

CROMATOGRAFIA GASOSA NA ANÁLISE DE AGROTÓXICOS COMO FERRAMENTA NO AUXÍLIO A SEGURANÇA DOS ALIMENTOS

AUTORES

Hemerson Junior FORNACIARI

Discente do curso de Engenharia de Alimentos UNILAGO

Silvia Messias BUENO

Docente do curso de Engenharia de Alimentos UNILAGO

RESUMO

A alta no uso de agrotóxicos, impulsionada pelo avanço do agronegócio, fez o Brasil disparar no *ranking* de países com a população que mais consome agrotóxicos no mundo. Ano após ano em busca de romper barreiras e atingir altos níveis de produção, o uso indiscriminado desses compostos implica em grandes despesas à saúde pública, visto que está diretamente ligado à maior ocorrência de doenças em consumidores e agricultores que tiveram contato direto com os mesmos. A Cromatografia Gasosa despontou como uma ferramenta no acompanhamento e controle do uso de agrotóxicos em alimentos, acoplada aos diversos detectores disponíveis ela pode separar e quantificar uma grande quantidade de compostos de maneira rápida e eficiente, podendo ser uma aliada à segurança dos alimentos. Esse artigo tem por finalidade apontar através de revisão bibliográfica a importância da técnica Cromatografia Gasosa (GC), acoplada aos diversos tipos de detectores disponíveis, como ferramenta para identificar a presença de resíduos de agrotóxicos em alimentos para garantia da segurança alimentar. Buscando produzir mais e combater vetores e doenças, a agropecuária evoluiu suas técnicas e incorporou aos seus sistemas produtivos insumos como os agrotóxicos. Após anos, as consequências desastrosas do uso desenfreado desses produtos começaram a surgir e com elas a preocupação dos órgãos de saúde e do meio ambiente. As técnicas cromatográficas, em especial a Cromatografia Gasosa, estão sendo largamente utilizadas, mostrando-se eficazes nas análises desses compostos e estão constantemente evoluindo para melhor atender às necessidades dos consumidores.

PALAVRAS - CHAVE

Cromatografia Gasosa, Segurança dos Alimentos, Agrotóxicos.

1. INTRODUÇÃO

O termo alimento seguro ou segurança de alimentos (food safety) é definido pelos Princípios Gerais de Higiene Alimentar do Codex Alimentarius (FAO, 1998) como sendo aquele alimento que quando consumido não causará danos à saúde do consumidor.

Assim, para produzir um alimento seguro ao consumidor, as indústrias alimentícias devem seguir as Boas Práticas de Fabricação (BPF), que estabelecem normas para manipulação higiênica dos alimentos, Procedimentos Padrões de Higiene Operacional (PPHO), que preconizam as práticas de higienização das instalações e equipamentos da indústria, e implementar o Sistema de APPCC, que determina quais são os pontos críticos de controle numa cadeia produtiva de alimentos, que podem contaminar os alimentos e propõem medidas preventivas e corretivas (MANTILLA, 2017).

Um alimento não seguro pode conter perigos biológicos, químicos ou físicos. Os perigos biológicos são representados pelos microrganismos patogênicos e suas toxinas que causam as enfermidades transmitidas por alimentos, podendo ser protozoários, vírus, fungos ou bactérias. Já os perigos químicos são resíduos de agrotóxicos utilizados na agricultura, resíduos de sanitizantes usados nos recipientes para preparo dos alimentos, metais pesados. E os perigos físicos são representados pela presença de elementos estranhos no alimento como pedaços de vidro, metal, borracha, areia, plástico, parafusos ou outros que podem se desprender dos equipamentos processadores de alimentos ou das embalagens, contaminando o alimento (MANTILLA, 2017).

Souza Cruz (1992) descreveu que agrotóxicos são produtos ou substâncias oriundas de processos físicos, químicos ou biológicos. Os agrotóxicos têm um papel muito importante no controle de pragas, as quais são prejudiciais à saúde, setores de produção, armazenamento, beneficiamento de produtos agropecuários, pastagens, culturais florestais, meio urbano e industrial.

O sistema produtivo agrícola renova a cada ano seus meios de produção e suas atividades. No intuito de garantir esta renovação e aumento da produção, muitos produtores utilizam agrotóxicos, a fim de garantir consumo e competitividade entre os países (MAZOYER; ROUDART, 2008).

Visando assegurar maior produtividade, motivados pela demanda crescente de alimentos, aplicam-se agrotóxicos na agricultura indiscriminadamente (CALDAS; SOUZA, 2000). Buscando frear esta situação, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabeleceu Limites Máximos de Resíduos (LMR) de agrotóxicos que podem estar presentes nos alimentos consumidos pela população, além de determinar quais os agrotóxicos que poderão ser usados em cada tipo de alimento (IMOTO, 2004).

Devido aos efeitos toxicológicos provocados pelos agrotóxicos, o acompanhamento e a quantificação destes agrotóxicos são de extrema importância (VIEIRA et al., 2007).

A técnica da cromatografia gasosa visa possibilitar a identificação, quantificação e separação rápida do maior número de constituintes em misturas complexas. Muitos estudos a utilizam para determinação de diferentes compostos presentes no alimento por disponibilizar uma gama de detectores (captura de elétrons, fotométrico de chama, espectrometria de massa, etc.) (JIMENEZ et al, 1998).

Esse artigo tem por finalidade apontar através de revisão bibliográfica a importância da técnica Cromatografia Gasosa (GC), acoplada aos diversos tipos de detectores disponíveis, como ferramenta para identificar a presença de resíduos de agrotóxicos em alimentos para garantia da segurança alimentar.

2. REVISÃO DA LITERATURA

No cenário mundial, a FAO (órgão das nações unidas para a alimentação e agricultura) e o banco mundial foram os maiores promotores da difusão do pacote tecnológico da revolução verde. No Brasil, uma série de políticas levada a cabo por diferentes governos cumpriu o papel de forçar a implementação da chamada “modernização da agricultura”, processo que resultou em altos custos sociais, ambientais e de saúde pública devido ao uso indiscriminado de agrotóxicos e pesticidas. Mas foi na última década que o uso de agrotóxicos no Brasil assumiu as proporções mais assustadoras com venda de quase US\$ 7 bilhões, quando foi alcançada a triste posição de consumidor mundial de venenos. Já em 2009, foi alcançado ainda, um nível maior ainda, que corresponderia a 5,2 Kg de veneno por habitante (LONDRES, 2011).

O uso intenso de agrotóxicos está relacionado ao modelo de produção agrícola convencional, onde predominam as monoculturas dependentes desse tipo de defensivo químico no combate as pragas, justificando seu uso principalmente pela garantia de suprimento alimentar mundial. O Brasil lidera a lista de países que mais utilizam este tipo de insumo. Diante desse cenário, a análise de resíduos de agrotóxicos apresenta-se relevante, podendo ser utilizada nos programas de fiscalização do governo e pesquisas acadêmicas, visando a proteção da saúde e do meio ambiente (MEIRA, 2015).

A intensa utilização dos agrotóxicos, o seu potencial tóxico, a persistência no ambiente e acumulação nas cadeias alimentares mostram a necessidade do monitoramento de resíduos nos alimentos e em matrizes ambientais. Atenção especial deve ser dada a água potável, pois o consumo diário de água contaminada com resíduos de agrotóxicos pode causar efeitos tóxicos, como câncer testicular (MCGLYNN; TRABERT, 2012), anencefalia (ALBERTO et al., 2010), gastrosquise (CHABRA; GLEASON, 2005) e danos no sistema renal (ROBBIANO et al., 2004; SIDDHARTH et al., 2012).

No Brasil o Decreto nº4.074, de 04 de janeiro de 2002 que regulamenta a Lei nº7.802, de 11 de julho de 1989, dispõe Resíduo de pesticida e limite Máximo de Resíduos definidos respectivamente, como: Substância ou mistura de substâncias remanescente ou existente em alimentos ou no meio ambiente decorrente do uso ou da presença de agrotóxicos e afins, inclusive, quaisquer derivados específicos, tais como produtos de conversão e de degradação, metabólitos, produtos de reação e impurezas, consideradas toxicológica e ambientalmente importantes.

Segundo Jardim (2012) ainda há escassez de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos no Brasil e são poucos os laboratórios que publicam resultados de suas análises, sendo os principais programas nacionais de monitoramento de resíduos de pesticidas em alimentos, o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), coordenado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC), coordenado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

2.1. CROMATOGRAFIA GASOSA

2.1.1. Tratamento da amostra

Esta etapa objetiva o isolamento de substâncias químicas específicas, no caso, os agrotóxicos. Muitas vezes a adaptação de metodologia é necessária conforme apareçam incompatibilidades da amostra

e/ou dos analitos. Segundo LICHON (1992) o tratamento da amostra é considerado complexo e envolve etapas como:

- Amostragem: obtenção da amostra para o laboratório;
- Homogeneização da amostra: obtenção de pequenas porções-testes (alíquotas) para serem analisadas;
- Tratamento da mostra propriamente dito: inclui pesagem, diluição, concentração, hidrólise, separação, extração, purificação e derivação.

A complexidade da composição dos alimentos ocasiona dificuldades para a determinação dos agrotóxicos, tornando necessária a etapa de clean-up (limpeza) do extrato, após extração com solvente. É nesta etapa que os interferentes são eliminados ou reduzidos, bem como o efeito matriz, além de diminuir a necessidade de manutenção técnica do sistema cromatográfico (TRUFELLI, et al., 2011).

As técnicas mais utilizadas no tratamento da amostra são baseadas em processos físicos, extrações por solventes orgânicos, sólido-líquido, com fluido supercrítico, assistida por microondas, por líquido pressurizado, ultrassônica, técnica de derivação química e micro extrações (MEIRA, 2015).

Considerado uma técnica multirresíduos, outro método bastante utilizado, é o QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe). Anastassiades et al. (2003), em sua pesquisa descreveu o tipo Dispersão de Matriz em Fase Sólida (Matrix Solid - Phase Dispersion - MSPD) e foi elaborado com o objetivo de superar limitações práticas dos métodos multirresíduos de extração, apresentando vantagens como rapidez, facilidade de aplicação, economia, efetividade, robustez e segurança, podendo ser aplicado em qualquer laboratório. O método utiliza pequena quantidade de amostra e de solvente.

Este método surgiu para gerar extratos que pudessem ser analisados por cromatografia líquida e/ou cromatografia gasosa, acopladas a espectrometria de massas em série (GC-MS/MS e LC-MS/MS) [10,28]. O método original consiste na extração de 10 gramas de amostra, adicionando-se 10 mL de acetonitrila e agitando-se por 1 minuto. Em seguida adiciona-se uma mistura de 4 gramas de sulfato de magnésio e 1 grama de cloreto de sódio (partição), agita-se novamente por 1 minuto. Na etapa posterior, para 1 mL de extrato é adicionado 150 mg de sulfato de magnésio e 25 mg de sorvente. Agita-se por 30 segundos e centrifuga-se novamente (IVANOFF, 2011).

Este método multirresíduos é muito utilizado em programas de monitoramento de alimentos, como o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos de Alimentos (PARA) da ANVISA, pelo fato de possibilitar a otimização do monitoramento de vários pesticidas de diferentes grupos químicos em uma única extração em pelo menos 40 tipos de matrizes. Este método, além de ser eficiente, apresenta um menor custo com redução do tempo de trabalho quando comparado aos métodos singulares (IMOTO, 2004).

2.1.2. Determinação do analito

A escolha pela técnica utilizada na detecção dos agrotóxicos no alimento de origem vegetal dependerá de alguns fatores, por exemplo, a estrutura química do composto a ser analisado e a finalidade da análise (sensibilidade e especificidade). As técnicas cromatográficas são as preferidas para a detecção de resíduos de agrotóxicos em alimentos (MIDIO & MARTINS, 1997).

A cromatografia é uma metodologia que objetiva a separação de componentes presentes em uma amostra, pela distribuição entre fase estacionária (FE) e uma fase móvel (FM), conforme as propriedades físico-químicas (REBELO, 2014).

A cromatografia em fase gasosa (CG) combina velocidade, resolução e sensibilidade. Consiste no emprego de FM (fase móvel) gasosa, que transporta os componentes da mistura através da FE (fase estacionária) líquida ou sólida. Os componentes da mistura devem ser termicamente estáveis, voláteis, dissolver-se na FM e apresentar temperatura de ebulição de até 300 °C. A fase estacionária é “empacotada” em uma coluna de metal ou de vidro, colocada dentro do forno do cromatógrafo, onde a temperatura é termostaticamente controlada. Por meio da passagem dos componentes volatilizados pela coluna é que acontece a partição entre a fase estacionária e a móvel (gás). A partir da eluição dos componentes, estes passam pelo detector e são registrados em gráficos. As condições cromatográficas segundo ARAUJO (1999) contemplam aspectos como:

- Tipo de coluna (empacotadas ou capilares);
- Tempo de retenção (medida da interação entre os componentes da amostra e a fase estacionária);
- Polaridade da fase estacionária/composição (conforme a polaridade da amostra a ser analisada);
- Diâmetro interno (DI) das colunas capilares;
- Tipo de injeção da amostra;
- Temperatura da coluna;
- Fluxo de gás ou velocidade do gás carreador, relacionado com a resolução. Fluxos de gás muito baixos comprometem a resolução;
- Volume da amostra injetada, que irá variar conforme o diâmetro da coluna.

2.1.3. Sistema de detecção

A escolha do sistema de detecção dependerá do tipo de substância a ser analisada, ou seja, quais elementos estão presentes nos ingredientes ativos dos agrotóxicos (SILVA, 2008). O mais utilizado atualmente e que apresenta melhores resultados em termos de eficiência, é a espectrometria de massas.

É através de um campo elétrico ou magnético que ocorre a seleção de um íon pela sua razão massa/carga (m/z —mass to charge ratio), identificando o analito de origem. Por meio da m/z se estabelece a composição química elementar e estrutural de compostos, pela formação do íon quasi-molecular e pelas fragmentações controladas e reprodutíveis na cela de colisão por dissociação induzida por colisão (CID) (REBELO, 2014).

2.2. ANÁLISE DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS

É muito dispendiosa a análise de resíduos de agrotóxicos em amostras ambientais ou de alimentos, principalmente quando o número de contaminantes é elevado. Além de exigir a aplicação de técnicas elaboradas e onerosas, existe um número grande de agrotóxicos no comércio e há carência de dados dos produtos utilizados por lavoura, o que acaba por requerer o teste de vários padrões e diferentes metodologias analíticas (FARIA, 2003).

A análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos pode ser efetuada atualmente utilizando-se de várias técnicas, através de métodos rápidos, em que limites mínimos são determinados. A evolução durante

estes últimos cinco anos se deu pelo desenvolvimento de diversas áreas como a ciência da vida, a síntese de novos materiais, a engenharia de instrumentos, técnicas de extração e o desenvolvimento de softwares (GUIOCHON & BEAVER, 2004).

Os métodos cromatográficos são os mais utilizados por apresentarem um alto grau de precisão e determinação de níveis na ordem de nanogramas. Muitos pesticidas são voláteis e estáveis termicamente. Estes são separados por cromatografia gasosa e detectados com métodos seletivos e sensitivos, como a detecção de captura de elétrons, detecção de nitrogênio-fósforo e espectrometria de massa (SANNINO et al., 2004).

Durante o primeiro ano de atividade, o PARA analisou nove produtos: alface, banana, batata, cenoura, laranja, maçã, mamão, morango e tomate. Estes alimentos foram selecionados com base no consumo anual per capita em kg, nos sistemas de cultivo e de manejo de pragas das diferentes culturas e na disponibilidade destes alimentos no comércio dos diferentes Estados engajados no Programa. Os nove produtos foram analisados em relação à presença de 91 diferentes ingredientes ativos. Estes alimentos foram coletados no comércio das cidades de Belo Horizonte, Curitiba, Recife e São Paulo. Quatro laboratórios foram envolvidos na análise dos resíduos com o objetivo de garantir uma maior uniformidade dos resultados e padronização das análises. As determinações foram efetuadas em laboratórios pertencentes ao Sistema Único de Saúde (SUS), que demonstraram capacidade analítica. O Labtox, do Instituto Tecnológico de Pernambuco, foi o único não pertencente ao SUS selecionado por ser o único da região Norte e Nordeste com capacidade analítica instalada (ANVISA, 2003).

Neste primeiro ano, as amostras de morango apresentaram o maior índice de contaminação, sendo determinada a presença dos ingredientes ativos Azoxistrobina, Captana, Diclorvós, Dicofol, Dimetoato, Ditiocarbamatos, Endossulfam, Fentiona, Forato, Iprodiona, Pirazofós, Procimidona, Procloraz, Tetradifona e Vinclozolina. Algumas vezes, cinco diferentes ingredientes ativos estavam presentes na mesma amostra. Um alto grau de contaminação foi também verificado em amostras de tomate, maçã e mamão. Dos alimentos analisados apenas a cenoura não indicou a presença de resíduos de agrotóxicos, enquanto no caso da laranja, batata e banana os índices de contaminação foram baixos. No segundo ano de atividade, foram incluídas amostras colhidas nos Estados de Mato Grosso do Sul, Espírito Santo, Pará, Acre, Goiás, Santa Catarina, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul e Tocantins. A análise das amostras mostrou uma diminuição drástica na presença de agrotóxicos em tomate, não sendo detectada nenhuma amostra contaminada. A cenoura continuou sem apresentar contaminação. Um aumento no índice de contaminação foi verificado em amostras de mamão e morango, onde houve aumento de 19,50% para 37,66%, no mamão, e um aumento de 46% para 54,44% no morango (ANVISA, 2004).

Os esforços do Ministério da Saúde, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, da Anvisa e do Ibama vêm crescendo, inclusive com a disponibilidade do SIA, Sistema de Informação sobre Agrotóxicos, nos meios eletrônicos (STOPPELLI; MAGALHÃES, 2005).

3. CONCLUSÃO

Buscando produzir mais e combater vetores e doenças, a agropecuária evoluiu suas técnicas e incorporou aos seus sistemas produtivos insumos como os agrotóxicos. Após anos, as consequências desastrosas do uso desenfreado desses produtos começaram a surgir e com elas a preocupação dos órgãos de saúde e do meio ambiente. Foi constatada a necessidade de aprimoramento das técnicas

analíticas para ensaios que pudessem quantificar de forma exata e precisa esses analitos em matrizes alimentícias e ambientais. Dessa forma, as técnicas cromatográficas e de detecção romperam barreiras e se consolidaram obtendo bons resultados, em especial a Cromatografia Gasosa, largamente utilizada nesse tipo de análise.

Este artigo buscou demonstrar a importância dessa técnica para a segurança dos alimentos, sendo essa uma das ferramentas utilizadas tanto pelos órgãos fiscalizadores, como por empresas, indústrias, fornecedores e consumidores, para a garantia da inocuidade dos produtos que alimentam a população mundial. Apesar das dificuldades enfrentadas, e da defasagem dos dados sobre a utilização dos agrotóxicos no Brasil, algumas iniciativas despontam e geram resultados que salvam vidas e poupam o meio ambiente todos os dias, sendo louváveis os esforços empregados por estes em prol dessa causa.

Caminhamos a passos curtos e ainda temos muito caminho a percorrer, é preciso que haja uma conscientização que enfatize os males causados aos consumidores, trabalhadores, e meio ambiente. Investimentos governamentais em fiscalização e formas de punir quem insiste em descumprir a lei, utilizando-se desses compostos em quantidades acima do permitido. A Cromatografia Gasosa mostra-se eficaz nas análises desses compostos e está constantemente evoluindo para melhor atender às necessidades dos consumidores.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERTO, M. V.; GALDOS, A. C. R.; MIGLINO, M. A.; SANTOS, J. M. Anencefalia: Causas de uma malformação congênita. **Rev. Neurocienc**, v. 18, n. 2, p. 244-248, 2010.

ANASTASSIADES M, MAŠTOVSKÁ K, LEHOTAY SJ. Evaluation of analyte protectants to improve gas chromatographic analysis of pesticides. **J. Chromatographic**; 1015(1-2): 163-84. 2003

ANVISA, 2003. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos - PARA**. Resultados Analíticos de 2002. Disponível em <http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/residuos/rel_anual_2002_an2.pdf>. Acesso em 02/11/2021.

ANVISA, 2004. **Quantidade de agrotóxicos em alimentos é menor que em 2002**. Disponível em <http://www.anvisa.gov.br/divulga/noticias/2004/100504_3.htm>. Acesso em 02/11/2021.

ARAÚJO J.M. **Química de Alimentos: teoria e prática**. 2ed. Viçosa: Ed. Viçosa - UFV; 1999..

BRASIL. **Decreto nº4.074, de 04 de janeiro de 2002**. Regulamenta a Lei nº7.802, de 11 de julho de 1989, que 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, Brasília, DF, 08 jan. 2002.

CALDAS, E. D.; SOUZA, L. C. K. R. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. **Saúde Pública**, [s. l.], 1 out. 2000.

CHABRA, S.; GLEASON, C. A. Gastroschisis: Embryology, Pathology, Epidemiology. **NeoReviews**, v. 6, n. 11, p. 493-499, 2005.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Section 2 - Recommended International Code of Practice - General Principles of Food Hygiene. In: FAO. **Food Quality and Safety Systems - A Training Manual on Food Hygiene and the Hazard Analysis and Critical Control Point (HACCP) System**, 1998. Disponível em <<http://www.fao.org/docrep/W8088E/w8088e04.htm>>. Acesso em 07 setembro 2021.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Trade Reforms and Food Security. Chapter 2. **Food Security: Concepts and Measurement**, 2003. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/005/y4671e/y4671e06.htm>>. Acesso em 07 setembro 2021.

FARIA, M. V. C. Avaliação de ambientes e produtos contaminados por agrotóxicos, pp. 137-156. In F Peres & J C Moreira (orgs.). **É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente**. Fiocruz, Rio de Janeiro. 2003.

GUIOCHON G.A. & BEAVER L.A., Progress and future of instrumental analytical chemistry applied to the environment. **Analytica Chimica Acta**. 524(1-2):1-14. 2004

IMOTO, M. N. **Validação de método multirresíduo para pesticidas organohalogenados em maçã por cromatografia gasosa com captura de elétrons (CG/ECD) e cromatografia gasosa com espectrometria de massa (CG/MS)**. Dissertação de Mestrado. UFPA, Curitiba, 2004.

IVANOFF, J. P. **Avaliação da potencialidade de utilização do método Quechers na análise multirresíduo de agrotóxicos em hortigranjeiros** [monografia]. [Porto Alegre]: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2011.38f. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/37222>. Acesso em: 9 set. 2021.

JARDIM, A. **Resíduos de pesticidas em alimentos: validação de metodologia analítica, análise em frutas e avaliação da exposição da população brasileira pelo método probabilístico** [tese]. [Brasília]: Universidade de Brasília; 2012.

JIMENEZ, J. J.; BERNAL, J. L.; NOZAL, M. J.; TORIBIO, L.; MARTIN, M. T. Gas chromatography with electron-capture and nitrogen-phosphorus detection in the analysis of pesticides in honey after elution from a Florisil column: influence of the honey matrix on the quantitative results. **Journal of Chromatography**. v. 823, n. 1-2, p. 381-387, 1998.

LICHON M. J. Sample preparation for chromatographic analysis of food. **J. Chromatographic**. 624(1-2):3-9, 1992.

LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil - um guia para ação em defesa da vida**. Rio de Janeiro: RBJA, v.1. 188 p. 2011.

MANTILLA, S. P. S. **Segurança alimentar e segurança de alimentos**. Info Escola. Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <https://www.infoescola.com/saude/seguranca-alimentar-e-seguranca-de-alimentos/>. Acesso em: 9 set. 2021.

MAZOYER, MARCEL; ROUDART, LAURENCE. **História das agriculturas no mundo: Do neolítico à crise contemporânea**. [S. l.]: Editora UNESP, 2008.

MCGLYNN, K. A.; TRABERT, B. Adolescent and adult risk factors for testicular cancer. **Nat Rev Urol**, v. 9, n. 6, p. 339-349, 2012.

MEIRA, A. P. G. Técnicas de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos de origem vegetal: uma revisão. **Segurança Alimentar e Nutricional**, Campinas, SP, v. 22, n. 2, p. 766–777, 2015.

MIDIO AF, MARTINS DI. **Herbicidas em Alimentos: aspectos gerais, toxicológicos e analíticos**. São Paulo: Livraria Varela; 1997. 108 p.

REBELO AM. **Desenvolvimento e validação de método analítico via LC-ESI-MS/MS, para determinação de agrotóxicos em arroz irrigado (Oryzasativa, L.)** [tese]. [Curitiba]: Universidade Federal do Paraná; 2014. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1884/36455>. Acesso em: 9 set. 2021.

ROBBIANO, L.; BARONI, D.; CARROZZINO, R.; MERETO, E.; BRAMBILLA, G. DNA damage and micronuclei induced in rat and human kidney cells by six chemicals carcinogenic to the rat kidney. **Toxicology**, v. 204, n. 2–3, p. 187-195, 2004.

SANNINO A., BOLZONI L. & BANDINI M. Application of liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry to the determination of a new generation of pesticides in processed fruits and vegetables. **Journal of Chromatography**. 1036:161-169. 2004.

SIDDHARTH, M. Study on organochlorine pesticide levels in chronic kidney disease patients: Association with estimated glomerular filtration rate and oxidative stress. **Journal of biochemical and molecular toxicology**, [S. l.], p. 7-8, 29 maio, 2012.

SILVA E. P. **Validação de método de extração e análise de multirresíduo de agrotóxicos em carne bovina por cromatografia gasosa** [dissertação]. [Viçosa]: Universidade Federal de Viçosa; 2008. Disponível em: <http://repositorio.ufv.br/handle/123456789/2069>. Acesso em: 9 set. 2021.

SOUZA CRUZ, S. **Agrotóxicos: orientações, uso e cuidados**. 1. ed. Florianópolis: Epagri, 1992.

TRUFELLI H, PALMA P, FAMIGLINI G, et al. An overview of matrix effects in liquid chromatography – mass spectrometry. **Mass Spectrom Rev**. 30(3):491-509, 2011;.

VIEIRA, H. P. Otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura (ELL-PBT) para piretróides em água e análise por CG. **Química nova**, [s. l.], 3 jun. 2007.