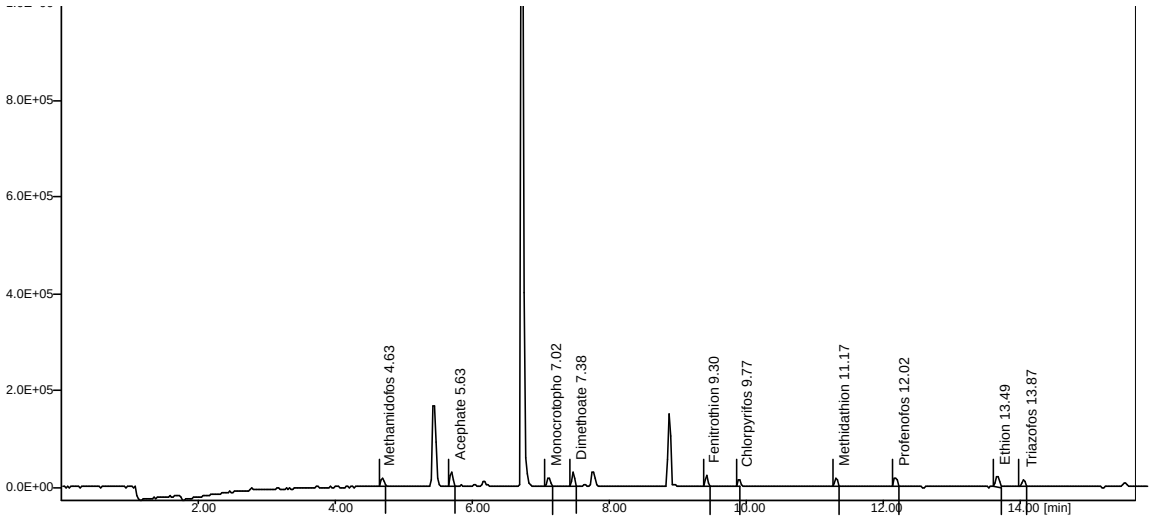


Gráfico 6: Cromatograma de uma amostra fortificada a 0,002 mg/kg

4.2.2 Resíduos de organofosforados em amostras de alimento do RU-UnB

Os resultados das análises dos pesticidas nas amostras de alimentos do RU-UnB estão resumidos no Gráfico 7. Dos dez agrotóxicos pesquisados, apenas dois deles não foram detectados, a metidationa e o profenofós. Os pesticidas mais encontrados (> 0,002 mg/kg) foram o metamidofós e acefato, presentes em 42% e 24 % das amostras analisadas, respectivamente. No estudo de Caldas *et al*., (2006a), que avaliou as amostras analisadas no PARA, os organofosforados mais encontrados foram clorpirifós e metamidofós. O profenofós estava entre os pesticidas menos frequentemente encontrados (dez amostras).

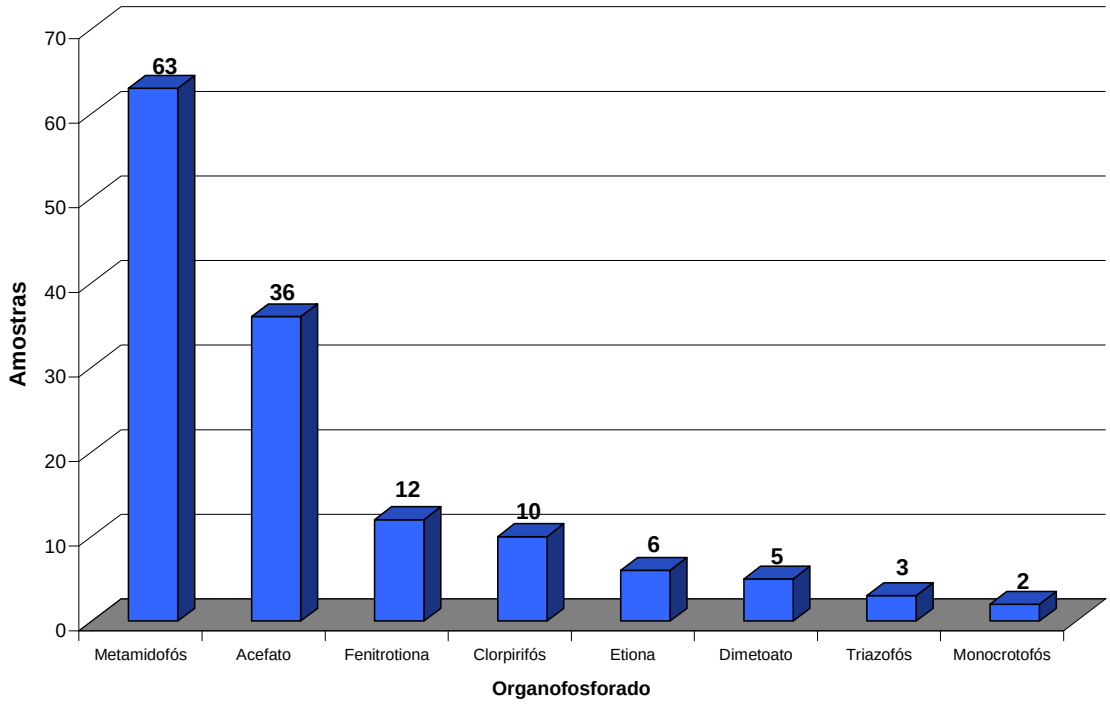


Gráfico 7: Pesticidas encontrados na amostra do RU-UnB

A Tabela 17 mostra os resultados encontrados nas análises dos alimentos e os pesticidas detectados. O Anexo B mostra os resultados de forma detalhada.

Tabela 17. Organofosforados detectados nas amostras de alimentos do RU-UnB

Prato	Amostras analisadas/ > LOQ	OFs detectados (> LOQ) (No. amostras)	No. amostras c/ múltiplos OFs	Resíduo, máximo, mg/kg (OF)	Resíduo, máximo, mg/kg ME	Resíduo médio*, mg/kg ME
Salada	51/30	AC (19); CL, ET, FE (5) ; ME (26); MO (2); TR (1)	12; 2- 4 OFs	1,05 (AC)	0.433	0.091
Frutas	28/5	AC (1); DI (3); ME (3)	1; 2 OFs	0,177 (AC)	0,054	0,016
Sopa	19/17	AC (3); CL (2); ET (1); FE (4); ME (15)	7; 2-3 OFs	0,026 (ME)	0,215	0,170
Legumes	15/12	AC (5); CL (2); DI (3); FE (1); ME (10)	6; 2-3 OFs	1,83 (AC)	0,501	0,130
Carne	6/3	AC, ME (2)	1; 2 OFs	0,006 (AC, ME)	0,006	0,003
Proteina de soja	8/7	AC (4); CL (1); FE (2); ME (7); TR (2)	7; 2-3 OFs	0,008 (ME)	0,181	0,061
Arroz polido	6/1	ME (1)	0	0,003 (ME)	0,003	0,003

OF: organofosforados; AC: acefato; CL: clorpirifós; ET: etiona; ME: metamodofós; MO: monocrotofós; TR: triazofós; DI: dimetoato; FE: fenitrotiona; LOQ= 0,002 mg/kg.

Nenhum resíduo de organofosforados (<0,002 mg/kg) foi detectado em amostras de suco, arroz integral e feijão. Resíduos desses compostos foram detectados em amostras não processadas analisadas no programa de monitoramento na Austrália. Dos 25,2% das 2.979 amostras de grãos, de arroz e feijão, apresentaram resíduos de organofosforados (AUSTRALIA, 2000). Um estudo realizado em Washington, pesquisaram-se alguns pesticidas organofosforados em amostras de sucos de maçã, abacaxi e laranja. Foram encontrados, em média, 0,004 mg/kg de resíduos de azinfós metil (FENSKE *et al*., 2002).

Em termos percentuais, a sopa, a proteína de soja e a salada foram os alimentos com maior número de amostras com resíduos >LOQ, com 89,5%, 87,5% e 58,8% das amostras analisadas, respectivamente. Somente uma das seis amostras de arroz polido analisadas apresentou resíduos.

O metamidofós foi detectado em 26 amostras de saladas analisadas, o monocrotofós em duas amostras de saladas, o triazofós em uma amostra de salada e em duas de proteína de soja.

As frutas que apresentaram contaminação por organofosforados foram a laranja (dimetoato), o abacaxi (metamidofós) e a melancia (metamidofós e acefato), de acordo com o Anexo B. Desses pesticidas, o único uso legal é dimetoato em laranja, que apresentou resíduos de 0,007 mg/kg, bem menor que o LMR (2 mg/kg) (Tabela 2, na revisão bibliográfica). Assim, na melancia e no abacaxi foram encontrados pesticidas não autorizados pela legislação brasileira.

Os organofosforados permitidos na carne são o clorpirifós, etiona e fenitrotiona. Contudo, a presença de acefato e metamidofós nas amostras de carne pode ser proveniente de hortaliças presentes nos pratos. Todos os organofosforados encontrados nas amostras de soja têm registro para esta cultura (Tabela 2, revisão bibliográfica).

Em 34 amostras analisadas, mais de um inseticida foi detectado, sendo que uma amostra de salada apresentou resíduos de quatro organofosforados. O arroz foi o único alimento que não apresentou múltiplos resíduos. Dentre os alimentos com múltiplos resíduos, a proteína de soja também se destaca com 87,5 % de amostras com dois ou três organofosforados. É provável que alguns destes resíduos sejam provenientes das hortaliças usadas na preparação desse prato. Caldas *et al* (2006b) mostraram que o tomate foi a hortaliça com maior percentual de amostras com

múltiplos resíduos. Esta cultura entra na preparação de saladas, carne, legumes refogados e proteína de soja.

Os pesticidas encontrados com maiores concentrações foram o acefato, com até 1,83 mg/kg (legumes refogados) e o metamidofós, com até 0,026 mg/kg em uma amostra de sopa. O valor de concentração máximo calculado como metamidofós (ver metodologia) foi de 0,501 mg/kg para uma amostra de legume. Os valores médios de concentração como metamidofós variou entre 0,003 e 0,170 mg/kg (sopa).

O Gráfico 8 mostra um cromatograma de uma amostra de salada contaminada com resíduos de metamidofós, acefato e fenitrotiona.

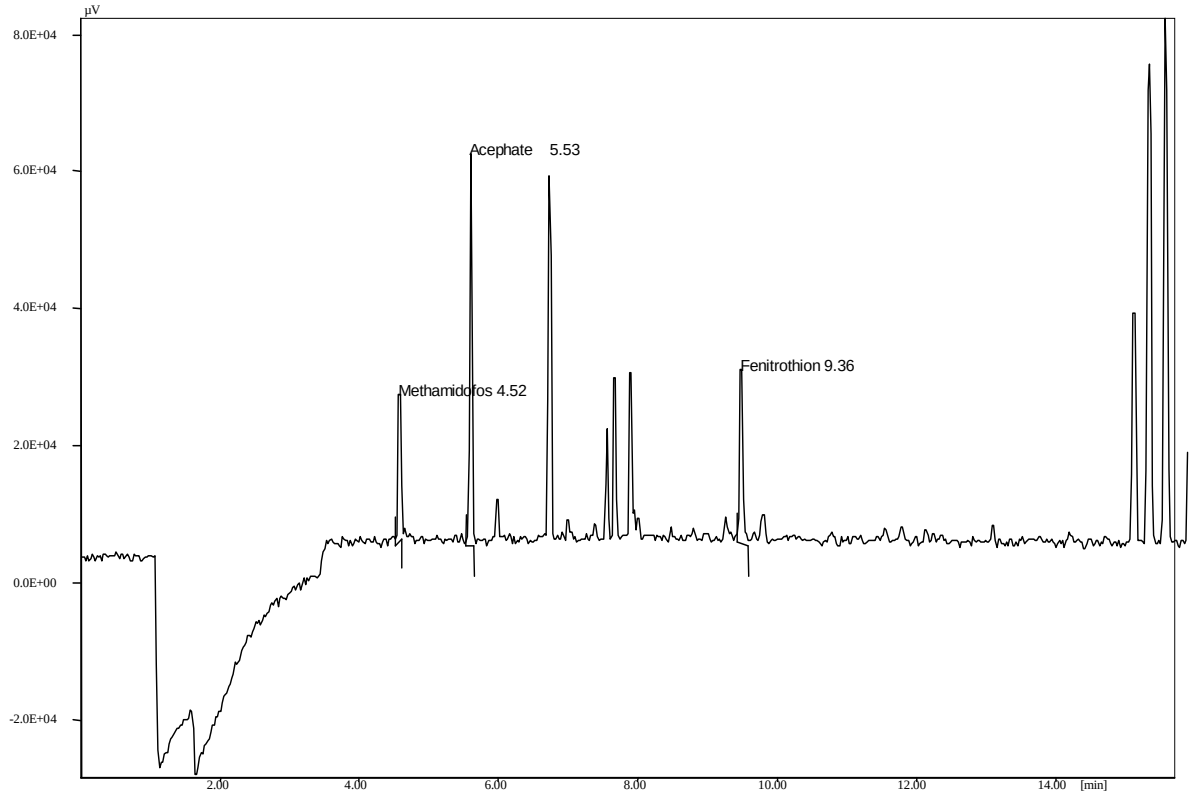


Gráfico 8: Cromatograma de uma amostra de salada do RU-UnB

4.2.3 Avaliação de risco da exposição aguda cumulativa a organofosforados na dieta não vegetariana e vegetariana do RU-UnB.

Para o cálculo da ingestão, foram usados os valores máximos e médios de resíduos de organofosforados, para cada alimento, calculados como metamidofós (Tabela 17). Para arroz integral, suco e feijão, que não apresentaram resíduos, este valores foram considerados ½ LOQ (0,001 mg/kg). A dose de referência aguda (ARfD) do metamidofós é 0,01 mg/kg pc (FAO, 2002).

As Tabelas 18 e 19 mostram os resultados da avaliação de risco da exposição aguda cumulativa para as dietas. A ingestão máxima para as dietas vegetarianas e não vegetarianas contribuíram com 29,8% e 17,0 % da ARfD, e a ingestão média com 13,5% e 9,8% da ARfD, respectivamente. A ingestão maior da dieta vegetariana deveu-se, sobretudo, aos legumes refogados e proteína de soja. Esses alimentos possuem níveis altos de resíduos e não são consumidos por indivíduos não vegetarianos. O presente estudo foi feito com a média do consumo dos alimentos fornecidos pelo RU. Porém, para avaliar a exposição aguda a pesticidas, deveriam ser utilizados valores de consumo de indivíduos que, normalmente ou eventualmente, ingerem grandes quantidades de alimentos. Porém, estes dados de consumo não estão disponíveis.

CALDAS *et al*. (2006b) realizaram um estudo da avaliação de risco aguda cumulativa utilizando o método probabilístico com os dados de resíduos do PARA para nove frutas e hortaliças e com informações de consumo do IBGE. Para a população adulta, a ingestão a 99,99 percentil contribui com 13,5 % da ARfD. Neste percentil, a ingestão envolveu o consumo de alimentos contaminados ingeridos em grandes quantidades. O valor de 13.5% dessa pesquisa é menor que os resultados dos alimentos do RU-UnB, contudo ambos menores que 100%, ou seja, não oferecem risco a saúde.

Tabela 18: Avaliação de risco da exposição cumulativa aguda a organofosforados para a dieta vegetariana do RU.

Alimento	Resíduo máximo mg/kg ME	Resíduo médio mg/kg ME	Consumo médio, kg	Ingestão máxima mg/kg pc	Ingestão média mg/kg pc
Arroz integral	0,001	0,001	0,175	2,705E-06	0,00000
Feijão	0,001	0,001	0,135	2,087E-06	0,00000
Proteína de soja	0,181	0,061	0,19	0,0005315	0,00018
Legumes	0,501	0,130	0,1	0,0007743	0,00020
Salada	0,433	0,091	0,05	0,0003346	0,00007
Fruta[1]	0,054	0,016	0,4	0,0003338	0,00010
Suco[1]	0,001	0,001	0,2	3,091E-06	0,00000
Sopa	0,215	0,170	0,3	0,0009969	0,00079
			Ingestão (mg/kg pc)	0,0029791	0,00135
			% ARfD (metamidofós)	**29,8**	**13,5**

1. duas porções/dia

Tabela 19: Avaliação de risco da exposição cumulativa aguda a organofosforados para a dieta não vegetariana do RU.

Alimento	Resíduo máximo mg/kg ME	Resíduo médio mg/kg ME	Consumo médio, kg	Ingestão máxima mg/kg pc	Ingestão média mg/kg pc
Arroz	0,003	0,003	0,175	8,114E-06	0,00001
Feijão	0,001	0,001	0,135	2,087E-06	0,00000
Carne	0,006	0,003	0,19	1,76198E-05	0,00001
Salada	0,433	0,091	0,05	0,0003346	0,00007
Fruta[1]	0,054	0,016	0,4	0,0003338	0,00010
Suco[1]	0,001	0,001	0,2	3,091E-06	0,00000
Sopa	0,215	0,170	0,3	0,0009969	0,00079
			Ingestão (mg/kg pc)	0,0017	0,00098
			% ARfD (metamidofós)	**17,0**	**9,8**

1. duas porções/dia

Os Gráficos 9 e 10 mostram os alimentos que mais contribuíram para a ingestão aguda cumulativa de organofosforados nas dietas. Na dieta vegetariana, a sopa (33,5%) e os legumes refogados (26,0%) foram os alimentos que mais

contribuíram para a ingestão. Na dieta vegetariana, a sopa contribuiu com mais de 50% da ingestão.

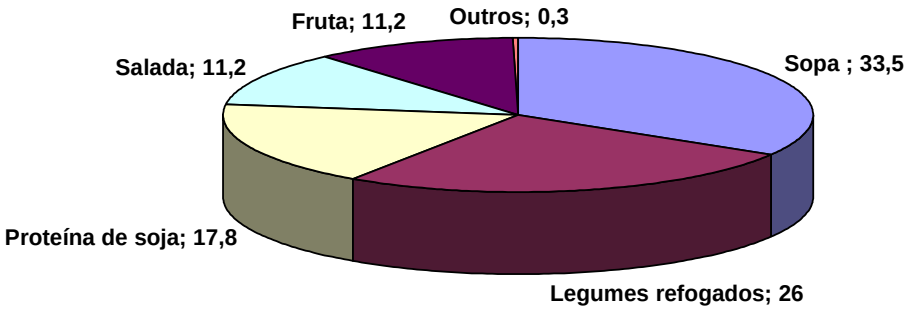


Gráfico 9: Contribuição dos alimentos da dieta vegetariana para ingestão aguda cumulativa total (ingestão máxima).

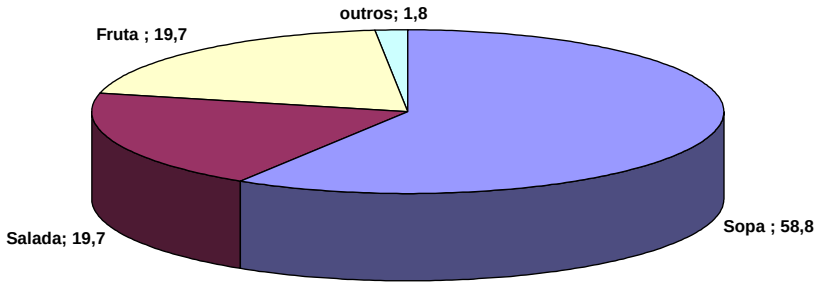


Gráfico 10: Contribuição dos alimentos da dieta não vegetariana para ingestão aguda cumulativa total (ingestão máxima).

5. CONCLUSÃO

Neste estudo, vários aspectos foram abordados: validação da metodologia de análise de ditiocarbamatos em CS_2, pelo método espectrofotométrico e organofosforados, por CG/FPD em alimentos prontos para consumo; análise das amostras de alimentos do RU-UnB quanto à presença de fungicidas ditiocarbamatos em CS_2 e inseticidas organofosforados; avaliação de risco da exposição crônica de ditiocarbamatos e agudo cumulativo de organofosforados na dieta vegetariana e não vegetariana.

As metodologias analíticas empregadas para análises ditiocarbamatos em CS_2 pelo método espectrofotométrico e organofosforados, por cromatografia gasosa em FPD, foram validadas para vários tipos de alimentos processados, como frutas, hortaliças, carnes, proteína de soja, sopas, arroz e feijão. Os resultados obtidos das validações foram satisfatórios, estando dentro dos parâmetros recomendados pelos órgãos de pesquisa na área de resíduos de pesticidas. Nesse estudo buscou-se não só validar as metodologias para diversos tipos de alimentos, mas também visou em trabalhar em LOQs baixos, o que é essencial em um estudo de dieta total, em que baixos níveis de resíduos são esperados nas amostras. Todos esses cuidados na etapa delicada de validação só aumentam a credibilidade científica desse estudo e fornece uma rica fonte de dados para pesquisas futuras na área.

As análises das amostras de alimentos prontos para consumo do RU-UnB, quanto à presença de fungicidas ditiocarbamatos em CS_2 variaram entre <0,05 -0,24 mg/kg, com maiores resultados no arroz e legumes refogados. Os sucos não apresentaram resíduos de ditiocarbamatos em CS_2. Essa metodologia tem a limitação do ”falso positivo”, oriundo de compostos de enxofre, o que pode explicar os resultados altos dos alimentos que sofreram cocção. Também uma importante consideração é que as metodologias utilizando espectrofotometria e cromatografia para ditiocarbamatos, têm a restrição de que o CS_2 formado pode ser originado de qualquer ditiocarbamato presente na amostra. Assim, só permite determinar os resíduos totais de ditiocarbamatos, mas não a identificação do composto aplicado pelo agricultor. Enquanto, não for estabelecido um método multirresidual para todos os compostos da classe dos ditiocarbamatos, ou especifico para cada ingrediente ativo, poderá ocorrer resultados “falso-positivo” em alguns grupos de culturas,

devendo o pesquisador estar atento para essa possibilidade. Desta forma, indícios de possível “falso positivo” evidenciam a necessidade de testes confirmatórios, que devem ser pesquisados pelos cientistas, a fim de tentar solucionar esse problema.

As análises das amostras quanto a presença de inseticidas organofosforados foram conduzidas com sucesso, pois esse pesticida não tem a limitação dos ditiocarbamatos, podendo ser pesquisado cada ingrediente ativo. Os resíduos de organofosforados nos alimentos consumidos no RU-UnB foram encontrados na faixa de 0,003-0,170 mg/kg, presente em destaque nas sopas e proteína de soja, e não foram encontrados nos sucos, arroz e feijão. É importante lembrar, que a presença de organofosforados em alimentos pode ser confirmada por cromatografia com detector de massa.

A avaliação da exposição crônica de ditiocarbamatos e aguda cumulativa de organofosforados nas dietas vegetarianas e não vegetarianas mostram que não há risco evidente para saúde humana, pois os valores são menores que os parâmetros toxicológicos. Contudo, sabe-se que esses resultados de avaliação de risco podem conter um erro, devido ao fato de que os dados de consumo não são exatos e existe uma precariedade dessas informações no RU-UnB. Esse problema com os dados de consumo, também foi observado por CALDAS et al., (2006 a e b), em que esses autores trabalharam com as informações da POF. E sabe-se que uma pesquisa de orçamento familiar trabalha com o poder aquisitivo de compra de uma família e não o consumo individual.

O presente trabalho foi inédito no Brasil, sendo o primeiro estudo realizado com resíduos de pesticidas em alimentos prontos consumidos em uma dieta típica brasileira, resultando em dados mais próximos do real possível, em termos de avaliação de risco. É também o primeiro trabalho, em que não só estuda a avaliação da exposição crônica, mas também a aguda cumulativa em uma dieta total.

Pesquisas como essa na área de resíduos de pesticidas, devem ser incentivados a continuar, bem como programas de monitoramentos estaduais e nacional. O PARA é um importante programa da vigilância sanitária, que deve prosseguir seus estudos e também aumentar a quantidade e variedade de culturas pesquisadas. Esses estudos são importantes, pois informa ao consumidor sobre a qualidade de sua alimentação, além de subsidiar pareceres para a vigilância sanitária poder melhor exercer o seu papel de fiscalização nos produtos brasileiros.

6. BIBLIOGRAFIA

AGROFIT. *Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários*. Disponível em: http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Acesso em: 01 de maio de 2006

AHMAD, N., GUO, L.; MANDARAKAS, P.; APPLEBY, S. Detemination of Dithiocarbamate and its breakdown product ethylenethiourea in fruts and vegetables, *J. Assoc. Off. Anal. Chem*., 78, 1238-1243, 1995.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Agrotóxicos*. Disponível em < http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/index.htm>. Acesso em: 01 de maio de 2006.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Toxicologia*. Disponível em <http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/para>. Acesso em: 30 de agosto de 2005.

AUSTRALIA. Report on the Australian national Resudue Survey 1 january to 30 June 1999 Results. Department of Agriuture, Fisheries and Forestry – Australia, Canberra, 2000.

AZEVEDO, E. *Alimentos orgânicos: ampliando os conceitos de saúde humana, ambiental e social*. Florianópolis: Insular, 200p. 2003.

AZEVEDO, L.A.S. *Proteção integrada de plantas com fungicidas: teoria, prática e manejo*. São Paulo, 230p. 2001.

BARRETO, H.H.C.; INOMATA, O.N.K.; LEME, V.R.R.; KUSSUMI, T.A.; SCORSAFAVA, M.A. Monitoramento de resíduos de pesticidas em alimentos comercializados no Estado de São Paulo em 1994, *Pesticidas R. Téc. Cient*., 6, 1-12. 1996.

BATTU, R.S. et al. Risk assessment through dietary intake of total diet contaminated with pesticide residue in Punjab, India, 1999-2002. *Ecotoxicology and Environmental Satefy.*, 62, 132-139,2005.

BÉLGICA (1996), Monitoring of pesicides residues in fresh vegetables, fruits and other selected food items in Belgium, 1991-1993., 79, 97-110. 1996

BRASIL. Legislação Federal de Agrotóxicos e afim. Brasília: Ministério da Agricultura, Departamento de Defesa e Inspeção Vegetal, 1998.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância sanitária. *Manual de Vigilância da Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos*. Brasília, DF, 69p. 1997.

CABRERA, H.A.P.; MENEZES, H.C.; OLIVEIRA, J.J.V.; BATISTA, R.F.S. Estudo dos níveis residuais de benomil e vamidotion em sucos processados de subprodutos de abacaxi, *Pesticidas R. Téc. Cient.*, 8, 171-183,1998.

CALDAS, E.D.; BOON, P.E.; TRESSOU. J. Probabilistic assessment of the cumulative acute exposure to organophosphorus and carbamate insecticides in the Brazilian diet., Toxicology, 222, 132-142, 2006b.

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

CALDAS, E.D; MIRANDA, M.C.C; CONCEIÇÃO, M.D; SOUZA, L.C.R.K. Dithiocarbamates residues in Brazilian food and the potential risk to consumers. *Food and Chemical Toxicology*., .42, 1877-1883, 2004.

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

CALDAS, E.D; CONCEIÇÃO, M.H; MIRANDA, M.C; SOUZA, L.C.K; LIMA, J.F. Determination of Dithiocarcamate Fungicide Residue in Food by a Spectrophotometric Method Using a Vertical Disulfide Reaction System.*Journal of Agricultural and Food Chemistry*., 49, 4521-4525, 2001.

CALDAS, E.D; SOUZA, L.C.R.K. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. *Rev. Saúde Pub.,* 34, 529-537, 2000.

CALDAS, E.D. Resíduos de pesticidas em alimentos e o Codex Alimentarius. *BOL SBCTA.,* 33, 50-6,1999

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

CONCEIÇÃO, M.H. Resíduos de pesticidas em tomates: metodologia analítica e avaliação de exposição humana, *Tese de doutorado*, UnB, Brasília, 2002.

CULLEN, T. Spectrophotometric Determination of Dithicarbamate Residue on Food Crops, *Anl. Chem*.,1964.

DEJONCKHEERE, W. Pesticide Residue Concentrations in Belgian Total Diet, 1991-1993. *Journal of AOAC International*, Estados Unidos da América., 79, 520-528, 1996.

ECOBICHON, D.J. Toxicology - The basic science of poisons. Ed. Mary Amdur, John Doull, Curtis, D. Klaassen. 5th Ed., 1996.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. *Tabela Nutricional de Frutas e Hortaliças*, 2000.

ENES, C.C; SILVA, M.V. O potencial de ingestão de resíduos de pesticidas, por meio da alimentação disponível nos domicílios das famílias da região sul do Brasil. *Higiene Alimentar*., 19, 36-40, 2005.

EPA (2002). Organophosphate Pesticides: Preliminary OP Cumulative Risk Assessment U.S. Environmental Protection Agency. Washington, D.C. 20460. April 17, 2002. Acesso em <http://epa.gov/pesticides/cumulative/pra-op/index.htm>.

ESPANHA. Método Multiresiduo modificado para amostras com alto teor de água. Metodologia desenvolvida pela *Laboratori Agrari de Cabrils*, Barcelona, Espanha, 1998, *não publicado*.

EU (2003). Monitoring of pesticides residue in products of plant origin in the Europen Union, Norway, Iceland and Liechtenstein, 2003 Report. Europen Commission, Health and Consumer Protestion Directorate. Acesso em <http://europa.eu.in/comn/good/fvo/specialalreports/pesticide-_residues/report_2003_en.pdf>.

FALCÓ, G; BOCIO, J.M, DOMINGO, C.C; TEIXIDO. A. Dietary intake of hexachlorobenzene in Catalonia, Spain. *Science of de Total Environment* ., 322, 63-70. 2004.

FAO/IAEA. Workshop on preparation for the implementation of FAO Projec on Uncertainty of sampling, Vienna 12-16, 2002.

FAO (2002). Pesticides residues in food. 2002 Report of the Joint Meeting of the FAO. Panel of Experts on Pesticides Residues in Food and the Environment and the WHO Expert Group on Pesticide Residues. FAO Plant Production and Protection Paper Food And Agriculture Organization. Roma.

FAO (1993). Jouint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residue in Food and the Environment and the WHO Expert Group on Pesticide Residues, 1993 Report. Acesso em <http://ww.fao.org/ag/AGP/AGPP/Pesticid/JMPR/do]Download/93_rep/Report1993.pdf>.

FDA (2003), Food and Drug Administration Pesticide Program Residue Monitoring, 2003. Disponível em: < http://www..fda.gov/~acrobat/pes03rep;pdf >. Acesso em: 20 de junho de 2005.

FDA (2001), Food and Drug Administration Pesticide Program Residue Monitoring, 2001. Disponível em: < http://www..fda.gov/ >. Acesso em: 20 de junho de 2005.

FENSKE, R. KEDAN, G; LU, C; CURL, C.L. Assessment of organophosphorous pesticide exposures in the diets of preschool children in Washington State. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*.,12, 21-28. 2002.

FERRER, A; CABRAL. R. Recent epidemics of poisoning by pesticides. Toxicology Letters., 82, 55-63, 1995

FUNASA. Fundação Nacional de Saúde. Brasil. Ministério da Saúde. *Controle de Vetores*. Brasília, DF, p. 13-25. 1999

GHEN, J., GAO, J. The Chinese Total Diet Study in 1990. *Journal of AOAC International*, Estados Unidos da América., 76, 1193-1205, 1993.

GORENSTEIN, O. Uma abordagem sobre resíduos de agrotóxicos em alimentos frescos, *Informações econômicas*,. 3, 37-40. 2000,

IBGE (2005). Pesquisa de orçamento familiar *2002-2003*. *Microdados. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística*, RJ, Brasil, 2005.

IPCS (2005). International Programme on Chemical Safet. IPCS INCHEM> JMPR Toxicological Evaluations. Acesso em <http://www.Inchemoorg/pages/jmpr.html.>

JANDONÁ, M.S.; ZAPPIA, V.R.S. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: resultado de cinco anos de monitoramento realizado pela secretária de saúde do Paraná, *Pesticidas R. Téc. Cient*., 3, 49-95. 1993.

JARDIM, A.N. Variabilidade de resíduos de inseticidas organofosforados em frutas tropicais e vegetais cultivadas no Brasil. *Dissertação de mestrado*, UnB, Brasília, 2005.

KEPPEL,G.E. Collaborative study of the determination of dithiocarbamate. Residues by a modified carbon disulfideevolution method. *Journal of AOAC*., 54, 528-532, 1971.

LARIN, L. *Toxicologia*. Ed. Marole,São Paulo, 3ªed, p.43-55, 1997.

LOPES, W.G.; DÓREA, H.S. Determinação de pesticidas em feijão por dispersão da matriz em fase sólida (DMFS), *Pesticidas R. Téc. Cient*., 13, 73-82. 2003.

MAPA. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. *Agrofit*. Disponível em < http://www.mapa.gov.br/agrofit>. Acesso em: 01 de maio de 2006.

MOREIRA, J.C.; JACOB, S.C.; PERES, F.; LIMA, J.S. Avaliação integrada do impacto do uso de agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo-RJ, *Ciência & Saúde Coletiva*., 7, 1-22, 2002.

NZ (2005). Agricultural Componund Residues, Selected Contaminants and Nutrients – Total Diet Survey. Acesso em: <http://nzfsa.govt.nz>.

NRC (193). Mancozeb Pesticide Residue in Food: 1993 Evaluations Part II Toxicology. Acesso em : <http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v9pr11.htm >.

OLIVEIRA, J.J.V. Resíduos de Benomil em mamão tratado em pós colheita, *Pesticidas R. Téc. Cient*.,12, 51-58. 2002.

OLIVEIRA, J.J.V.; TOLEDO. M.C.F. Estudo do efeito da temperatura (5℃) sobre níveis residuais de agrotóxicos em morangos, *Pesticidas R. Téc. Cient*., 6, 75-86. 1996.

OLIVEIRA, J.J.V.; TOLEDO. M.C.F. Resíduos de agrotóxicos em morangos, *Pesticidas R. Téc. Cient*., 5, 95-110, 1995.

OVIEDO, M.T.; TOLEDO, M.C.F.; VICENTE, E.; Resíduos de agrotóxicos piretróides em hortaliças, *Pesticidas R. Téc. Cient*., 13, 9-18, 2003.

OVIEDO, M.T.; TOLEDO, M.C.F.; VICENTE, E. Determinação de resíduos de agrotóxicos organofosforados em hortaliças, *Pesticidas R. Téc. Cient*.,12, 111-130, 2002.

OMS. Organização Mundial da Saúde. Consecuencias sanitárias del empleo de plaguicidas em la agricultura. Genebra, 128p, 1992.

OPAS/OMS. Organização Pan-Americana da Saúde / Organização Mundial de Saúde. BRASIL. Ministério da Saúde. Secretária da Vigilância Sanitária. *Manual de vigilância da saúde de populações expostas a agrotóxicos*. Brasília, 69p. 1997

RAWN, D.F; CAO, X.L; DOUCET.J; DAVIES,D.J; SUN, W.F; DABEKA, R.W, Canadian Total Diet Study in 1998: pesticide levels in foods from Whitehorse, Yukon, Canada, and corresponding dietary intake estimates. *Food Addit. Contam*.,21, 232-50. 2004.

RODRICKS, J.V. Calculated risks: Understanding the toxicity and human health risks of chemicals in our environment. Great Britain: Cambridge University Press, 256p, 1992.

SAWAYA, W.N; AWADHI, A.A; OMAIR, A.A; SAGER.J.A. Dietary intake of pesticides; States of Kuwait total diet study. *Food Additives and Contaminants*, Estados Unidos da América., 16, 473-480, 1999.

SINDAG (1999). Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola; disponível em: <http://www.sindag.com.br/html/banco.php3>. Acesso em: 22 out. 2004.

SINITOX. Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas. Fundação Oswaldo Cruz. *Casos registrados de intoxicação humana*. Disponível em: < http://www.fiocruz.br/sinitox/agrotoxicos/tabelas_casos/distribuicao.htm>.Acesso em: 15 abril. 2006.

STERTZ.S.C; FREITAS, R.J.S. Teor de dissulfeto de carbono em agrião d' água obtido pelos sistemas de cultivo orgâncico, convencional e hidropônico. *Pesticidas R. Téc. Cient*.,, 13, 45-52, 2003.

TEXEIRA, S. *Administração aplicada às unidades de Alimentação e Nutrição*, Ed. Atheneu, São Paulo, p. 50-55, 2004.

URIETA,I; JALON, M; EGUILERO, I. Food surveillance in Basque Country (spain). II. Estimation of the dietary intake of organochlorine pesticides, heavy metales, arsenic, aflatoxin M1, iron and zinc through the Total Diet Study 1990/91. *Food Additives and Contaminants,* Estados Unidos da América.,13, 29-52, 1996.

VIANA, E.; MOLTO, J.C.; FONT, G. Optimization of a matrix solid-phase dispersion method for the analysis of pesticide residues in vegetable, *J. Chromatog. A*., 754, 437-444,1996.

VONGBUDDHAPITAK. A, ATISOOK, K; THOOPHOM, G; SUNGWARANOD,B. Dietary exposure of Thais to pesticides during 1989-1996. *J AOAC*., 85, 134-140, 2002.

WHO (2005). Gems/Food Summary Information and Global Health Trends. Food concentration and total diet intake/exposure data available. Disponível em: < http://www.sight.who.int/>. Acesso em: 20 abril. 2005.

WHO (2004). GEMS/Food Total Diet Studies. Report of the 3rd International Total Diet Study Workshop on Total Diet Studies, Paris France, 14-21 May 2004. Disponível em: < http://www.who.int/foodsatety/chem/en/ >. Acesso em: 20 abril. 2005.

WHO (1997). Guidelines for predicting Dietary Intake of Pesticides Residue. Global Environment Monitoring System Food Contamination Monitoring and Assessment Programme (GEM/Foods) (Genova: World Health Organization, Programme of Food Safety and Food Aid), 1997.

WHO (1992). Assessment of Dietary intake of Chemical Contaminants. Joint UNEP/FAO/WHO Food Contamination Monitoring and assessment programme (GEMS/Food) WHO/hpp/fos/92.6.

YENTUR, G.; KALAY, A.; OKTEM, A.B. A survey on organochlorine pesticide residues in butter and cracked wheat available in Turkish markets *NAHRUNG-FOOD*., 45, 40-42. 2001.

ZHAO, Y, et al. Contamination source identification study of organochlorines pesticides in 2000 Chinese total diet study. *Wei Sheng Yan Jiu*., 33, 475-477, 2004.

ANEXO A. Resultados dos resíduos de pesticidas de ditiocarbamatos encontrados nas amostras do RU-UnB.

Código	Descrição da amostra	Resíduos (mg/Kg)
87	sopa	0,04
110	sopa	<0,05
80	sopa	<0,05
7	sopa	0,15
13	sopa	0,08
22	sopa	0,10
30	sopa	0,10
101	sopa	0,05
58	sopa	<0,05
95	sopa	0,05
37	sopa	0,12
45	sopa	0,10
61	sopa	<0,05
70	sopa	0,08
139	sopa	0,04
157	sopa	<0,05
132	sopa	<0,05
123	sopa	0,08
118	sopa	<0,05
3	bife	0,20
36	bife	0,09
66	carne	0,09
17	inhoque	0,10
6	lingüiça	0,10
35	pernil	0,12
121	pts	0,08
159	pts	0,08
136	pts	0,08
117	pts	0,08
141	triguilho	<0,05
151	pts	<0,05
127	pts	0,08
114	pts	0,08
107	batata assada	0,06
144	batata frita	0,09
76	batata doce refogada	0,21
28	brocolis refogado	0,27
47	brocolis refogado	0,16
19	cenoura refogada	0,11
67	cenoura refogada	0,40
11	couve refogada	0,17
83	couve refogada	0,22
120	couve refogada	0,13
56	legumes refogados	0,03

Código	Descrição da amostra	Resíduos (mg/Kg)
97	legumes refogados	0,15
161	legumes refogados	0,08
33	purê de abobora	0,08
128	purê de abobora	0,03
43	alface	0,21
108	alface e agrião	0,24
86	alface e cenoura	0,10
81	alface e cenoura	0,10
25	alface e pimentão	0,08
65	alface e pimentão	0,15
98	alface, agrião e rabanete	0,31
129	alface e rucula	0,15
147	alface e milho	0,10
115	alface, cenoura e pimentáo	0,08
156	alface, acelga e milho	0,10
137	alface, rucula e pimentáo	0,09
140	alface, abobora e tomate	0,13
50	agrião	0,51
73	agrião e chicória	0,21
77	agrião e acelga, chicória	0,23
49	agrião, pimentão, chicória,	0,11
160	acelga, chicoria e abobora	0,08
119	acelga, abobora e hortelá	0,08
105	repolho e acelga	0,16
57	repolho e cenoura	0,17
18	repolho e milho	0,18
126	repolho branco, roxo e cenoura	0,12
39	chicória, abóbora, alface e repolho	0,15
53	alface e repolho	0,20
91	pepino	0,09
150	pepino e hortelá	0,07
26	pepino e hortelã	0,10
113	cenoura e salsáo	0,12
62	cemoura, tomate e chicória	0,10
32	cenoura, acelga e couve	0,12
100	cenoura, rabanete e chicória	0,06
44	tomate	0,10
74	tomate	0,12
51	tomate	0,12
64	tomate	0,11
54	tomate	0,14
78	tomate	0,09
88	tomate	0,23
90	tomate	0,14
94	tomate	0,10
109	tomate	0,17
130	tomate	0,12

124	tomate	0,12
149	tomate	0,08
20	tomate e salsinha	0,10
31	tomate e salsinha	0,11
146	tomate e salsáo	0,12
	acelga, pepino, tomate e cheiro	
23	verde	0,10
68	tabule	0,12
27	vinagrete	0,12
55	abacaxi	0,18
60	abacaxi	0,1353
96	abacaxi	0,1913
154	abacaxi	<0,05
112	abacaxi	0,082
46	banana	0,0953
34	banana	<0,05
63	banana	< 0,05
106	banana	0,0633
79	banana	0,0693
155	banana	0,025
143	banana	0,025
69	laranja	0,0393
102	laranja	0,0473
15	tangerina	0,0987
29	tangerina	0,1033
75	mamão	0,1133
111	mamão	0,0873
99	mamão	0,09
89	mamão	0,1087
48	mamão	0,0907
24	melancia	0,078
38	melancia	0,0933
40	melancia	0,1027
82	melancia	0,1
131	melancia	<0,05
122	melancia	0,0773
116	melancia	<0,05
134	melancia	0,0827
138	concentrado de manga	<0,05
133	concentrado de goiaba	<0,05
153	concentrado de maracuja	<0,05
162	concentrado de limáo	<0,05
142	concentrado de manga	<0,05
148	concentrado de acerola	<0,05
104	feijão	<0,05
9	feijão	0,0866
16	feijão	0,1047
41	feijão	0,1267
72	feijão	0,1167
85	feijão	<0,05

152	arroz integral	0,0773
135	arroz integral	0,0807
145	arroz integral	<0,05
158	arroz integral	<0,05

ANEXO B – Resultados dos resíduos de pesticidas de organofosforados encontrados nas amostras do RU-UnB.

Código	Descrição da amostra	Organofosforado	Concentração (mg/kg)
20	salada	Metamidofos	0,037
20	salada	Acefato	0,085
25	salada	Metamidofos	0,004
26	salada	Metamidofos	0,016
27	salada	Metamidofos	0,019
31	salada	Metamidofos	0,003
31	salada	Acefato	0,003
39	salada	Metamidofos	0,004
39	salada	Fenitrotiona	0,004
39	salada	Etiona	0,003
51	salada	Metamidofos	0,003
51	salada	Acefato	0,009
54	salada	Monocrotofos	0,003
54	salada	Metamidofos	0,003
54	salada	Acefato	0,008
62	salada	Metamidofos	0,005
62	salada	Acefato	0,011
64	salada	Metamidofos	0,003
64	salada	Acefato	0,007
68	salada	Metamidofos	0,004
68	salada	Fenitrotiona	0,010
68	salada	Etiona	0,003
74	salada	Metamidofos	0,005
78	salada	Metamidofos	0,005
78	salada	Acefato	0,008
78	salada	Fenitrotiona	0,003
78	salada	Etiona	0,003
88	salada	Clorpirifos	0,008
94	salada	Clorpirifos	0,086
98	salada	Metamidofos	0,038
98	salada	Acefato	1,046
105	salada	Metamidofos	0,036
108	salada	Metamidofos	0,003
108	salada	Acefato	0,029
109	salada	Metamidofos	0,012
109	salada	Acefato	0,022
109	salada	Fenitrotiona	0,003
109	salada	Etiona	0,003
113	salada	Metamidofos	0,002
113	salada	Monocrotofos	0,003
113	salada	Fenitrotiona	0,003
113	salada	Chlorpyrifos	0,027
113	salada	Etiona	0,003
113	salada	Triazofos	0,023

Código	Descrição da amostra	Organofosforado	Concentração (mg/kg)
115	salada	Metamidofos	0,003
115	salada	Acefato	0,003
119	salada	Metamidofos	0,004
124	salada	Metamidofos	0,020
124	salada	Acefato	0,071
129	salada	Acefato	0,006
130	salada	Metamidofos	0,004
130	salada	Acefato	0,007
137	salada	Metamidofos	0,002
137	salada	Acefato	0,003
137	salada	Chlorpirifos	0,002
140	salada	Metamidofos	0,002
140	salada	Acefato	0,003
146	salada	Metamidofos	0,010
146	salada	Acefato	0,028
146	salada	Clorpirifos	0,008
147	salada	Acefato	0,017
149	salada	Metamidofos	0,018
149	salada	Acefato	0,031
11	guarnição	Dimetoato	0,002
28	guarnição	Dimetoato	0,008
56	guarnição	Metamidofos	0,041
56	guarnição	Acefato	0,011
67	guarnição	Metamidofos	0,002
67	guarnição	Dimetoato	0,002
67	guarnição	Clorpirifos	0,002
76	guarnição	Metamidofos	0,002
83	guarnição	Metamidofos	0,788
97	guarnição	Metamidofos	0,018
97	guarnição	Acefato	0,009
97	guarnição	Clorpirifos	0,004
107	guarnição	Metamidofos	0,006
120	guarnição	Metamidofos	0,355
120	guarnição	Acefato	1,827
128	guarnição	Metamidofos	0,002
128	guarnição	Acefato	0,002
128	guarnição	Fenitrotiona	0,002
144	guarnição	Metamidofos	0,002
144	guarnição	Acefato	0,004
161	guarnição	Metamidofos	0,002
7	sopa	Clorpirifos	0,016
13	sopa	Metamidofos	0,008
13	sopa	Acefato	0,019
22	sopa	Metamidofos	0,002
30	sopa	Metamidofos	0,024
37	sopa	Metamidofos	0,009
58	sopa	Metamidofos	0,010
61	sopa	Metamidofos	0,012

Código	Descrição da amostra	Organofosforado	Concentração (mg/kg)
70	sopa	Fenitrotiona	0,011
80	sopa	Metamidofos	0,002
87	sopa	Metamidofos	0,026
87	sopa	Fenitrotiona	0,009
95	sopa	Metamidofos	0,003
95	sopa	Fenitrotiona	0,003
101	sopa	Metamidofos	0,003
110	sopa	Metamidofos	0,002
110	sopa	Acefato	0,002
110	sopa	Fenitrotiona	0,002
118	sopa	Metamidofos	0,003
123	sopa	Metamidofos	0,002
123	sopa	Acefato	0,002
139	sopa	Metamidofos	0,002
139	sopa	Acefato	0,002
157	sopa	Metamidofos	0,004
157	sopa	Acefato	0,003
157	sopa	Clorpirifos	0,002
157	sopa	Ethion	0,002
3	carne	Metamidofos	0,003
3	carne	Acefato	0,006
6	carne	Metamidofos	0,006
36	carne	Acefato	0,002
127	proteina de soja	Acefato	0,004
136	proteina de soja	Acefato	0,005
151	proteina de soja	Acefato	0,004
159	proteina de soja	Acefato	0,006
151	proteina de soja	Clorpirifos	0,004
17	proteina de soja	Fenitrotiona	0,002
159	proteina de soja	Fenitrotiona	0,002
17	proteina de soja	Metamidofos	0,002
114	proteina de soja	Metamidofos	0,003
117	proteina de soja	Metamidofos	0,002
127	proteina de soja	Metamidofos	0,002
136	proteina de soja	Metamidofos	0,008
151	proteina de soja	Metamidofos	0,004
159	proteina de soja	Metamidofos	0,004
114	proteina de soja	Triazofos	0,004
117	proteina de soja	Triazofos	0,005
112	abacaxi	Metamidofos	0,002
102	laranja	Dimetoato	0,010
24	melancia	Metamidofos	0,040
24	melancia	Acefato	0,177
69	laranja	Dimetoato	0,007
82	melancia	Metamidofos	0,018
1	arroz	Metamidofos	0,003

ANEXO C – Resultados da validação interna da metodologia de análise de inseticidas organofosforados

Alimento	Pesticidas	Nível de fortificação	% Recuperação
Salada de Hortaliças	Methamidofos	0,002 mg/Kg	100,73
		0,02 mg/Kg	71,07
	Acephato	0,002 mg/Kg	106,02
		0,02 mg/Kg	60,14
	Monocrotofos	0,002 mg/Kg	126,21
		0,02 mg/Kg	72,17
	Dimetoato	0,002 mg/Kg	85,59
		0,02 mg/Kg	68,39
	Fenitrotiona	0,002 mg/Kg	99,80
		0,02 mg/Kg	63,65
	Chlorpirifos	0,002 mg/Kg	82,38
		0,02 mg/Kg	73,72
	Methidationa	0,002 mg/Kg	70,91
		0,02 mg/Kg	67,41
	Profenofos	0,002 mg/Kg	92,38
		0,02 mg/Kg	68,81
	Ethiona	0,002 mg/Kg	99,92
		0,02 mg/Kg	82,46
	Triazofos	0,002 mg/Kg	97,16
		0,02 mg/Kg	76,27
Suco	Methamidofos	0,002 mg/Kg	99,88
		0,02 mg/Kg	97,36
	Acephato	0,002 mg/Kg	108,47
		0,02 mg/Kg	87,94
	Monocrotofos	0,002 mg/Kg	155,53
		0,02 mg/Kg	70,00
	Dimetoato	0,002 mg/Kg	132,82
		0,02 mg/Kg	106,26
	Fenitrotiona	0,002 mg/Kg	88,27
		0,02 mg/Kg	84,87
	Chlorpirifos	0,002 mg/Kg	86,98
		0,02 mg/Kg	85,59
	Methidationa	0,002 mg/Kg	136,05
		0,02 mg/Kg	69,25
	Profenofos	0,002 mg/Kg	133,11
		0,02 mg/Kg	98,71
	Ethiona	0,002 mg/Kg	86,10
		0,02 mg/Kg	96,58
	Triazofos	0,002 mg/Kg	119,00
		0,02 mg/Kg	80,92
Carne	Methamidofos	0,002 mg/Kg	85,57

Alimento	Pesticidas	Nível de fortificação	% Recuperação
		0,02 mg/Kg	65,00
	Acephato	0,002 mg/Kg	90,00
		0,02 mg/Kg	60,00
	Monocrotofos	0,002 mg/Kg	54,00
		0,02 mg/Kg	78,72
	Dimetoato	0,002 mg/Kg	91,31
		0,02 mg/Kg	84,97
	Fenitrotiona	0,002 mg/Kg	106,96
		0,02 mg/Kg	89,85
	Chlorpirifos	0,002 mg/Kg	163,72
		0,02 mg/Kg	87,38
	Methidationa	0,002 mg/Kg	103,26
		0,02 mg/Kg	92,83
	Profenofos	0,002 mg/Kg	128,50
		0,02 mg/Kg	91,92
	Ethiona	0,002 mg/Kg	125,18
		0,02 mg/Kg	97,58
	Triazofos	0,002 mg/Kg	131,63
		0,02 mg/Kg	99,55
Salda de frutas	Methamidofos	0,002 mg/Kg	102,12
		0,02 mg/Kg	72,84
	Acephato	0,002 mg/Kg	106,76
		0,02 mg/Kg	72,08
	Monocrotofos	0,002 mg/Kg	116,51
		0,02 mg/Kg	79,14
	Dimetoato	0,002 mg/Kg	116,49
		0,02 mg/Kg	84,86
	Fenitrotiona	0,002 mg/Kg	105,81
		0,02 mg/Kg	92,22
	Chlorpirifos	0,002 mg/Kg	84,24
		0,02 mg/Kg	89,47
	Methidationa	0,002 mg/Kg	118,51
		0,02 mg/Kg	90,46
	Profenofos	0,002 mg/Kg	156,50
		0,02 mg/Kg	87,40
	Ethiona	0,002 mg/Kg	99,69
		0,02 mg/Kg	92,18
	Triazofos	0,002 mg/Kg	116,44
		0,02 mg/Kg	88,72
Feijão	Methamidofos	0,002 mg/Kg	114,04
		0,02 mg/Kg	69,38
	Acephato	0,002 mg/Kg	89,92
		0,02 mg/Kg	63,94
	Monocrotofos	0,002 mg/Kg	107,06

Alimento	Pesticidas	Nível de fortificação	% Recuperação
		0,02 mg/Kg	55,96
	Dimetoato	0,002 mg/Kg	133,38
		0,02 mg/Kg	49,98
	Fenitrotiona	0,002 mg/Kg	95,72
		0,02 mg/Kg	65,53
	Chlorpirifos	0,002 mg/Kg	115,93
		0,02 mg/Kg	77,58
	Methidationa	0,002 mg/Kg	186,90
		0,02 mg/Kg	92,16
	Profenofos	0,002 mg/Kg	81,04
		0,02 mg/Kg	92,32
	Ethiona	0,002 mg/Kg	85,98
		0,02 mg/Kg	82,54
	Triazofos	0,002 mg/Kg	173,88
		0,02 mg/Kg	82,05
Sopa	Methamidofos	0,002 mg/Kg	133,56
		0,02 mg/Kg	75,63
	Acephato	0,002 mg/Kg	92,55
		0,02 mg/Kg	62,39
	Monocrotofos	0,002 mg/Kg	103,45
		0,02 mg/Kg	82,06
	Dimetoato	0,002 mg/Kg	116,96
		0,02 mg/Kg	80,64
	Fenitrotiona	0,002 mg/Kg	89,09
		0,02 mg/Kg	92,14
	Chlorpirifos	0,002 mg/Kg	146,73
		0,02 mg/Kg	83,54
	Methidationa	0,002 mg/Kg	96,89
		0,02 mg/Kg	100,98
	Profenofos	0,002 mg/Kg	100,35
		0,02 mg/Kg	98,25
	Ethiona	0,002 mg/Kg	118,94
		0,02 mg/Kg	98,07
	Triazofos	0,002 mg/Kg	116,25
		0,02 mg/Kg	107,23
Legumes refogados	Methamidofos	0,002 mg/Kg	118,51
		0,02 mg/Kg	97,00
	Acephato	0,002 mg/Kg	120,59
		0,02 mg/Kg	93,38
	Monocrotofos	0,002 mg/Kg	88,59
		0,02 mg/Kg	85,33
	Dimetoato	0,002 mg/Kg	103,97
		0,02 mg/Kg	95,45
	Fenitrotiona	0,002 mg/Kg	102,18

Alimento	Pesticidas	Nível de fortificação	% Recuperação
		0,02 mg/Kg	95,52
	Chlorpirifos	0,002 mg/Kg	143,21
		0,02 mg/Kg	98,71
	Methidationa	0,002 mg/Kg	82,37
		0,02 mg/Kg	96,90
	Profenofos	0,002 mg/Kg	102,21
		0,02 mg/Kg	95,84
	Ethiona	0,002 mg/Kg	100,77
		0,02 mg/Kg	104,80
	Triazofos	0,002 mg/Kg	102,50
		0,02 mg/Kg	101,42
Arroz	Methamidofos	0,002 mg/Kg	97,02
		0,02 mg/Kg	75,81
	Acephato	0,002 mg/Kg	106,13
		0,02 mg/Kg	98,73
	Monocrotofos	0,002 mg/Kg	78,97
		0,02 mg/Kg	66,43
	Dimetoato	0,002 mg/Kg	64,61
		0,02 mg/Kg	50,19
	Fenitrotiona	0,002 mg/Kg	73,81
		0,02 mg/Kg	49,16
	Chlorpirifos	0,002 mg/Kg	78,45
		0,02 mg/Kg	70,41
	Methidationa	0,002 mg/Kg	70,30
		0,02 mg/Kg	138,69
	Profenofos	0,002 mg/Kg	75,87
		0,02 mg/Kg	79,24
	Ethiona	0,002 mg/Kg	79,54
		0,02 mg/Kg	76,85
	Triazofos	0,002 mg/Kg	106,51
		0,02 mg/Kg	109,52