

Exposição infantil aos agrotóxicos: avaliação de alimentos representativos da dieta de crianças do município do Rio de Janeiro

Children's exposure to pesticides: evaluation of food representatives of children's diets in the city of Rio de Janeiro

Angélica Castanheira de Oliveira¹, Lucia Helena Pinto Bastos¹, Maria Helena Wohlers Morelli Cardoso¹, Armi Wanderley da Nóbrega¹

DOI: 10.1590/0103-11042022E213

RESUMO Alimentação adequada durante os primeiros anos de vida é fundamental para a saúde e tem repercussões em todos os ciclos da vida do indivíduo. Diversos trabalhos científicos associam efeitos nocivos à saúde com exposição aos agrotóxicos. Foram avaliados 312 agrotóxicos em alimentos comumente presentes na dieta infantil, selecionados a partir do cardápio do programa de alimentação escolar da educação infantil do município do Rio de Janeiro. A seleção dos alimentos baseou-se na frequência de consumo conforme os cardápios semanais da rede municipal de ensino. A análise multirresíduos por Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas sequencial em 145 amostras (leite, cereais infantis, banana, maçã, mamão, laranja, feijão e arroz) identificou 426 detecções de 53 agrotóxicos diferentes. Mais de 68% das amostras apresentaram múltiplos resíduos de agrotóxicos. Com os resultados, foi estimada a exposição da população infantil aos resíduos encontrados, indicando potencial risco à saúde das crianças, que precisa ser uma preocupação prioritária da saúde pública. É necessário verificar os impactos toxicológicos do uso de agrotóxicos sobre a saúde infantil, ampliar a aquisição de alimentos orgânicos pelo Programa Nacional de Alimentação Escolar e fortalecer a agroecologia com incentivos e políticas públicas, buscando proteção e promoção da saúde coletiva.

PALAVRAS-CHAVE Resíduos. Alimentos. Saúde pública.

ABSTRACT Adequate nutrition in the first years of life is a fundamental requirement for health and affects all life cycles of the individual. Several scientific studies associate exposure to pesticides with adverse effects to health. A total of 312 pesticides residues were evaluated in common foods from children's diets, selected from the infancy school feeding program menu in the city of Rio de Janeiro. The selection of food was based on the frequency of consumption according to the weekly menus of the municipal school system. Multiresidue pesticide analysis by Ultra Performance Liquid Chromatography coupled to tandem Mass Spectrometry in 145 samples (milk, infant cereal, banana, apple, papaya, orange, beans and rice) identified 426 detections of 53 different pesticides. More than 68% of the samples had multiple pesticide residues. Based on the results, was estimated the exposure of children to residues that were detected, indicating a potential risk to children's health, which needs to be a priority public health concern. It is necessary to verify the toxicological impacts of the use of pesticides on children's health, to expand the acquisition of organic foods by the School Feeding National Program, and to strengthen agroecology with incentives and public policies, aiming at the protection and promotion of collective health.

KEYWORDS Pesticide residues. Food. Public health.

¹Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz), Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS) – Rio de Janeiro (RJ), Brasil.
angelica.oliveira@incqs.fiocruz.br

Introdução

A alimentação adequada da criança durante os primeiros anos de vida é um requisito fundamental para a saúde e tem repercussões em todos os ciclos da vida do indivíduo. A alimentação infantil saudável deve incluir o aleitamento materno e a introdução de alimentos complementares de qualidade, em tempo oportuno^{1,2}. Após os 6 meses, a criança deve consumir frutas, cereais ou tubérculos, leguminosas, carnes, hortaliças (verduras e legumes), sucos e chás, além do leite materno. Com 12 meses, a criança já deve receber, no mínimo, cinco refeições ao dia, devendo-se estimular o consumo diário de frutas, verduras e legumes³.

Apesar da importância nutricional, o consumo desses alimentos pode representar uma importante fonte de exposição a substâncias químicas potencialmente tóxicas, como, por exemplo, os resíduos de agrotóxicos. Há uma crescente preocupação com a presença desses resíduos nos alimentos em relação aos possíveis efeitos adversos à saúde humana devido à exposição prolongada. As crianças, que consomem maiores porções de alimentos em relação à massa corporal, quando comparadas aos adultos, são mais suscetíveis aos efeitos tóxicos por estarem nos estágios iniciais de desenvolvimento⁴.

Estar na escola é um direito de toda criança desde o seu nascimento. Esse direito está assegurado no Estatuto da Criança e do Adolescente (ECA) e registrado também na Lei de Diretrizes e Bases da Educação (LDB)^{5,6}. No Brasil, a educação infantil, etapa inicial da educação básica, atende crianças de 0 a 5 anos. Na primeira fase de desenvolvimento, de 0 a 3 anos, as crianças são atendidas nas creches ou instituições equivalentes. A partir daí, até completar 6 anos, frequentam as pré-escolas⁶. A Constituição Federal de 1988 assegura o reconhecimento do direito da criança à creche, garantindo a permanente atuação no campo educacional, deixando de ser meramente assistencialista, passando a ser uma instituição

de ensino em que o educar e o cuidar estão intimamente ligados⁷.

O Programa Nacional de Alimentação Escolar (PNAE), implantado em 1955, contribui para o crescimento, o desenvolvimento, a aprendizagem, o rendimento escolar dos estudantes e a formação de hábitos alimentares saudáveis pela oferta da alimentação escolar e de ações de educação alimentar e nutricional⁸. A Lei nº 11.947, de 16 de junho de 2009, determina que, no mínimo, 30% do valor repassado a estados, municípios e Distrito Federal pelo Fundo Nacional de Desenvolvimento da Educação (FNDE) para o PNAE deve ser utilizado na compra de gêneros alimentícios diretamente da agricultura familiar e do empreendedor familiar rural. Esse encontro da alimentação escolar com a agricultura familiar tem promovido uma importante transformação ao permitir que alimentos saudáveis e com vínculo regional, produzidos diretamente pela agricultura familiar, sejam consumidos diariamente pelos alunos da rede pública de todo o Brasil^{1,9}.

No entanto, alguns obstáculos, como a falta de assistência técnica e de incentivos ao universo orgânico, ainda impedem o amplo desenvolvimento da agricultura orgânica pela agricultura familiar¹⁰.

Ao mesmo tempo, desde 2008, o Brasil vem se consolidando entre os maiores mercados consumidores de agrotóxicos do mundo. Segundo dados do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama), em 2019, a agricultura brasileira usou 620 mil toneladas de Ingredientes Ativos (IA) de agrotóxicos, mais que o dobro do que foi utilizado em 2009 e quase quatro vezes mais que em 2000¹¹.

Estão registrados, no Brasil, cerca de 2.704 produtos comerciais com mais de 447 IA autorizados para o uso agrícola – em sua maioria, herbicidas, inseticidas e fungicidas; e, em menor número, acaricidas, nematicidas, bactericidas, inseticidas biológicos e cupinicidas^{12,13}.

Diversos trabalhos científicos associam efeitos nocivos à saúde com a exposição

crônica a agrotóxicos, relacionando suas propriedades toxicológicas a casos de depressão, suicídio, más-formações congênitas, distúrbios endócrinos e neurocomportamentais¹⁴⁻¹⁸.

Assim, é fundamental verificar a presença de resíduos de agrotóxicos nos alimentos para esclarecer se os níveis atuais de exposição da população brasileira via alimentação representam um risco efetivo.

Embora o Brasil realize programas de monitoramento de agrotóxicos em alimentos, com destaque para o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos (PARA), da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa)¹⁹, não há estudos no Brasil sobre resíduos de agrotóxicos que relacionem os alimentos avaliados à dieta infantil. Essa carência de informações é a principal justificativa para realização deste estudo. Os métodos multirresíduos podem propiciar uma melhor avaliação da presença dessas substâncias²⁰ e resultar em ações da vigilância sanitária no sentido de diminuir a exposição desse grupo e, consequentemente, de toda a população.

Diante das justificativas expostas, foi realizada uma avaliação de alimentos representativos da dieta de crianças, selecionados com base nos cardápios do programa de alimentação escolar da educação infantil do município do Rio de Janeiro, quanto à presença de resíduos de agrotóxicos. A partir dos resultados, foi estimada a exposição da população infantil aos resíduos encontrados, discutindo alguns impactos toxicológicos sobre a saúde das crianças e propondo estratégias no sentido de proteção e promoção da saúde coletiva.

Material e métodos

Para identificar os alimentos consumidos com maior frequência pela população infantil do município do Rio de Janeiro, foi realizado um levantamento de dados da Secretaria Municipal de Educação da prefeitura da cidade sobre o programa de alimentação escolar da educação infantil.

O plano alimentar das creches e dos Espaços de Desenvolvimento Infantil (EDI) municipais é elaborado pelo Instituto de Nutrição Annes Dias de acordo com o tipo de refeição a ser fornecida e a faixa etária do aluno da unidade escolar²¹.

Há quatro cardápios semanais (de segunda-feira a sábado), identificados como Semana A, B, C e D, com a descrição das refeições diárias de desjejum, lanches, almoço e jantar para crianças de 6 meses a 6 anos de idade, e são os mesmos para toda a rede municipal de ensino²¹.

Os cardápios apresentam leite, iogurte, frutas, alimentos à base de cereais para alimentação infantil (mucilagem de arroz, de milho, farinha láctea, maisena, aveia), biscoito salgado e doce, carne, peixe, frango, ovo, arroz, feijão, legumes e macarrão²¹.

O leite está presente em todas as refeições de desjejum e lanches, algumas vezes como mingau ou mesmo iogurte. Em metade dessas refeições, para a faixa etária de 6 a 12 meses, o leite é preparado com cereais infantis. Para as demais faixas etárias, a frequência é menor.

Além da presença diária de fruta como sobremesa no almoço e no jantar, são indicados consumos frequentes de banana, maçã e mamão no desjejum e nos lanches.

O feijão faz parte de 11 entre as 12 principais refeições previstas. O arroz também é um alimento muito frequente nas refeições de almoço e jantar, estando presente em oito delas (quatro vezes no almoço e outras quatro no jantar).

As informações dos cardápios do programa possibilitam a verificação da frequência de consumo de cada alimento nas creches e EDI municipais. Assim, foi possível selecionar os alimentos da dieta infantil prioritários para as análises de resíduos de agrotóxicos, sendo analisadas amostras de banana, maçã, mamão, laranja, leite, alimentos à base de cereais para alimentação infantil, arroz e feijão.

Como não foi possível utilizar amostras provenientes do PNAE, foram coletadas amostras em pontos de venda do comércio do município

do Rio de Janeiro. Os alimentos à base de cereais para alimentação infantil, por serem produtos industrializados, não são analisados pelos programas nacionais de monitoramento de agrotóxicos em alimentos^{19,22}, e, por serem destinados especificamente ao público-alvo do estudo, foram priorizados nas análises de amostras.

As amostras foram submetidas às etapas de processamento, extração e análise por Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas sequencial (Clue-EM/EM) para avaliação quanto à presença de resíduos de 312 IA de agrotóxicos de diferentes classes químicas, além da quantificação e confirmação desses resíduos.

Os métodos de extração e análise foram previamente validados para cada matriz, contemplando também trabalhos de validação e aplicação de métodos realizados entre 2017 e 2020²³⁻²⁶.

Os reagentes e solventes utilizados foram: materiais de referência de IA de agrotóxicos (AccuStandard e Dr. Ehrenstorfer), acetato de etila, acetonitrila, metanol – solventes orgânicos de alta pureza e grau cromatográfico, ácido acético glacial (Merck e Tedia), formato de amônio (Fluka), Extran® alcalino (Merck), MgSO₄ PA (Merck); e Na(C₂H₃O₂) anidro (Spectrum), seco a 220 °C por 3 horas antes do uso. Os materiais utilizados foram: seringas de vidro; tubos para centrífuga de fundo cônicoo (tipo Falcon) de 50 mL; frascos de vidro âmbar com tampa vazada e teflon (Supelco); macrocontrolador de pipetas (Brand), unidade filtrante GV Millex 0,22 mm (Millipore); vials de vidro (Waters).

Foram utilizados os seguintes equipamentos: liquidificador industrial, centrífuga Hitachi-himac CF7D2, agitador rotatório marca IKA® modelo Ms3 digital, balança analítica, com resolução de 10⁻⁵ g, cromatógrafo líquido de ultraeficiência acoplado ao espectrômetro de massas sequencial tipo triplo

quadrupolo por eletronebulização (Clue-EM/EM) modelo Quattro Premier XE, Waters.

Foram pesados 15 g das amostras. Para as amostras com baixo teor de água (cereais infantis, arroz e feijão), foi necessária a adição gradual de água ultrapura até que a amostra atingisse uma consistência pastosa e homogênea. Em seguida, foi iniciada a extração utilizando o método QuEChERS adaptado. Foi realizada a adição de 15 mL de acetonitrila (1% ácido acético) e agitação em vortex. Para a partição, promovida pela adição de sais, foram adicionados 6,0 g de MgSO₄ + 1,5 g Na(C₂H₃O₂) homogeneizados por cerca de 30 segundos em vortex e, posteriormente, centrifugados durante 5 minutos, em temperatura ambiente. O extrato orgânico foi diluído com metanol, filtrado em unidades filtrantes de 0,22 mm e analisados por Clue-EM/EM²⁷.

O cromatógrafo utilizado (Clue) (Waters, EUA) modelo ACQUITY UPLC™ possui um sistema binário de bombas, injetor automático, degaseificador, forno, coluna de fase reversa ACQUITY UPLC™ BEH C₁₈ (Waters, EUA) e pré-coluna VanGuard™ BEH C₁₈ (Waters, EUA). O espectrômetro de massas sequencial (EM/EM) (Waters, EUA) é o modelo Quattro Premier XE™, contendo fonte de ionização do tipo IEN (Z-Spray™) e analisador do tipo triplo quadrupolo. O gás de colisão é o argônio, e o gás de dessolvatação é o nitrogênio.

Para a cromatografia, o gradiente de eluição utilizado foi: fase móvel A (5 mmol/L formato de amônio em água (10% metanol) inicialmente com 82,5% (v/v) com rampa linear até atingir 5,5% da mesma fase em curva linear. O tempo total de análise foi de 25 minutos. O equipamento foi operado em Monitoramento de Reações Múltiplas (MRM) com ionização por electrospray no modo positivo. O quadro 1 apresenta os 312 IA de agrotóxicos avaliados e as transições utilizadas para o monitoramento dessas substâncias.

Quadro 1. Agrotóxicos avaliados e transições monitoradas

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

Quadro 1. (cont.)

Agrotóxico	Transições monitoradas (m/z)	Agrotóxico	Transições monitoradas (m/z)
Amicarbazona	242 > 143 242 > 85	Carbofurano	222 > 165 222 > 123
Aminocarbe	209 > 137 209 > 152	Carbossulfano	381 > 118 381 > 160
Atrazina	216 > 174 216 > 96	Carboxina	236 > 143 236 > 87
Azaconazol	300 > 159 300 > 231	Carbutilato	280 > 181 280 > 209
Azadiractina	743 > 725 743 > 625	Carfrentazona etílica	412 > 346 412 > 266
Azametifós	325 > 112 325 > 139	Carpropamida	334 > 139 334 > 196
Azinfós etílico	345 > 132 345 > 160	Cartape	238 > 73 238 > 150
Azinfós metílico	318 > 132 318 > 104	Ciazofamida	325 > 108 325 > 261
Azociclotina	369 > 205 369 > 287	Cicloxicidina	326 > 280 326 > 180
Azoxistrobina	404 > 372 404 > 329	Ciflufenamida	413 > 203 413 > 295
Benalaxil	326 > 148 326 > 294	Ciflutrina	451 > 191 451 > 127
Bendiocarbe	224 > 167 224 > 109	Cihexatina	369 > 205 369 > 287
Benfuracarbe	411 > 252 411 > 158	Cimoxanil	199 > 128 199 > 111
Benzoato de emamectina	886 > 126 886 > 302	Cipermetrina	433 > 191 433 > 416
Bifenazate	301 > 170 301 > 198	Ciproconazol	292 > 70 292 > 125
Ciprodinil	226 > 93 226 > 108	Difenoconazol	406 > 251 406 > 188
Ciromazina	167 > 60 167 > 125	Difenoxyurom	287 > 122 287 > 71
Cletodim	360 > 136 360 > 240	Diflubenzurom	311 > 158 311 > 113
Clodimeforme	197 > 46 197 > 117	Dimetenamida	276 > 244 276 > 168
Clofentezina	303 > 138 303 > 102	Dimetoato	230 > 199 230 > 125
Clormazona	240 > 125 240 > 89	Dimetomorfe	388 > 301 388 > 165
Clorantraniliprole	484 > 453 484 > 286	Dimoxistrobina	327 > 116 327 > 89
Clorbromurom	294 > 206 294 > 182	Diniconazol	326 > 70 326 > 159
Clorfenvinfós	359 > 99 359 > 127	Dinotefuram	203 > 129 203 > 123
Clorfluazurom	540 > 383 540 > 158	Dioxacarbe	224 > 167 224 > 123
Clorimurom etílico	415 > 186 415 > 83	Disulfotom	275 > 89 275 > 61
Cloroxurom	291 > 72 291 > 164	Diurom	233 > 72 233 > 160
Clorpirimifós	350 > 98 350 > 97	DMSA	201 > 92 201 > 137
Clorpirimifós metílico	322 > 125 322 > 290	DMST	215 > 106 215 > 79
Clotianidina	250 > 169 250 > 132	Dodemorfe	282 > 116 282 > 98
Coumafós	363 > 307 363 > 289	Dodina	228 > 57 228 > 60
Cresoxim metílico	314 > 116 314 > 267	Doramectina	917 > 331 917 > 593
Cumilurom	303 > 185 303 > 125	Epoxiconazol	330 > 121 330 > 123
Daimurom	269 > 151 269 > 91	Eprinomectina	915 > 186 915 > 144
Deltametrina	523 > 281 523 > 506	EPTC	190 > 128 190 > 86
Demeton-S-metílico	231 > 89 231 > 61	Esfenvalerato	437 > 167 439 > 169
Desmedifam	318 > 182 318 > 136	Espineteram	749 > 142 749 > 98
Diafentiurom	385 > 329 385 > 278	Espinosade A	733 > 142 733 > 98
Diazinona	305 > 169 305 > 97	Espinosade D	747 > 142 747 > 98
Diclofuanida	350 > 123 350 > 224	Espiroidiclofeno	411 > 71 411 > 313

Quadro 1. (cont.)

Agrotóxico	Transições monitoradas (m/z)	Agrotóxico	Transições monitoradas (m/z)
Diclorvós	221 > 109 221 > 127	Espiromesifeno	371 > 273 371 > 255
Dicrotofós	238 > 112 238 > 72	Espirotetramato	374 > 330 374 > 302
Dietofencarbe	268 > 226 268 > 124	Espiroxamina	298 > 144 298 > 100
Esprocarbe	266 > 91 266 > 71	Fenpropimorfe	304 > 147 304 > 130
Etidimurom	265 > 208 265 > 114	Fentiona	279 > 169 279 > 105
Etiofencarbe	226 > 107 226 > 169	Fentiona sulfóxido	295 > 109 295 > 79
Etiofencarbe sulfona	275 > 107 275 > 201	Fentoato	321 > 247 321 > 163
Etiofencarbe sulfóxido	242 > 107 242 > 185	Fenurom	165 > 72 165 > 46
Etiona	385 > 199 385 > 143	Fenvalerato	437 > 167 437 > 125
Etiprole	414 > 351 414 > 255	Flonicamida	230 > 203 230 > 148
Etirimol	210 > 140 210 > 98	Fluazifope-p-butílico	384 > 282 384 > 328
Etobenzanida	340 > 179 340 > 149	Flufenacet	364 > 194 364 > 152
Etofenproxi	394 > 177 394 > 107	Flufenoxuron	489 > 158 489 > 141
Etofumesato	287 > 121 287 > 259	Fluoastrabina	459 > 427 459 > 188
Etoprofós	243 > 131 243 > 97	Fluquinconazol	376 > 349 376 > 108
Etoxazol	360 > 141 360 > 57	Flusilazol	316 > 247 316 > 165
Etrinfós	293 > 125 293 > 265	Flusulfamida	413 > 171 413 > 179
Famoxadona	392 > 331 392 > 238	Flutiaceto metílico	404 > 274 404 > 215
Fenamidona	312 > 92 312 > 236	Flutolanil	324 > 262 324 > 65
Fenamifós	304 > 217 304 > 202	Flutriafol	302 > 70 302 > 123
Fenarimol	331 > 268 331 > 81	Fluxapiroade	382 > 342 382 > 314
Fenazaquina	307 > 57 307 > 161	Forclorfenuron	248 > 129 248 > 93
Fenbuconazol	337 > 125 337 > 70	Fosalona	368 > 182 368 > 111
Fenhexamida	302 > 97 302 > 55	Fosfamidona	300 > 174 300 > 127
Fenitrotiona	278 > 184 278 > 125	Fosmete	318 > 160 318 > 133
Fenmedifam	301 > 168 301 > 136	Foxim	300 > 129 300 > 125
Fenobucarbe	208 > 95 208 > 152	Fuberidazol	185 > 157 185 > 156
Fenoxicarbe	302 > 88 302 > 116	Furalaxil	302 > 95 302 > 242
Fenpiroximato	422 > 366 422 > 138	Furatiocarbe	383 > 195 383 > 252
Fenpropatrina	367 > 125 367 > 350	Halofenosídeo	331 > 275 331 > 105
Fenpropidina	274 > 147 274 > 86	Heptenofós	251 > 127 251 > 109
Hexaconazol	314 > 70 314 > 159	Mefosfolam	270 > 140 270 > 196
Hexitiazoxi	353 > 228 353 > 168	Mepanipirim	224 > 106 224 > 77
Imazalil	297 > 159 297 > 69	Mepronil	270 > 119 270 > 91
Imazapique	276 > 231 276 > 163	Mesotriona	340 > 228 340 > 104
Imazapir	262 > 69 262 > 86	Metalaxil-M	280 > 220 280 > 192
Imazaquim	312 > 266 312 > 86	Metamidofós	142 > 94 142 > 125
Imazasulfuron	413 > 153 413 > 156	Metconazol	320 > 70 320 > 125
Imazetapir	290 > 245 290 > 86	Metfuroxam	230 > 137 230 > 111
Imibenconazol	411 > 125 411 > 171	Metidationa	303 > 145 303 > 85

Quadro 1. (cont.)

Agrotóxico	Transições monitoradas (m/z)	Agrotóxico	Transições monitoradas (m/z)
Imidacloprido	256 > 175 256 > 209	Metiocarbe	226 > 169 226 > 121
Indoxacarbe	528 > 203 528 > 218	Metiocarbe sulfona	275 > 122 275 > 201
loxinil	370 > 127 370 > 243	Metiocarbe sulfóxido	242 > 185 242 > 122
Iprovalicarbe	321 > 119 321 > 203	Metobromurom	259 > 170 259 > 148
Isocarbamida	186 > 87 186 > 130	Metomil	163 > 88 163 > 106
Isocarbofós	291 > 231 291 > 121	Metopreno	311 > 279 311 > 191
Isofenofós	346 > 245 346 > 217	Metoprotrina	272 > 198 272 > 170
Isoprocarbe	194 > 95 194 > 137	Metoxifenosida	369 > 149 369 > 313
Isoprotiolona	291 > 231 291 > 189	Metoxurom	229 > 72 229 > 156
Isoproturom	207 > 72 207 > 46	Metrafenona	409 > 209 409 > 227
Isoxaflutol	359 > 251 359 > 220	Metribuzim	215 > 131 215 > 89
Ixoationa	314 > 105 314 > 286	Metsulfurom metílico	382 > 167 382 > 199
Ivermectina	893 > 307 893 > 569	Mevinfós	225 > 127 225 > 193
Lactofem	479 > 344 479 > 462	Miclobutanil	289 > 70 289 > 125
Lambda-cialotrina	467 > 225 467 > 450	Molinato	188 > 126 188 > 55
Linurom	249 > 160 249 > 182	Monalida	240 > 85 240 > 128
Malationa	331 > 127 331 > 99	Monocrotofós	224 > 127 224 > 98
Mandipropamida	412 > 328 412 > 125	Monolinurom	215 > 148 215 > 99
Mefenaceté	299 > 148 299 > 120	Moxidectina	641 > 528 641 > 498
Neburom	275 > 88 275 > 57	Pirimifós metílico	306 > 108 306 > 67
Nitenpiram	271 > 225 271 > 126	Piriproxifem	322 > 96 322 > 185
Norflurazom	304 > 284 304 > 160	Procloraz	376 > 308 376 > 266
Novalurom	493 > 158 493 > 141	Profam	180 > 120 180 > 138
Nuarimol	315 > 252 315 > 81	Profenofós	375 > 305 375 > 347
Ometoato	214 > 183 214 > 125	Prometom	226 > 184 226 > 86
Oxadiargil	341 > 151 341 > 230	Prometrina	242 > 158 242 > 200
Oxadixil	279 > 219 279 > 132	Propanil	218 > 162 218 > 127
Oxamil	237 > 72 237 > 90	Propargito	368 > 231 368 > 175
Oxamil oxima	163 > 72 163 > 90	Propazina	230 > 146 230 > 188
Oxicarboxina	268 > 175 268 > 147	Propiconazol	342 > 69 342 > 159
Paclolutrazol	294 > 70 294 > 125	Propizamida (Pronamida)	256 > 190 256 > 173
Pencicurom	329 > 125 329 > 218	Propoxur	210 > 111 210 > 93
Penconazol	284 > 70 284 > 159	Proquinazida	373 > 289 373 > 331
Pendimetalina	282 > 212 282 > 194	Protioconazol	344 > 189 344 > 326
Permetrina	408 > 183 408 > 355	Quinalfós	299 > 163 299 > 147
Picoxistrobina	368 > 205 368 > 145	Quinoxifem	308 > 197 308 > 162
Pimetrozina	218 > 105 218 > 78	Quizalofope-P-etílico	379 > 211 379 > 115
Piperonil butóxido	356 > 177 356 > 119	Rotenona	395 > 213 395 > 192
Piraclostrobina	388 > 194 388 > 163	Sebutilazina	230 > 174 230 > 96
Pirazofós	374 > 222 374 > 194	Sidurom	233 > 94 233 > 137

Quadro 1. (cont.)

Agrotóxico	Transições monitoradas (m/z)	Agrotóxico	Transições monitoradas (m/z)
Piridabem	365 > 147 365 > 309	Simazina	202 > 132 202 > 124
Piridafentiona	341 > 189 341 > 92	Simetrina	214 > 124 214 > 96
Pirifenoxi	295 > 93 295 > 66	Sulfentrazona	387 > 146 387 > 307
Pirimetanil	200 > 107 200 > 82	Tebuconazol	308 > 70 308 > 125
Pirimicarbe	239 > 72 239 > 182	Tebufenosida	353 > 133 353 > 297
Pirimicarbe desmetil	225 > 72 225 > 168	Tebufenpirade	334 > 117 334 > 145
Pirimifós etílico	334 > 198 334 > 182	Tebupirinfós	319 > 277 319 > 153
Tebutiurom	229 > 172 229 > 116	Tolifluanida	363 > 238 363 > 137
Temefós	467 > 419 467 > 125	Triadimefom	294 > 69 294 > 197
Tepraloxidim	342 > 250 342 > 166	Triadimenol	296 > 70 296 > 99
Terbufós	289 > 103 289 > 57	Triazofós	314 > 162 314 > 119
Terbumetom	226 > 170 226 > 114	Triciclazol	190 > 162 190 > 136
Terbutrina	242 > 186 242 > 91	Triclorform	257 > 109 257 > 127
Tetraconazol	372 > 159 372 > 70	Tridemorfe	298 > 57 298 > 98
Tiabendazol	202 > 175 202 > 131	Trifenmorfe	243 > 165 243 > 228
Tiacloprido	253 > 126 253 > 90	Trifloxistrobina	409 > 186 409 > 145
Tiametoxam	292 > 211 292 > 181	Triflumizol	346 > 278 346 > 73
Tiobencarbe	257 > 124 257 > 100	Triflumurom	359 > 156 359 > 139
Tiodicarbe	355 > 88 355 > 108	Triflusulfurom metílico	493 > 264 493 > 96
Tiofanato metílico	343 > 151 343 > 93	Triforina	435 > 390 435 > 215
Tiofanox	219 > 57 219 > 76	Triticonazol	318 > 70 318 > 125
Tiofanox sulfona	268 > 57 268 > 76	Vamidotiona	288 > 146 288 > 118
Tiofanox sulfóxido	252 > 235 252 > 178	Zoxamida	336 > 187 336 > 159
Tolclofós metílico	301 > 269 301 > 175	-----	-----

Fonte: Elaboração própria.

Os critérios de identidade para a confirmação dos agrotóxicos avaliados nas amostras foram: a) o tempo de retenção obtido nas amostras em relação ao tempo de retenção dos padrões – o critério de tolerância entre o tempo de retenção (tR) dos padrões e da amostra foi de $\pm 0,1$ min; b) a intensidade relativa das transições detectadas na amostra avaliada e nos padrões, expressa como razão de intensidade da transição mais abundante com a transição correspondente do padrão, medida na mesma concentração e condições analíticas; e c) razão sinal/ruído maior que 3:1²⁸.

Os limites de quantificação, em geral, foram de 0,01 mg kg⁻¹, concentração inferior aos Limites Máximos de Resíduos (LMR) definidos na legislação brasileira¹². Para as amostras de fórmulas infantis e de cereais infantis, devido à ausência de regulamentação nacional, foi adotada a legislação europeia segundo a Diretiva 2006/125/CE, de 5 de dezembro de 2006, que estipula que os alimentos à base de cereais e os alimentos para bebês não podem conter resíduos de agrotóxicos superiores a 0,01 mg kg⁻¹²⁹.

Para estimar a exposição dietética infantil aos múltiplos resíduos, foram selecionadas

amostras do comércio local que apresentaram, somadas, a combinação dos agrotóxicos com maiores índices de detecção pelo método multirresíduos.

A partir dessas amostras, foi calculada a ingestão, em mg, de cada um dos principais agrotóxicos encontrados. Considerando o consumo de tais amostras em um mesmo dia, com as concentrações de agrotóxicos encontradas nas análises, foi calculada uma estimativa da exposição e, com isso, o índice de risco, caso uma criança de 18 kg, que é o peso aproximado de uma criança de 5 anos³⁰, consumisse tais alimentos. As porções dos alimentos selecionados para a estimativa da exposição seguiram as recomendações do ‘Manual de Alimentação da Sociedade Brasileira de Pediatria’³¹.

É importante ressaltar que, para esse cálculo, não foram utilizadas as amostras que apresentaram as maiores concentrações de agrotóxicos, mas, sim, as que, em conjunto, resultaram na combinação dos agrotóxicos mais frequentemente encontrados no total de amostras analisadas neste estudo.

A avaliação de risco cumulativo, embora já tenha sido utilizada por alguns países, é

uma abordagem que ainda não demonstra consenso internacional acerca da metodologia a ser empregada e conta com propostas metodológicas em estudo e experimentação¹⁹. O presente estudo aplicou o método do índice de risco, proposto por Goumenou e Tsatsakis³².

O índice de risco é determinado pela soma dos quocientes de risco de cada resíduo encontrado^{32,33}. Quando o índice de risco excede a unidade (maior que 1,00), a mistura excede o índice considerado seguro e pode representar um risco. Quando o valor da Ingestão Diária Aceitável (IDA) não está disponível, pode ser utilizado um valor de orientação proposto de 10 ng por kg de peso corporal por dia³⁴.

Resultados e discussão

Na análise das 145 amostras, foram observadas 426 detecções de 53 IA diferentes. A *tabela 1* apresenta os agrotóxicos identificados nas amostras, com o respectivo número de detecções e as matrizes nas quais foram encontrados.

Tabela 1. Agrotóxicos detectados nas amostras analisadas

Agrotóxicos	Nº de amostras	Matrizes
1 Carbendazim	65	Mamão (16), cereais infantis (15), maçã (12), feijão (12), laranja (7), arroz, banana e leite
2 Pirimifós metílico	49	Cereais infantis (34), arroz (9) e leite (4) e feijão (2)
3 Piperonil butóxido	43	Mamão (19), cereais infantis (16), leite (4), arroz (3) e feijão
4 Triciclazol	32	Cereais infantis (23), arroz (8) e leite
5 Tebuconazol	27	Cereais infantis (12), arroz (8), laranja (3), mamão (2), banana e maçã
6 Azoxistrobina	18	Mamão (13), arroz (4) e cereais infantis
7 Piraclostrobina	18	Laranja (9), maçã (6), arroz, banana e mamão
8 Difenoconazol	16	Mamão (11) e maçã (5)
9 Ciproconazol	11	Cereais infantis (7) e arroz (4)
10 Clorpirimifós	10	Maçã (6), laranja (3) e leite
11 Fosmete	10	Maçã (8) e laranja (2)
12 Tiabendazol	10	Mamão (8), banana e leite
13 Trifloxistrobina	10	Maçã (6), laranja (3) e mamão
14 Imidacloprido	9	Arroz (3), laranja (4), cereais infantis (2)

Tabela 1. (cont.)

Agrotóxicos	Nº de amostras	Matrizes
15 Tiametoxam	9	Laranja (3), mamão (3), feijão (2) e arroz
16 Flutriafol	7	Mamão (4), feijão (2) e banana
17 Acetamiprido	6	Maçã (3), cereal infantil, feijão e mamão
18 Clotianidina	6	Cereais infantis (2), laranja (2), arroz e feijão
19 Pirimetanil	6	Maçã (5) e laranja
20 Epoxiconazol	5	Arroz (3), banana e cereal infantil
21 Diflubenzurom	4	Laranja (4)
22 Espirodiclofeno	4	Maçã (3) e laranja
23 Etofenproxi	4	Maçã (3) e laranja
24 Imazalil	4	Mamão (2), cereal infantil e laranja
25 Propargito	4	Laranja (4)
26 Ametrina	3	Leite (2) e laranja
27 Espiromesifeno	3	Laranja (3)
28 Buprofezina	2	Cereais infantis (2)
29 Etiona	2	Arroz e leite
30 Etoprofós	2	Arroz e cereal infantil
31 Mefosfolam	2	Cereal infantil e leite
32 Piriproxifem	2	Laranja (2)
33 Triazofós	2	Arroz (2)
34 Triflumurom	2	Cereal infantil e laranja
35 Acefato	1	Laranja
36 Carbofurano	1	Laranja
37 Carbosulfano	1	Mamão
38 Diazinona	1	Leite
39 Dimetoato	1	Laranja
40 Espinosade	1	Arroz
41 Etirimol	1	Arroz
42 Famoxadona	1	Mamão
43 Fenoxicarbe	1	Leite
44 Fenpiroximato	1	Maçã
45 Fenpropimorfe	1	Cereal infantil
46 Flufenoxurom	1	Cereal infantil
47 Monalida	1	Arroz
48 Picoxistrobina	1	Arroz
49 Piridabem	1	Maçã
50 Procloraz	1	Mamão
51 Simazina	1	Cereal infantil
52 Tebufenosida	1	Laranja
53 Tiofanato metílico	1	Laranja

Fonte: Elaboração própria.

Nota-se que algumas substâncias são encontradas com maior frequência, com destaque para o carbendazim, presente em 44,8% das amostras.

O carbendazim é um benzimidazol e age como fungicida. Seu mecanismo de ação se dá por meio da interrupção ou inibição da função dos microtúbulos, estruturas proteicas do citoesqueleto das células, ao se ligar a proteínas do grupo das tubulinas. Assim, o carbendazim bloqueia a mitose e, consequentemente, o crescimento de fungos. Esse mecanismo também explica seus potenciais efeitos tóxicos em mamíferos. A toxicidade aguda é baixa, enquanto estudos de exposição crônica encontraram efeitos no fígado, testículos, medula óssea e trato gastrointestinal. Pode provocar aberrações cromossômicas (*aneuploidia*) *in vitro* e *in vivo*, mas não interage diretamente com o DNA. Tumores hepáticos têm sido observados em estudos de oncogenicidade em camundongos, e efeitos teratogênicos foram observados após a administração de doses elevadas de carbendazim a ratos^{35,36}.

Além de carbendazim, outros IA foram encontrados com frequência, como pirimifós metílico, piperonil butóxido, triciclazol, tebuconazol, azoxistrobina, difenoconazol e piraclostrobina. Juntos, esses oito agrotóxicos representam mais de 60% do total de detecções das amostras analisadas.

Pirimifós metílico é um Organofosforado (OP) usado como inseticida e acaricida pela inibição da enzima Acetilcolinesterase (AChE), causando acúmulo do neurotransmissor acetilcolina nas sinapses colinérgicas, resultando em toxicidade colinérgica e morte. A inibição da AChE por compostos OP é a causa principal das anormalidades da transmissão neuromuscular, e a ação letal pode ser comumente atribuída à insuficiência respiratória^{35,36}.

Piperonil butóxido (PBO) não é considerado um agrotóxico. É um sinergista, inibidor da atividade enzimática microssomal. O PBO inibe as enzimas Oxidases Multifuncionais (MFO) de insetos e tem sido usado com resultados notáveis como sinergista com inseticidas OP

e piretroides para controlar pragas em grãos armazenados. O sistema MFO é o conjunto de defesa natural dos insetos e causa a quebra oxidativa dos inseticidas. Assim, inibindo esse sistema, o PBO promove níveis mais altos de inseticida e permite que doses mais baixas sejam usadas para um efeito letal. O PBO produz em mamíferos a inibição dos seguintes sistemas enzimáticos: transaminase glutâmico-oxalacética; transaminase glutâmico-pirúvica, lactato desidrogenase e sistema oxigenase. Ainda, em animais, provoca a diminuição na filtração glomerular, produz hipotermia, uma depleção dos níveis hepáticos da glutationa e aumento da atividade da delta-aminolevulínico-sintetase. O PBO é carcinogênico para ratos e camundongos e teratogênico em camundongos. Também pode induzir hepatocarcinogênese em camundongos, além de estresse oxidativo, ativação da via MAPK e aumento dos níveis de transcrição ATF3 nos hepatócitos fora dos focos alterados durante a fase inicial da hepatocarcinogênese^{35,36}.

Triciclazol é um fungicida sistemático usado para controlar a doença blástica no arroz. É um inibidor de melanina que não afeta o crescimento de forma eficaz e foi classificado com um grupo de fungicidas que inibem a bioconstrução de melanina^{35,36}.

Tebuconazol e difenoconazol são fungicidas do grupo dos triazóis e atuam por interferência na síntese de ergosterol nos fungos alvo por inibição da 14-alfa-desmetilação de esteróis, o que leva a alterações morfológicas e funcionais na membrana celular fúngica^{35,36}.

Azoxistrobina e piraclostrobina são fungicidas do grupo das estrobilurinas. Esses fungicidas atuam por meio da inibição da respiração mitocondrial, bloqueando a transferência de elétrons dentro da cadeia respiratória, o que, por sua vez, faz com que importantes processos bioquímicos celulares sejam severamente interrompidos, resultando na cessação do crescimento fúngico^{35,36}.

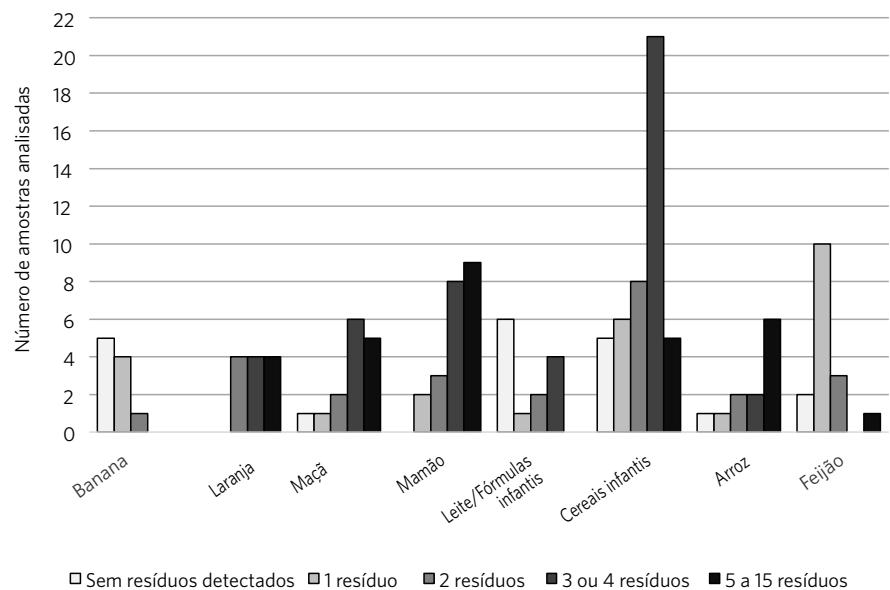
No Brasil, a avaliação toxicológica é uma das etapas obrigatórias no processo de registro de agrotóxicos. No entanto, nessa etapa, a

Anvisa analisa o risco para a saúde humana decorrente da exposição a um único IA por vez, conforme o processo em análise¹⁹. Na prática, são utilizados produtos formulados, que incluem IA e substâncias usadas para potencializar os seus efeitos e que, apesar de serem chamadas de ‘ingredientes inertes’ pela Lei de Agrotóxicos, muitas vezes aumentam a toxicidade dos produtos^{37,38}. Além disso, é muito comum o uso simultâneo de vários produtos formulados no mesmo alimento e, inclusive, aplicados conjuntamente³⁹. Essas práticas aumentam

as chances do consumo de alimentos com múltiplos resíduos, principalmente pela falta de orientação técnica às pessoas responsáveis pela aplicação de agrotóxicos, que em geral têm dificuldades de entendimento das orientações que acompanham esses produtos, potencializando o risco de intoxicação e de uso inadequado⁴⁰.

Isso foi confirmado com o elevado percentual de amostras que apresentaram múltiplos resíduos de agrotóxicos detectados neste estudo. O gráfico 1 resume os resultados das amostras analisadas pelo método multiresíduos.

Gráfico 1. Número de resíduos de agrotóxicos encontrados nas amostras de alimentos analisadas



Fonte: Elaboração própria.

Observa-se que aproximadamente 86% das amostras analisadas apresentaram resíduo de algum dos agrotóxicos dentre os IA avaliados nesse método. Foram identificados resíduos em todas as amostras de laranja e mamão e em cerca de 90% das amostras de maçã, cereais infantis, arroz e feijão. Já as amostras de banana e leite/fórmulas infantis apresentaram os menores

índices de detecção de agrotóxicos, mas ainda significativos, em torno de 50%.

No entanto, as amostras nas quais não foram encontrados nenhum dos resíduos monitorados por esse método não necessariamente são amostras sem agrotóxicos, pois muitos IA não estão contemplados no método utilizado, como as substâncias que ionizam no modo negativo, os agrotóxicos mais polares, além

dos IA que somente apresentam resposta por cromatografia a gás.

Esses números indicam um quadro preocupante à saúde pública e podem ainda não refletir adequadamente as dimensões do problema, visto que os 14% de amostras sem resíduos detectados se referem aos IA pesquisados, o que não permite afirmar a ausência dos demais.

Ao avaliar os dados disponíveis nos relatórios do PARA referentes às análises multirresíduos dos alimentos de interesse deste estudo, observa-se que as amostras de maçã e mamão foram as culturas que apresentaram maiores índices de detecção de agrotóxicos (99% e 89% respectivamente), seguidas pelas amostras de laranja e feijão (em torno de 70%). Cerca de 40% a 50% das amostras de arroz, farinha de milho e farinha de trigo também evidenciaram a presença de resíduos de agrotóxicos, e as amostras com os menores índices de detecção foram de banana (20%)¹⁹.

Embora os resultados mostrem convergências, destaca-se que foram pesquisados pelo PARA no máximo 243 IA¹⁹. Esse dado sugere que as mesmas amostras, caso fossem avaliadas por um método de maior escopo, pesquisando resíduos de mais agrotóxicos, poderiam mostrar um panorama diferente, com mais detecções que as apresentadas nos relatórios.

Nas análises realizadas neste estudo, entre as amostras com agrotóxicos detectados, 20% evidenciaram a presença de apenas um dos resíduos pesquisados; as outras 80% apresentaram múltiplos resíduos. Esses dados podem indicar o uso simultâneo de vários produtos na agricultura e a exposição da população a possíveis efeitos sinérgicos ou de potencialização desconhecidos ou desconsiderados.

Este cenário, de alimentos com múltiplos resíduos e amostras com até 15 diferentes IA, confirma o uso indiscriminado dessas substâncias em um país que segue há mais de uma década entre os maiores mercados consumidores de agrotóxicos.

Vale ressaltar que, embora este trabalho tenha avaliado 312 IA, atualmente, há 447 IA autorizados para o uso agrícola no Brasil.

Além disso, há ainda mais de 150 IA proibidos (monografias excluídas) e outros que nunca foram registrados no País¹².

Além disso, embora muitos IA sejam classificados como moderadamente ou pouco tóxicos conforme seus efeitos agudos, os efeitos crônicos podem ocorrer meses, anos ou até décadas após a exposição^{14,15,41}.

Só em 2019, foram autorizados 474 registros de agrotóxicos no Brasil, sendo que 20% deles são produtos classificados como extremamente tóxicos^{42,43}. Em 2020, foram mais 493 registros, alcançando o maior número da série histórica, que apresenta intenso crescimento desde 2016⁴². A política de liberação de agrotóxicos também contribui para o uso indiscriminado desses produtos e para um maior risco à saúde da população.

Enquanto a população está exposta a misturas de produtos tóxicos cujos efeitos sinérgicos ou de potencialização são desconhecidos ou desconsiderados, a Anvisa realiza suas avaliações de risco desconsiderando tais efeitos. Segundo o relatório do PARA, o risco aos consumidores decorrente da presença de resíduos de agrotóxicos nos alimentos é estimado para cada substância individualmente¹⁹. Além da exposição mista, as vias de penetração no organismo também são variadas, podendo ser oral, inalatória e/ou dérmica simultaneamente.

Embora não haja dados reais de consumo de alimentos pela população infantil brasileira, com os dados das amostras analisadas, pode ser estimada a exposição da população infantil aos resíduos de agrotóxicos encontrados. Algumas amostras apresentaram mais de oito resíduos de agrotóxicos, no entanto, em nenhuma delas foram detectados, simultaneamente, os oito IA mais encontrados neste estudo. Para conseguir essa combinação, foi considerada a ingestão de três desses alimentos frequentemente consumidos por crianças.

A partir dessas três amostras, foi calculada a ingestão, em mg, de cada um dos oito agrotóxicos de interesse. Como exemplo, a amostra de mamão, que apresentou 0,413 mg kg⁻¹ de carbendazim, deve conter em

meia unidade pequena (140 g) 57,8 mg de carbendazim, além de outros agrotóxicos presentes na amostra. Quando, além da porção de mamão, há o consumo de uma maçã (120 g) e duas porções (42 g) de um

cereal infantil de arroz, pode ser ingerida uma combinação de agrotóxicos tal qual a apresentada na *tabela 2*, que foi elaborada com os resultados encontrados em amostras do comércio local.

Tabela 2. Estimativa da ingestão de agrotóxicos pelo consumo de três amostras de alimentos avaliados que apresentaram a combinação dos agrotóxicos com os maiores índices de detecção

Agrotóxicos	Conc. (mg kg^{-1})		Amostra	Consumo	$\mu\text{g ingeridos}$
Carbendazim	0,413		Mamão	140 g (1/2 unid. peq.)	57,8
Pirimifós metílico	0,373		Cereal infantil	42 g (2 porções*)	15,7
Piperonil butóxido	0,082		Cereal infantil	42 g (2 porções*)	3,4
Triciclazol	0,008		Cereal infantil	42 g (2 porções*)	0,3
Tebuconazol	0,349 e 0,242	Mamão e cereal infantil		140 g + 42 g	59,0
Azoxistrobina	0,068		Mamão	140 g (1/2 unid. peq.)	9,5
Piraclostrobina	0,084		Maçã	120 g (1 unid.)	10,1
Difenoconazol	0,075		Mamão	140 g (1/2 unid. peq.)	10,5

Fonte: Elaboração própria.

*Conforme instruções de preparo contidas no rótulo do produto.

Considerando a combinação de uma maçã, meia unidade pequena de mamão e duas porções de um cereal infantil de arroz, consumidos em um mesmo dia, com as concentrações de agrotóxicos encontradas nas análises, foi calculado o índice de risco, conforme apresentado na *tabela 3*.

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

Tabela 3. Estimativa da exposição e cálculo do índice de risco de crianças de 18 kg aos agrotóxicos encontrados em três amostras analisadas

Agrotóxicos	mg ingeridos	IDA ^a (mg kg^{-1} p.c. dia ⁻¹)	Exposição estimada ^b (mg kg^{-1} p.c. dia ⁻¹)	Quociente de risco ^c	Índice de risco ^d
Carbendazim	0,0578	0,02000	0,003212	0,160611	2,43
Pirimifós metílico	0,0157	0,00400	0,000870	0,217583	
Piperonil butóxido	0,0034	0,20000	0,000191	0,000957	
Triciclazol	0,0003	0,00001	0,000019	1,866667	
Tebuconazol	0,0590	0,03000	0,003279	0,109304	
Azoxistrobina	0,0095	0,20000	0,000529	0,002644	
Piraclostrobina	0,0101	0,03000	0,000560	0,018667	
Difenoconazol	0,0105	0,01000	0,000583	0,058333	

Fonte: Elaboração própria.

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

^a IDA segundo a Anvisa. ^b Exposição estimada = (resíduos consumidos)/(peso da criança). ^c Quociente de risco = níveis de exposição/IDA. ^d Índice de risco = soma dos quocientes de risco individuais.

O índice de risco calculado foi 2,43 para crianças de 18 kg (peso médio aproximado de crianças de 5 anos), que representa mais que o dobro do índice considerado seguro. Para crianças com menor peso corporal, caso o consumo dos alimentos seja o mesmo, o índice aumenta. Essa possibilidade é reforçada pela pirâmide dos alimentos para crianças, que recomenda, para a faixa etária de 6 a 11 meses, o consumo de três porções de cereais e três porções de frutas por dia³¹.

A maior contribuição para esse índice refere-se ao triciclazol. Embora esse agrotóxico tenha apresentado a menor concentração quando comparado aos outros sete mais encontrados nas amostras, como essa substância não tem IDA estabelecida pela Anvisa, assume-se um valor de orientação conservador, de 10 ng por kg de peso corporal por dia. Com isso, seu quociente de risco calculado foi 1,87, ultrapassando sozinho o índice considerado seguro (até 1,00).

Esse resultado mostra que a estimativa de avaliação da exposição pode indicar um potencial risco à saúde infantil associado à ingestão de resíduos dos agrotóxicos identificados. Ademais, quanto menor o peso corporal, considerando a mesma alimentação, maior o índice de risco no consumo dos mesmos alimentos. Assim, como já identificado por outros autores, ressalta-se a importância de estudos toxicológicos que avaliem os impactos das combinações de múltiplos resíduos sobre a saúde, com enfoque nas crianças, mais suscetíveis aos efeitos tóxicos⁴.

Se, por um lado, a situação do Brasil em relação aos agrotóxicos é preocupante, por outro, há grandes possibilidades com a agroecologia. O contexto da agricultura familiar se apresenta como o espaço ideal para o desenvolvimento da agricultura orgânica, fortalecendo suas bases sociais, econômicas, ambientais e culturais⁴⁴, com possibilidades de se tornar um setor fundamental para a produção desse tipo de alimentos no País¹⁰.

A criação do Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar

(Pronaf), no final da década de 1990, e o lançamento da Política Nacional de Agroecologia e Produção Orgânica (PNAPO), em vigor desde 2012, são exemplos das políticas públicas brasileiras de maior relevância e impacto para a agricultura familiar^{45,46}.

No entanto, tais políticas perderam importância no cenário político atual, e ainda há dificuldades e obstáculos que impedem o pleno desenvolvimento da produção agroecológica pelos produtores de base familiar. Pode-se destacar a falta de assistência técnica, de conhecimento sobre os sistemas de certificação, de disponibilização de crédito diferenciado, além da falta de acesso a tecnologias, infraestrutura e logística adequadas ao sistema de produção orgânico. É necessário incentivar e dar visibilidade às experiências orgânicas já existentes, estimular políticas públicas fortalecedoras da agricultura orgânica nacional, ampliar o diálogo com a sociedade e evidenciar os benefícios e vantagens desse modelo de produção¹⁰.

Assim, considerando a saúde infantil como uma das prioridades da saúde pública, é fundamental desenvolver políticas de incentivo à ampliação da aquisição de alimentos orgânicos pelo PNAE, a exemplo das medidas adotadas pelo Paraná na Lei nº 16.751, de 29 de dezembro de 2010, regulamentada pelo Decreto nº 4.211/2020^{47,48}, e combater o uso indiscriminado de agrotóxicos, visando ao fortalecimento da produção agroecológica e à construção de modelos de atuação diante das nocividades do modelo de produção do agronegócio.

Conclusões

Embora não tenha sido possível avaliar amostras provenientes do PNAE, os alimentos analisados quanto à presença de resíduos de agrotóxicos contribuíram para a caracterização dessas matrizes do comércio local, com informações relevantes sobre a qualidade e a segurança de alimentos representativos da dieta de crianças do município do Rio de Janeiro.

Na maior parte das amostras analisadas foram identificados múltiplos resíduos de agrotóxicos, com destaque para as matrizes mamão e laranja, que apresentaram resíduos em todas as amostras, e para as matrizes maçã, cereais infantis, arroz e feijão que também evidenciaram alto índice de detecção dos resíduos avaliados. Não é possível afirmar a ausência de resíduos de agrotóxicos nas amostras que não apresentaram as substâncias pesquisadas, uma vez que um único método analítico não contempla todos os agrotóxicos que podem estar presentes nos alimentos.

O elevado índice de amostras com múltiplos resíduos de agrotóxicos indica possível uso inadequado e/ou indiscriminado desses produtos. A partir da estimativa da exposição e do cálculo do índice de risco, foi verificado potencial risco à saúde infantil, principalmente para crianças abaixo de 5 anos (até 18 kg), conforme as concentrações de agrotóxicos encontrados em três amostras analisadas.

A alimentação precisa garantir, além da nutrição, a inocuidade dos alimentos oferecidos às crianças. Por isso, é necessário verificar os impactos toxicológicos do uso de agrotóxicos sobre a saúde infantil, ampliar a aquisição de alimentos orgânicos pelo PNAE e fortalecer a agroecologia com incentivos e políticas pública, buscando proteção e promoção da saúde coletiva.

Colaboradores

Oliveira AC (0000-0003-3083-4682)* contribuiu para a análise e a interpretação dos dados, a elaboração do rascunho e a aprovação da versão final do manuscrito. Bastos LHP (0000-0001-6965-6903)*, Cardoso MHWM (0000-0002-8963-8777)* e Nóbrega AW (0000-0002-8369-9528)* contribuíram para a concepção, o planejamento, a revisão crítica do conteúdo e a aprovação da versão final do manuscrito. ■

Referências

- Brasil. Ministério da Saúde, Secretaria de Atenção à Saúde, Departamento de Atenção Básica. Saúde da criança: crescimento e desenvolvimento. Brasília, DF: Ministério da Saúde; 2012.
- Victora CG, Bahl R, Barros AJD, et al. Breastfeeding in the 21st century: Epidemiology, mechanisms, and lifelong effect. *Lancet*. 2016; 387(10017):475-490.
- Brasil. Ministério da Saúde, Secretaria de Atenção à Saúde, Departamento de Atenção Básica. Saúde da criança: aleitamento materno e alimentação complementar. Brasília, DF: Ministério da Saúde; 2015.
- Zhang Q, Lu Z, Chang C-H, et al. Dietary risk of neonicotinoid insecticides through fruit and vegetable consumption in school-age children. *Environ. Int.* 2019; (126):672-681.
- Brasil. Lei nº 8.069, de 13 de julho de 1990. Dispõe sobre o Estatuto da Criança e do Adolescente e dá outras providências. Diário Oficial da União. 16 Jul 1990.
- Brasil. Ministério da Educação. Lei nº 9.394, de 20 de dezembro de 1996. Estabelece as diretrizes e bases da educação nacional. Diário Oficial da União. 23 Dez 1996.

*Orcid (Open Researcher and Contributor ID).

7. Brasil. Constituição, 1988. Constituição da República Federativa do Brasil. Brasília, DF: Senado Federal; 1988.
8. Brasil. Ministério da Educação. Portal do FNDE/PNAE. [Brasília, DF]: Ministério da Educação; [data desconhecida]. [acesso em 2020 set 25]. Disponível em: <https://www.fnde.gov.br/programas/pnae>.
9. Brasil. Ministério da Educação. Lei no 11.947 de 16 de junho de 2009. Dispõe sobre o atendimento da alimentação escolar e do Programa Dinheiro Direto na Escola aos alunos da educação básica e dá outras providências. Diário Oficial da União. 17 Jun 2009.
10. Moraes MD, Oliveira NAM. Produção orgânica e agricultura familiar: obstáculos e oportunidades. Desenvolv Socioeconômico debate. 2017; 3(1):19.
11. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Relatórios de comercialização de agrotóxicos. [Brasília, DF]: Ministério do Meio Ambiente; [data desconhecida]. [acesso em 2021 jul 30]. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>.
12. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Painel de monografias de agrotóxicos. [Brasília, DF]: Ministério da Saúde; [data desconhecida]. [acesso em 2021 jul 30]. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acessoainformacao/dadosabertos/informacoes-analiticas/monografias-de-agrotoxicos>.
13. Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários – AGROFIT. [Brasília, DF]: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; [data desconhecida]. [acesso em 2021 jul 30]. Disponível em: http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons.
14. McDaniel KL, Moser VC. Utility of a neurobehavioral screening battery for differentiating the effects of two pyrethroids, permethrin and cypermethrin. Neurotoxicol Teratol. 1993; 15(2):71-83.
15. Smith TJ, Soderlund DM. Actions of the pyrethroid insecticides cismethrin and cypermethrin on house fly Vssc1 sodium channels expressed in xenopus oocytes. Arch Insect Biochem Physiol. 1998; 38(3):126-136.
16. Iñigo-Nuñez S, Herreros MA, Encinas T, et al. Estimated daily intake of pesticides and xenoestrogenic exposure by fruit consumption in the female population from a Mediterranean country (Spain). Food Control. 2010; 21(4):471-477.
17. Pires DX, Caldas ED, Recena MCP. Pesticide use and suicide in the State of Mato Grosso do Sul, Brazil. Cad. Saúde Pública. 2005; 21(2):598-605.
18. Freire C, Koifman S. Pesticides, depression and suicide: A systematic review of the epidemiological evidence. Int J Hyg Environ Health. 2013; 216(4):445-460.
19. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). Relatório das amostras analisadas no período de 2017-2018. Brasília, DF: Ministério da Saúde; 2019.
20. Lehotay SJ, Mašťovská K, Yun SJ. Evaluation of two fast and easy methods for pesticide residue analysis in fatty food matrixes. J AOAC Int. 2005; 88(2):630-638.
21. Rio de Janeiro. Secretaria Municipal de Educação. Merenda/Cardápio Escolar. [Rio de Janeiro]: Secretaria Municipal de Educação; [data desconhecida]. [acesso em 2020 set 25]. Disponível em: <http://www.rio.rj.gov.br/dlstatic/10112/11742619/4296806/ANE-XOI.pdf>.
22. Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Plano nacional de controle de resíduos e contaminantes em produtos de origem vegetal - PN-CRC/VEGETAL. [Brasília, DF]: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; [data desconhecida]. [acesso em 2021 jul 30]. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/pncrcvegetal>.

23. Santana TEA. Validação e implementação de método multirresíduo de agrotóxicos na matriz arroz por UPLC-MS/MS. [monografia]. Rio de Janeiro: Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde; 2018. 61 p.
24. Mendonça RAF. Validação e implementação de método analítico multirresíduo para determinação de agrotóxicos em banana por CLUE-EM/EM. [monografia]. Rio de Janeiro: Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde; 2019. 72 p.
25. Martins JN. Agrotóxicos em feijão: otimização, validação e aplicação de método analítico multirresíduo. [monografia]. Rio de Janeiro: Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde; 2020. 89 p.
26. Santana TEA. Avaliação de multirresíduos de agrotóxicos utilizando CLUE-EM/EM para análise de laranjas (in natura) e seus sucos [dissertação]. Rio de Janeiro: Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde; 2020. 94 p.
27. Anastassiades M, Lehotay SJ, Štajnbaher D, et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *J AOAC Int.* 2003; 86(2):412-431.
28. European Commission. Document nº SANTE/12682/2019. Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. Europe: Directorate General for Health and Food Safety; 2020.
29. European Commission. Directiva 2006/125/CE of 5 December 2006 on processed cereal-based foods and baby foods for infants and young children. Europe: Official Journal of the European Union; 2006.
30. World Health Organization. WHO Child Growth Standards. [data desconhecida]. [acesso em 2021 jul 30]. Disponível em: <https://www.who.int/tools/child-growth-standards>.
31. Sociedade Brasileira de Pediatria. Manual de Alimentação: orientações para alimentação do lactente ao adolescente, na escola, na gestante, na prevenção de doenças e segurança alimentar. 4. ed. São Paulo: SBP; 2018. 172 p.
32. Goumenou M, Tsatsakis A. Proposing new approaches for the risk characterisation of single chemicals and chemical mixtures: The source related Hazard Quotient (HQS) and Hazard Index (HIS) and the adversity specific Hazard Index (HIA). *Toxicol Reports.* 2019; 6:632-636.
33. Song NE, Lee JY, Mansur AR, et al. Determination of 60 pesticides in hen eggs using the QuEChERS procedure followed by LC-MS/MS and GC-MS/MS. *Food Chem.* 2019; 298:125050.
34. National Institute of Public Health and the Environment. RIVM report 711701025 Re-evaluation of human-toxicological maximum permissible risk levels. Bilthoven, the Netherlands: RIVM; 2001.
35. Klaassen CD. Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons. 7. ed. Kansas; 2008.
36. National Center for Biotechnology Information. PubChem. Bethesda, USA: National Library of Medicine; [data desconhecida]. [acesso em 2019 ago 1]. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.
37. Brasil. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial da União. 12 Jul 1989.
38. Organização Mundial da Saúde. Programa Internacional de Segurança Química. Substâncias químicas perigosas à saúde e ao ambiente. São Paulo: Cultura Acadêmica; 2008.
39. Carneiro FF, organizador. Dossié ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Rio de Janeiro: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular; 2015.

40. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo Agropecuário 2017. Brasil, Grandes Regiões e Unidades da Federação. Rio de Janeiro: Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão; 2020.
41. Wolansky MJ, Harrill JA. Neurobehavioral toxicology of pyrethroid insecticides in adult animals: A critical review. *Neurotoxicol Teratol*. 2008; 30(2):55-78.
42. Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Agrotóxicos: Informações Técnicas. [Brasília, DF]: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; [data desconhecida]. [acesso em 2021 jul 27]. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/informacoes-tecnicas>.
43. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Publicada reclassificação toxicológica de agrotóxicos. [Brasília, DF]: Ministério da Saúde; [data desconhecida]. [acesso em 2021 jul 27]. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2019/publicada-reclassificacao-toxicologica-de-agrotoxicos>.
44. Portal Embrapa. Agricultura Familiar, Agroecologia e Produção Orgânica de alimentos. [Brasília, DF]: Embrapa; [data desconhecida]. [acesso em 2021 jul 25]. Disponível em: <https://www.embrapa.br/clima-temperado/agroecologia>.
45. Azevedo FF, Pessoa VLS. O programa nacional de fortalecimento da agricultura familiar no Brasil: uma análise sobre a distribuição regional e setorial dos recursos. *Soc. Nat.* 2012; 23(3).
46. Brasil. Ministério do Desenvolvimento Agrário. Brasil agroecológico. Política Nacional de Agroecologia e Produção Orgânica (Pnapo). [Brasília, DF]: Ministério do Desenvolvimento Agrário; [data desconhecida]. [acesso em 2021 jul 27]. Disponível em: <http://www.agroecologia.gov.br/politica>.
47. Paraná. Lei nº 16.751, de 29 de dezembro de 2010. Institui, no âmbito do sistema estadual de ensino fundamental e médio, a merenda escolar orgânica. Publicado no Diário Oficial. 29 Dez 2010.
48. Paraná. Decreto nº 4.211, de 06 de março de 2020. Regulamenta a Lei nº 16.751, de 29 de dezembro de 2010, que institui a alimentação escolar orgânica no âmbito do sistema estadual de ensino fundamental e médio. Publicado no Diário Oficial. 6 Mar 2020.

Recebido em 30/09/2020

Aprovado em 29/11/2021

Conflito de interesses: inexistente

Suporte financeiro: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (Capes) - Código de Financiamento 001