

## Avaliação de resíduos de agrotóxicos em arroz e feijão e sua contribuição para prevenção de riscos à saúde da população consumidora

### Survey of pesticide residues in rice and beans and its contribution to prevention of human health risks of consumers

RIALA6/1352

Vera Regina Rossi LEMES\*, Tereza Atsuko KUSSUMI, Viviane Emi NAKANO, Sonia Bio ROCHA, Maria Celeste Cardeal de OLIVEIRA, Marcela Piza RODRIGUES, José Inaldo Almeida RIBEIRO

\*Endereço para correspondência: Laboratório de Resíduos de Pesticidas, Núcleo de Contaminantes Orgânicos, Centro de Contaminantes, Instituto Adolfo Lutz, Av. Dr. Arnaldo, 355, Cerqueira César, São Paulo/SP, Brasil. CEP 01246-902.

E-mail: lemesvrr@ial.sp.gov.br.

Recebido: 04.02.2011 – Aceito para publicação: 06.06.2011

#### RESUMO

O presente estudo foi realizado com a finalidade de analisar os resíduos de agrotóxicos em arroz e feijão, alimentos básicos nos hábitos alimentares do brasileiro, e estimar o risco à saúde pública. Foram coletadas 44 amostras de arroz e 44 de feijão pelas vigilâncias sanitárias municipais do Estado de São Paulo (Programa Paulista de Análise Fiscal de Alimentos). As amostras foram analisadas por meio de ensaio multirresíduo. Os resíduos de agrotóxicos foram encontrados em 26 (59%) amostras de arroz e em 11 (25%) das de feijão em teores entre 0,05 e 0,1 mg/kg, dentro dos Limites Máximos de Resíduos. A exposição ao propiconazole por meio da ingestão de arroz representou 0,15 e 0,58% da Ingestão Diária Aceitável (IDA) e a exposição à procimidona pela ingestão de feijão representou 0,02 e 0,1% da IDA, respectivamente, para as populações adulta e infantil. Nos demais agrotóxicos pesquisados não foram detectados resíduos iguais ou em valores maiores do que o limite de detecção da metodologia utilizada.

**Palavras-chave.** resíduos de agrotóxicos, saúde pública, fiscalização, cromatografia gasosa, arroz, feijão.

#### ABSTRACT

This study was conducted to determine the pesticide residues in rice and beans, the basic cereals in Brazilian eating habits, and to estimate the risk to public health. The cereals samples were collected by São Paulo Sanitary Surveillance (Paulista Program for Food Analysis Control). Pesticide residues were analyzed by multiresidue methodology in 44 rice samples and 44 beans samples. Pesticide residues were found in 26 (59%) rice samples and 11 (25%) in beans samples from 0.05 to 0.1 mg/kg, being within the maximum residue levels. The main residues found were propiconazole in rice and procymidone in beans. The estimated health risks by exposure to propiconazole through rice intake corresponded to 0.15 e 0.58% of the acceptable daily intake (ADI) and exposure to procymidone by beans intake was 0.02 e 0.1% of ADI for adult and children populations, respectively. The other active ingredients had no pesticide residues within or at values greater than the used methodology detection limit.

**Keywords.** pesticide residues, public health, inspection, gas chromatography, rice, beans.

## INTRODUÇÃO

O arroz alimenta mais da metade da população humana da Terra e ocupa a posição de terceira maior cultura cerealífera do mundo, ultrapassado apenas pelo milho e trigo. Sua cultura apresenta grande capacidade de adaptação a diferentes condições de solo e clima e desempenha papel estratégico tanto em nível econômico quanto social para os povos das nações mais populosas da Ásia, África e América Latina<sup>1</sup>.

A produção de arroz no mundo concentra-se nos países do sudeste asiático, sendo o consumo *per capita* nestes países superior ao de países ocidentais. O Brasil se destaca como o maior produtor de fora do continente asiático e está entre os dez principais produtores mundiais de arroz, cuja estimativa para as safras de 2010/2011 é de 12.628,2 mil toneladas<sup>2,3</sup>.

O feijão, consumido em todos os continentes apresenta papel relevante na alimentação do brasileiro<sup>4,5</sup>. É um dos produtos agrícolas de maior importância econômico-social no Brasil, sendo cultivado por pequenos e grandes produtores em diversificados sistemas de produção e em todas as regiões do país<sup>4,6</sup>. Atualmente, o Brasil continua figurando entre os maiores produtores e consumidores mundiais de feijão, com 3.645,8 mil toneladas nas safras 2010/2011<sup>2,5</sup>.

O arroz e o feijão são os alimentos básicos nos hábitos alimentares da população brasileira, representam importantes fontes de nutrientes e energia e atuam na prevenção de efeitos adversos à saúde. São ricos em carboidratos, proteínas, vitaminas e sais minerais. Quando combinados, além de serem fontes ricas de nutrientes e fibras, o balanço de aminoácidos é excelente, pois as deficiências existentes em cada um destes alimentos são reciprocamente compensadas pelo outro. Os grãos de arroz contêm metionina e os feijões, lisina, sendo que juntos fornecem quantidades de proteínas equiparadas a um pedaço de carne. Ainda equilibram o índice glicêmico, diminuindo o risco do diabetes e mantêm excelentes teores de flúor após o cozimento com água fluoretada, aumentando a concentração da substância na saliva, o que diminui a desmineralização dos dentes e protege contra as cáries<sup>6-10</sup>.

De acordo com dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE)<sup>11</sup>, Pesquisa de Orçamentos Familiares e Estudo Nacional de Despesa Familiar, a quantidade anual *per capita* de arroz polido e feijão adquirida para consumo no domicílio para o Estado de São Paulo foi de 12,719 kg e 5,241 kg, respectivamente.

O mercado, consumidor de produtos *in natura* ou processados, tem exigido requerimentos fitossanitários rigorosos, priorizando a segurança do alimento e do meio ambiente<sup>12</sup>.

A preocupação com a exposição aos agrotóxicos tem sido crescente devido ao aumento da produção e do número de ingredientes ativos (i.a.) utilizados e em decorrência de estudos que apresentam resíduos, relacionando-os a possíveis efeitos adversos à saúde. Dentre estes, destacamos a ocorrência de possíveis alterações nos sistemas circulatório, respiratório, nervoso central e periférico, reprodutor e imunológico, bem como os possíveis efeitos anticolinesterásicos, em consequência de exposição crônica a esses resíduos nos alimentos<sup>13</sup>.

Para garantir a segurança dos alimentos que são disponibilizados para consumidores quanto ao nível de resíduos de agrotóxicos, cada país estabelece o Limite Máximo de Resíduo (LMR) no processo de registro do produto. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde (ANVISA/MS) estabelece os respectivos LMRs para cada agrotóxico/cultura. As culturas de arroz e feijão apresentam uma ampla grade de agrotóxicos autorizados com as mais diferentes indicações de uso<sup>14</sup>.

Os resíduos encontrados em alimentos acima dos LMRs estabelecidos pelos órgãos governamentais indicam que a aplicação do agrotóxico não foi realizada de acordo com as Boas Práticas Agrícolas (BPA)<sup>15-17</sup>.

Os métodos analíticos multirresíduo possibilitam avaliar se os agrotóxicos nas culturas estão em conformidade com os respectivos LMRs, bem como constatar a presença de i.a. não autorizados e sem permissão de uso no país<sup>15-17</sup>.

Os resultados de programas de monitoramento no Brasil têm revelado uma percentagem considerável de resíduos de agrotóxicos não autorizados em vegetais<sup>15-17</sup>. Em 2009, foram analisadas 162 amostras de arroz e 164 amostras de feijão no Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) coordenado pela ANVISA/MS, e, em 26,5% e 1,8%, respectivamente, foram detectados agrotóxicos de uso não permitido<sup>17</sup>. Em 2008, foram detectados agrotóxicos de uso não permitido em 6 (4%) das 136 amostras de arroz monitoradas<sup>16</sup>. O percentual de resultados insatisfatórios indica a necessidade de aplicação das BPA e de uma maior fiscalização em relação ao comércio e à utilização de agrotóxicos, com intuito de oferecer ao consumidor produtos com níveis seguros de resíduos<sup>15-17</sup>.

Vários países, incluindo Estados Unidos da América e os da União Europeia, têm implantado programas de análise de resíduos de agrotóxicos nos alimentos. Nos Estados Unidos, destacam-se o programa do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), o programa da Associação Nacional dos Alimentos Processados (NFPA) e o programa da Administração de Drogas e Alimentos (FDA), nos quais são analisadas amostras de leite, grãos, carnes, ovos, frutas e outros vegetais, produzidos nos mercados interno e externo. A União Europeia analisa amostras dos países membros, quanto à presença de resíduos de agrotóxicos.

Com os objetivos de implantar e avaliar o método multirresíduo de agrotóxicos em arroz e feijão, pesquisar os resíduos em amostras comercializadas em São Paulo em 2009, avaliar os resultados e estimar a contribuição de risco à população consumidora, realizou-se o presente estudo.

## MATERIAL E MÉTODOS

O plano de amostragem adotado foi o descrito pelo Manual do Codex Alimentarius e a coleta de 1 kg por amostra foi efetuada no último local antes do consumidor final (supermercados e outros)<sup>18</sup>.

Foram coletadas 44 amostras de arroz (polido) de 24 diferentes marcas, 19 provenientes da capital e 25 do interior do estado de São Paulo no período de maio a junho de 2009 (Tabela 1).

No período de julho a dezembro de 2009 foram coletadas 44 amostras de feijão de 34 diferentes marcas, 22 da capital e 22 do interior do estado de São Paulo.

As coletas foram realizadas pelas vigilâncias sanitárias municipais, conforme estabelecido pelo Programa Paulista de Análise Fiscal de Alimentos<sup>19</sup>.

A amostragem foi realizada em 41 municípios do estado de São Paulo, distribuídos conforme Tabela 1, de acordo com o Regulamento Técnico de Procedimentos Operacionais Padronizados para Análise Fiscal de Alimentos<sup>20</sup>.

### Amostras controle

Amostras de produção orgânica de arroz e feijão foram adquiridas em supermercados em embalagens próprias para comercialização.

As amostras foram trituradas e reduzidas a subamostras para análise e armazenadas em freezer à temperatura de -20 °C.

**Tabela 1.** Distribuição das coletas de amostras de arroz e feijão nas cidades do Estado de São Paulo

Municípios (41)	arroz	feijão
Araraquara, Campinas, Conchas, Fernandópolis, Franco da Rocha, Jacareí, Lins, Martinópolis, Mirandópolis, Mogi das Cruzes, Ourinhos, Pindamonhangaba, Pitangueiras, Presidente Venceslau, São Caetano do Sul, São Sebastião, São Vicente, Tupã	x	
Andradina, Bauru, Descalvado, Franca, Garça, Guarujá, Guarulhos, Hortolândia, Jaboticabal, Laranjal Paulista, Mairiporã, Presidente Prudente, São Bernardo do Campo, São João de Iracema, Sorocaba		x
Barretos, Caçapava, Leme, Osasco, Registro, São José do Rio Preto, Vargem Grande do Sul, São Paulo (capital)	x	x

### Método analítico

O método utilizado foi o descrito no Analytical Methods for Pesticide Residues in Foodstuffs do Ministry of Health of Netherlands<sup>21</sup>, com adaptações<sup>22</sup>, e a análise qualitativa e quantitativa foi feita por cromatografia a gás com detectores de captura de elétrons (ECD) e fotométrico de chama pulsante (PFPD). Foram analisados 34 i.a. de resíduos de agrotóxicos nas amostras de arroz e 40 i.a. nas amostras de feijão, totalizando 3256 determinações.

Pesou-se 25 g da amostra triturada, à qual foram adicionados 100 mL de uma mistura de solventes (acetona e diclorometano, 1:1 v/v), e manteve-se em contato por uma noite. Após centrifugação, foi retirada uma alíquota de 0,2 mL do extrato sobrenadante para frasco de vidro, concentrou-se sob fluxo de nitrogênio até à secura e ressuspendeu-se a 1 mL com n-hexano. Foram injetados 2 µL em cromatógrafo a gás com microdetector de captura de elétrons (µECD) para determinação dos i.a. organohalogenados. Para determinação dos organofosforados, foi transferida uma alíquota de 5 mL do extrato sobrenadante para um frasco de vidro graduado, concentrou-se sob fluxo de nitrogênio até quase à secura e ressuspendeu-se a 1 mL com uma mistura de solventes isoctano: tolueno (9:1 v/v). Foram injetados 2 µL em cromatógrafo a gás com detector fotométrico de chama pulsante (PFPD).

As condições cromatográficas para determinação dos organohalogenados estão relacionadas a seguir: cromatógrafo a gás com µECD: dimensões da coluna:

30 m x 0,25 mm x 0,25 µm; fase estacionária: 5% fenil 95% dimetilsiloxano; temperatura do injetor: 250 °C; temperatura do detector: 310 °C; temperatura programada do forno: 60 °C (1 min), 10 °C/min, 190 °C (6 min), 3 °C/min, 280 °C (15 min); fluxo do gás de arraste: N<sub>2</sub>: 1 mL/min; modo e volume de injeção: *splitless* e 2 µL.

Para confirmação dos resultados foi utilizado um cromatógrafo a gás com ECD: dimensões da coluna: 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm; fase estacionária: 35% fenil 65% dimetilsiloxano; temperatura do injetor: 250 °C; temperatura do detector: 320 °C; temperatura do forno programada: 60 °C (1min), 10 °C/min, 220 °C (6min), 3 °C/min, 280 °C (17min); fluxo do gás de arraste: N<sub>2</sub>: 1,4 mL/min; modo e volume de injeção: *splitless* e 2 µL.

As condições cromatográficas para determinação dos organofosforados estão relacionadas a seguir: cromatógrafo a gás com PFPD e filtro de fósforo: dimensões da coluna: 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm; fase estacionária: 14% fenilcianopropil, 86% dimetilsiloxano; temperatura do injetor: 220 °C; temperatura do detector: 300 °C; temperatura programada do forno: 80 °C (0 min), 20 °C/min, 160 °C (5 min), 3 °C/min, 190 °C (10 min), 10 °C/min, 270 °C (30 min); fluxo do gás de arraste: N<sub>2</sub>: 2 mL/min; modo e volume de injeção: *splitless* e 2 µL.

### Quantificação

A quantificação dos agrotóxicos foi efetuada pelo método de padronização externa para cada ingrediente ativo.

### Curvas analíticas

Após otimização das condições de análise, foram construídas curvas analíticas para cada ativo, com, no mínimo, cinco níveis de concentração. Misturas de padrões foram preparadas em hexano para determinação dos organohalogenados e isoctano:tolueno (9:1 v/v) para organofosforados.

### Avaliação do método

Os parâmetros utilizados para avaliação do método foram: seletividade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), exatidão e precisão<sup>23-26</sup>. Os parâmetros foram verificados em matriz de arroz e feijão controle para os princípios ativos estudados, incluindo a análise do branco e estudos de recuperações, totalizando 975 determinações.

Para os estudos de recuperação foram preparadas amostras controle com adição de solução-padrão no nível do LQ, em cinco replicatas. Os LD e LQ do método foram calculados a partir das concentrações recuperadas

conforme as recomendações estabelecidas pela Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas<sup>25</sup>, ou seja, três e dez vezes o desvio-padrão de uma série de replicatas. O efeito matriz foi considerado por análises de amostras controle de arroz e feijão de produção orgânica.

A faixa de trabalho incluiu o LQ e o maior valor não superior a dez vezes o LQ, com exatidão e precisão aceitáveis<sup>25</sup>.

Periodicamente foram injetadas soluções-padrão para checagem das curvas analíticas e foram considerados aceitáveis valores iguais ou inferiores a 15% do resultado obtido anteriormente<sup>25</sup>.

Para avaliação da exatidão do método foi considerado o intervalo de recuperações entre 70 a 120% e, para a precisão, coeficientes de variação percentual (CV%) ou desvios-padrão relativos (DPR) de até 20%<sup>24,26</sup>.

### Estimativa de risco de exposição a resíduos de agrotóxicos pela ingestão de arroz e feijão

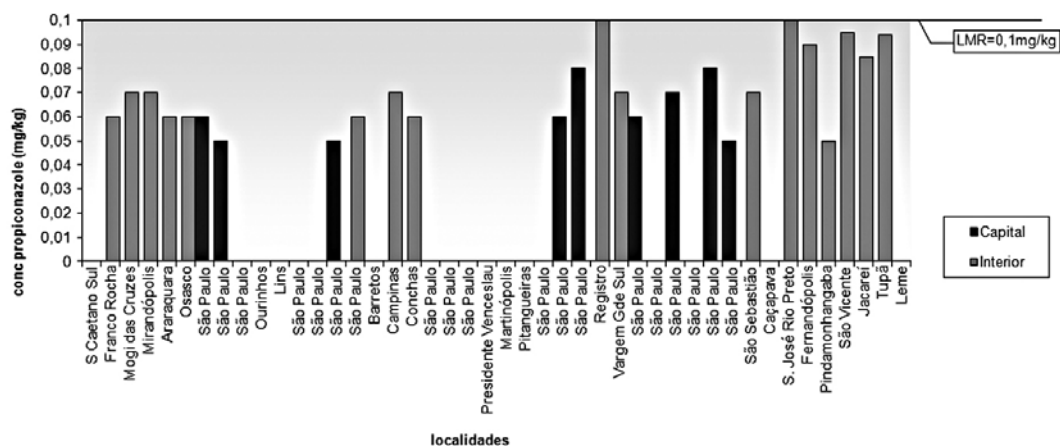
As contribuições de risco à saúde pelo consumo foram calculadas considerando 60 kg e 15 kg de peso corpóreo (p.c.) para as populações adulta e infantil, respectivamente, com a suposição de que todo o arroz e feijão consumidos tivessem os maiores níveis de resíduos de agrotóxicos encontrados e considerando a média de consumo anual *per capita* para o arroz (12,719 kg) e feijão (5,241 kg) adquiridos em domicílio para as regiões metropolitanas (IBGE)<sup>11</sup>. Os dados obtidos foram comparados com as respectivas Ingestões Diárias Aceitáveis (IDA) de 0,04 mg/kg p.c. para propiconazol<sup>14</sup> e de 0,1 mg/kg p.c. para procimidona<sup>14</sup>, expressos em percentagem.

### Controle de qualidade interno/carta controle:

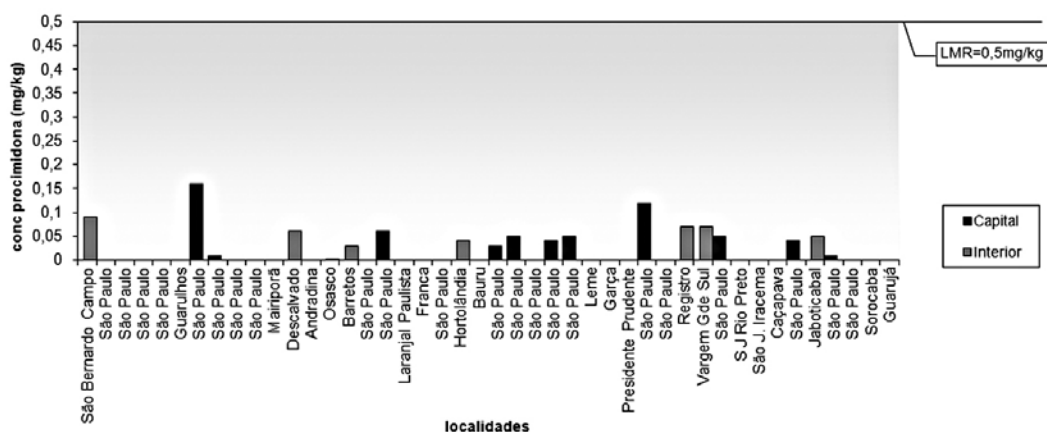
O princípio ativo clorpirifós metílico foi selecionado para controle do procedimento nas etapas de extração e determinação por CG/ECD ou CG/µECD e por CG-PFPD. A cada 10 amostras analisadas, foi adicionado em uma delas 1 mL de uma solução de clorpirifós metílico na concentração de 25 µg/mL. Os resultados foram reportados em porcentagens de recuperação e avaliados de acordo com a faixa aceitável de 50 a 150%<sup>27</sup>.

### Controle de qualidade externo

O laboratório tem participado de programas de ensaio de proficiência para determinação de agrotóxicos em alimentos nos âmbitos internacional e nacional, como o Food Analysis Performance Assessment Scheme (FAPAS) da Food



**Figura 1.** Distribuição dos resultados de resíduos de propiconazol encontrados nas amostras de arroz, em ordem cronológica de coleta de amostras, 2009



**Figura 2.** Distribuição dos resultados de resíduos de propiconazol encontrados nas amostras de feijão, em ordem cronológica de coleta de amostras, 2009

and Environment Research Agency (FERA)<sup>28</sup> e do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método multirresíduo apresentou uma boa exatidão para os i.a. estudados, com recuperações entre 71% e 115%, no nível do LQ. Os DPR variaram de 7 a 20% e estão de acordo com o estabelecido, segundo o qual o DPR esperado deve ser no máximo de 20%<sup>24,26</sup>, exceto para trifluralina que foi de 22%. Os LD e LQ dos analitos estudados variaram de 0,02 a 0,5 mg/kg e de 0,05 a 1,0 mg/kg, respectivamente. Os valores do LD e LQ do método, LMR e as faixas de trabalho dos i.a. de agrotóxicos estudados encontram-se nas Tabelas 2 e 3.

Com relação ao controle de qualidade interno, os valores das recuperações de clorpirifós metílico apresentaram-se dentro da faixa aceitável de 50-150%<sup>27</sup>.

Foram encontrados resíduos de propiconazol em 26 (59%) das amostras de arroz, sendo 10 (53%) da capital e 16 (64%) do interior do estado de São Paulo (Figura 1). Os níveis de propiconazol, fungicida altamente tóxico, variaram de 0,05 a 0,1 mg/kg, dentro do LMR permitido em arroz, que é de 0,1 mg/kg<sup>14</sup> (Figura 1). Nos resultados do PARA de 2009<sup>17</sup>, das 162 amostras de arroz analisadas provenientes de outros estados brasileiros foram encontradas seis com resíduos de propiconazol em níveis entre 0,02 e 0,1 mg/kg e somente uma amostra com nível acima do LMR.

O arroz industrializado passa por processo de retirada da casca e polimento, podendo o tipo I também receber uma pré-lavagem. Porém, resíduos de i.a. de agrotóxicos que apresentem ação sistêmica, como o propiconazol, uma vez utilizados, têm maior probabilidade de remanescerem pelo fato de que, quando aplicados nas plantas, circulam através da seiva por todos os tecidos vegetais e se distribuem uniformemente.

As estimativas de risco à saúde pela exposição ao propiconazol pela ingestão de arroz representam 0,15 e 0,58% da Ingestão Diária Aceitável (IDA) de 0,04 mg/kg p.c.<sup>14</sup> para as populações adulta e infantil, respectivamente.

No feijão, foram encontrados resíduos de procimidona em 11 (25%) das amostras, sendo 6 (27%) da capital de São Paulo e 5 (23%) de outros municípios do estado de São Paulo, em níveis entre 0,05 e 0,1 mg/kg, abaixo do LMR permitido de 0,5 mg/kg (Figura 2). A procimidona usada como fungicida, grupo químico dicarboximida, classe toxicológica IV (pouco tóxico), é autorizada na forma de uso foliar em feijão<sup>14</sup>.

Os demais agrotóxicos permitidos não apresentaram resíduos e não foram detectados i.a. de uso não autorizado (Tabelas 2 e 3).

As estimativas de risco à saúde pela exposição à procimidona por meio da ingestão de feijão representam 0,02% e 0,1% da IDA de 0,1 mg/kg p.c.<sup>14</sup> para as populações adulta e infantil, respectivamente.

No relatório do Programa Paulista realizado em São Paulo no ano de 2002, não foram detectados resíduos agrotóxicos organofosforados, organoclorados e piretroides em 43 amostras de arroz destinado ao consumo doméstico e 45 amostras de feijão<sup>29</sup>.

Souza<sup>30</sup> investigou alimentos cozidos no Restaurante Universitário, em Brasília (Brasil), e não detectou organofosforados em arroz ou feijão.

De acordo com os resultados de monitoramento divulgados pelo PARA 2009<sup>17</sup>, foram quantificados 9 i.a. de uso autorizado em arroz, abaixo dos respectivos LMR e detectados 19 i.a. de uso não autorizado, pelas técnicas de cromatografia a líquido e a gás, ambas acopladas à espectrometria de massas (LC/MS/MS e CG/MS/MS). Para feijão, foram encontrados resíduos acima do LMR em 2 (1,2%) das 164 amostras, uma com clorpirifós e uma com tebuconazol, além de seis outros i.a. de uso não autorizado.

No Japão, Otake et al.<sup>31</sup> realizaram um estudo de 10 i.a. de agrotóxicos em 54 amostras de arroz comercial e detectaram ferinzone em apenas uma amostra de arroz não polido.

Lee et al.<sup>32</sup>, na República da Coreia, quantificaram 47 resíduos de pesticidas em arroz polido e obtiveram a presença de triclozole e fenobucarbe, mas nenhuma amostra apresentou resíduos acima dos LMR estabelecidos.

Outro estudo foi realizado no Japão por Kobayashi et al.<sup>33</sup> em 343 amostras de arroz adquiridas

**Tabela 2.** Resultados dos agrotóxicos analisados nas amostras de arroz (N=44) e os respectivos LD, LQ, LMR e faixa de trabalho

Resíduo de Agrotóxico	Faixa trabalho (pg/µL)	LD (mg/kg)	LQ (mg/kg)	LMR (mg/kg)	Resultado (N=44) (mg/kg)
Alacloro	1,25-20	0,02	0,05	NA	ND
Aldrin	2,5-25	0,02	0,05	NA	ND
Azoxistrobina	2,5-50	0,05	0,1	0,1	ND
Betacipermetrina	12,5-125	0,1	0,3	0,3	ND
Bifentrina	1,25-12,5	0,02	0,05	0,7	ND
Bioletrina	5-60	0,05	0,1	NA	ND
Carbofenotona	40-1200	0,2	0,5	NA	ND
Clorotalonil	2,5-25	0,02	0,05	2,0	ND
Clorpirifós metílico	100-1200	0,2	0,5	NA	ND
Deltametrina	12,5-200	0,2	0,5	1,0	ND
Diazinona	40-1200	0,2	0,5	NA	ND
Dieldrin	2,5-40	0,02	0,05	0,05	ND
Diclorvos	20-1200	0,2	0,5	NA	ND
Difeconazole	25-250	0,5	1,0	1,0	ND
Endrin	2,5-40	0,05	0,1	NA	ND
Esfenvalerato	12,5-200	0,2	0,5	1,0	ND
Fenitrotona	100-1200	0,2	0,5	NA	ND
Fentiona	40-1200	0,2	0,5	NA	ND
Fentoato	100-1200	0,2	0,5	NA	ND
Forato	20-1200	0,2	0,5	NA	ND
HCH alfa	2,5-25	0,02	0,05	NA	ND
HCH beta	5-50	0,05	0,1	NA	ND
Hexaclorobenzeno (HCB)	1,25-20	0,02	0,05	NA	ND
Lindano (gama HCH)	1,25-20	0,02	0,05	NA	ND
Malationa	50-1000	0,2	0,5	8,0	ND
Metoxicloro	1,25-20	0,02	0,05	NA	ND
Parationa metílica	50-1000	0,1	0,3	0,1	ND
Permetrina	2,5-50	0,1	0,3	0,1	ND
Pirimifós metílico	40-1200	0,2	0,5	10,0	ND
Procimidona	1,25-20	0,02	0,05	NA	ND
Propiconazol	2,5-25	0,02	0,05	0,1	0,05-0,1 (N=26) vide Fig. 1
Triazofós	40-1200	0,2	0,5	NA	ND
Trifluralina	1,25-20	0,02	0,05	0,05	ND
Vinclozolina	2,5-25	0,03	0,05	NA	ND

LD: Limite de Detecção; LQ: Limite de Quantificação; LMR: Limite Máximo de Resíduo; NA: Não autorizado; ND: Não detectado, menor que o LD; HCH: Hexaclorociclohexano



**Tabela 3.** Resultados dos agrotóxicos analisados nas amostras de feijão (N=44) e os respectivos LD, LQ, LMR e faixa de trabalho

Resíduo de Agrotóxico	Faixa trabalho (pg/µL)	LD (mg/kg)	LQ (mg/kg)	LMR (mg/kg)	Resultado (N=44) (mg/kg)
Alacloro	1,25-20	0,02	0,05	NA	ND
Aldrin	2,5-25	0,02	0,05	NA	ND
Azoxistrobina	2,5-50	0,05	0,1	0,1	ND
Betacipermetrina	12,5-125	0,1	0,3	NA	ND
Bifentrina	1,25-12,5	0,02	0,05	0,02	ND
Bioletrina	5-60	0,05	0,1	NA	ND
Carbofenotona	40-1200	0,2	0,5	NA	ND
Clortalonil	2,5-25	0,02	0,05	0,1	ND
Clorpirifós etílico	40-1200	0,1	0,5	0,1	ND
Deltametrina	12,5-200	0,2	0,5	0,2	ND
Diazinona	40-1200	0,2	0,5	NA	ND
Dieldrin	2,5-40	0,02	0,05	NA	ND
Diclorvos	20-1200	0,2	0,5	NA	ND
Difenoconazole	25-250	0,5	1,0	0,5	ND
Dissulfoton	40-1200	0,2	0,5	NA	ND
Endrin	2,5-40	0,05	0,1	NA	ND
Etoprofós	2,5-50	0,2	0,5	NA	ND
Fenamifós	50,0-1000	0,2	0,5	NA	ND
Fenitrotona	100-1200	0,2	0,5	NA	ND
Fentiona	40-1200	0,2	0,5	NA	ND
Fentoato	100-1200	0,2	0,5	NA	ND
HCH alfa	2,5-25	0,02	0,05	NA	ND
HCH beta	5-50	0,05	0,1	NA	ND
Hexaclorobenzeno (HCB)	1,25-20	0,02	0,05	NA	ND
Lambdacialotrina	25-250	0,02	0,05	0,05	ND
Lindano (gama HCH)	1,25-20	0,02	0,05	NA	ND
Malationa	50-1000	0,2	0,5	8,0	ND
Metoxicloro	1,25-20	0,02	0,05	NA	ND
Parationa metílica	50-1000	0,02	0,1	0,05	ND
Permetrina	2,5-50	0,1	0,3	NA	ND
Pirimifós etílico	100-1000	0,2	0,5	NA	ND
Pirimifós metílico	40-1200	0,2	0,5	0,5	ND
Procimidona	1,25-20	0,02	0,05	0,5	0,05-0,1 (N=11)
Propiconazole	2,5-25	0,05	0,1	0,05	ND
Profenofós	40-1200	0,05	0,1	0,1	ND
Protiofós		0,2	0,5	NA	ND
Trifluralina	1,25-20	0,03	0,05	0,05	ND
Vinclozolina	2,5-25	0,03	0,05	0,5	ND

LD: Limite de Detecção; LQ: Limite de Quantificação; LMR: Limite Máximo de Resíduo; NA: Não autorizado; ND: Não detectado, menor que o LD

em supermercados de Tóquio, no período de abril de 1995 a março de 2005. Foram encontrados resíduos de agrotóxicos em 79 (23%) das amostras, todas consideradas seguras para o consumo humano.

Com o avanço tecnológico e o uso de técnicas mais sensíveis, torna-se cada vez mais possível analisar um maior número de agrotóxicos, em níveis de detecção e de quantificação cada vez menores.

Destacamos a importância da continuidade de pesquisas na área de resíduos de agrotóxicos para conhecimento dos níveis nos alimentos e em outras amostras, como água, de consumo e ambientais para subsidiar ações que eliminem ou minimizem o risco à saúde humana e ao meio ambiente.

## CONCLUSÃO

Conclui-se que a exposição ao propiconazol, por meio da ingestão de arroz, e à procimidona, pela ingestão de feijão, representam valores abaixo das IDAs estabelecidas para as populações adulta e infantil e que os demais agrotóxicos pesquisados não apresentaram resíduos iguais ou maiores que o LD do método utilizado. Esta pesquisa contribui com dados de resíduos de agrotóxicos em arroz e feijão, escassos no país, que subsidiam avaliações para prevenção de riscos à saúde da população pelo consumo de alimentos.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Irani Cristiane da Silva, ao Reinaldo Amauri Ribeiro e à Antonia de Lima Silva pelo apoio técnico na realização das análises.

## REFERÊNCIAS

1. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA, Agência de Informação Embrapa, CNPTIA. Cultivos Arroz. [acesso 2011 mai 31]. Disponível em: [http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/Abertura.html].
2. Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB. Acompanhamento da safra brasileira: Grãos. Safra 2010/2011. Quarto levantamento. Janeiro 2011, Brasília. [acesso 2011 mai 31]. Disponível em: [http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11\_01\_06\_08\_41\_56\_boletim\_graos\_4o\_leve\_safra\_2010\_2011.pdf].

3. Gomes AS et al. Cultivo do Arroz Irrigado no Brasil, Importância Econômica, Agrícola e Alimentar do Arroz. *Sist Prod*. 2005; 3. *In*: Gomes AS et al. Cultivo de arroz irrigado no Brasil. [acesso 2011 mai 31]. Disponível em: [http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrrigadoBrasil/cap01.htm].
4. Abreu AFB. Cultivo do Feijão da Primeira e Segunda Safra na Região Sul de Minas Gerais, Introdução e Importância Econômica. *Sist Prod*. 2005; 6. [acesso 2011 mai 31]. Disponível em: [http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Feijao/FeijaoPrimSegSafraSulMG/index.htm].
5. Machado JLA. Feijão: O Alimento do Povo. [acesso 2011 mai 31]. Disponível em: [http://www.cifeijao.com.br/index.php?p=artigo&idA=103].
6. Aidar H. Feijão, Sistemas de Produção, Cultivo do feijoeiro comum. *Sist Prod*. 2003; 2. [acesso 2011 mai 31]. Disponível em: [http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Feijao/CultivodoFeijoeiro/index.htm].
7. Ferreira CM. Sustentabilidade de sistemas de produção de grãos: caso do arroz de terras altas [tese de doutorado]. Brasília (DF): Universidade de Brasília; 2007.
8. Paula Jr TJ, Venzon M. 101 Culturas. Manual de Tecnologias Agrícolas. Belo Horizonte (MG): Epamig; 2007.
9. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA. Arroz e feijão, composição nutricional. [acesso 2011 jun 31]. Disponível em: [http://www.cnpaf.embrapa.br/parperfeito/feijao/composicao.htm].
10. Pereira RC. Feijão com arroz: a combinação perfeita. *Rev Saúde* [acesso 2011 mai 31]. Disponível em: [http://saude.abril.com.br/edicoes/0294/nutricao /conteudo\_266006.shtml].
11. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. Pesquisa de Orçamentos Familiares 2008-2009 (POF). Tabela 1.4 - Aquisição alimentar domiciliar per capita anual, por Unidades da Federação, segundo os produtos - Região Sudeste - período 2008-2009. [acesso 2011 mai 31]. Disponível em: [http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pof/2008\_2009\_aquisicao/tabelas\_pdf/tab14.pdf].
12. Alonço AS et al. Cultivo do Arroz Irrigado no Brasil, Uso de Agrotóxicos. *Sist Prod*. 2005; 3. [acesso 2011 mai 31]. Disponível em: [http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozIrrigadoBrasil/cap14.htm].
13. Klaassen CD. Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons. 7<sup>th</sup> ed. New York: McGraw-Hill Companies; 2008.
14. Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE nº 165, de 29 de agosto de 2003. Determina a publicação do "Índice das monografias dos ingredientes ativos de agrotóxicos, domissanitários e preservantes de madeira", cujo emprego encontra-se autorizado conforme descrito no Anexo I. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília DF, 02 set 2003. p.48-50 e atualizações. [acesso 2011 mai 31]. Disponível em: [http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/home/agrotoxicotoxicologia/tut/p/c5].
15. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Brasília, Brasil). Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). Relatório de Atividades de 2001-2007. Gerência Geral de Toxicologia. Brasília (DF): ANVISA; 16 jun 2008; 21p. [acesso 2011 mai 31]. Disponível em: [http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/587f64804745787985d4d53fbc4c6735/relatorio+2001+2007.pdf?MOD=AJPERES].
16. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Brasília, Brasil). Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). Nota Técnica para divulgação dos resultados do PARA de 2008. Gerência Geral de Toxicologia. Brasília (DF): ANVISA; 15 abr 2009; 12p. [acesso 2011 mai 31]. Disponível em: [http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/c66e25804067a87e8345eb137b78f2dc/nota+tecnica+-+resultados+para+2008.pdf?MOD=AJPERES].
17. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Brasília, Brasil). Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). Relatório de Atividades de 2009. Gerência Geral de Toxicologia. Brasília (DF): ANVISA; 22 jun 2010; 22p. [acesso 2011 mai 31]. Disponível em: [http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/d214350042f576d489399f536d6308db/RELAT%C3%93RIO+DO+PARA+2009.pdf?MOD=AJPERES].
18. Food and Agriculture Organization of the United Nations. World Health Organization. Food Standards Programme. Codex Alimentarius Commission. Pesticide Residues in Food. Methods of Analyses and Sampling. 2<sup>nd</sup> ed. 2000: 2(A), Part.1.
19. Centro de Vigilância Sanitária (CVS). Programa Paulista de Análise Fiscal de Alimentos 2009. [acesso 2011 mai 31]. Disponível em: [http://www.cvs.saude.sp.gov.br/pdf/pp2009.pdf].
20. São Paulo. Secretaria de Estado da Saúde. Centro de Vigilância Sanitária. Portaria nº 21, de 28 de novembro de 2003. Aprova o regulamento técnico de procedimentos operacionais padronizados para análise fiscal de alimentos. Diário Oficial [do] Estado de São Paulo, São Paulo, SP, 29 nov. 2003. [acesso 2011 Mai 31]. Disponível em: [http://www.cvs.saude.sp.gov.br/download.asp?tipo=zip&arquivo=03pcvsial.zip].
21. Inspectorate for Health Protection, Ministry of Public Health, Welfare and Sports, The Hague/Rijswijk, The Netherlands. Analytical methods for pesticide residue in foodstuffs. 6<sup>a</sup> ed. Netherlands; 1996. Part 1 - Multiresidue methods.
22. Instituto Adolfo Lutz (São Paulo - Brasil). Resíduos de Pesticidas. *In*: Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4<sup>a</sup> ed. Brasília (DF): ANVISA; 2005. p. 683-701.
23. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - INMETRO. Orientações sobre validação de Métodos de Ensaios Químicos. DOC-CGCRE-008. Revisão 02. Brasília (DF): INMETRO; 2007.
24. Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada RDC nº 216, de 15 de dezembro de 2006. Estabelece parâmetros mínimos para validação de método analítico para estudos de resíduos de agrotóxicos e afins em produtos de origem vegetal e em cogumelos *in natura* destinados ao consumo humano e/ou animal. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília DF, 21 ago 2006. [acesso 2011 mai 31]. Disponível em: [http://www.brasilsus.com.br/legislacoes/rdc/16887-216.html].
25. Toledo HHB et al. Manual de Procedimentos: Estudo dos Resíduos em Plantas, Parte A. Associação GARP; 2002.
26. European Commission. National Food Administration. Method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed. Document nº SANCO/10684/2009 (01/01/2010). [acesso 2011 mai 31]. Disponível em: [http://www.crl-pesticides.eu/library/docs/allcrl/AqcGuidance\_Sanco\_2009\_10684.pdf]



27. United States Department of Agriculture, Agricultural Marketing Service, Science & Technology, Pesticide Data Program. PDP-QC: Chemical Compounds, PDP Commodity Grouping, Method Validation and Quality Control; Rev.1. 2010. [acesso 2011 mai 31]. Disponível em: [<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/getfile?dDoc Name=STELPRDC5077864>].
28. The Food and Environment Research Agency - FERA. Food Analysis Performance Assessment Scheme (FAPAS). [acesso 2011 mai 31]. Disponível em: [<http://www.fapas.com/proficiency-testing-schemes/fapas/>].
29. São Paulo. Secretaria de Estado da Saúde. Centro de Vigilância Sanitária. Comunicado Conjunto CVS/IAL nº 01/03, de 15/01/2003. Resultado do Programa de Análise Fiscal de Alimentos – Programa Paulista 2002. Diário Oficial [do] Estado de São Paulo. São Paulo, SP, 01 fev. 2003. Seção I, Suplemento.
30. Souza MV. Resíduos de agrotóxicos ditiocarbamatos e organofosforados em alimentos consumidos no restaurante universitário UnB: Avaliação da exposição humana [dissertação de mestrado]. Brasília (DF): Universidade de Brasília; 2006.
31. Otake T, Aoyagi Y, Yarita T. Multiresidue analysis and monitoring of pesticides in rice by pressurized liquid extraction. *J Environ Sci Health B*. 2009; 44(5):423-7.
32. Lee SJ, Park HJ, Kim W, Jin JS, Abd El-Atya M, Shin SC. Multiresidue analysis of 47 pesticides in cooked wheat flour and polished rice by liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *Biom Chromat*. 2009;23(4):434-42.
33. Kobayashi M, Takano I, Tamura Y, Tomizawa S, Teteichi Y, Sakai N et al. Survey of pesticide residues in rice (April, 1995 March, 2005). *J Food Hyg Soc Jpn*. 2007;48(2):35-40.