

Análise de resíduos de agrotóxicos em amostras de leite convencional e orgânico.

Pesticide residues analysis in conventional and organic milk samples.

CASTRO, Karina Neoob de Carvalho¹; BASTOS, Lucia Helena Pinto²; MACHADO, Fernanda Samarini¹; SILVA, Marcio Roberto¹; OLIVEIRA, Angélica Castanheira²; CARDOSO, Maria Helena Whorlers Morelli²

¹ Embrapa Gado de Leite, karina.castro@embrapa.br, fernanda.machado@embrapa.br, marcio-roberto.silva@embrapa.br; ² Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde/Fundação Oswaldo Cruz, lucia.bastos@fiocruz.br, angelica.castanheira@fiocruz.br, helena.whorlers@fiocruz.br

RESUMO EXPANDIDO

Eixo Temático: Contra os Agrotóxicos e Transgênicos

Resumo: O uso indiscriminado de agrotóxicos pode levar à contaminação do leite com resíduos, por meio da alimentação animal, do uso de produtos veterinários no gado e de produtos domissanitários nas instalações e da contaminação da água que esses animais consomem. O objetivo deste trabalho foi avaliar a contaminação por resíduos de agrotóxicos em amostras de leite integral em pó e líquido (UHT), convencional e orgânico (certificado), coletadas de produtos disponíveis no mercado. As amostras foram diluídas, extraídas usando o método QuEChERS e analisadas por Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acopladas à Espectrometria de Massas sequencial (CLUE-EM/EM). Foram detectados resíduos de 13 agrotóxicos, dentre 300 avaliados, no leite em pó integral convencional e de um agrotóxico no leite UHT integral convencional em concentrações inferiores ao LMR do Codex Alimentarius. Não foram detectados resíduos de agrotóxicos nas amostras de leite em pó integral orgânico e leite UHT integral orgânico. Esses são resultados preliminares de um plano de estudo maior que pretende avaliar com maior força os impactos reais desses agrotóxicos, numa abordagem de saúde única.

Palavras-chave: alimentos; agroquímicos; bovinos; contaminação; saúde única.

Introdução

No Brasil, foi criado o Sistema Nacional de Segurança Alimentar e Nutricional (SISAN), por meio da Lei nº 11.346, com um de seus principais objetivos, garantir a qualidade dos alimentos oferecidos à população (BRASIL, 2006). No entanto, o uso indiscriminado de agrotóxicos pode levar à contaminação do leite com resíduos, por meio da alimentação animal (pastos, soja, milho, citros e algodão, entre outros), do uso de produtos veterinários no gado e da contaminação da água que esses animais consomem, além dos produtos domissanitários utilizados nas instalações dos animais (GONZÁLEZ-RODRIGUES, 2005; BASTOS, 2013). Diante desse contexto, Oliveira (2016) realizou a quantificação de agrotóxicos em leite cru no estado de Minas Gerais e observou que 26,3 % das amostras apresentaram resíduos acima dos limites permitidos pela legislação brasileira. Isso reforça que, os programas nacionais de monitoramento de resíduos de agrotóxicos em leite são insuficientes para garantir a segurança do seu consumo (BASTOS, 2013). Por sua



vez, na produção de leite orgânico, os animais recebem alimentação orgânica, sendo proibida a utilização de agrotóxicos, adubos químicos, herbicidas, hormônios e transgênicos. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a contaminação por resíduos de agrotóxicos, em amostras obtidas no mercado, de leite integral pasteurizado em pó e fluido processado em temperatura ultra alta (UHT), orgânico e convencional.

Metodologia

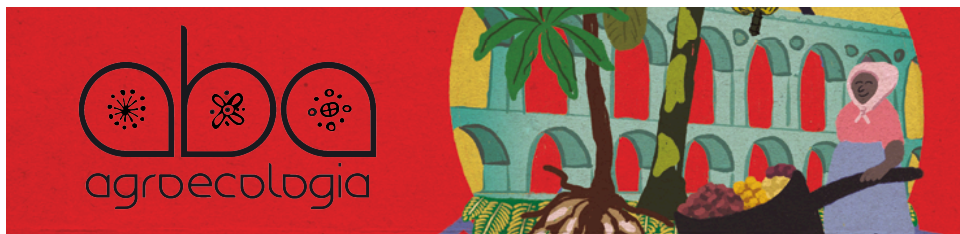
Foi realizada a análise qualitativa de amostras de leite, utilizando como referência, com algumas modificações, o método da Comunidade Européia descrito por Mertzig et al. (2012). As amostras analisadas foram Leite em pó integral orgânico (única marca existente no mercado nacional), Leite em pó integral convencional (mesma marca do leite em pó orgânico), Leite fluido UHT orgânico integral (única marca disponível nos supermercados do Estado do Rio de Janeiro) e Leite fluido UHT convencional integral (sorteado aleatoriamente). As amostras em pó foram hidratadas conforme orientação descrita no rótulo para consumo do produto.

Foi adicionado ao branco de amostra (isenta dos resíduos pesquisados), cerca de 300 ingredientes ativos (IA) de agrotóxicos e aguardou-se 15 minutos para interação desses com a matriz leite. O leite em pó integral orgânico foi utilizado como branco de amostra para constituição da curva analítica, branco do processo e no controle de processo do método. As amostras foram diluídas, extraídas usando o método QuEChERS acetato (ANASTASSIADES et al., 2003) e analisadas por Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acopladas à Espectrometria de Massas sequencial (CLUE-EM/EM). Um cromatógrafo ACQUITY UPLC™ (Waters, USA) acoplado a um espectrômetro de massas Quattro Premier XE™ (Waters, EUA), operando no modo positivo, com sistema de aquisição de dados pelo software MassLynx™ e Target Lynx™ versão 4.1, foi utilizado para análise das condições utilizadas pelo método CLUE-EM/EM. Todas as amostras foram injetadas em duplicata.

Resultados e Discussão

Foram detectados resíduos de 13 agrotóxicos, dentre os cerca dos 300 IAs pesquisados, no leite em pó integral convencional e de um agrotóxico no leite UHT integral convencional em concentrações inferiores ao Limite de Quantificação do método (LQ) e do Limite Máximo de Resíduo permitido (LMR) do Codex Alimentarius (Tabela 1). A presença desses resíduos foi confirmada usando critérios internacionais da Comunidade Européia (EUROPEAN COMMISSION DIRECTORATE GENERAL FOR HEALTH AND FOOD SAFETY, 2021). Quanto as amostras de leite convencional foi possível observar que a amostra de leite líquido UHT apresentou,

neste estudo, um menor número de resíduos de agrotóxicos quando comparada à amostra de leite em pó. Por outro lado, Bastos et al. (2015) obtiveram resultados opostos, havendo mais resíduos de agrotóxicos nas amostras de leite convencional líquido do que naquelas de leite em pó. Não foram detectados resíduos de



agrotóxicos nas amostras de leite em pó integral orgânico e leite UHT integral orgânico.

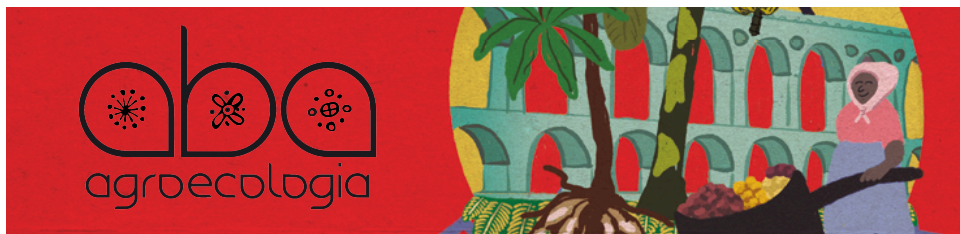
Tabela 1. Resíduos de agrotóxicos detectados em amostras de leite integral em pó e leite fluido UHT, convencional e orgânico.

Amostras	Ingrediente ativo	Resíduos detectados		
		Classe	LMR mg/kg	*Concentração mg/kg
Leite em pó integral orgânico	-	-	-	-
Leite em pó integral convencional	**Butacloro	herbicida	***	< LQ
	Ciflufenamida	fungicida	***	< LQ
	Clorpirifós	inseticida	***	< LQ
	Esprocarbe	herbicida	***	< LQ
	Fluazifope-p-butílico	herbicida	0,2	< LQ
	Hexitiazox	acaricida	0,05	< LQ
	Isoxationa	inseticida	*	< LQ
	Piperonil butóxido	inseticida	0,05	< LQ
	Pirimifós etílico	inseticida	***	< LQ
	Piriproxifem	inseticida	***	< LQ
	Propargito	acaricida	0,1	< LQ
	Quinoxifem	fungicida	0,01	< LQ
	Tebufenpirade	acaricida	***	< LQ
Leite UHT integral orgânico	-	-	-	-
Leite UHT integral convencional	Piperonil butóxido	inseticida	0,05	< LQ

*Limite de Quantificação do método (LQ) = 0,01 mg/kg; ** Não possuem autorização de uso no Brasil; ***Não há Limite Máximo de Resíduo permitido (LMR) no Codex Alimentarius;

Dos 14 resíduos detectados, haviam inseticidas, herbicidas, acaricidas e fungicidas que são utilizados nas lavouras e pastos que servem de alimento para o rebanho e também diretamente sobre os animais ou instalações. Em estudos envolvendo grupos de trabalhadores da pecuária leiteira foi observado o uso de grande número de agrotóxicos, incluindo alguns proibidos em vacas em lactação, como medicamentos veterinários e a ausência da percepção de risco à saúde no manuseio dos produtos e na contaminação do leite, além de desinformação quanto ao período de carência dos produtos (SILVA et al., 2012; CASTRO et al., 2012). Vale ressaltar que as substâncias butacloro e isoxationa detectadas no leite em pó convencional estão na relação de ingredientes ativos de agrotóxicos, domissanitários e preservantes de madeira que, atualmente, não possuem autorização de uso no Brasil (BRASIL, 2023).

O Clorpirifós é um inseticida organofosforado e foi proibido pela União Européia desde janeiro de 2020 e pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) desde agosto de 2021, principalmente pela possível genotoxicidade e neurotoxicidade e



pelos riscos à saúde pública (EUROPEAN COMMISSION, 2023; EPA, 2023). Enquanto que, no Brasil, este agrotóxico é utilizado amplamente em diversas culturas e como IA de produto carrapaticida/mosquicida nos rebanhos bovinos. Assim como ocorre com o Clorpirifós, diversos outros agrotóxicos proibidos na União Europeia são utilizados no Brasil (LIMA, 2018).

Os LMRs de alguns agrotóxicos utilizados no Brasil são muitas vezes bem superiores aos determinados pela União Europeia (LIMA, 2018). Adicionalmente, o número de agrotóxicos para os quais há LMR estabelecido no Brasil, é muito reduzido em face ao grande número de IAs distintos disponíveis no mercado (OLIVEIRA, 2016), o que pode ser observado nos resultados descritos na Tabela 1, onde mais que 50% dos resíduos de agrotóxicos detectados não possuem LMR descrito no Codex Alimentarius (CODEX ALIMENTARIUS, 2023). Quando grande número de diferentes agrotóxicos são encontrados mesmo em níveis residuais em uma mesma amostra, é importante avaliar o risco da soma dos seus resíduos e metabólitos em função do consumo de leite e do peso infantil nacional, principalmente porque este é um alimento de maior consumo desta classe (BASTOS, 2013; BASTOS et al., 2015). Vale ressaltar que a exposição humana aos agrotóxicos representa um problema de saúde pública que certamente poderá agravar-se nos termos propostos, ferindo a própria Constituição Federal, que estabelece o Estado como garantidor da redução do risco de doença e de outros agravos, mediante políticas sociais e econômicas (ALMEIDA et al., 2017).

Conclusões

Foram identificados resíduos de agrotóxicos nas amostras de leite integral convencional em pó e fluido UHT, não sendo identificado nas amostras de leite integral orgânico em pó e fluido UHT nenhum resíduo de agrotóxico foi detectado. Apesar da detecção de resíduos de agrotóxicos abaixo do LMR, é importante avaliar o risco da soma dessas substâncias sobre a saúde pública.

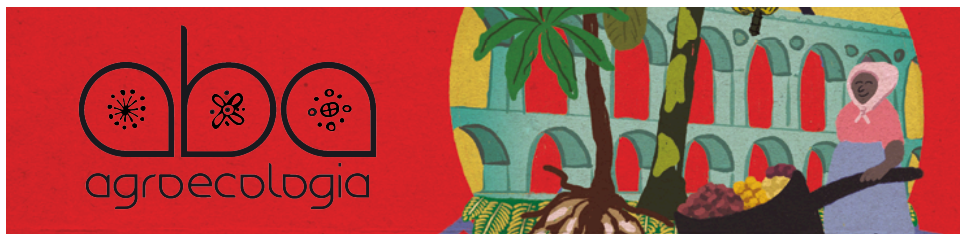
Agradecimentos (opcional)

Embrapa Gado de Leite e Fundação Oswaldo Cruz.

Referências bibliográficas

ALMEIDA, Mirella D.; CAVENDISH, Thais A.; BUENO, Priscila C.; ERVILHA, Iara C.; GREGÓRIO, Luisa D. S.; KANASHIRO, Natiela B. O.; ROHLFS, Daniela B.; CARMO, Thenille F. M. A flexibilização da legislação brasileira de agrotóxicos e os riscos à saúde humana: análise do Projeto de Lei no 3.200/2015. Caderno Saúde Pública 2017; 33(7): e00181016.

ANASTASSIADES, M.; Michelangelo; LEHOTAY, Steven J.; STAJNBAHER, Darinka; et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and



“dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of AOAC International**, v. 86, n. 2, p. 412–431, 2003.

BRASIL, Lei n. 11.346. 15 set 2006. Cria o Sistema Nacional de Segurança Alimentar e Nutricional – SISAN com vistas em assegurar o direito humano à alimentação adequada e dá outras providências. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 set. 2006, seção 1, p. 1-2, 2006.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Pecuária. **Relação de ingredientes ativos de agrotóxicos, domissanitários e preservantes de madeira que, atualmente, não possuem autorização de uso no Brasil.** Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/arquivos/relacao-de-ingredientes-ativos-nao-autorizados-no-brasil.pdf>. Acesso em: 7 jul. 2023.

BASTOS, Lucia H. P.; GÔUVEA, Adherlene V.; ORTIZ, Nina D.; CARDOSO, Maria H. W. M.; JACOB, Silvana C.; NÓBREGA, Armi W. **Monitoramento de resíduos de agrotóxicos da classe dos organofosforados por cg-dfc em amostras de leite fluido e em pó.** Química Nova, v. 38, n. 2, 178-184, 2015.

BASTOS, Lucia H. P. **Resíduos de agrotóxicos em amostras de leite: uma avaliação visando a vigilância sanitária.** Rio de Janeiro, RJ, 2013. 266 f. Tese (Doutorado em Vigilância Sanitária) - Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde da Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2013.

CASTRO, Karina N. C.; TEODORO, Mauro S.; COSTA, Jandson V.; NASCIMENTO, Edivaldo S.; SZABÓ, Matias P. J.; MAGALHÃES, João A.; BARBOSA, Aline M. R. Bovinocultura leiteira de agricultores familiares de Parnaíba-PI. PUBVET, Londrina, V. 6, N. 6, Ed. 193, Art. 1295, 2012.

CODEX ALIMENTARIUS. Disponível em: https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/commodities-detail/en/?c_id=187 Acesso em: 7 jul. 2023.

EPA – United States Environmental Protection Agency. Disponível em: <https://www.epa.gov/newsreleases/epa-takes-action-address-risk-chlorpyrifos-and-protect-childrens-health> Acesso em: 3 jul. 2023.

EUROPEAN COMMISSION DIRECTORATE GENERAL FOR HEALTH AND FOOD SAFETY. SANTE/11312/2021. **Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food**

EUROPEAN COMMISSION Disponível em: https://food.ec.europa.eu/plants/pesticides/approval-active-substances/renewal-approval/chlorpyrifos-chlorpyrifos-methyl_en Acesso em: 3 jul. 2023.

and feed, 2022. Disponível em: https://ec.europa.eu/food/system/files/2022-02/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2021-11312.pdf. Acessado em 07/06/2022



GONZÁLEZ-RODRIGUES, F. J.; ARREBOLA, Liébanas J.; MARTINEZ-VIDAL, J. L.; GARRIDO-FRENICH, A.; SANCHEZ LOPES F. J. Determination of pesticides and some metabolites in different kinds of milk by solid-phase microextraction and low-pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v 382, p 164-172, april 2005.

LIMA, João F. M. **Análise comparativa da legislação de agrotóxicos entre Brasil e União Europeia e os seus impactos comerciais**. Planaltina, DF, 2018. 43 f. TCC (Trabalho de Conclusão de Curso em Gestão do Agronegócio) - Universidade de Brasília, Planaltina, 2018.

MERTZIG, K.; HARDEBUSCH, B.; OBRECHT, K.; LIPPOLD, R. **Comparison of three different MRM Methods for Analysing Pesticide residue in Milk**. European Union Reference Laboratory for Pesticides in FOOD of Animal and Commodities with High Fat Content State Institute for Chemical and Veterinary Analysis of Food (CVUA), Bissierstrasse 5, D-79114 Freiburg i. Br., Germany. Trabalho apresentado no Congresso EPRW 2012 em Viena.

NERO, Luís A.; MATTOS, Marcos R.; BELOTI, Vanerli.; BARROS, Marcia A. F.; NETTO, Daisy P.; FRANCO, Bernadette D. G. M. Organofosforados e carbamatos no leite produzido em quatro regiões leiteiras no Brasil: ocorrência e ação sobre *Listeria monocytogenes* e *Salmonella* spp. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 201-204, 2007.

OLIVEIRA, Fabiano A. S. **Resíduos de agrotóxicos em leite cru refrigerado: validação da ampliação do escopo de método por LC-MS/MS e análise multivariada de fatores que influenciam sua ocorrência no estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte, MG, 2013. Tese (Doutorado em Ciência Animal) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SILVA, Tatiana P. P.; MOREIRA, Josino C.; PERES, Frederico. Serão os carrapaticidas agrotóxicos? Implicações na saúde e na percepção de riscos de trabalhadores da pecuária leiteira. **Ciência & saúde Coletiva**, v 2p311-325, 2012.