



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ -
CAMPUS LIMOEIRO DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

FÁTIMA RAFAELA DA SILVA COSTA

ANÁLISE MULTIRRESÍDUO DE PRODUTOS PROCESSADOS DE TOMATE

LIMOEIRO DO NORTE – CE

2021

FÁTIMA RAFAELA DA SILVA COSTA

ANÁLISE MULTIRRESÍDUOS DE PRODUTOS PROCESSADOS DE TOMATE

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Tecnologia de Alimentos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – *campus* Limoeiro do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Liberato Milhome

LIMOEIRO DO NORTE – CE

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- C837a Costa, Fátima Rafaela da Silva.
ANÁLISE MULTIRRESÍDUOS DE PRODUTOS PROCESSADOS DE TOMATE / Fátima Rafaela da Silva Costa. - 2021.
78 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Tecnologia de Alimentos, Campus Limoeiro do Norte, 2021.
Orientação: Profa. Dra. Maria Aparecida Liberato Milhome.
1. Extrato de tomate. 2. Ketchup. 3. Molho de tomate. 4. Multirresíduo. 5. QuEChERS. I. Título.
CDD 664
-



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
Rua Estevão Remígio de Freitas, 1145 - Bairro Centro - CEP 62930-000 - Limoeiro do Norte - CE - www.ifce.edu.br

ANEXO

FÁTIMA RAFAELA DA SILVA COSTA

ANÁLISE MULTIRRESÍDUO DE PRODUTOS PROCESSADOS DE TOMATE

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Tecnologia de Alimentos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará *Campus* Limoeiro do Norte como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Aprovado em: 22/12/2021.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria Aparecida Liberato Milhome (Orientadora)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
(IFCE) - *campus* Limoeiro do Norte

Profa. Dra. Marlene Nunes Damaceno (Membra Interna Titular)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
(IFCE) – *campus* Limoeiro do Norte

Profa. Dra. Renata de Oliveira Silva (Membra Externa Titular)
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)



Documento assinado eletronicamente por **Marlene Nunes Damaceno, Professora do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico**, em 24/01/2022, às 14:25, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Aparecida Liberato Milhome, Professora do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico**, em 24/01/2022, às 16:32, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata de Oliveira Silva, Usuário Externo**, em 27/01/2022, às 16:19, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade do documento pode ser conferida no site https://sei.ifce.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0 informando o código verificador **3336248e** e o código CRC **0C8C6F86**.

*“A Deus, o Centro e a Razão da minha vida.
Aos meus pais Raimundo Maciel e Maria Ivaní
pelo incentivo e amor por mim.
A minha filha Laura Valentina e meu esposo
Joél Ribeiro por sonharem junto comigo.”*

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço ao Soberano Deus, meu refúgio e fortaleza, minha luz e salvação. Aquele que me fez entender que entregar a vida incondicionalmente a Ele, seria o único caminho para conseguir serenidade diante dos obstáculos. Glorifico cada passo dado e a cada queda dolorida ofereceu-me Tua mão levantando minha face e enxugando minhas lágrimas que muitas vezes estavam contidas no mais oculto de Minh' alma. Rendo graças e louvores por me deixar ultrapassar tantas provações, dentre elas a pandemia do Covid-19, a perda de entes queridos para a doença e que mesmo sendo contaminada pelo vírus me deixastes viver. A vivência de dias angustiantes de isolamento e com constante falta de ar me fez entender o verdadeiro sentido da vida e o significado de uma pausa para uma vida de turbulências e agoniações.

Gostaria também de agradecer às pessoas que me acompanharam e foram fundamentais para a realização de mais este sonho. Por isso, expresso aqui através de palavras sinceras um pouquinho da importância que elas tiveram e ainda têm nesta caminhada.

Minha gratidão especial a Prof. Dra. Maria Aparecida Liberato Milhome, minha orientadora, sobretudo uma querida e grande amiga que o PGTA me deu, grata pela pessoa e profissional. Obrigada por sua dedicação que por muitas vezes deixou de lado seus momentos de descanso para me ajudar e me orientar, principalmente, por sempre ter acreditado e depositado nesse período de pesquisa, sua confiança em mim. Sou grata também porque conheci seu lado humano espiritual que em muitos momentos avivou minha fé com conselhos para a vida pessoal. Nada disso teria sido possível sem sua orientação, apoio, confiança e amizade, não somente neste trabalho, mas em todo o caminho percorrido até aqui.

Aos meus pais Raimundo Maciel e Maria Ivaní por me incentivarem desde sempre nos estudos, mesmo diante de tantas adversidades. Por tantas vezes que a situação financeira era precária e literalmente tiraram o pão da boca para pagar uma apostila, um lanche, um curso, uma passagem de ônibus e pelo profundo apoio estimulando-me nos momentos mais difíceis. Obrigada por desejarem sempre o melhor. Pelo esforço que fizeram para que eu pudesse superar cada obstáculo no caminho e chegar aqui, principalmente, pelo imenso amor que vocês têm por mim. Vocês por serem meus pilares de vida, sou eternamente grata por tudo que sou, por tudo que consegui conquistar e pela felicidade que tenho.

A minha irmã Roberlânia Silva por todo apoio colaborando com meus sonhos e sonhando-os por mim, mesmo não gostando nenhum pouco de estudar, mas sempre esteve ali, dizendo que tudo ia dar certo. A minha irmã Raionára Bruna que perturbo diariamente sua vida

com inúmeros interesses meus, mas o não como resposta dela, foi sempre um sim na prática. Obrigada por tudo e por tanto que faz por mim. Sou imensamente feliz por tê-las em minha vida.

Quão grata sou pelo apoio de meu esposo Joélio Ribeiro e da minha joia rara, Laura Valentina, que mesmo não conhecendo ainda o quanto ela foi ferramenta principal de incentivo para lutarmos juntos nessa jornada de desafios. Agradeço muito a Deus por me dar de presente um esposo compreensivo, dedicado, que em muitos momentos foi pai, mãe, cozinheiro e dono de casa enquanto me debruçava nos estudos.

Gratidão a minha segunda mãe Verônica Nunes e seu esposo, meu segundo pai Lobão, com a mana Letícia e também ao Luís Henrique, que foram minha segunda família, desde o início do ciclo na minha graduação. Vocês foram suporte na minha caminhada acadêmica e me fizeram acreditar que existem anjos na terra. Serei eternamente grata pelo amor e carinho por mim e pelos meus. Amo vocês!

A todos os meus professores que desde a educação infantil até a pós-graduação acreditaram no meu potencial, ao corpo da Escola Professora Irene Nonato da Silva onde cursei meu ensino básico e motivou de tantas formas ao crescimento intelectual, que cumprem seu legado até hoje, sempre me apoiou e incentivou nos estudos.

Obrigada, muito obrigada!

À professora Dra. Mayara Salgado e Silva e Adrícia Melo por terem me incentivado tanto para inscrição no curso do Mestrado época em que fui sua bolsista.

Aos professores membros da banca de Qualificação Dra. Renata de Oliveira Silva e Profa. Dra. Luana Guabiraba Mendes pela disposição e sábias considerações para o enriquecimento deste trabalho. Aos membros da banca de Defesa Dra. Renata que novamente colaborou significativamente com meu trabalho e a Profa. Dra. Marlene Nunes Damaceno que contribuiu com suas sábias colocações. E a todos os professores que contribuíram e passaram pela minha vida profissional colaborando com conhecimento e desenvolvimento acadêmico.

Meus colegas de mestrado pelos momentos compartilhados e por algum momento terem me ajudado de forma direta ou indiretamente. Especialmente ao quarteto fantástico composto por Fernanda Tayla, Ana Thaís, Kenedy Rocha e eu. Como foi intenso nossos dias mesmo sendo compartilhados na maioria das vezes virtualmente devido a pandemia. Fomos suporte uns para os outros. Obrigada Tayla por me dar acolhimento uns dias em tua casa na Capital, isso facilitou bastante minha locomoção para ida ao laboratório do NUTEC.

Ao Prof. Msc. Diego Gadelha por incentivar e colaborar com as linhas de raciocínio dessa pesquisa.

Ao Bolsista de iniciação científica, amigo e também cunhado João Vitor de Melo Freitas, sua ajuda foi de grande importância para a realização deste trabalho.

Aos técnicos de laboratórios que contribuíram para o andamento desta pesquisa e pela disponibilidade no esclarecimento de dúvidas.

Ao Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará, NUTEC – Fortaleza, na pessoa de Vitor Paulo Andrade e Silva e Crisiana de Andrade Nobre pelo suporte e dedicação na realização das análises cromatográficas.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará *Campus* Limoeiro do Norte pelo suporte na realização desta etapa em minha vida. Agradeço muito a minha amiga e técnica do laboratório de solos e águas, Esiana Rodrigues e demais servidores por sua gentileza e pelo profissionalismo.

A Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico - FUNCAP pelo apoio financeiro e ao incentivo à pesquisa e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES.

Agradeço a Deus e a Nossa Senhora por me abençoarem com tantos presentes divinos dando-me além do que posso merecer. Obrigada meu Pai por tudo de bom que tenho e que sou. Agradeço também aos santos e anjos que sempre estão olhando por mim e intercedendo a meu favor. Sem essa força divina nenhuma conquista seria possível.

Fátima Rafaela da Silva Costa

“Dentre todos os venenos o que mais temo é o veneno da mente humana, pois ele pode matar a alma.”

Adeilson Lopes

RESUMO

Alguns agrotóxicos apresentam estabilidade química e podem permanecer no alimento, mesmo após o processamento. Com isso há uma necessidade de monitorar não só os alimentos *in natura* mas também que passam pelo processo de industrialização. Nesse contexto objetivou-se analisar produtos alimentícios derivados do tomate (extrato de tomate, molho de tomate e ketchup), quanto aos níveis de resíduos de agrotóxicos. As amostras foram adquiridas no comércio local do estado do Ceará precisamente nos municípios de Limoeiro do Norte e Quixeré na região do Vale do Jaguaribe. Um total de 15 amostras coletadas para as análises. Foram realizadas as análises experimentais de preparo e extração das amostras. Para a preparação e extração de amostras dos produtos foi utilizado o método QuEChERS (*quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe*) associado a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG- MS) para a detecção de resíduos de agrotóxicos. Os parâmetros de validação se mostraram em conformidade com as diretrizes nacionais apresentando faixas eficientes de seletividade, linearidade, precisão e exatidão, sendo assim útil para análise das amostras reais. Os resultados indicaram que dentre as 15 amostras analisadas foi detectado 1 princípio ativo em uma amostra de molho de tomate, porém abaixo dos limites da União Européia. A concentração encontrada na amostra foi de 0,05 mg.kg⁻¹ de bifentrina, quantidade acima do LMR estabelecido pela legislação brasileira para cultura do tomate. Com isso, observa-se a necessidade de uma revisão contínua dos limites estabelecidos pelas legislações vigentes para uma maior padronização dos níveis estabelecidos para o controle da qualidade dos alimentos. Os resultados mostram a relevância do monitoramento dos resíduos de agrotóxicos nos produtos do tomate e da validação de novas metodologias pode corroborar para este controle.

Palavras chaves: Extrato de tomate, Ketchup, Molho de tomate, Multirresíduo, QuEChERS.

ABSTRACT

Some pesticides are chemically stable and can remain in the food, even after processing. Thus, there is a need to monitor not only fresh foods, but also foods that go through the industrialization process. In this context, the objective was to analyze food products derived from tomato (tomato extract, tomato sauce and ketchup), regarding the levels of pesticide residues. The samples were acquired in the local commerce of the state of Ceará, more precisely in the cities of Limoeiro do Norte and Quixeré, in the region of the jaguaribe valley. A total of 15 samples were collected for analysis. Experimental analyzes of sample preparation and extraction were performed. For the preparation and extraction of samples of the products, the QuEChERS method (quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe) associated with gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) was used to detect residues of pesticides. The validation parameters were shown to comply with national guidelines, presenting efficient ranges of selectivity, linearity, precision and accuracy, thus being useful for the analysis of real samples. The results indicated that among the 15 samples analyzed, 1 active ingredient was detected in a sample of tomato sauce, but below the limits of the European Union. The concentration found in the sample was 0.05 mg kg⁻¹ of bifenthrin, an amount above the MRL established by the Brazilian legislation for tomato cultivation. Thus, there is a need for a continuous review of the limits established by current legislation, for greater standardization of the levels established for food quality control. The results show the relevance of monitoring pesticide residues in tomato products and the validation of new methodologies can corroborate this control

Keywords: Tomato extract, Ketchup, Tomato sauce, Multi-residue, QuEChERS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Utilização de agrotóxicos pelo Brasil e Estados Unidos entre 2008 e 2018.....	26
Figura 2 - Classificação dos agrotóxicos de acordo com a toxicidade.....	29
Figura 3 - Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas Thermo Scientific.	41
Figura 4 - Etapas do método de extração QuEchERS.....	44
Figura 5 - Extrações com sais, clean-up e extrato final.....	45
Figura 6 - Cromatograma Modo SIM, solução mix 2 mg.L-1 com sobreposição de matriz....	49
Figura 7 - Extratos de produtos industrializados do tomate prontos para análise GC/MS.....	57
Figura 8 - Resultado das análises nas amostras de produtos processados.....	57
Figura 9 - Espectro de massa do composto bifentrina identificado na amostra FMT.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais pragas e doenças que acometem danos na cultura do tomate.	23
Tabela 2 - Limites Máximo de Resíduos de agrotóxicos em pasta de tomate e ketchup.	35
Tabela 3 - Classificação e Fragmentação dos 35 compostos analisados.	45
Tabela 4 - Valores dos Limites de quantificação (LQ) com os respectivos LMR's da legislação brasileira e internacional.....	50
Tabela 5 - Linearidade dos ingredientes ativos. (Continua).	52
Tabela 5 - Linearidade dos ingredientes ativos. (Conclusão).	53
Tabela 6 - Parâmetros de precisão e exatidão do método.	54
Tabela 7 - Origem das indústrias de processamento das amostras comerciais.	56
Tabela 8 - Classificação do composto Bifentrina.	59
Apêndice A – Resultados das amostras de produtos processados do tomate em mg/kg.	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRASCO	Associação Brasileira de Saúde Coletiva
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BPA	Boas Práticas Agrícolas
CG ou GC	Cromatografia Gasosa
CL ou LC	Cromatografia Líquida
DL ₅₀	Dose Letal
FAO	Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura
HPLC ou	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> ou
CLEA	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDA	Ingestão Diária Aceitável
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
LD	Limite de Detecção
LMRs	Limites Máximos de Resíduos
LQ	Limite de Quantificação
MAPA	Ministério de Agropecuária, Pecuária e Abastecimento
MQP	Mínimo dos Quadrados Ponderados

MS	Espectrometria de Massas
OC	Organoclorados
ONU	Organização das Nações Unidas
OP	Organofosforados
QuEChERS	<i>Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe</i>

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
RESUMO.....	9
ABSTRACT	10
LISTA DE FIGURAS.....	11
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	13
1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo geral.....	20
2.2 Objetivos específicos.....	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 A cultura do tomate.....	21
3.2 Os Agrotóxicos	24
3.3 Produtos industrializados derivados do tomate.....	35
3.4 Métodos utilizados nas análises dos agrotóxicos.....	38
3.5 Validação do Método.....	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 Coleta de amostras	43
4.2 Reagentes.....	43
4.3 Preparo das Soluções Analíticas.....	43
4.4 Extração por QuEChERS.....	43
4.4 Condições cromatográficas.....	45
4.5 Validação do método	46
4.6 Análise dos produtos comercializados por cromatografia gasosa.....	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 Parâmetros de validação	49

5.2 Análise dos produtos do tomate	55
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	64
REFERÊNCIAS	65
APÊNDICES	78

1 INTRODUÇÃO

O mercado alimentício tem se preocupado cada vez mais em controlar a qualidade dos produtos comercializados. Se uma matéria-prima contaminada por resíduos de agrotóxicos for utilizada no preparo do alimento, este pode vir a ser também contaminado por determinados resíduos. Diversas pesquisas apontam a presença de resíduos de agrotóxicos em processados de diferentes matrizes alimentícias tais como frutas, cereais, hortaliças (DUAN 2018; CHEN 2014).

Uma implicação direta da presença desses resíduos nos alimentos são os níveis de agrotóxicos utilizados em várias etapas nas lavouras desde a pré-emergência das sementes, manejo e tratos culturais até os setores de armazenamento e beneficiamento agrícola evitando a ação danosa de organismos nocivos para a cultura. Um levantamento conduzido pela Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura – FAO em 2018, informa que o Brasil ocupou a terceira posição quanto ao consumo de agrotóxicos em toneladas atrás apenas da China e Estados Unidos, com o primeiro e segundo lugar (FAO, 2018).

Esse consumo está relacionado a um modelo tecnológico de produção agrícola criado em 1950, a partir da Segunda Guerra Mundial onde surgiu a Revolução Verde, implicando na criação e no desenvolvimento de novas atividades de produção de insumos ligados à agricultura. Em contrapartida, para o aumento da produção o modelo tecnológico preconizava o incentivo ao uso intensivo de insumos químicos (agrotóxicos e fertilizantes) contra pragas e insetos causando problemas relacionados à saúde do agricultor (produtor/coletor) e ao meio ambiente. Esse modelo teve o apoio financeiro direto do governo federal por meio de isenção de impostos para a instalação de fábricas no país e a criação de linhas de crédito rural que incentivassem o uso dos agrotóxicos. Nesse período, a expansão da oferta e da demanda de agrotóxicos beneficiava-se de um decreto (21.114/1934) historicamente defasado no qual não havia qualquer menção aos efeitos adversos dessas substâncias à saúde humana e ao meio ambiente (FRANCO *et al.*, 2016).

A cada ano novos grupos químicos são liberados no país, foram 500 princípios ativos de janeiro de 2021 até os primeiros dois dias do mês de dezembro de 2021, o maior número registrado pelo Ministério da Agricultura que vem compilando esses dados desde o ano 2000. As aprovações desses insumos vêm crescendo, pois comparado ao ano de 2020 esse volume aumentou 1,4% em registros pela legislação, resultando em impactos em diversas áreas tanto

ambiental como social, aumentando assim consideravelmente o risco de contaminação (SALATI, 2021; PIGNATI *et al.*, 2017; PINHEIRO *et al.*, 2016).

O aumento da utilização desses insumos no país reflete no progresso das empresas fabricantes de produtos químicos que oferecem pacotes tecnológicos de venda e assistência no campo. Esse crescimento mundial de consumo, ultrapassou de 93% no período de 2002 à 2012, cerca de 190% a mais nesse mesmo período. Já no ano de 2016, o Ministério da Saúde divulgou o Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos demonstrando o aumento na comercialização de agrotóxicos no país faturando em torno de US\$ 12,2 bilhões, em 2014, o equivalente a R\$ 25 bilhões, correspondendo assim à 13% das vendas (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2016).

Segundo Jobim *et al.* (2010) o uso dessa tecnologia agrícola ao mesmo tempo que gera crescimento econômico e aumento da produtividade no campo chega a provocar consequências negativas ao meio ambiente e à saúde da humanidade com intoxicações pela exposição direta e também indireta dos indivíduos, oriundas do consumo de água e alimentos contaminados com agrotóxicos (RIGOTTO; PESSOA, 2010; DEIHIMFARD *et al.*, 2014). Os impactos causados por esses resíduos tóxicos já são bem conhecidos pela literatura e ainda assim absurdamente o Brasil consome grandes quantidades destes agrotóxicos ficando entre os maiores consumidores do mundo (RIGOTTO *et al.*, 2014)

Devido ao fato do Brasil não possuir um sistema adequado de registro capaz de identificar e especificar os agrotóxicos envolvidos nos casos de intoxicações agudas e crônicas, poucos são os dados sobre intoxicações por agrotóxicos. Alguns documentos contextualizam estudos que debatem sobre esses impactos causados pelos agrotóxicos. Dentre eles o dossiê ABRASCO que reúne artigos relatando vários casos contendo pesquisas que exibem a presença de resíduos excedendo o Limite Máximo de Resíduos – LMRs permitidos como também a presença desses Ingredientes Ativos – IAs não autorizados para algumas culturas pois não são descritos para combater determinadas pragas (CARNEIRO, 2015).

As lavouras de tomate são acometidas por inúmeras pragas que atacam a plantação impossibilitando o cultivo e reduzindo a produtividade e a qualidade do fruto. Em função disso, os produtores fazem aplicação de uma grande quantidade de agrotóxicos com a finalidade de garantir a produtividade almejada (PINHO *et al.*, 2012; SALAMZADEH *et al.*, 2018). Além disso alguns agricultores não obedecem aos regulamentos de controle do seu uso ou não foram instruídos e treinados para o uso do tipo adequado do insumo, hora ou dose de produto usado

na cultura fazendo com que o produto se mantenha ali mesmo após o período de carência (JALLOW *et al.*, 2017).

A resistência de alguns deles nas culturas e sua difícil degradação pode vir a contaminar os alimentos processados derivados do produto *in natura*, mesmo após o processo de industrialização (GUEDES, 2016; ARIAS *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2014, WANG *et al.*, 2013; CARNEIRO, 2013). Os níveis desses resíduos encontrados nos produtos processados podem ser influenciados por vários fatores após o processamento como a evaporação, fervura, degradação térmica, dissolução (lavagem com água ou solventes), remoção mecânica (descascamento da casca vegetal), volatilização e mudanças de peso (DORDEVIĆ *et al.*, 2016).

Uma das alternativas para a avaliação de riscos é a combinação de instrumentos teóricos para avaliação do potencial de contaminação de agrotóxicos com métodos experimentais para determinação dos resíduos de agrotóxicos presentes na água e em alimentos. Dentre as técnicas utilizadas para a extração de resíduos em alimentos tem se destacado um método simples e rápido denominado QuEChERS (do inglês, *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*). Esse método associado a Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-MS) como técnica de detecção promove inúmeras vantagens para análise de alimentos tais como elevada seletividade e sensibilidade (ANASTASSIADES *et al.*, 2003). O método QuEChERS pode ser aplicado para extração das amostras comerciais (extratos, molhos e ketchups) comercializados nos supermercados da região do Vale do Jaguaribe.

Diante desse contexto objetivou-se com esse trabalho analisar possíveis traços de resíduos de agrotóxicos em produtos de tomate industrializados: o extrato de tomate, molho de tomate e ketchup vendidos em supermercados da região, empregando a metodologia multirresíduo associada ao QuEChERS/CG/MS. A escolha em analisar produtos derivados do tomate está relacionada a popularidade desses *commodities* na mesa de uma grande parcela da sociedade além de ser umas das hortaliças que apresenta alto índice de contaminação nos monitoramentos dos últimos anos. (ANVISA, 2008)

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Analisar resíduos de agrotóxicos em produtos industrializados derivados do tomate tais como: extrato de tomate, molho de tomate e ketchup comercializados no estado do Ceará.

2.2 Objetivos específicos

- a) Validar a metodologia para a matriz a alimentícia a base de tomate usando QuEChERS/ CG-MS;
- b) Avaliar níveis de resíduos de agrotóxicos por cromatografia em produtos de tomate (extrato de tomate, molho de tomate e ketchup) através do método multirresíduo previamente validado por QuEChERS/ CG-MS;
- c) Comparar os resultados dos níveis de resíduos com a legislação brasileira e internacional.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A cultura do tomate

O tomate (*Solanum lycopersicon* L.) tornou-se um dos frutos mais renomados mundialmente, participando do dia a dia dos consumidores em diferentes formas (RATTANAVIPANON *et al.*, 2021). De origem ainda desconhecida, ao fruto do tomate é atribuída a América Latina, de onde foi provavelmente exportada para o continente europeu através da Região Andina no século XVI (BERGOUGNOUX, 2014; LI, *et al.*, 2020; VÉLEZ-TERREROS *et al.*, 2021).

Pertencente ao grupo das hortaliças, mesmo sendo classificado como um fruto, o tomate faz parte da dieta brasileira, juntamente com outras espécies integrando em saborosas saladas (CONAB, 2019). De grande relevância econômica o tomate é um dos produtos agrícolas mais processados mundialmente, obtendo como produtos os extratos, molhos, pastas, ketchups, e outros derivados (BERGOUGNOUX, 2014; OLIVEIRA-BOUZAS *et al.*, 2021; RATTANAVIPANON *et al.*, 2021; VÉLEZ-TERREROS *et al.*, 2021; RATTANAVIPANON *et al.*, 2021).

Uma olerícola que apresenta alta perecibilidade por conter cerca de 90% de água quando crua, estando assim mais suscetível a possibilidade de multiplicação microbiana. A matéria seca é aproximadamente 50% constituída por carboidratos como frutose, glicose e ainda 94% de água livre, composição ainda passível de deterioração a longo prazo (OLIVEIRA-BOUZAS *et al.*, 2021).

Devido ao fato de ser um produto bastante perecível, uma parte dessa produção chega à mesa do consumidor de forma processada. Segundo o IBGE em torno de 35% da produção são destinados ao manejo de tomate para industrialização, sendo o restante para consumo *in natura*. (IBGE, 2019)

Atualmente a cadeia produtiva do tomate industrializado se destaca por apresentar relevância econômica nas indústrias alimentícias de produtos prontos para o consumo além de insumos para outras cadeias. De acordo com a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO), a produção mundial de tomate atingiu em 2019 milhões de toneladas (VÉLEZ-TERREROS *et al.*, 2021).

3.1.1. Importância econômica da cultura do tomate

Segundo a FAO respondendo a 31% da produção mundial, o maior produtor da hortaliça é a China ultrapassando um território com mais de um milhão de hectares cultivados, resultando em mais de 56 milhões de toneladas. Já o Brasil ocupa o 9º lugar (2,5%) produzindo 4.167.629 toneladas em uma área de 63.980 hectares, atingindo uma produtividade média de 65,14 toneladas por hectare (FAOSTAT, 2018).

Atualmente a cadeia produtiva do tomate industrial se destaca por apresentar relevância econômica nas indústrias alimentícias de produtos prontos para o consumo, além de insumos para outras cadeias. De acordo com a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO), a produção mundial de tomate atingiu em 2019, milhões de toneladas (VÉLEZ-TERREROS *et al.*, 2021).

No ano de 2016 o Brasil produziu segundo a FAO 4.167.629 toneladas em uma área de 63.980 hectares alcançando uma produtividade média de 65,14 toneladas por hectares. Conforme os dados obtidos do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística a produção nacional de tomate está concentrada nas Regiões Sudeste, Centro-Oeste e Nordeste (os Estados mais produtores são Ceará, Pernambuco e Bahia, representando 92% da produção da Região). (FAOSTAT, 2018)

Apesar desses Estados despontarem sua produção nos últimos anos, suas produtividades ainda são baixas comparada a produção do país que chegou a 68.000 t/ha. Este fato está relacionado a instabilidade climática da região e ao longo período de estiagem que vem enfrentando, dificultando o manejo adequado da cultura e também as inúmeras pragas que vem afetando o crescimento e o desenvolvimento das plantas (IBGE, 2019; SILVA *et al.*, 2014).

3.1.2. Doenças e pragas no manejo

Diversas espécies de pragas (insetos e ácaros) atacam a cultura do tomateiro para processamento industrial. Isto ocorre no manejo de sementeira durante o transplântio, perdurando até a época de colheita dos frutos. (EMBRAPA, 2018).

Na cultura do tomate há diferentes modalidades em aplicação no uso de agrotóxicos para controle de pragas e doenças. Como por exemplo os herbicidas que são usados para o controle de plantas daninhas durante o manejo de semeadura, transplântio, pós-emergência das mudas. A aplicação de herbicidas seletivos em pré-emergência e pós-emergência viabiliza o

controle na linha de plantio; o que não acontece com eficiência em outros métodos de controle (OLIVEIRA JÚNIOR, 2011). A Tabela 1 apresenta principais pragas e doenças na cultura.

Tabela 1 – Principais pragas e doenças que acometem danos na cultura do tomate.

Classificação	Nome popular	Nome científico
Pragas	Mosca Branca	<i>Bemisia tabaci</i>
	Pulgões	<i>Myzus persicae</i>
	Trips	<i>Frankliniella schultzei</i>
	Traça do tomateiro	<i>Tuta absoluta</i>
	Broca-pequena	<i>Neoleucinodes elegantalis</i>
	Broca-grande	<i>Helicoverpa zea</i>
	Larva-minadora	<i>Liriomyza spp</i>
Doenças	Mancha bacteriana	<i>Xanthomonas vesicatoria</i>
	Pinta-preta	<i>Alternaria solani</i>
	Mancha-de-estenfilio	<i>Stemphylium solani</i>
	Septoriose	<i>Septoria lycopersici</i>
	Murcha-de-fusário	<i>Fusarium oxysporum</i>
	Antracnose	<i>Colletotrichum gloeosporioides</i>
	Mela de rizoconia	<i>Rhizoctonia solani</i>

Fonte: EMBRAPA (2018).

O controle químico traz como desvantagem uma questão bastante discutida, a toxicidade de algumas moléculas para o homem e para o meio ambiente. Outra questão pertinente é o surgimento de biótipos de plantas daninhas resistentes que tem preocupado os agricultores, pois após sucessivas exposições (pressão de seleção) a um mesmo herbicida ou herbicidas de mesmo mecanismo de ação, elas continuam nas lavouras. Christoffoleti *et al.* (1994) defendem a ideia de que o agente causador de resistência não é o herbicida e sim, o agente que seleciona os indivíduos resistentes.

Essa pressão de seleção causa alterações nas plantas daninhas, degradando a molécula do tomate, modificando seu metabolismo, por exemplo. As moléculas registradas para o tomateiro por serem reduzidas, apresentam limitações durante o manejo de plantas daninhas, levando em consideração que os herbicidas registrados para o controle de gramíneas no tomateiro são fluazifop-pbutil, napropamida, clethodim, quizalofop-p-ethyl e trifluralina (RODRIGUES & ALMEIDA, 2011; MAPA, 2021). Outro fato é que alguns maquinários utilizados em áreas de soja e milho, como semeadoras/adubadeiras, são utilizados na

tomaticultura para adubar os sulcos de plantio. Esses implementos podem introduzir pragas resistentes nas áreas de cultivo de tomate.

Quando não se tem controle das infestações, isso pode implicar numa maior quantidade de aplicação desses defensivos destinada à eliminação da praga, porém ocasionando em ineficácia e na grande probabilidade de ocorrência residual de agrotóxicos. Para Balcewicz (1999) exceder o limite de aplicação de agrotóxicos nas culturas é prejudicial e faz com que o tomate convencional apresente alteração no valor proteico, nas vitaminas A e C, e no sabor. Além disso, causa interferência na quantidade de licopeno, substância encontrada no tomate e reconhecida na prevenção do câncer. No mínimo, torna-se ambíguo comer tomate para adquirir atividade antioxidante do carotenoide que combate o câncer, se o excesso de agrotóxico pode prejudicar a saúde do indivíduo (BALCEWICZ, 1999; GIOVANUCCI, 2000; AZEVEDO, 2003).

O estudo de Castro, Daiuto e Vieites (2016) avaliou a qualidade do tomate consumido *in natura* em 10 restaurantes da cidade de Botucatu-SP. De acordo com os resultados obtidos, as concentrações de agrotóxicos encontradas nos tomates coletados foram superiores aos limites máximos permitidos para os ingredientes ativos imidacloprido, tebuconazol e clorpirifós nos diferentes estabelecimentos. Verificou-se uma concentração de imidacloprido seis vezes superior ao limite máximo permitido de $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$ especificado pela legislação. O tebuconazol teve uma concentração equivalente à permitida, $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$, em quase todos os tomates. Já o princípio ativo clorpirifós foi detectado com concentrações exorbitantes. Cerca de vinte e três vezes superior ao limite máximo permitido de $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$. O clorpirifós é um inseticida que só pode ser usado em campo para produção de tomate industrial. Os resultados do estudo levam a crer que as normas regidas pela ANVISA para os LMRs não foram seguidas.

3.2 Os Agrotóxicos

Com o intuito de reduzir ou até mesmo dissipar os danos causados por pragas e/ou doenças e à vista disso aumentar os índices de produção agrícola, os produtores fazem o uso de agrotóxicos.

Os agrotóxicos são definidos como: qualquer substância ou mistura de substâncias, usadas para prevenir, destruir ou controlar qualquer praga – incluindo vetores de doenças humanas e animais, espécies indesejadas de plantas ou animais, causadoras de danos durante (ou interferindo) a produção, processamento, estocagem, transporte ou distribuição de

alimentos, produtos agrícolas, madeira e derivados, – ou que deva ser administrada para o controle de insetos, aracnídeos e outras pestes que acometem os corpos de animais de criação de acordo com a FAO, Programa da Organização das Nações Unidas (ONU), responsável pelas áreas de agricultura e alimentação (FAO, 2003).

A regulamentação da lei Federal Nº 7.802/1989 (Art. 1º, Inciso IV, do Decreto n. 4.074, de janeiro de 2002) decretou o uso do termo agrotóxico e o designou como:

Produto e componente de processos físicos, químicos ou biológicos utilizados no setor de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade é alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como da ação de substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento (redação do Decreto).

O decreto acima declara a finalidade na utilização dos agrotóxicos e seus destinos, reiterando a “proteção” dos ambientes citados. Contudo há inúmeras consequências à saúde humana como afirmam Rosa, Pessoa e Rigotto (2011).

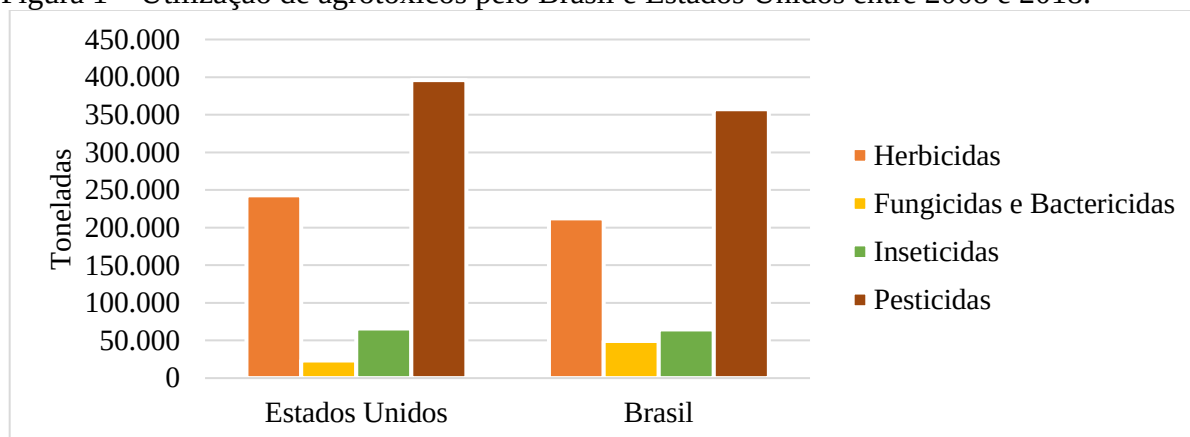
As esferas governamentais que avaliam os registros de agrotóxicos no país são: Ministério da Saúde (MS) através da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) Ministério do Meio Ambiente por intermédio do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). A ANVISA determina a classificação toxicológica dos produtos formulados, estabelece o LMR dos compostos para cada cultura, a Ingestão Diária Aceitável (IDA), além de realizar estudos de avaliação de risco ocupacional e na dieta. Cabe ao IBAMA avaliar os impactos dos agrotóxicos no meio ambiente e em outros organismos vivos e ao MAPA avaliar a eficiência com relação ao uso do produto no campo (Brasil, 2002).

Os agrotóxicos podem ser classificados de acordo com a ação a que se destina como por exemplo inseticidas, fungicidas, herbicidas, dentre outros. No mercado brasileiro, os herbicidas representam 45% do total de agrotóxicos comercializados, os fungicidas correspondem a 14% desse total, os inseticidas 12% e demais categorias por 29% (ANVISA, 2018).

Os níveis desses resíduos são controlados através dos Limites Máximos de Resíduos (LMRs) por produto de origem vegetal, definidos no Brasil pela Anvisa, com base no *Codex*

Alimentarius (FAO). Segundo a FAO (2019) o uso de agrotóxicos apontou uma elevada utilização pelos produtores de 2011 até 2018. Durante os anos 2008 a 2018, o Brasil e Estados Unidos ficaram entre os 10 países que mais utilizaram agrotóxicos no Mundo. A Figura 1 mostra que os herbicidas estão entre as classes de agrotóxicos de maior uso nesses países, com mais de 200.000 toneladas nesse período.

Figura 1 – Utilização de agrotóxicos pelo Brasil e Estados Unidos entre 2008 e 2018.



Fonte: Adaptado de FAO (2019).

Atualmente, estão registrados em torno de 500 princípios ativos para um total de 153 culturas, onde 445 dos princípios ativos são autorizados para uso no país e 52 deles não têm autorização para uso agrícola pela ANVISA. O registro desses insumos no Brasil é feito pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, porém a avaliação de risco para a saúde humana é de responsabilidade da Anvisa (ANVISA, 2021).

Embora esses compostos sejam utilizados nas culturas para obter uma produtividade das colheitas e eficácia na qualidade dos frutos, seus resíduos em frutas e legumes constituem risco para a saúde dos consumidores (CONACHER; MES, 1993). Em vista disso, governos e organizações internacionais tem estabelecido Limites Máximos de Resíduos (LMR) para a ocorrência de pesticidas nos alimentos. Alguns princípios ativos apresentam elevada toxicidade, como organofosforados e carbamatos, que são capazes de atuar no sistema nervoso central inibindo a enzima acetilcolinesterase, causando desde dor de cabeça, náuseas, taquicardia e fraqueza muscular. Além da toxicidade eles são capazes de permanecer durante anos no meio ambiente (ZHOU, 2016).

Já que a avaliação de um indivíduo a exposição desses resíduos é um desafio dado que os modelos experimentais, apenas a um princípio ativo, enquanto que a população está exposta a vários produtos tóxicos.

3.2.1. Classificação dos agrotóxicos

Os agrotóxicos são classificados quanto ao destino de sua ação e com relação ao poder de ação do princípio ativo sobre organismos-alvo como: inseticidas, fungicidas, herbicidas, acaricidas, dentre outros (PELAEZ et al., 2010). Há uma variedade de grupos químicos estabelecidos para cada tipo de agrotóxico.

3.2.1.1 Inseticidas

Os inseticidas tem a finalidade de combater aos insetos, larvas e formigas, pertencentes a quatro grupos químicos distintos:

- ✓ Organoclorados (OC): são um grupo de compostos clorados bastante utilizados nas lavouras, e por permanecer no ambiente por um longo período pertencem à classe de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Derivados do clorobenzeno, do ciclo-hexano ou do ciclodieno. Na maioria dos países sua utilização é proibida por possuírem um monitoramento contínuo da contaminação de alimentos e do ambiente (AKTAR; SENGUPTA; CHOWDHURY, 2009).
- ✓ Organofosforados: de amplo espectro, são ingredientes ativos derivados do ácido fosfórico e tio-fosfórico, componentes que fazem parte da maioria dos agrotóxicos atuais, controlando uma grande variedade de pragas. De elevada toxicidade ao organismo alvo, tem o poder de inibir da enzima acetilcolinesterase e facilmente degradáveis no ambiente. Os componentes OP deterioram-se na exposição à luz, ar e solo, entretanto pequenas quantidades são identificadas em alimentos e na água potável (JAYARAJ; MEGHA; SREEDEV, 2016).
- ✓ Carbamatos: com o poder de inativar reversivelmente a enzima acetilcolinesterase do organismo alvo. Os carbamatos se deterioram no ambiente em semanas ou meses (SANTOS & DONNICI, 2007). Fazem parte de um grande grupo de agrotóxicos sintéticos, derivados de ésteres do ácido carbâmico. Semelhantes aos organofosforados, sua ação afeta a transmissão de sinais nervosos e ocasionando morte da praga por envenenamento (KAUR; MAVI; RAGHAV, 2019).
- ✓ Piretroides: são compostos orgânicos similar isolados das flores dos piretros (*C. Coccineum* e *C. cinerariaefolium*). Derivadas de ésteres ceto-alcoólicos dos ácidos

crisantêmico e piretróico (JAYARAJ; MEGHA; SREEDEV, 2016). Utilizadas na agricultura durante muitos anos, as piretrinas tem o poder de ação controladora sob uma grande variedade de pragas, além de sua baixa toxicidade em mamíferos usando de maneira adequada. Já as piretrinas naturais demonstram instabilidade a diversos fatores, diminuindo sua eficácia no controle de pragas da agricultura e de outros insetos (VALENTINE, 1990; SANTOS, 2007).

3.2.1.2 Herbicidas

Os herbicidas tem ação de combater as ervas daninhas. Sua utilização tem sido crescente nas lavouras nas duas últimas décadas. Os principais ingredientes ativos e respectivos grupos são:

- ✓ Paraquat;
- ✓ Glifosato;
- ✓ Pentaclorofenol;
- ✓ Dinitrofenóis: DNOC e dinoseb.

3.2.1.3 Fungicidas

Os fungicidas tem o poder de ação em combater fungos. Os principais grupos químicos associados são:

- ✓ Etileno-bis-ditiocarbamatos;
- ✓ Captan;
- ✓ Trifenil estânico: Duter e Brestan.
- ✓ Dinitrofenóis.

Outros grupos importantes compreendem os Acaricidas e sua ação é combater os diversos tipos de ácaros. Há também os nematicidas com ação de combate a nematóides.

Existe outra classificação para esses compostos denominada classificação toxicológica que estabelece o nível toxicológico dos produtos. Essa classificação é obtida a partir da DL_{50} que é um valor estatístico que estipula a dose necessária do ingrediente ativo em $mg.kg^{-1}$, para provocar o óbito de 50% de um lote de animais subordinados ao regulamento experimental (LARINI, 1999). Calculando-se que a dose letal é expressa em miligrama da substância por

quilograma da massa corporal, assim para determinada substância causar a morte vai depender da sua concentração no corpo do animal, por exemplo.

No Brasil, é obrigatório que a classificação toxicológica de cada formulação seja expressa nos rótulos das embalagens diferindo-se sua classe por cor (Figura 2). Os agrotóxicos são agrupados em classes, de acordo com a sua toxicidade, e no Brasil as formulações são obrigadas a apresentar no rótulo a cor correspondente à classe de sua toxicidade.

Um novo modelo foi adotado para reclassificação dos produtos registrados pela ANVISA, passando a ser utilizado os parâmetros que classificam a toxicidade dos agrotóxicos do Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (*Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals – GHS*) (ANVISA, 2019). Em função da toxicidade aguda passa então a ser determinada e identificada conforme a Figura 2.

Figura 2 - Classificação dos agrotóxicos de acordo com a toxicidade.

Categoria	Classificação	Cor de faixa
1	Produto Extremamente Tóxico	Vermelha
2	Produto Altamente Tóxico	Vermelha
3	Produto Moderadamente Tóxico	Amarela
4	Produto Pouco Tóxico	Azul
5	Produto Improvável de Causar Dano Agudo	Azul
Não Classificado	Produto Não Classificado	Verde

Fonte: Adaptado da ANVISA (2019).

Contudo essas classificações não levam em consideração os efeitos crônicos que estes produtos possam causar, pois os estudos são baseados nos critérios de toxicidade para os riscos agudos, sem o monitoramento que exhibe a exposição múltipla desses resíduos, mesmo que em pequenas doses para animais em laboratórios, refletindo em resultados exorbitantes nas grandes populações. (RIGOTTO; AGUIAR, 2015).

A mudança realizada nas classificações dos agrotóxicos embora facilite a vida daqueles que rotineiramente utilizam desse insumo nas lavouras, conseqüentemente trará prejuízos à saúde humana, principalmente daqueles que trabalham com as formulações das caldas tóxicas

no campo. Isso porque o principal ponto foi a alteração do Marco Regulatório acontece na hora de classificar os produtos mais perigosos. Os produtos considerados “altamente tóxicos” e “extremamente tóxicos”, são classificações especificadas apenas para os que venham a causar risco de morte por contato ou ingestão. Já aos que anteriormente faziam parte dessa categoria, causando problemas renais, úlceras e lesões severas, passam a fazer parte das classes de menor risco. Assim, em torno de 500 a 800 ingredientes ativos classificados como produtos altamente tóxicos passaram para as classes menos perigosas possibilitando o aumento do seu uso e consumo. A perda da caveira no rótulo e consequentemente a tarja vermelha que facilitava a identificação dos agricultores quanto ao risco desses produtos, diminui o impacto de alerta na embalagem e corrobora para uma possível intoxicação (APWR, 2019; GREENPEACE, 2017).

Diversos casos de intoxicação de humanos por agrotóxicos são relatados na literatura. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) há em torno de 20.000 óbitos/ano em consequência da má manipulação desses resíduos e também o consumo indireto dos países em desenvolvimento, como o Brasil (WHO, 1990).

Devido a isso, a ANVISA como órgão responsável do Ministério da Saúde, criou em 2001, o Programa de Análises de Resíduos de Alimentos com o intuito de monitorar os níveis desses contaminantes na mesa dos brasileiros. No caso de algum desses princípios ativos não estarem estabelecidos pelo Ministério da Saúde, utilizam-se os adotados no MERCOSUL, os estabelecidos pelo *Codex Alimentarius*, os presentes na Diretivas da União Européia e os utilizados pelo FDA/USA, segundo Instrução Normativa Nº 51, de 19/12/2019 (MAPA, 2020).

3.2.2. Contaminação por agrotóxicos

Como relatado anteriormente, a utilização de agrotóxicos é uma ação que vem crescendo continuamente, pois possibilita uma produção em larga escala, fornecendo produtos aparentemente melhores (GUIMARÃES, 2014). Nessas circunstâncias, considerando as causas contrárias impostas pela mídia a respeito dos benefícios desses insumos, diversos pesquisadores vêm levantando uma questão adversa ao detectar contaminantes em inúmeros tipos de produtos agrícolas. (PELAJIC *et al.*, 2016; PANSERI *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2014).

Para monitorar os níveis desses contaminantes em produtos alimentícios, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) criou, em 2001, o Programa de Análise de Resíduos de Pesticidas (PARA), onde limita as quantidades e estabelece Limites Máximos de Resíduos (LMR) em alimentos, garantindo a qualidade dos mesmos para o consumidor.

Segundo as análises das amostras coletadas nos 26 estados do Brasil, realizada pelo programa, um terço dos alimentos consumidos cotidianamente pelos brasileiros está contaminado pelos agrotóxicos, apresentando níveis elevados ou até mesmo banidos no país (ANVISA, 2019).

O Programa é realizado em parceria com órgãos municipais / estaduais e Laboratórios Centrais de Saúde Pública, com o objetivo de monitorar os níveis de agrotóxicos em alimentos de origem vegetal mais consumidos pela população, com base no Limite Máximo de Resíduos (LMRs) estabelecidos para cada mercadoria. De acordo com o Relatório 2017-2020 da ANVISA, 14 alimentos de origem vegetal (abacaxi, alface, alho, arroz, batata-doce, beterraba, cenoura, chuchu, goiaba, laranja, manga, pimentão, tomate e uva) representativos da dieta da População brasileira foram coletados em 77 municípios e analisados, num total de 4.616 amostras. Os resultados mostraram que 77% das amostras foram consideradas satisfatórias (49% dos resíduos não foram detectados e em 28% os resíduos detectados estavam dentro dos LMRs aceitáveis). No entanto, 1.072 amostras (23%) não estavam em conformidade com o LMR e 41 amostras (0,89%) apresentaram risco potencial agudo (ANVISA, 2019).

A ANVISA não estabelece, atualmente, limites de resíduos de agrotóxicos para produtos industrializados. A agência estabelece o LMR (Limite Máximo de Resíduos) somente para alimentos *in natura*. Portanto, os trabalhos realizados para identificação de agrotóxicos em produtos processados são comparados com os dados do programa fornecidos para alimentos advindas do campo. (FREITAS, 2021; IDEC, 2021). O artigo 39 da RDC nº 4 de 2012, determina que tais alimentos processados adotarão os mesmos LMRs designados para os alimentos *in natura* (ANVISA, 2012). Alguns estudos evidenciam a permanência desses compostos mesmo após passar pelas etapas de processamento na indústria (KAUSHIK *et al.*, 2009; LANGLOIS, 1964).

Devido a utilização desses insumos de forma indiscriminada, a União Europeia (UE) exhibe um relatório reconhecendo a periculosidade desses princípios ativos sobre as questões que envolvem a exportação dos mesmos para países em desenvolvimento. Dentre os países o Brasil se destaca como líder nessa categoria de destino dos insumos, cuja utilização está atualmente proibida na UE, mas são exportadas pelos Estados-Membros da UE para países em desenvolvimento. A América Latina se destaca com quatro países dentre os dez principais destinos desses agrotóxicos (EU, 2021).

Alguns herbicidas por comprovar danos à saúde da população foram proibidos na União Europeia em 2003 e também no Brasil, em 2020. Contudo, a Anvisa voltou atrás e possibilitou o uso do seu estoque remanescente até julho de 2021 (ANVISA, 2020). Segundo estudo

realizado por Kostakis e Stockham (2017) apontam que esses herbicidas são os que frequentemente vem causando morte no mundo, seja de forma intencional ou por acidente sendo capaz de levar à falência dos rins, fígado e coração (CDC, 2020).

3.2.3. Agrotóxicos e os riscos

A contaminação por agrotóxicos em água e alimentos tem sido detectado em diversas pesquisas realizadas no Estado do Ceará (GUEDES *et al.*, 2016; MILHOME *et al.*, 2015; SOUSA *et al.*, 2013). O estudo de Guedes *et al.*, (2016) analisou a presença de vinte e dois (22) princípios ativos em amostras de goiaba produzidas no estado do Ceará. A análise de amostras comerciais de goiaba detectou a presença de cinco (5) tipos de resíduos em níveis variando de 0,1 a 0,5 mg.kg⁻¹, dentre estes presentes, alguns não são autorizados para a cultura.

Outra pesquisa também conduzida no Ceará por Sousa *et al.*, (2013) validou e analisou amostras de melões produzido no estado baseando-se no método multirresíduo com preparação de amostras por QuEChERS modificado e detecção por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetros de massa quádruplos simples (GC-SQ / MS). As taxas de recuperação dos ingredientes ativos analisados foram satisfatórias (exceto para o etridiazol), que variaram de 85% a 117% com desvio padrão relativo (RSD) inferior a 15%, em concentrações entre 0,05 e 0,20 mg.kg⁻¹. A análise das amostras comerciais detectou a presença de bifentrina e imazalil em níveis inferiores LMRs aos estabelecidos pelas legislações.

A ingestão de alimentos convencionais com a presença desses resíduos pode acarretar efeitos agudos e crônicos, os quais permitem determinar a classe toxicológica dos ingredientes ativos ou desencadear doenças como distúrbios endócrinos e neurológicos, malformações congênitas e câncer (FRIEDRICH, 2015; SIQUEIRA *et al.*, 2013). Nesse cenário, o uso abusivo desses insumos tem sido considerado um problema pertinente e preocupante. O controle desses resíduos em alimentos e produtos derivados deve ser garantido buscando evitar os riscos e efeitos causados à saúde da população.

O Ceará ocupa a décima terceira posição no ranking de estados consumidores de agrotóxicos no país, e a oitava posição quanto ao número de notificações de casos de intoxicações por agrotóxicos. O uso de agrotóxicos é mais intenso no Vale do Jaguaribe, precisamente na Chapada do Apodi, bem como na Serra da Ibiapaba e Cariri, que são as três regiões onde a agricultura irrigada, em especial a fruticultura e a horticultura são bastante

desenvolvidas (AGUIAR *et al.*, 2017; MILHOME *et al.*, 2015; RIGOTTO;PESSOA, 2010; MILHOME *et al.*, 2009).

A região do Vale do Jaguaribe no interior do Ceará é conhecida por ser canal de pesquisas voltadas para a disseminação dos agrotóxicos e seus respectivos danos. Rigotto e Pessoa (2010) evidenciaram diversos casos epidemiológicos devido a utilização abusiva desses contaminantes na região da Chapada do Apodí no Baixo Jaguaribe. A pesquisa foi pautada em segmentos socioambientais avaliando a forma de trabalho nos campos agrícolas através de entrevistas, formulários, análises clínicas e toxicológicas dos trabalhadores, além de analisar alimentos, água e o solo daquela área. Apontou como consequência do agronegócio na região: a contaminação por resíduos de agrotóxicos na água utilizada para consumo humano e lençóis freáticos; a persistência de agente tóxicos no ambiente a partir da pulverização aérea realizadas na época. Cerca de 4.425.000 litros de calda de venenos lançadas no entorno de comunidades da Chapada do Apodi. A exposição rotineira dos trabalhadores rurais as caldas tóxicas no campo – resultando em pelo menos um óbito e declínio na saúde dos trabalhadores examinados identificando alterações na função hepática.

Nessa região Milhome *et al.*, (2015) investigou a presença de doze tipos de agrotóxicos nas águas da região da Chapada do Apodí, essas utilizadas para consumo e irrigação das áreas de plantio. Entre as 60 amostras de água coletadas, 48 apresentaram pelo menos um dos doze ingredientes ativos analisados. As concentrações totais variaram de 0,11-17,30 µg / L. Os fungicidas propiconazol e difenoconazol foram detectados com maior frequência. Os resíduos detectados na superfície e no lençol freático tiveram concentrações inferiores aos limites estabelecidos no Brasil, porém comparado aos limites da Comunidade Européia (> 0,5 µg/L), 80% das amostras apresentaram concentrações acima dos níveis totais.

A investigação de Aguiar (2017) nessa região, com famílias que tinham filhos com má-formação congênita ou puberdade precoce, comprovou uma exposição excessiva das famílias aos agrotóxicos lançados nos campos, onde os genitores masculinos tinham relação direta com o trabalho de pulverizações das lavouras. Foram detectados metabólitos de organoclorados e piretroides, através de abordagens clínicas como exames de sangue, de urina das crianças e seus genitores como também análise da água de consumo daquela família. Confirmando assim que esses casos tem relação direta com a exposição dos indivíduos.

Um outro estudo de Rigotto et al, (2013) através de dados secundários de 2000 a 2010, evidenciou uma taxa de mortalidade por neoplasias de 38% nos municípios em conjunto de Limoeiro do Norte, Russas e Quixeré – território onde a incidência de agrotóxicos é maior

devido as lavouras – comparados com outros municípios, onde a população é sujeita apenas a agricultura familiar e que pouco usam desses insumos em suas plantações.

Recentemente, Milhome *et al.*, (2019), investigou a presença 20 tipos de IAs em amostras de farinha de milho comercializadas na região do Vale do Jaguaribe, Validado o método as amostras foram analisados. Cerca de 20% das amostras apresentaram traços de resíduos. O composto fenitrothion foi detectado em duas (2) das dez (10) amostras analisadas, porém as concentrações ficaram abaixo dos LMRs estabelecidos pelas legislações brasileira e europeia.

Com base nos dados analisados por Freitas (2018), as áreas mais afetadas por intoxicações no Nordeste estão diretamente ligadas aos espaços implantadas por políticas governamentais como a Política Nacional de Irrigação de Expansão do Agronegócio, dentre eles o Baixo Jaguaribe, no interior do Ceará. Os sujeitos sociais mais atingidos pelos agrotóxicos na área estudada correspondem aos trabalhadores rurais (assalariados) das empresas do agronegócio, os camponeses e os residentes nas comunidades rurais circunvizinhas aos perímetros irrigados. Além desses, os consumidores também são afetados no campo e na cidade pela contaminação dos alimentos e derivados.

Casos como esses refletem a total exposição direta dos trabalhadores e moradores das comunidades circunvizinhas, tanto da zona rural como na cidade que pode ser agrupado aos riscos também no hábito do consumo de produtos adquiridos nos supermercados locais que tenha sido processado. Segundo representantes das indústrias de processamento, a produção brasileira de tomate para a indústria depende fortemente de insumos importados (fertilizantes, sementes e defensivos) e como o câmbio tem-se mantido muito desfavorável para o Brasil, o custo de produção também permanece alto.

A partir da RDC nº 4, de 18 de janeiro de 2012, a Anvisa não estabelece limites de resíduos de agrotóxicos para produtos industrializados, sejam eles processados e/ou ultraprocessados. A agência determina o LMR (Limite Máximo de Resíduos) somente para alimentos *in natura*. Portanto, os trabalhos realizados com produtos processados são comparados com os dados do programa fornecidos para alimentos advindas do campo (ANVISA, 2012). Tornando assim um quadro preocupante posto que os resquícios desses produtos tóxicos nos alimentos mesmo que esteja dentro do limite previsto pelos órgãos oficiais podem não ser seguros, principalmente para crianças e bebês (SCHILTER *et al.*, 2006). Sendo assim, para garantir o controle de qualidade e à saúde da população torna-se relevante monitorar o nível de agrotóxicos nesses alimentos.

3.3 Produtos industrializados derivados do tomate

Nos últimos anos, os produtos processados têm sido muito consumidos pela população. As agroindústrias fornecem praticidade, economia de tempo ao oferecerem alimentos que não necessitem de preparo posteriormente. É nas diferentes classes sociais do país que os produtos à base de tomate estão presentes rotineiramente, mas a média de consumo dos brasileiros ainda é considerada baixa comparada aos países desenvolvidos. (BARACAT, 2018; EMBRAPA, 2018).

O consumo de alimentos industrializados a base de tomate está associado a uma redução no risco de adquirir doenças inflamatórias crônicas (ALAM *et al.*, 2019; PINELA *et al.*, 2016). Porém há evidências de contrariedade, pois segundo o programa PARA, as amostras de tomate *in natura* sempre estão na lista dos que apresentam resíduos de agrotóxicos acima do estabelecido pelas leis (ANVISA, 2016). A legislação brasileira não determina LMRs para os agrotóxicos utilizados nos produtos processados derivados do tomate, apenas o *Codex* faz recomendações para alguns Limites Máximos que estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Limites Máximo de Resíduos de agrotóxicos em pasta de tomate e ketchup.

Agrotóxico	LMRs (FAO) (mg.kg)
Pasta de tomate	
Carbaril	10 mg/kg
Fenamidona	4 mg/kg
Flonicamida	7 mg/kg
Fluensulfona	1,5 mg/kg
Espiromesifeno	2 mg/kg
Ketchup	
Fenamidona	3 mg/kg

Fonte: FAO (2021).

O processamento industrial do tomate vem se tornando uma atividade de escala global crescente, obtendo assim produtos como molhos, polpas, extratos, ketchups, purês, tomates secos e etc. (FAO, 2018). Sua produção passa por diversas etapas, sendo elas de recebimento, lavagem, seleção, trituração, tratamento térmico, despulpamento e refinamento, evaporação, pasteurização, envasamento e resfriamento (SANTOS, 2014). No período de 2007 a 2010, houve um aumento das vendas de ketchup em 42%, molhos de tomate em 34% e extrato de

tomate em 1,5%, e uma redução de 21% nas vendas de polpa de tomate (SOARES e RANGEL, 2012).

Os derivados como o extrato de tomate, o molho e ketchup são elaborados a partir da polpa concentrada armazenada em latas ou tambores, e para cada produto atomatado são adicionados seus devidos insumos (EMBRAPA HORTALIÇAS, 2011). As etapas de processamento para obtenção desses produtos são respectivamente: o recebimento, lavagem, seleção, trituração, tratamento térmico, despulpamento, refinamento, evaporação, pasteurização, envasamento e resfriamento (SANTOS, 2014).

3.3.1 Extrato de tomate.

O extrato de tomate é o produto obtido a partir da concentração da polpa de tomates maduros, com o intuito de reduzir quantidade de água, resultando em um produto menos perecível e, também, de fácil manuseio (CAPUTO *et al.*, 2015). Adicionada de açúcar (1%) e sal (5%), pois a Resolução RDC nº 272, de 22 de setembro de 2005 (BRASIL, 2005) estabelece que o extrato de tomate deve conter pelo menos 6% de sólidos solúveis naturais provenientes da polpa do tomate, podendo ser adicionado ou não, de sal e ou açúcar. São utilizados tomates firmes na sua fabricação em ponto de maturação adequado e livres de materiais estranhos. O extrato pode ser concentrado conforme especificação da RDC nº 272 de 22 de setembro de 2005 (BRASIL, 2005). Para comercialização deste produto é interessante utilizar embalagens metálicas, de vidro ou cartonadas.

3.3.2 Molho de tomate.

Os molhos são definidos segundo a RDC nº.276, de 22 de setembro de 2005 da ANVISA, como um condimento feito à base de tomate e às vezes acrescido de orégano, cebola, manjerição, sal, óleo, alho e vários outros condimentos que conferem sabor ao produto final (ANVISA, 2005). Os molhos a base de extrato de tomate constam basicamente extrato de tomate suco parcialmente concentrado com teor de sólidos solúveis 6 a 8° Brix e uma série de condimentos tais como orégano, salsinha, pimenta do reino e outros, além de óleo vegetal.

A quantidade de ingredientes utilizadas nas formulações variam de uma indústria para outra, de acordo com a finalidade a que se é destinada, bem como a sequência de sua preparação (ANDRADE, 2004). Neste contexto, para manter a qualidade e vida de prateleira são utilizados vários métodos de conservação como a pasteurização, esterilização, adição de conservantes,

dentre outros. Além disso, várias embalagens que melhoram as condições de conservação desses produtos, atuam como barreiras para evitar a penetração dos microrganismos.

3.3.3 Ketchup.

Ketchup é um condimento popular geralmente feito com polpa de tomates maduros. Utiliza-se em torno de 70% da polpa concentrada adicionada de ingredientes básicos tais como vinagre, açúcar, sal, especiarias e algumas vezes usa-se agente espessante. Usados em lanches rápidos tanto em casa como em lanchonetes e restaurantes, apresentando consistência cremosa e cor vastamente apreciada pelos consumidores. Além de apresentar compostos bioativos advindos do tomate que contribui para a diminuição em doenças como o câncer e do coração (SRIVASTAVA, 1982; PRAKASH *et al.*, 2016; REILE *et al.*, 2020).

A legislação brasileira define por ketchup “o produto preparado a partir do concentrado da polpa de frutos maduros do tomateiro, adicionado de outros ingredientes desde que os mesmos não modifiquem o produto” (BRASIL, 2005). Segundo a mesma resolução ambas as designações ketchup e catchup podem ser utilizadas para denominar o produto.

O ketchup é um dos atomatados mais importante e mais consumidos no mundo, pois colabora como ingrediente primordial nos *fast food*, participando ativamente nas vendas do mercado e estando disponível em todas as estações (KOOCHKEKI *et al.*, 2009)

Revisando a literatura entre 2010 a 2020, apenas três artigos retratavam o estudo de ingredientes ativos em produtos processados derivados do tomate. O estudo relatado por (ZHAO *et al.*, 2014) elabora e valida uma técnica de limpeza rápida e eficiente nas técnicas GC-MS para análises multirresíduos de agrotóxicos em tomates, sucos de tomates e ketchups. O método mostrou-se viável após validação, possibilitando a execução de limpeza nos testes corriqueiros e controle desses resíduos em produtos de tomate.

Quanto ao estudo relatado por Corrias *et al.*, (2020) desenvolveu e validou um método QuEChERS modificado, investigando 186 princípios ativos em tomates crus e os produtos derivados de seu processamento, mostrando-se conveniente e prático para verificação de possíveis resíduos em amostras de mercado. Os resultados mostraram que 46 amostras analisadas apresentaram resíduos de azoxistrobina e clorantraniliprole como os mais representados nas amostras de tomates crus. Já as amostras processadas exibiram valores abaixo do LD. Afirmando há uma redução nos resíduos após o processamento desses commodities agrícolas.

O estudo de Abd-elhaleem (2020) detectou vários resíduos em 27% das amostras industrializadas de tomate analisadas. Dos principais princípios ativos encontrados a cipermetrina foi o mais detectado, seguido por carbendazim, estimando a ingestão média diária e os índices de risco àquela população. Os estudos resultaram que não há risco no consumo de tomate e seus derivados à saúde humana nesta região. Porém, o monitoramento na aplicação desses insumos na cultura torna-se indispensável, visto que as amostras apresentaram a presença desses resíduos tóxicos.

Esses dados instigam a indispensável busca por mais estudos que salientem as análises frequentes na hortaliça e a ampliação para uma maior variedade alimentos processados. Outro ponto relevante a se destacar é a carência de análises em produtos processados derivados da matriz como por exemplo o extrato de tomate, molho de tomate e ketchup.

3.4 Métodos utilizados nas análises dos agrotóxicos

Buscando avaliar uma gama de agrotóxicos de forma eficaz e econômica as técnicas instrumentais levaram ao desenvolvimento de “métodos multirresíduos” como a maneira mais rápida e barata de analisar contaminantes em alimentos (SILVA *et al.*, 2014; LOZOWICKA *et al.*, 2016). Devido sua capacidade de identificar com eficácia diversos princípios ativos de diferentes classes em matrizes complexas, os métodos multirresíduos têm sido bastante utilizados para análise de agrotóxicos em produtos alimentícios (NASCIMENTO, 2017).

Na identificação e quantificação dos resíduos de agrotóxicos em matrizes alimentícias, usa-se equipamentos instrumentais como Cromatógrafos Gasosos e Líquidos (SANTE, 2017). Porém é necessário excelência no preparo das amostras para leitura das análises com o intuito de preservar e conservar a vida útil das colunas cromatográficas e estabilidade da fonte (TUCK *et al.*, 2018).

Cromatógrafos Gasosos acoplados a Espectrometria de Massas são instrumentações modernas mais indicadas para esse tipo de análise (LANÇAS, 2013). Em conjunto com um sistema de detecção sensível e seletivo, tem-se buscado um preparo eficaz das amostras para atender aos baixos níveis de detecção exigidos pelos órgãos reguladores e à natureza complexa das matrizes alimentares (PRESTES; ADAIME; ZANELLA, 2011). Entre esses preparos novas metodologias vêm se tornando grandes possibilidades, como o método QuEChERS por exemplo, que vem ganhando aceitação por obter de forma eficiente e prática, resultado satisfatórios (CABRERA *et al.*, 2012). A escolha do melhor procedimento para preparo das

amostras e do sistema de detecção para análise de resíduos em matrizes complexas determinará a eficiência do método analítico.

3.4.1 Método de extração QuEChERS

O método QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*), publicado pela primeira vez em 2003 por Anastassiades *et al.*, (2003), designa o método simples, eficiente e de baixo custo para extrair os resíduos de agrotóxicos de vários tipos de matrizes complexas. O procedimento do método se baseia nas etapas de extração com acetonitrila, partição com adição de sais e *clean-up*. Esse método que tem como vantagens a rapidez, economia, robustez e segurança em extrair para análise apenas os analitos desejáveis. Devido as etapas serem simplificadas, o procedimento tornou-se dinâmico podendo ser aplicado em qualquer laboratório. (PRESTES *et al.*, 2009).

Associada às técnicas de extrações eficientes e rápidas, capazes de atingir os limites de detecção proposto para análise das amostras, baseando-se nos LMR determinados pelas legislações, a extração QuEChERS têm sido amplamente aceita pela comunidade internacional, uma vez que muitos trabalhos têm sido publicados empregando sua forma original ou com modificações (WILKOWSKA & BIZIUK, 2011, ALCANTARA *et al.*, 2019). A versatilidade do método que possibilita a determinação de várias amostras em um mesmo lote de análises, bem como o uso subsequente de diferentes técnicas de detecção (BORGES; FIGUEIREDO; QUEIROZ, 2015).

Autores como Guedes *et al.*, (2016) utilizaram a técnica de preparo de extração QuEChERS como técnica de extração das amostras para leitura em cromatógrafo gasoso

acoplada à espectrometria de massa quadrupolo, com o intuito de avaliar o efeito matriz de vinte e cinco IAs na goiaba.

Koesukwiwat *et al.*, (2010) aplicou a mesma metodologia de extração para analisar a presença de 150 tipos de agrotóxicos em frutas e hortaliças, dentre elas, amostras de tomate, morango, batata, laranja e alface. Para leitura das análises associou-se as instrumentações do CG-MS e outras combinações como técnica de detecção. Os resultados apontaram eficiência em alcançar o tempo de resposta em detectores estudados.

Ao validar o método para analisar amostras de mamão e abacate, Farias *et al.*, (2017) utilizou o QuEChERS como método de extração e a cromatografia gasosa acoplada à detecção de espectrometria de massa (CG/MS) para a análise de cinco agrotóxicos frequentemente

aplicados nas culturas de mamão e abacate. O método atendeu a todos os parâmetros de validação.

O método QuEChERS e a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (Tanden GC-MS) foram validados e otimizados por He *et al.* (2015), para análise de 219 agrotóxicos em cereais (milho, farinha de trigo e arroz). Os limites de quantificação variaram entre 5 e 50 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, sendo que para a maioria dos pesticidas o limite foi de 5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, abaixo dos LMRs estabelecidos pela legislação chinesa (China National food safety standard, 2012).

Também aplicada por Razzaghi *et al.*, (2018) para a análise de 29 resíduos de agrotóxicos em 37 amostras de azeite coletadas nos mercados iranianos. A técnica mostrou-se eficiente. Os resultados mostraram contaminação de resíduos de agrotóxicos em 29,7% das amostras de acordo com a regulamentação do país iraniano, enquanto em 7 amostras foram detectados agrotóxicos proibidos. Apenas 4 amostras não estavam em conformidade com os regulamentos da UE. Com base na observação da presença de pesticidas nas amostras de azeite, que em sua maioria são proibidos pela regulamentação iraniana, foram recomendadas novas melhorias nos procedimentos agrícolas para a azeitona cultivada no Irã.

3.4.2 Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa GC-MS

A cromatografia acoplada à espectrometria de massas permite aliar a eficiência da técnica cromatográfica (devido sua elevada seletividade e sensibilidade) as vantagens da espectrometria de massas (informações estruturais e massa molar dos analitos). Esse acoplamento permite a identificação da composição química de um ou mais analitos, em misturas complexas (PRESTES *et al.*, 2011; LANÇAS, 2013). O método tem sido associado a técnicas de extração eficientes e rápidas, como por exemplo, o QuEChERS que é capaz de atingir os limites de detecção exigidos para análise de amostras com base nos LMRs estabelecidos pela legislação. A Figura 3 mostra a instrumentação utilizada.

Figura 3 - Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas Thermo Scientific.



Fonte: A autora (2021).

A utilização de GC acoplado a detectores por espectrometria de massas é o sistema mais utilizado para a análise em diversas matrizes, pois permite a detecção dos resíduos em matrizes complexas e em baixas concentrações. A ionização por impacto de elétrons (EI) é a técnica de ionização geralmente usada nestes casos, devido a sua ampla aplicação em diversas classes de resíduos (TUCK *et al.*, 2018).

Inúmeros autores fazem uso das técnicas GC-MS para quantificação simultânea de resíduos de agrotóxicos em produtos industrializados (ABD-ELHALEEM, 2020; RAZZAGI, 2018; PARILHA-VÁZQUEZ *et al.*, 2016; SANTOS *et al.*, 2016). A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG – MS) foi empregada na pesquisa de Parilha-Vázquez *et al.*, (2016), utilizando a extração por QuEChERS para análise multirresíduos de óleos vegetais comestíveis usando o GC-MS / MS. No estudo, vários meios de limpeza foram aplicados em que foram avaliadas questões de remoção de gordura de extratos, recuperações e precisão de extração de 213 ingredientes ativos em quatro matrizes gordurosas (óleo de soja, óleo de girassol e azeites).

Santos *et al.*, (2016) afirma que para a análise de resíduos em morangos *in natura* e em polpa industrializada de morangos, também usufruiu da junção desses métodos. A finalidade do trabalho era a identificação de agrotóxicos nessas amostras. Os autores mostraram que a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas exibiu de forma segura e confiável os resultados das análises. As amostras apresentaram resíduos de agrotóxicos de forma exorbitante quando comparados com outros produtos hortifruti.

3.5 Validação do Método

A validação de um método é um processo contínuo que se inicia no planejamento estratégico das análises e continua ao longo de todo o seu desenvolvimento e transferência, demonstrando se o processo é válido e adequado para o uso pretendido.

Costumeiramente, as regras determinadas pelos órgãos regulamentadores envolvem parâmetros analíticos, a partir de guias de validação que orientam e discerne o bom encaminhamento do método. Os princípios para a validação dos métodos de separação são: seletividade; linearidade e faixa de aplicação; precisão; exatidão; limite de detecção e limite de quantificação (BARROS, 2002).

Os guias de validação atualmente mais citados em publicações no tocante ao desenvolvimento e validação de métodos cromatográficos para análise de resíduos e contaminantes em matrizes alimentícias são: SANTE/12682/2019 e a Diretriz da Comissão da Comunidade Europeia 2002/657/CE, sendo elas elaboradas e orientadas pelos órgãos internacionais da Europa (EC, 2019)). No Brasil, os guias para orientar essas validações são elaborados pela ANVISA através da RDC Nº 166, de 24 de Julho de 2017, o INMETRO através do documento de orientações DOQ-CGCRE- 008 – Rev. 07 – Jul/18, e também o Manual de Garantia MAPA através do Manual de Garantia da Qualidade Analítica para Resíduos e Contaminantes em Alimentos (MAPA, 2011). Os guias tem por objetivo garantir a partir dos dados gerados, conferindo qualidade, confiança e boa rastreabilidade.

Para que se possa estabelecer uma validação de um determinado método deve-se atender a um conjunto de critérios ou regras. Essas regras variam de uma área para outra. No Brasil, há duas agências credenciadas para verificar a competência de laboratórios de ensaios: a ANVISA e o INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial). Guias para procedimento de validação de métodos analíticos são disponibilizados por esses órgãos, respectivamente, a Resolução ANVISA nº 899, de 29/ 05/20034 e o documento INMETRO DOQ-CGCRE-008, de março/200311, assegurando a qualidade e competência técnica dos procedimentos analíticos (RIBANI *et al.*, 2004; SANTE, 2020).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Coleta de amostras

As amostras industrializadas de extrato de tomate, molho de tomate e ketchup foram coletadas no mês de março de 2020 em supermercados da região do vale do Jaguaribe, interior do Ceará, mais precisamente nos municípios de Quixeré e Limoeiro do Norte, Ceará, Brasil. Foram escolhidas 5 tipos de marcas populares de extrato de tomate, 5 de molho de tomate e 5 de ketchup e lotes aleatórios dos produtos. Em seguida levadas para realização das análises no Laboratório de Química Instrumental – LQI no Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará – NUTEC.

4.2 Reagentes

Foram utilizados os reagentes sulfato de magnésio anidro 98% P.A. (Vetec); cloreto de sódio 99% P.A. (Vetec); citrato de sódio tribásico 99% P.A. (Vetec); hidrogenocitrato de sódio sesquihidratado 99% P.A. (SIGMA-Aldrich); amina primária secundária (PSA) com tamanho de partículas de 40 μm (*Supelcoclean Bonded Silica Supelco*); acetonitrila 99,9% grau UV/HPLC/Espectroscópico (Vetec); ácido fórmico 85% P.A. (Vetec); Acetona 99,9% grau UV/HPLC/Espectroscópico (Vetec); gás hélio 99,999% (White Martins, Brasil); água ultrapura, purificada em sistema Milli-Q Direct UV3® (resistividade de 18,2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$); padrões analíticos dos agrotóxicos.

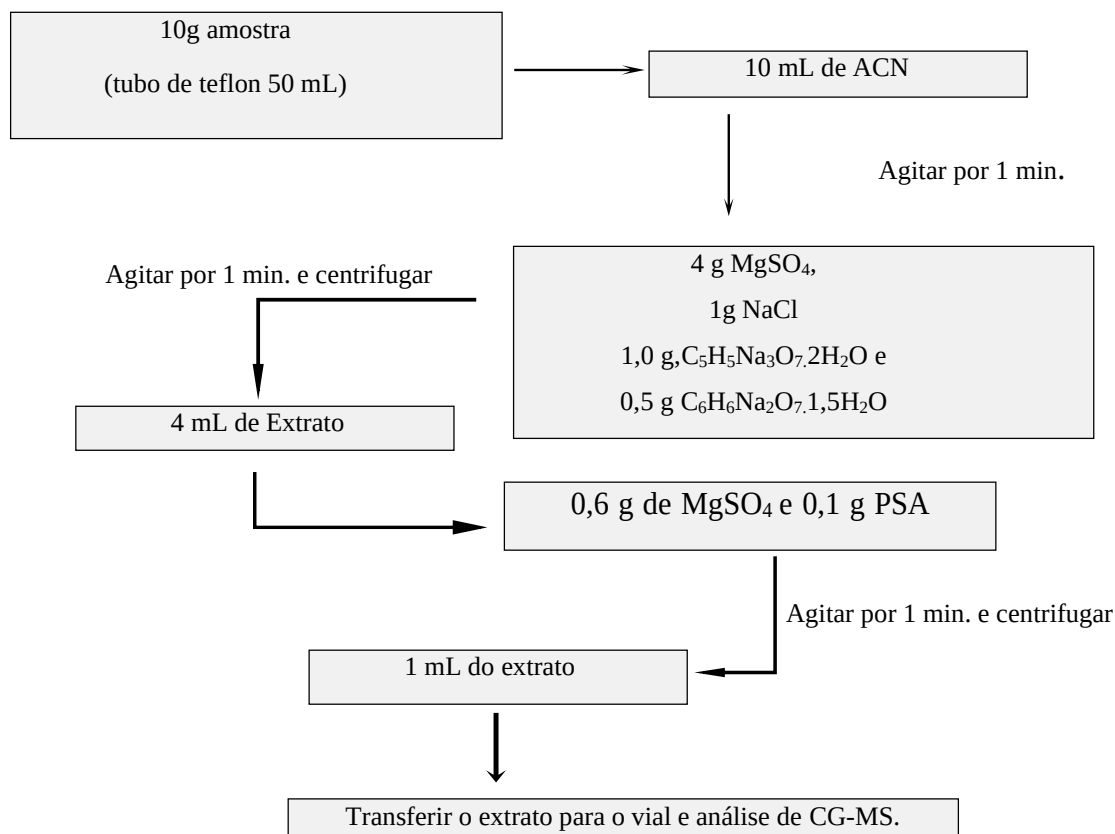
4.3 Preparo das Soluções Analíticas

Para iniciar os experimentos de validação do método, preparou-se as soluções padrões de 1000 mg.L^{-1} de cada agrotóxico mediante diluição, em seguida, uma mistura na concentração de 10 mg.L^{-1} , contendo todos os compostos. Transferiu-se 100 μL de cada solução padrão 1000 mg.L^{-1} para um balão volumétrico de 10 mL, complementando o volume com acetonitrila.

4.4 Extração por QuEChERS

As amostras de produtos do tomate foram submetidas aos procedimentos de extração do método QuEChERS, para obtenção dos extratos para análise cromatográfica, conforme etapas ilustradas na figura 4.

Figura 4 - Etapas do método de extração QuEChERS.



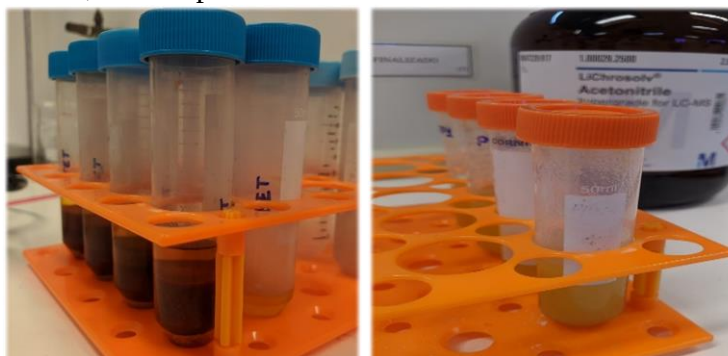
Fonte: Adaptado de Anastassiades *et al.*, (2003).

Inicialmente, as amostras foram previamente homogeneizadas e em seguida pesadas 10 g da amostra homogeneizada em tubo de Teflon. Logo após, foram adicionados 10,0 mL de acetonitrila e posterior agitação por 1 min em agitador vórtex. Em seguida foram adicionados 4,0 g de sulfato de magnésio anidro; 1,0 g de citrato de sódio tribásico; 1,0 g de cloreto de sódio e 0,5 g hidrogenocitrato de sódio sesquihidratado seguido de agitação manual do tubo, novamente a agitação em vórtex por 1 minuto e centrifugada por 5 min a 3600 rpm.

A seguir retirou-se uma alíquota de 4,0 mL do sobrenadante para realização da etapa de limpeza. Na etapa de limpeza por extração em fase sólida dispersiva (D-SPE), foram adicionados 0,6 g de sulfato de magnésio e 0,1 g do solvente PSA, e em seguida executada a agitação por vórtex por 30 segundos. Depois levados à centrifugação por 5 minutos. Posteriormente, foi retirada uma alíquota de 1,0 mL e transferida para o vial de 2 mL para

adiante serem analisadas por cromatografia gasosa. A Figura 5 a seguir exhibe algumas etapas de extração registradas.

Figura 5 - Extrações com sais, clean-up e extrato final.



Fonte: A autora (2021).

4.4 Condições Cromatográficas

Um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa quadrupolo simples (GC-Q /MS, modelo DSQII, Thermo, EUA) foi utilizado nas análises de multirresíduos. A separação dos pesticidas foi realizada utilizando o RTX-5ms (30 m, 0,25 mm, 0,25 μ m) coluna capilar e gás carreador de hélio (99,99%) a um fluxo constante de 1mL min⁻¹. A temperatura de injeção era 250 °C e 1 min. O volume L foi injetado no modo splitless (1min). O programa de temperatura do forno foi o seguinte: temperatura inicial de 100 °C por 1 min, 15 °C em 1 min, taxa para 180 °C, então 4 °C por 1 min taxa para 280 °C e mantida por 14 min.

As condições do espectrômetro de massa foram definidas da seguinte forma: impacto eletrônico do modo de ionização (EI), 70 eV, temperatura da fonte de íons 270 °C e temperatura da linha de transferência 270 °C. A análise quantitativa foi realizada no “modo monitoramento de íon selecionado” (*Selected ion monitoring-SIM*) com base no uso de um fragmento quantitativo e dois fragmentos qualitativos. A figura 4 mostra a instrumentação utilizada

Na Tabela 3 a seguir os fragmentos dos analitos estão descritos quanto ao grupo químico e tempo de retenção.

Tabela 3 - Classificação e Fragmentação dos 35 compostos analisados.

Agrotóxicos	Grupo químico*	Classe*	Fragmentos (m / z)		
Molinato	Tiocarbamato	H	126	187	98
Trifluralina	Dinitroanilina	H	306	264	290
Lindano	Organoclorado	i	183	219	109
Atrazina	Triazina	H	200	215	173

Clorotalonil	Isoftalonitrila	F	264	268	-
Alacloro	Cloroacetanilida	H	188	146	-
Metalaxil-M	Acilalaninato	F	206	132	-
Ametrina	Triazina	H	227	212	170
Heptacloro	Ciclodieno	I	272	274	-
Malation	Organofosfato	A / I	173	125	127
Metolacloro	Cloroacetanilida	H	238	240	-
Clorpirifós	Organofosfato	I	97	197	199
Pendimentalina	Dinitroanilina	H	281	162	191
Clordano	Organoclorado	I	375	377	371
Endosulfan α	Ciclodienoclorado	A / I	239	195	-
4,4-DDE	Organoclorado	A / I	248	318	316
Cresoxim-Metil	Estrobilurina	F	116	131	206
Buprofezin	Não classificado	A / I	105	172	106
Dieldrin	Organoclorado	A / I	81	263	-
Endrin	Organoclorado	A / I	79	263	281
Endosulfan β	Ciclodienoclorado	A / I	239	195	-
4,4-DDD	Organoclorado	A / I	237	165	236
Propiconazol	Triazol	F	173	259	175
4,4-DDT	Organoclorado	A / I	259	261	173
Tebuconazol	Triazol	F	70	250	83
Bifentrina	Piretróide	A / I	181	165	166
Cialotrina	Piretróide	I	165	166	182
Piriproxifeno	Éter piridiloxipropílico	I	136	96	226
Mirex	Piretróide	I	274	270	-
Permetrina	Piretróide	I	183	163	127
Cipermetrina	Piretróide	A / I	181	165	-
Difenoconazol	Triazol	F	323	267	-
Deltrametrina	Piretróide	I	181	251	-
Azoxistrobina	Estrobilurina	F	388	345	-

A: Acaricida; F: Fungicida; I: Inseticida; H: Herbicida.

Fonte: Adaptado da ANVISA, (2021).

4.5 Validação do método

A validação de um método analítico é um processo necessário na etapa do seu desenvolvimento para que ele possa gerar informação sobre a amostra de forma confiável. O objetivo da validação de um método é mostrar que o procedimento utilizado é adequado para o fim pretendido (ANVISA, 2017; MAPA, 2011). Os parâmetros para validação de métodos têm sido definidos em diferentes grupos de trabalho de organizações nacionais e internacionais, não havendo um consenso entre elas, por isso, alguns termos e conceitos são encontrados diferentes na literatura. Contudo, os parâmetros analíticos devem ser baseados na intenção do uso do método (RIBANI et al., 2004; ANVISA, 2017; MAPA, 2011; SANTE, 2015).

O importante na validação é conhecer os limites do método e assegurar que o sistema analítico apresente o desempenho esperado (LANÇAS, 2004; LEITE, 2008).

4.5.1 Parâmetros de validação do método

4.5.1.1 Seletividade

Verificar a seletividade do método é importante para justificar que o pico cromatográfico é associado a um só analito. Dessa forma, a seletividade do método foi avaliada comparando os cromatogramas obtidos através do extrato em branco e da amostra fortificada.

4.5.1.2 Determinação dos valores de LQ

Os limites de quantificação(LQ) foram estipulados pelo método da relação sinal / ruído, estimado como três vezes o valor obtido para o limite de detecção. Esses limites foram comparados com os limites máximos de resíduos (LMR) permitidos pela ANVISA (2021) e *Codex Alimentarius* (FAO, 2021) para a verificação do método analítico proposto.

4.5.1.3 Linearidade das curvas analíticas e teste de homocedasticidade

Na verificação da linearidade foram utilizados os coeficientes de determinação (R^2), para um conjunto de amostras de solvente adicionadas a uma mistura de todos os padrões dos analitos. Para isso, foram estabelecidos cinco níveis de concentração 0,01; 0,03, 0,05; 0,1; 1,5 e 2 mg kg⁻¹. A linearidade foi avaliada utilizando as orientações da ANVISA (2017), que recomendam um coeficiente de determinação R^2 superior a 0,99.

As curvas analíticas foram classificadas como heteroscedástica ou homoscedástica. A definição de homoscedasticidade é que o desvio padrão das intensidades do sinal em diferentes concentrações é constante. No caso de heterocedasticidade, a equação da curva de calibração e coeficiente de correlação (r) foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados ponderados (WLS), obtendo-se os coeficientes ponderados W_m e W_b (BARBOSA, 2017).

4.5.1.4. Precisão e Exatidão

A precisão do método em termos de repetibilidade foi calculada e expressa em coeficiente de variação- CV (%). A exatidão foi verificada através da taxa de recuperação de amostras fortificadas em 3 níveis de concentração: baixa ($0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$), média ($0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$) e alta ($1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$).

4.6 Análise dos Produtos Comercializados por Cromatografia Gasosa

Após a validação, o método foi aplicado em amostras de produtos processados derivados do tomate. Para as análises cromatográficas os produtos derivados do tomate foram identificadas com siglas, segundo a identificação: 1) extratos de tomate: PET, AET, SET, EET, TET; 2) molho de tomate: TMT, PMT, POMT, SMT, FMT; 3) ketchups: TK, AK, PK, PRK, HK.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Parâmetros de validação

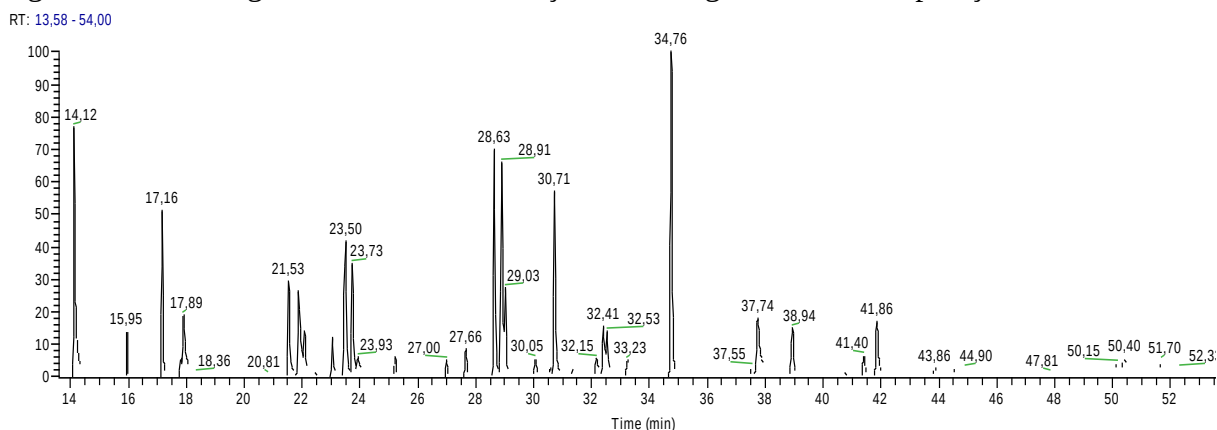
Inicialmente foi realizada a validação do método no intuito de assegurar a confiabilidade dos resultados garantindo mais precisão e adequação às análises.

Os resultados dos valores encontrados nos parâmetros de validação são descritos abaixo.

5.1.1 Seletividade

A seletividade mostrou-se satisfatória, assegurando que os picos cromatográficos encontram-se associados a um só analito, conforme apresentado na Figura 6. Assim, o método seletivo garante ausência de interferentes nos picos provenientes dos resíduos (HAKME *et al.*, 2017; SANTE, 2019).

Figura 6 - Cromatograma Modo SIM, solução mix 2 mg.L-1 com sobreposição de matriz.



Fonte: A autora (2021).

5.1.2 Limite de Quantificação (LQ)

A Tabela 4 mostra os valores de LQs obtidos para os 35 agrotóxicos analisados no método multirresíduo. Verificou-se que o método alcançou baixos valores no intervalo entre 0,03 a 0,1 mg.kg⁻¹ para determinação do LQ. Os valores encontrados estavam abaixo dos LMRs estabelecidos pela ANVISA (2021) e FAO (2021), sendo portanto aceitável.

Tabela 4 - Valores dos Limites de quantificação (LQ) com os respectivos LMR's da legislação brasileira e internacional.

Agrotóxico	LQ (mg.kg ⁻¹)	LMR (mg.kg ⁻¹)	
		ANVISA	FAO (Codex)
Molinato*	0,05	0,1	NA
Trifluralina	0,03	0,5	NA
Lindano*	0,03	1	NA
Atrazina	0,05	0,25	NA
Clorotalonil	0,05	3	5
Alacloro	0,05	1	NA
Metalaxil-M*	0,05	NA	0,5
Ametrina	0,05	0,02	NA
Heptacloro*	0,03	NA	NA
Malation	0,05	4	0,5
Metolacloro	0,05	1	NA
Clorpirifós	0,05	2,0	1
Pendimentalina	0,03	NA	NA
Clordano	0,05	NA	NA
Endossulfan α *	0,05	0,05	0,5
4,4-DDE	0,03	NA	NA
Crezoxim-Metil	0,05	NA	NA
Buprofenzim	0,05	0,3	1
Dieldrin	0,05	NA	NA
Endrin*	0,05	NA	NA
Endossulfan β *	0,05	NA	0,5
4,4-DDD	0,03	NA	NA
Propiconazol	0,1	0,01	3
4,4-DDT	0,03	NA	NA
Tebuconazol	0,1	0,5	0,7
Bifentrina	0,03	0,02	0,3
Cialotrina	0,05	1	NA
Piriproxifen	0,05	0,1	0,4
Mirex	0,03	NA	NA
Permetrina	0,1	0,05	1,0
Ciflutrina	0,1	0,2	0,1
Cipermetrina	0,1	0,3	0,2
Difenoconazol	0,1	0,5	NA
Deltametrina	0,1	0,1	0,3
Azoxistrombina	0,05	0,5	NA

*NA: Não Autorizado

Fonte: Elaborada pela autora (2021).

5.1.3 Linearidade das curvas analíticas

A linearidade foi avaliada utilizando as orientações da ANVISA (2017), que recomendam o o coeficiente de determinação (R^2) superior a 0,99. A linearidade dos compostos

estudados se apresentam na Tabela 6. Para as curvas de calibração foi utilizado cinco níveis de concentração, 0,05; 0,5, 1,0 1,5 e 2,0 mg.kg⁻¹. A maioria dos compostos foi classificado como heteroscedástico (apenas a pendimentalina, tebuconazol, mirex e difenoconazol foram considerados homoscedásticos e não necessitou de ajuste da linearidade).

A homoscedasticidade está relacionada a constância do desvio padrão das intensidades do sinal de ruído em diferentes concentrações. Já na heterocedasticidade, a equação da curva de calibração e coeficiente de correlação (r) foram atingidos pelo método dos mínimos quadrados ponderados (MQP), obtendo-se os coeficientes ponderados Wm e Wb (BARBOSA, 2017). A Tabela 5 descreve o teste de homoscedasticidade dos analitos.

Tabela 5 - Linearidade dos ingredientes ativos. (Continua)

Agrotóxico	Faixa de trabalho	Coeficientes Ordinários			Teste de Homocedasticidade		Coeficientes Ponderados	
		m	b	r	F calc	wm	wb	
Molinato	0,05 - 2	2767086	-305656	0,992	41,78	Heterosedástico	2596756,5	-116128,8
Trifluralina	0,03 - 2	6185377	-513585	0,990	64,44	Heterosedástico	6016586,4	-138016,5
Lindano	0,03 - 2	4992009	-221130	0,998	19,63	Heterosedástico	4919891,2	-88144,4
Atrazina	0,05 - 2	3084805	-323034	0,994	41,80	Heterosedástico	3011806,4	-135246,1
Clorotalonil	0,03 - 2	3953716	-104286	0,999	34,81	Heterosedástico	3774128,4	-29493,1
Alacloro	0,03 - 2	2541980	-134722	0,995	73,59	Heterosedástico	24,54151,9	-35924,2
Metalaxil-M	0,03 - 2	2331159	-253823	0,993	142,21	Heterosedástico	2223804,9	-80592,4
Ametrina	0,03 - 2	5100642	-602659	0,991	213,42	Heterosedástico	4875174,3	-132811,9
Heptacloro	0,03 - 2	3267869	-219656	0,998	50,72	Heterosedástico	3223201,3	-59796,4
Malation	0,01 - 2	1520091	-526408	0,999	151,34	Heterosedástico	1001090,9	-113591,5
Metolacloro	0,03 - 2	13044708	-1433196	0,994	177,06	Heterosedástico	11625800,8	-289792,3
Clorpirifós	0,03 - 2	3953716	-104286	0,999	34,81	Heterosedástico	3774128,4	-29493,1
Pendimentalina	0,03 - 2	2110816	-165638	0,996	11,02	Heterosedástico	2041614,4	-55062,0
Clordano	0,03 - 2	3953716	-104286	0,996	34,81	Heterosedástico	3774128,4	-29493,1
Endossulfan a	0,03 - 2	2513817	-151937	0,996	40,48	Heterosedástico	2419547,6	-65650,8
4,4-DDE	0,03 - 2	14538655	-786288	0,990	52,88	Heterosedástico	14208412,2	-270235,3
Crezoxim-Metil	0,03 - 2	4100653	-364711	0,992	188,11	Heterosedástico	3965014,5	-102373,8

Fonte: Elaborada pela Autora (2021).

Tabela 5 - Linearidade dos ingredientes ativos. (Conclusão)

Agrotóxico	Faixa de trabalho	Coeficientes Ordinários			Teste de Homocedasticidade		Coeficientes Ponderados	
		m	b	r	F calc		wm	wb
Buprofenzim	0,03- 2	1433775	-121190	0,992	157,33	Heterosedástico	1364267,3	-36343,7
Dieldrin	0,03- 2	1521378	-62725	0,997	55,11	Heterosedástico	1490176,5	-18154,2
Endrin	0,03- 2	1492959	-72400	0,996	26,48	Heterosedástico	1466333,4	-24399,1
Endossulfan b	0,03- 2	829692	-66743	0,994	38,34	Heterosedástico	786042,3	-29712,9
4,4-DDD	0,03- 2	14524468	-1627169	0,994	187,30	Heterosedástico	13337337,9	-384556,5
Propiconazol	0,03- 2	5034114	-662469	0,992	83,65	Heterosedástico	4658901,8	-269362,0
4,4-DDT	0,03- 2	10323884	-1170581	0,995	116,68	Heterosedástico	9360578,8	-354059,7
Tebuconazol	0,03- 2	3257959	-1474774	0,993	6,82	Heterosedástico	3017535,2	-1088417,2
Bifentrina	0,03- 2	12066786	-1225876	0,998	124,12	Heterosedástico	11566296,1	-371173,4
Cialotrina	0,05- 2	614410	-55821	0,990	220,61	Heterosedástico	599665,9	-14435,7
Piriproxfifen	0,1- 2	2104501	-464603	0,990	43,77	Heterosedástico	1905624,4	-181740,8
Mirex	0,03- 2	11328411	-585080	0,996	14,12	Heterosedástico	10943640,9	-178174,9
Permetrina	0,03- 2	1742561	-249143	0,990	588,65	Heterosedástico	1549772,0	-51931,1
Ciflutrina	0,03- 2	740415	-158311	0,995	86,10	Heterosedástico	671939,4	-59441,6
Cipermetrina	0,1- 2	1182987	-255467	0,992	42,43	Heterosedástico	1037159,1	-84001,4
Difenoconazol	0,5- 2	11764948	-6085262	0,991	10,98	Heterosedástico	11369586,4	-5165718,6
Deltametrina	0,1- 2	1434671	-324952	0,995	22,15	Heterosedástico	1235154,5	-137378,3
Azoxistrombina	0,1- 2	5534582	-1382030	0,997	46,63	Heterosedástico	5025319,3	-534309,1

Fonte: Elaborada pela Autora (2021).

5.1.4 Precisão e Exatidão

A precisão do método em termos de repetibilidade foi calculada e expressa em coeficiente de variação- CV (%). A exatidão foi verificada através da taxa de recuperação de amostras fortificadas em 3 níveis de concentração: baixa (0,05 mg.kg⁻¹), média (0,5 mg.kg⁻¹) e alta (1,5 mg.kg⁻¹).

Os valores para a precisão e exatidão do método estão descritos na Tabela 6. A ANVISA (2017) recomenda que os coeficiente de variação não ultrapasse 20%, na faixa de concentração utilizada. Os valores os obtidos neste estudo variaram de 2,4% a 17,6% para o coeficiente de variação (CV%), apresentando, portanto, bons resultados e dentro do limite recomendado (<20%)

Tabela 6 - Parâmetros de precisão e exatidão do método.

Agrotóxico	Precisão (CV%)			Exatidão (REC%)		
	0,05 mg.kg ⁻¹	0,5 mg.kg ⁻¹	1,5 mg.kg ⁻¹	0,05 mg.kg ⁻¹	0,5 mg.kg ⁻¹	1,5 mg.kg ⁻¹
Molinato*	9,8%	3,4%	1,6%	119%	102%	93%
Trifluralina	3,7%	3,6%	3,2%	105%	101%	106%
Lindano*	5,8%	2,9%	1,7%	105%	96%	85%
Atrazina	6,6%	3,9%	1,8%	100%	99%	90%
Clorotalonil	15,7%	4,0%	2,3%	78%	44%	66%
Alacloro	6,3%	3,5%	3,5%	103%	102%	89%
Metalaxil-M*	13,2%	15,6%	6,9%	100%	112%	119%
Ametrina	11,3%	7,8%	8,1%	84%	91%	93%
Heptacloro*	3,0%	4,2%	2,8%	93%	91%	84%
Malation	12,2%	10,2%	5,2%	98%	99%	98%
Metolacloro	5,3%	3,4%	6,0%	104%	97%	90%
Clorpirifós	8,2%	4,4%	5,5%	112%	107%	121%
Pendimentalina	7,8%	6,2%	5,1%	169%	94%	98%
Clordano	2,7%	3,6%	2,6%	111%	100%	102%
Endossulfan α*	5,4%	2,4%	4,2%	105%	97%	100%
4,4 DDE	4,0%	3,9%	3,7%	105%	99%	93%
Crezoxim-Metil	12,8%	5,9%	8,3%	0%	107%	96%
Buprofenzim	10,7%	6,8%	7,8%	97%	86%	81%
Dieldrin	6,9%	5,3%	6,5%	44%	96%	92%
Endrin*	13,7%	4,4%	2,8%	0%	95%	79%
Endossulfan β*	9,7%	2,5%	4,2%	106%	102%	112%
4,4-DDD	9,1%	5,3%	6,8%	115%	107%	120%
Propiconazol	13,6%	6,4%	5,6%	0%	110%	108%
4,4-DDT	5,6%	5,6%	5,6%	99%	99%	85%
Tebuconazol	9,8%	9,8%	9,8%	106%	114%	115%

Bifentrina	5,4%	6,0%	6,6%	107%	98%	118%
Cialotrina	1,7%	4,9%	7,1%	100%	100%	122%
Piriproxifen	16,6%	8,9%	16,7%	0%	98%	114%
Mirex	5,5%	4,1%	1,6%	94%	88%	89%
Permetrina	12,1%	17,5%	7,2%	0%	98%	125%
Ciflutrina	4,3%	15,6%	9,7%	0%	109%	122%
Cipermetrina	11,9%	11,5%	2,6%	0%	100%	122%
Difenoconazol	16,0%	11,4%	1,8%	0%	134%	131%
Deltametrina	9,1%	6,9%	11,9%	0%	116%	125%
Azoxistrombina	14,7%	8,0%	12,3%	100%	99%	106%

CV%: Coeficiente de Variação; % REC: Taxa de Recuperação.

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

A ANVISA (2017) recomenda que os coeficiente de variação não ultrapasse <20%, na faixa de concentração utilizada.

A Tabela 6 exibe os resultados de precisão em coeficientes de variação, como também, as taxas de recuperação de cada nível de concentração. A precisão do método não ultrapassou os valores recomendados sendo inferiores a 20%. Os valores obtidos pelo estudo variaram de 2,4% a 17,6% para o coeficiente de variação (CV%), apresentando, portanto, bons resultados e dentro do limite recomendado.

A ANVISA (2017) estabelece limites de 70 a 120% para taxas de recuperação. A mesma usada pela *European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General* (2019) para os níveis de concentração aplicados para a maioria dos compostos, com exceção do composto clorpirifós (121%), pendimentalina (169%), cialotrina (122%), permetrina (125%), ciflutrina (122%), cipermetrina (122%), difenoconazol (138%), deltametrina (125%) que apresentou valores de recuperação acima do recomendado (>120%) e valores abaixo do recomendado (< 70%) para o clorotalonil (44%) e dieldrin (44%) na matriz do tomate.

De acordo com os resultados, os valores de precisão e exatidão se mantiveram dentro do limite recomendado para os níveis de concentração aplicados para os compostos.

5.2 Análise dos produtos do tomate

As amostras comerciais foram analisadas após desenvolvimento e validação do método para determinação de resíduos de agrotóxicos.

Usou-se como critério de seleção das amostras os produtos com baixo valor aquisitivo, compreendendo uma abrangência maior de consumidores pertencentes as classes baixa e média da população. As amostras identificadas e a origem de processamento na Tabela 7 de acordo com a origem do seu processamento.

Tabela 7 - Origem das indústrias de processamento das amostras comerciais.

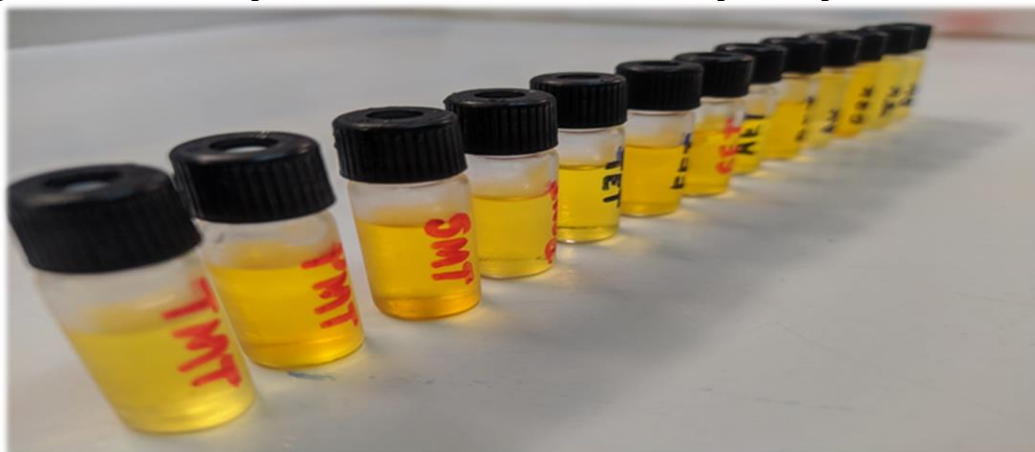
Tipo de Produto	Identificação	Origem
Extrato de tomate	AET	Pouso Alegre-Minas Gerais
	EET	Jundiaí-São Paulo
	PET	Matão-São Paulo
	SET	Araçatuba-São Paulo
	TET	Custódia-Pernambuco
Molho de tomate	FMT	Monte Alto-São Paulo
	PMT	Matão – São Paulo
	POMT	Osasco-São Paulo
	SMT	Araçatuba-São Paulo
	TMT	Custódia-Pernambuco
Ketchup	AK	Pouso Alegre-Minas Gerais
	PK	Goiânia - Goiás
	EK	Goiânia-Goiás
	PRK	Goiânia - Goiás
	TK	Custódia-Pernambuco

Fonte: Elaborada pela autora (2021).

A importância em destacar as origens de cada amostra, é enfatizar que as mesmas foram adquiridas em supermercados locais, mas que as indústrias processadoras e seus fornecedores não pertencem a essa região.

Todas as quinze (15) amostras de extrato, molho e ketchup, foram preparadas para obtenção dos extratos através do método de extração QuEChERS, e posteriormente, realizadas as leituras dos extratos através do CG-MS (Figura 7).

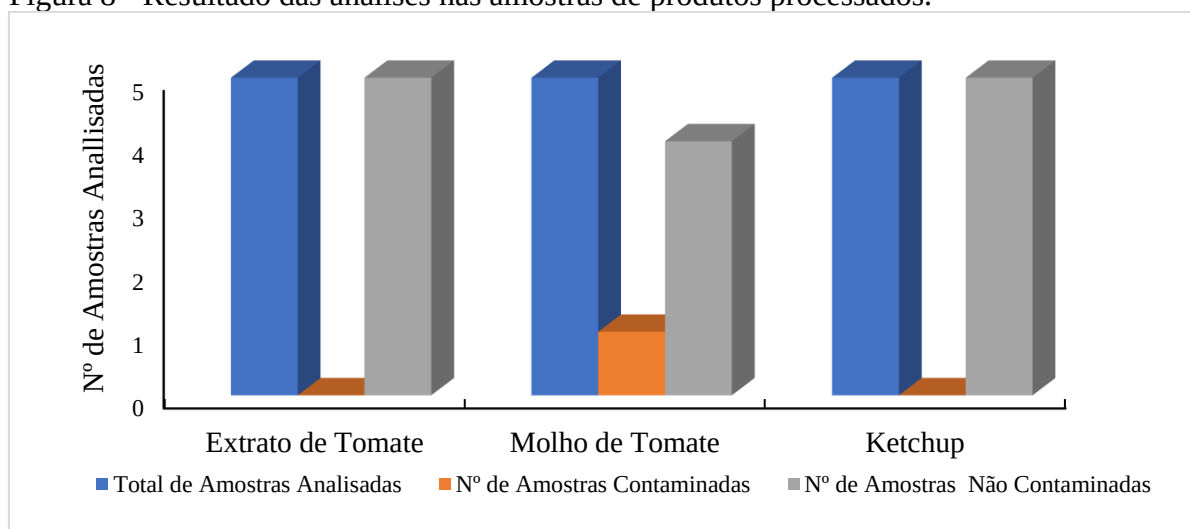
Figura 7 - Extratos de produtos industrializados do tomate prontos para análise GC/MS.



Fonte: A autora (2021).

Dentre as 15 amostras analisadas, apenas o composto bifentrina foi encontrado em uma (1) amostra de molho de tomate, porém as outras amostras não apresentaram níveis quantificáveis. A concentração encontrada na amostra foi de $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$, portanto, acima do LMR estabelecido pela ANVISA que é de apenas $0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$. Apesar de apresentar uma contaminação que ultrapassou o LMRs permitido pela legislação brasileira, em comparação com a legislação internacional, essa concentração se encontra dentro do LMRs aceitável pela FAO (*Codex*), que exige um limite de até $0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$. A Figura 8 representa o resultado das análises.

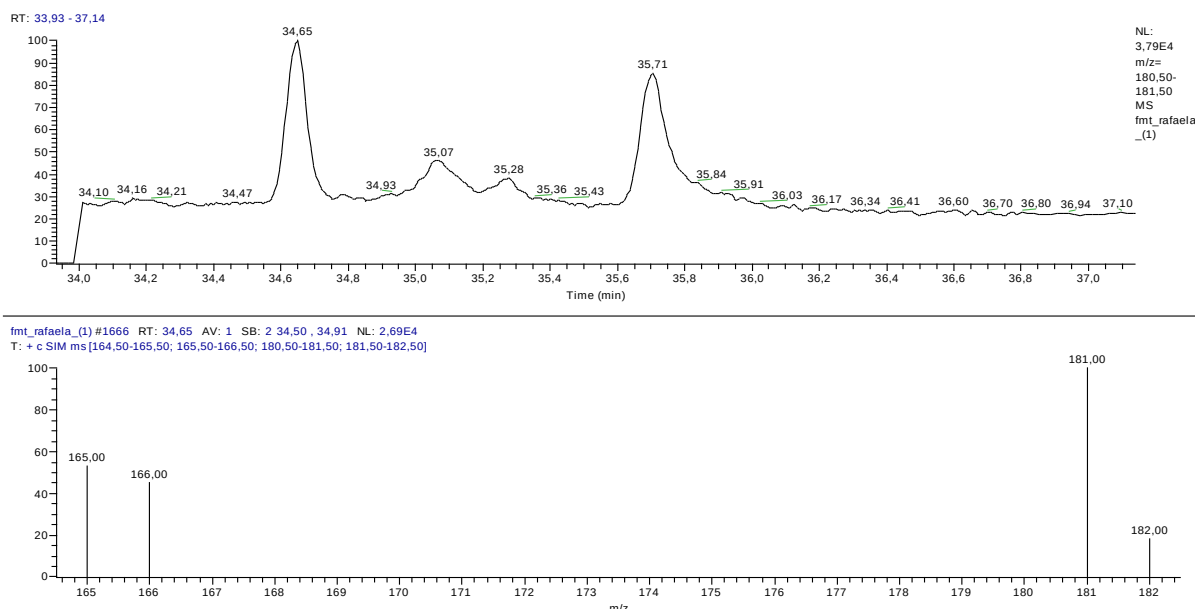
Figura 8 - Resultado das análises nas amostras de produtos processados.



Fonte: A autora (2021).

A Figura 9 expõe o cromatograma, representando o componente identificado na amostra e em seguida o espectro de massa do composto bifentrina detectado.

Figura 9 - Espectro de massa do composto bifentrina identificado na amostra FMT.

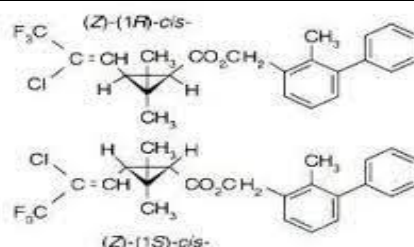


Fonte: A autora (2021).

A bifentrina é um inseticida piretroide de classificação toxicológica III, considerado medianamente tóxico (ANVISA, 2021). Os inseticidas piretroides são, provavelmente, o maior e mais amplo grupo de agrotóxicos utilizados atualmente (KAY; MACNEIL; WANG, 2016). Devido sua eficiência e versatilidade na agricultura, são usados tanto como agrotóxicos quanto como medicamentos veterinários.

A contaminação encontrada no molho de tomate pode estar relacionada a utilização dos tomates colhidos logo após a aplicação (pulverização), sem obedecer ao intervalo de segurança (período de carência como é conhecido) exigido pela legislação brasileira para cada agrotóxico. No tomateiro, deve ser respeitado o período de 6 dias após empregar o composto bifentrina na cultura, a fim de evitar que o alimento colhido possua resíduos acima do limite determinado pela legislação. Ao detectar a presença desses IAs acima do estabelecido, o Ministério da Saúde, tem o poder de apreender e/ou destruir toda a colheita, como também gerar multas ao agricultor e empresas (EMBRAPA, 2003). A classificação do composto é detalhada na Tabela 8.

Tabela 8 - Classificação do composto Bifentrina.

Bifentrina	
Nome Químico:	2-methylbiphenyl-3-ylmethyl (Z)-(1RS,3RS)-3-(2-chloro3,3,3-trifluoroprop-1-enyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate
Fórmula Estrutural:	
Grupo Químico:	Piretroide
Classe:	Inseticida, formicida e acaricida
Aplicação:	Foliar
LMRs na Cultura:	0,02 mg/kg
Intervalo de Segurança:	6 Dias
Ingestão Diária Aceitável (IDA):	0,02 mg/kg p.c.
Dose de Referência Aguda (DRfA):	0,01 mg/kg p.c.

Fonte: Adaptado da ANVISA (2021).

Inicialmente, considerava-se que os piretroides apresentavam uma baixa toxicidade porque seriam facilmente convertidos por hidrólise (em mamíferos) em metabólitos não tóxicos ou por metabolismo oxidativo (em peixes), tais como ácido fenoxibenzóico (ALONSO *et al.*, 2012; CORCELLAS *et al.*, 2012). Entretanto, estudos indicam que piretroides são tóxicos aos peixes, tanto de água salgada quanto de água doce (ALONSO *et al.*, 2012; FEO *et al.*, 2010) e ocasionam efeitos adversos ao ambiente aquático em longo prazo (ZHAO, 2014).

Caso o indivíduo venha a se intoxicar com a exposição ou consumo desses componente o mesmo gera intoxicação subaguda que ocorre por exposição moderada ou leve destes produtos altamente ou medianamente tóxicos. Os sintomas são leves e vagos, tais como náuseas, sonolência, fraqueza, mal-estar, dor de estômago, entre outros (DOMINGUES *et al.*, 2004). Pesticidas lipofílicos como os piretroides tende a se acumular na gordura corporal, no qual o grau de toxicidade varia de acordo com o metabolismo e componentes celulares do indivíduo (JANDACEK & TSO 2001).

Estudos apontam que mesmo sendo baixa a exposição de seres humanos e mamíferos a estes compostos pode ocasionar sintomas neurotóxicos, como tremores

(ALBERT; POMBO-VILLAR, 1997). A exposição crônica pode desenvolver sintomas como dor de cabeça, náusea e tontura. A exposição em longo prazo também pode ocasionar danos no baço e gânglios linfáticos aumentando o risco de desenvolvimento de câncer. Alguns destes compostos podem apresentar toxicidade ao sistema imunológico (WU; MIAO, FAN, 2011) e endócrino (MNIF *et al.*, 2011).

Segundo Koureas *et al.* (2012) a exposição à piretróides está associada com efeitos adversos ao sistema reprodutivo (KOUREAS *et al.*, 2012). Radwan *et al.* (2015) relacionou a presença de metabólitos de piretróides na urina de pacientes com a ocorrência de alteração cromossômica em espermatozóides (aneuploidia). A presença de metabólitos de piretróides também está associada ao aumento do risco de tumor no cérebro (CHEN *et al.*, 2016) e leucemia em crianças (DING *et al.*, 2012), além de problema cardíaco (HAN *et al.*, 2017).

No estudo dirigido por Abd-ehalen (2020) também foi detectado resíduos de piretróides, como por exemplo a cipermetrina com o maior percentual de resíduos em produtos do tomate (pasta de tomate e ketchup). Lozowicka *et al.* (2015) e Essumang *et al.* (2008) também detectaram tais piretróides em amostras de tomate *in natura*. Li *et al.* (2016) descobriram que a bifentrina e cipermetrina foram os piretróides mais detectados em amostras de frutas e vegetais, representando cerca de 69% de todos agrotóxicos estudados para essas matrizes.

Salghi *et al.* (2012) em seus estudos avaliou a presença de contaminantes piretróides, organoclorados e dicarboximida em amostras de tomates cultivados em estufa. Os resultados identificaram 8 ingredientes ativos nas amostras, sendo 4 piretróides, 3 organoclorados e uma dicarboximida. O endossulfan foi o que apresentou os maiores níveis nas amostras analisadas, comparando com os LMRs descritos pela legislação da EU. Os valores de deltametrina foram excedidos em duas amostras e os de endossulfan foram excedidos em 8 amostras, mostrando que deve se ter um controle da aplicação destes agrotóxicos nas culturas de tomate mais rígido e uma fiscalização eficaz nos plantios da cultura.

Arias *et al.* (2014) analisaram a presença de resíduos de agrotóxicos nos tomates produzidos em Bogotá, na Colômbia, avaliando a presença de 24 princípios ativos em tomates frescos. Foi detectado pelo menos um agrotóxico em 70,5% das amostras, destacando como os mais encontrados o acefato, dimetomorfe, pirimetanil e o carbendazim. Os resultados revelaram que o consumo de tomate em Bogotá não

representou risco para a saúde humana. Porém, se faz necessário um monitoramento nas aplicações dos agrotóxicos para vistoriar a contaminação dessas commodities.

Uma forma de tentar controlar o problema, além de exigir dos fornecedores as Boas Práticas Agrícolas - BPAs nas lavouras, seria a inserção de programas de inspeção quanto aos níveis desses ingredientes ativos nos insumos adquiridos pelas empresas, realizando as análises dos IAs rotineiramente, como controle de entrada das matérias primas nos estoques e nas áreas de processamento. Algumas empresas de grande porte adotam programas de gestão dos fornecedores incluindo auditorias e certificações. Essas medidas de controle atestam se estão aptas ou não (FREITAS, 2021).

A importância em analisar esses insumos antes do processamento é assegurar a qualidade do produto final e garantir ao consumidor um alimento livre de contaminantes. Sobretudo, fiscalizar rigorosamente todas as etapas está fora de cogitação segundo os órgãos competentes, pois há falta de honestidade de alguns que influi na etapa seguinte operada por outros. O fortalecimento das políticas públicas como a Política Nacional para Redução do Uso de Agrotóxicos - PNARA e a Política Nacional de Agroecologia e Produção Orgânica - PNAPO a fim de conscientizar os agricultores a reduzirem o uso desses insumos ou evitar sua utilização é um meio de estimular a busca por cultivos menos tóxicos e manejos mais sustentáveis. (GODOI; DOMINGOS, 2020). Meios sustentáveis como a agroecologia, o manejo integrado de pragas e o controle biológico são utilizados para controlar as pragas nas lavouras, abrandando os impactos causados pelos agrotóxicos (PRESTES, 2019).

Ao comparar as legislações da ANVISA e FAO, observa-se um alto nível de discrepância quanto aos LMRs exigidos pelos órgãos, com diferença exorbitante nas concentrações dos resíduos de bifentrina em amostras de tomate (matéria prima deste estudo). Ressalta-se então, a importância dos órgãos que controlam esses dados buscarem meios para que haja concordância nos limites exigidos por eles. A diferença desses valores de LMRs dificulta a confiança adquirida pelo consumidor que busca qualidade em seus produtos.

Portanto, cabe aos órgãos governamentais adotar um monitoramento mais restrito e de exigências semelhantes, incluindo um maior número de princípios ativos inseridos nas lavouras e que não são fiscalizados e analisados. Deve ser levado em consideração pelas empresas, sejam elas fornecedoras dos insumos ou alimentícias, não só a elevada produtividade dos alimentos, mas também a saúde dos trabalhadores rurais e suas famílias. Estes são os mais vulneráveis, pois os mesmos se encontram diretamente

expostos às consequências tóxicas desses insumos (DOS SANTOS *et al.*, 2018). Já a presença dessas substâncias nos alimentos torna-se um risco invisível, pois a maioria dos consumidores acreditam consumir um alimento de qualidade, isento de contaminação que causa ameaça à sua saúde (TEIXEIRA, 2017).

A contaminação encontrada no molho de tomate pode estar relacionada a utilização dos tomates colhidos logo após a aplicação (pulverização), sem obedecer ao intervalo de segurança (período de carência como é conhecido) exigido pela legislação brasileira para cada agrotóxico. No tomateiro, deve ser respeitado o período de 6 dias após empregar o composto bifentrina na cultura, a fim de evitar que o alimento colhido possua resíduos acima do limite determinado pela legislação. Ao detectar a presença desses IAs acima do estabelecido, o Ministério da Saúde tem o poder de apreender e/ou destruir toda a colheita, como também gerar multas ao agricultor e empresas (EMBRAPA, 2003).

Uma maneira de investigar a qualidade dos produtos processados, com matéria-prima proveniente dos campos agrícolas, seria a implementação de leis, normas e limites máximos de contaminantes para as indústrias processadoras dessas *commodities*. O sistema que avalia os riscos causados pelos agrotóxicos se baseia em assegurar apenas os produtos agrícolas primários, sem levar em consideração os impactos do processamento em diferentes formas e a variação de resíduos nesses produtos finais (ELGUETA *et al.*, 2017; GOLGE *et al.*, 2018).

A legislação internacional descrita pela FAO iniciou a adição de alguns LMRs para processados, como por exemplo a pasta de tomate e ketchup citados na Tabela 3 do item 3.3 desse estudo. Apenas 6 IAs estão inseridos nesses dois processados de tomate, sendo que a mesma legislação determina para o produto *in natura* diversos agrotóxicos em diferentes grupos químicos. O sistema de avaliação brasileiro ainda não impõe leis para os alimentos processados derivados do tomate, apenas alguns produtos como o farelo de milho, farinha de trigo e a bebida à base de soja entraram na listagem de monitoramento do programa (FREITAS, 2021).

A amostra contaminada e as não contaminadas, reveladas nesse estudo, podem ser relacionadas ao efeito do processamento na elaboração desses produtos. As etapas de lavagem, sanitização, corte, retirada de sementes, cozimento e entre outros podem influenciar na degradação desses compostos tóxicos, como também aumentar sua concentração. Segundo um estudo conduzido por Lozowicka, *et al.* (2015), a lavagem reduziu significativamente os níveis de contaminantes em tomates, contribuindo na

ingestão mínima de compostos tóxicos pelos consumidores. O tratamento térmico ou cozimento faz parte do processamento para obtenção dos extratos de tomate, molhos e ketchups, e as condições utilizadas durante a cocção, são bastante variadas.

O aumento na concentração ou redução dos agrotóxicos nos alimentos, após o tratamento térmico vai depender das características físico-químicas desses insumos, principalmente de sua solubilidade em água (KEIKOTLHAILE *et al.*, 2010). Porém, a ABRASCO (Associação Brasileira de Saúde Coletiva), ressalta que não há estudos científicos que comprovem a eliminação de 100% destes resíduos tóxicos nos alimentos. A remoção irá depender do tipo de agrotóxico e quais os componentes que estarão presentes com ele no alimento e sua estrutura química e etc (ABRASCO, 2012).

Fica ainda um alerta da possibilidade de que mais agrotóxicos e em maiores quantidades podem ser encontrados em outros lotes dos produtos, já que apenas uma amostra de cada produto e marca foi analisado, como também pode haver diferenças de contaminação de produto para produto.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conclui-se que validação do método de extração QuEChERS juntamente com a quantificação por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas – CG/MS mostrou um resultado satisfatório para uma boa parte dos compostos quanto aos parâmetros exigidos das amostras, sendo eles: seletividade, LQ, linearidade, precisão e exatidão. Os valores encontrados estiveram de acordo aos especificados nas normas técnicas e corroborados com dados da literatura para métodos cromatográficos, indicando que seu uso é confiável no monitoramento de resíduos de agrotóxicos em produtos industrializados derivados do tomate.

Em relação a aplicação do método CG-MS, verificou-se que dentre as 15 amostras analisadas, a bifentrina foi detectada em 1 amostra de molho de tomate, ultrapassando o nível estabelecido pela legislação brasileira, porém dentro dos limites internacionais (FAO). A bifentrina é um inseticida do grupo dos piretroides de classificação medianamente tóxica.

Um controle contínuo de monitoramento desses resíduos de agrotóxicos em produtos de tomate torna-se imprescindível para assegurar os consumidores a qualidade, em vista, da ausência de estudos nos produtos processados quanto a detecção e quantificação de resíduos de agrotóxicos. O método pode auxiliar no controle da qualidade dos produtos derivados do tomate, visando garantir a segurança dos alimentos para os consumidores.

O presente trabalho sugere a ampliação de legislações, abrangendo um maior escopo de análises desses compostos nos alimentos processados, tanto em derivados do tomate, quanto de outras diversas mercadorias consumidas pela população, como por exemplo, os ultraprocessados, lanches rápidos e pré-prontos.

Outra sugestão é investigar produtos alimentícios fabricados nas indústrias da região do Vale do Jaguaribe onde o grau de contaminação por agrotóxicos no ar, na água e nos alimentos produzidos tem sido citada em diversas pesquisas. Na região encontram-se indústrias de processamento de polpas de frutas, doces e compotas, produtos lácteos (iogurtes, queijos, natas e outros), na qual muitas vezes as matérias primas são obtidas de fornecedores locais.

REFERÊNCIAS

- ABRASCO - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA. **Dossiê Abrasco: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Grupo Inter Gts de Diálogos e Convergências da Abrasco. Rio de Janeiro, World Nutrition, 2012.
- ABD-ELHALEEM, Z. A. Pesticide residues in tomato and tomato products marketed in Majmaah province, KSA, and their impact on human health. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 8, p. 8526–8534, 2020.
- AGUIAR, A. C. P. **Más-formações congênitas, puberdade precoce e agrotóxicos: uma herança maldita do agronegócio para a Chapada do Apodi (CE)**. 2017. 199 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Faculdade de Medicina, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.
- AKTAR, W.; SENGUPTA, D.; CHOWDHURY, A. Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 2, n. 1, p. 1–12, 2009 doi: 10.2478/v10102-009-0001-7
- AL-TAHER, F.; CHEN, Y.; WYLIE, P.; CAPPOZZO, J. Reduction of pesticide residues in tomatoes and other produce. **Journal of Food Protection**, v. 76, n. 3, p. 510-510, 2013.
- ALCÂNTARA, D. B.; FERNANDES, T. S. M.; NASCIMENTO, H. O.; LOPES, A. F.; MENEZES, M. G. G.; LIMA, A. C. A.; CARVALHO, T. V.; GRINBERG, P.; MILHOME, M. A. L.; OLIVEIRA, A. H. B.; BECKER, H.; ZOCCOLO, G. J.; NASCIMENTO, R. F. Diagnostic detection systems and QuEChERS methods for multiclass pesticide analyses in different types of fruits: An overview from the last decade. **Food Chemistry**, v.298, p. 1-14, 2019.
- ANASTASSIADES, M.; LEHOTAY, S. J.; STAJNBAHER, D.; SCHENCK, F. J. 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, p. 412–431, 2003.
- ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Painel de Monografias de Agrotóxicos**. Monografias de Agrotóxicos – Portal Analítico. Dados atualizados em 15/02/2021. Disponível em: <http://portalanalitico.anvisa.gov.br/monografias-de-agrotoxicos> Acesso em: 15/02/2021.
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografias autorizadas**. 2018. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br> Acessado em 13/11/2020
- ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Relatório do Plano Plurianual 2017-2020 – Ciclo 2017/2018**. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos – PARA. Brasília, 10 de dezembro de 2019. Disponível em: http://antigo.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relat%C3%B3rio+%E2%80%93+PAR+A+2017-2018_Final.pdf/e1d0c988-1e69-4054-9a31-70355109acc9 Acesso em: 27/01/2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Sistema de Informações sobre Agrotóxicos (SIA)**. Brasília, DF: ANVISA, 2017. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/agrotoxicos> Acesso em: 05 ago 2021.

ANVISA- **Agencia Nacional de Vigilância Sanitaria**. 2016. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/++PARA+2013-2015+VERSÃO-FINAL.pdf/494cd7c5-5408-4e6a-b0e5-5098cbf759f8>. Acesso em: 20/12/2020

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA; UFPR. **Seminário Mercado de Agrotóxicos e regulação**, Brasília, DF: ANVISA, 2012.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. (2008). **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos – PARA**: Relatório de 2001-2007. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/agrotoxicos/programa-de-analise-de-residuos-em-alimentos/arquivos/3813json-file-1> Acesso em: 12/12/2020.

APWR – Associação Park Way Residencial. **Mais veneno na mesa torna o caro ainda mais caro**. Fortaleza – CE, 2019. Disponível em: <https://associacaoparkwayresidencial.blogspot.com/> Acesso em: 12/08/2020

ARIAS, L. A.; BOJACÁ, C. R.; AHUMADA, D. A.; SCHREVEENS, E. Monitoring of pesticide residues in tomato marketed in bogota, colombia. **Food control**. v.35, p. 213-217. 2014. DOI: 10.1016/j.foodcont.2013.06.046

AZEVEDO, E. **Alimentos Orgânicos - ampliando os conceitos de Saúde Humana, Ambiental e Social**. Florianópolis: Insular, 2003. 200p.

BAJWA, U.; SANDHU, K.; KULWANT, S. Efeito do manuseio e processamento nos resíduos de pesticidas em alimentos - uma revisão. **Journal of Food Science and Technology**. v. 51, p. 201–220. 2014.

BALCEWICZ, L. C. Ameaça dos Resíduos - Resíduos que ficam. **Revista CREA PR**, Curitiba - PR, v. 4, p. 24 - 25, 01 abr. 1999

BARACAT, C. A. **Percepção do consumidor a respeito da cor do molho de tomate industrializado**. 2018. 83f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição). Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, São Paulo, 2018. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/jspui/bitstream/REPOSIP/333173/1/Baracat_CarimeAparecida_M.pdf. Acesso em: 31 mai. 2021

BARBOSA, P. G. A.; MARTINS, F. I. C. C.; LIMA, L. K.; MILHOME, M. A. L.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F. Statistical Analysis for Quality Adjustment of the Analytical Curve for Determination of Pesticide Multiresidue in Pineapple Samples. **Food Analytical Methods**, v. 11, p. 466-478, 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) Resolução. RDC nº 272, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para produtos de vegetais, produtos de frutas e cogumelos comestíveis. **Diário Oficial [da] União, Brasília**, DF, 23 set. 2005. Seção 1, nº 184, p. 374-375.

BRASIL. Ministério da saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução (ANVISA). RDC n. 276, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico para especiarias, temperos e molhos. **Diário Oficial da União**, 2005. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/resolucao-rdc-no-276-de-22-de-setembro-de-2005.pdf/view>. Acesso em: 12/01/2021.

BRASIL. Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, [...] e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, ano 139, n. 5, p. 1-12, 8 jan. 2002 Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L7802.htm. Acesso em 21 mar 2021.

BERGOUIGNOUX, V. A história do tomate: da domesticação à biofarmacêutica. **Biotechnology Advances**, v. 32, p.170-189. 2014. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2013.11.003

BORGUINI, R. G.; OETTERER, M.; DA SILVA, M. V. Qualidade nutricional de hortaliças orgânicas. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 37, n. 1, p. 28-35, jan./jun.2003.

CABRERA, L. C.; MARTINS, M. L.; PRIMEL, E. G.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Extração em fase sólida dispersiva na determinação de resíduos e contaminantes em alimentos. **Scientia Chromatographica**, v. 4, n. 3, p. 227-240, 2012.

CAMPOS, E. A. **Exposição a pesticidas organoclorados e desenvolvimento cognitivo em crianças e adolescentes residentes em Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, RJ**. 2014. 142, f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública e Meio Ambiente) - Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2014.

CAPUTO, L. Z S.; SILVA, F. F.; MAURÍCIO, A. A.; CAPUTO, B. A. Processamento do extrato de tomate: quantidade de água utilizada em planta industrial. **Revista Acta Ambiental Catarinense**, Santa Catarina, SC, v. 12, n. 12, p. 2 – 5, fev. 2015. Disponível em: <https://bell.unochapeco.edu.br/revistas/index.php/acta/article/view/2568/1489> Acesso em: 31 mai. 2021

CARNEIRO, F. F.; AUGUSTO, L. G. S.; RIGOTTO, R. M.; FRIEDRICH, K.; BÚRIGO, A. C. (Org.). **Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Rio de Janeiro, RJ: EPSJV; São Paulo: Expressão Popular, 2015. ISBN: 978-85-7743-256-1

CARNEIRO, R. P.; OLIVEIRA, F. A. S.; MADUREIRA, F. D.; SILVA, G.; SOUZA, W.R.; LOPES, R. P. Development and method validation for determination of 128 pesticides in bananas by modified QuEChERS and UHPLC-MS/MS analysis. **Food Control**, 33, 413-423. 2013. DOI: 10.1016 / j.foodcont.2013.02.027

CASTRO, R. S.; DAIUTO, E. R.; VIEITES, R. L. Análise microbiológica e de pesticidas em tomates consumidos em restaurantes em Botucatu-SP. **Nativa**, Sinop, v.4, n.6, p.398-402, nov./dez. 2016. Disponível em:
<http://repositorio.aee.edu.br/bitstream/aee/9508/1/Jos%C3%A9%20Meireles%20de%20Almeida%20J%C3%BAnior.pdf> Acesso: 20 mar 2021

Center for Disease Control and Prevention. **Facts about paraquat**. Disponível em:
<https://emergency.cdc.gov/agent/paraquat/index.asp>

CHEN, X. et al. Method for the quantification of current use and persistent pesticides in cow milk, human milk and baby formula using gas chromatography tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 970, p. 121–130. 2014.

CONACHER, H. B. S.; MES, J. Assessment of human exposure to chemical contaminants in foods. **Food Additives and Contaminant**, 10, 5–15, 1993.

CORRIAS, F.; ATZEI, A.; LAI, C.; DEDOLA, F.; IBBA, E.; ZEDDA, G.; CANU, F.; ANGIONI, A. Effects of industrial processing on pesticide multiresidues transfer from raw tomatoes to processed products. **Foods**, v. 9, n. 10, 2020.

CHRISTOFFOLETI, P. J.; RICARDO VICTORIA FILHO, R. V.; SILVA, C. B. Resistência de plantas daninhas aos herbicidas. **Planta Daninha**, v. 12, n. 1, p. 13-20, 1994. DOI: 10.1590/s0100-83581994000100003

DEIHIMFARD, R.; SOUFIZADEH, S; MOINODDINI, S. S; KAMBOUZIA, J; ZAND, E; DAMGHANI, A. M; SABERPOUR, L. Evaluating risk from insecticide use at the field and regional scales in Iran. **Crop Protection**, v. 65, p.29-36, 2014.

DOMINGUES, M. R.; BERNARDI, M. R.; ONO, E. Y. S.; ONO, M. A. Agrotóxicos: Risco à Saúde do Trabalhador Rural. **Semina: Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 25, n.1, p. 45-54, 2004.

DORDEVIĆ, T.; DUROVIĆ-PEJCEV, R. Food processing as a means for pesticide residue dissipation. **Pesticidi i fitomedicina**, v. 31, p. 89-105, 2016. DOI: 10.2298/PIF1604089D

DOSSA, D.; FUCHS, F. Tomate: análise técnico-econômica e os principais indicadores da produção nos mercados mundiais, brasileiro e paranaense. **Boletim Técnico 03** Tomate, Curitiba, ago. 2017. Disponível em:
http://www.ceasa.pr.gov.br/arquivos/File/BOLETIM/Boletim_Tecnico_Tomate1.pdf. Acesso em: 05 nov. 2018

DUAN, J.; CHENG, Z.; BI, J.; XU, Y. Residue behavior of organochlorine pesticides during the production process of yogurt and cheese. **Food Chemistry**, v. 245, p. 119–124. 2018

EC-European commission. Study requested by the deve committee. **The use of pesticides in developing countries and their impact on health and the right to food**. European Union. 2021. Disponível em:

<https://www.europarl.europa.eu/cmsdata/219887/Pesticides%20health%20and%20food.pdf> Acesso em: 22 jul. de 2021.

EC-European Commission Document nº SANTE/12682/2019. **Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed** 2020. Disponível em: https://ec.europa.eu/food/system/files/202001/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2019-12682.pdf Acesso em: 02/02/2021.

EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **A cultura do tomate**. Brasília: Embrapa Hortaliças, 2018. Disponível em: <https://www.embrapa.br/hortaliças/tomate-de-mesa/cultivares2>. Acesso em: 03 set. 2021

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Codex Alimentarius: normas internacionais dos alimentos**. Rome: FAO. 2021. Disponível em: <https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/en/> Acesso: 23 fev. 2021

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Herbicides Use. 2019**. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/RP/visualize> Acesso em: 20/02/2021.

FAOSTAT. **Roma**: FAO, 2018. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#home>. Acesso em: 20 de fev. 2020.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Agricultural database**, 2003. Disponível em: <http://www.fao.org>. Acesso em 20 de Jan de 2021.

FEO, M. L. GINEBREDÁ; A., ELJARRAT, E., BARCELÓ; D. Presence of pyrethroid pesticides in water and sediments of. **Ebro River Delta**, v. 393, n.3-4), p.156–162. 2010. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2010.08.012

FRANCO C. R.; PELAEZ. V. A (des)construção da agenda política de controle dos agrotóxicos no Brasil. **Ambiente e Sociedade**, v. 19, n. 3, p. 215-232, 2016.

FREITAS, H. Anvisa não fiscaliza ‘lanche das crianças’, mesmo com presença de agrotóxicos em 60% dos alimentos ultraprocessados. **Repórter Brasil**, 02 jul. 2021 Disponível em: <https://contraosagrototoxicos.org/anvisa-nao-fiscaliza-lanche-das-criancas-mesmo-com-presenca-de-agrotoxicos-em-60-dos-alimentos-ultraprocessados/> Acesso em: 12 out. 2021.

FREITAS, B. M.C., BOMBARDI, L. M. A Política Nacional De Irrigação E O Uso De Agrotóxicos No Brasil: Contaminação E Intoxicações No Ceará. **Geographia (Uff)**, v. 20, p. 86-100, 2018.

FRIEDRICH, K. Desafios para a avaliação toxicológica de agrotóxicos no Brasil: desregulação endócrina e imunotoxicidade. **Revista Vigilância Sanitária em Debate**, v. 1, n. 2, p. 2-15, 2013. Disponível em: <http://www.visaemdebate.incqs.fiocruz.br/> Acesso em: 25 abril de 2015

GIOVANNUCCI, P. Tomato versus cancer. **Journal of the National Cancer Institute**. Estados Unidos. v. 226, n. 2, p. 45-48, 2000.

GUEDES, J. A. C.; SILVA, R. O.; LIMA, C. G.; MILHOME, M. A. L.; NASCIMENTO, R.F. Matrix effect in guava multiresidue analysis by QuEChERS method and gás chromatography coupled to quadrupole mass spectrometry. **Food Chemistry**, v.199, p. 380- 386, 2016.

HAKME, E.; A LOZANO, A.; GÓMEZ-RAMOS, M. M.; HERNANDO, M. D.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Non-target evaluation of contaminants in honey bees and pollen samples by gas chromatography time-of-flight mass spectrometry. **Chemosphere**, v. 184, p. 1310- 1319, 2017.

HLIHOR, R. M.; POGĂCEAN, M. O.; ROSCA, M.; COZMA, P.; GAVRILESCU, M. Modelling the behavior of pesticide residues in tomatoes and their associated long-term exposure risks. **Journal of Environmental Management**, v. 233, p. 523-529, 2019.

IBGE– INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA Sidra. **Censo Agropecuário 2017**. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/6722> Acesso em: 05 set 2021.

IDEC- INSTITUTO BRASILEIRO DE DEFESA DO CONSUMIDOR. Tem veneno nesse pacote. **Cartilha**. p. 24, 2021. Disponível em: <https://idec.org.br/veneno-no-pacote>. Acesso em: 20 out. de 2021.

GUEDES, J.A.C.; SILVA, R. O.; LIMA, C. G.; MILHOME, M. A. L.; NASCIMENTO, R. F. Matrix effect in guava multiresidue analysis by QuEChERS method and gás chromatography coupled to quadrupole mass spectrometry. **Food Chemistry**, v.199, p. 380- 386, 2016. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.12.007

GOLGE, O.; KABAK, B. Evaluation of QuEChERS sample preparation and liquid chromatography-triple-quadrupole mass spectrometry method for the determination of 109 pesticide residues in tomatoes. **Food Chemistry**, v. 176, p. 319-332, 2015. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.12.083

GODOI, L. E., DOMINGOS, A. T. S. Políticas públicas e sua interface com o consumo de agrotóxicos no brasil. **Direitos Sociais e Políticas Públicas**, v. 8, nº 3. 2020

GREENPEACE. **Agricultura tóxica- Um olhar sobre o modelo agrícola brasileiro**. Brasil Greenpeace Brasil, 2017. Disponível em: <http://http://greenpeace.org.br/agricultura/agriculturatoxica.pdf> Acesso em:05 jul. 2021.

GUIMARÃES, A. R. O uso de agrotóxicos e suas implicações nas lavouras de abacaxi no Município de Monte Alegre de Minas (MG). **Espaço em Revista**, v. 15, n. 2, p. 46 – 60, 2014. DOI: 10.5216/er.v15i2.28033

JALLOW, M. F. A.; AWADH, D. G.; ALBAHO, M. S.; DEVI, V. Y.; THOMAS, B. M. Pesticide knowledge and safety practices among farm workers in Kuwait: results of a survey. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 4, p. 340, 2017. DOI: 10.3390/ijerph14040340

- JANDACEK R. J.; TSO P. Fatores que afetam o armazenamento e a excreção de xenobióticos lipofílicos tóxicos. **Lipids**. 2001; v.36, p.1289–1305.
- JAYARAJ, R.; MEGHA, P.; SREEDEV, P. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. **Interdisciplinary Toxicology**. v. 9, p. 90-100, 2016. DOI: 10.1515/intox-2016-0012
- JOBIM, P. F. C.; NUNES, L. N.; GIUGLIANI, R.; CRUZ, I. B. M. Existe uma associação entre mortalidade por câncer e uso de agrotóxicos? Uma contribuição ao debate. **Ciência & Saúde Coletiva**, v.15, n.1, p. 277-288, 2010. DOI: 10.1590/S1413-81232010000100033
- KAUR, R.; MAVI, G. K.; RAGHAV, S. Pesticides classification and its impact on environment. International. **Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 8, n. 3, p. 1889- 1897, 2019. DOI: 10.20546/ijcmas.2019.803.224
- KAUSHIK, G.; SATYA, S.; NAIK, S. Food processing a tool to pesticide residue dissipation – A review, **Food Research International**, v. 42, p. 26-40, 2009.
- KEIKOTLHAILE, B. M.; SPANOGHE, P.; STEURBAUT, W. Effects of food processing on pesticide residues in fruits and vegetables: A meta-analysis approach. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48 n.1, p. 1-6. 2010. DOI: 10.1016/j.fct.2009.10.031
- KOOCHEKI, A., GHANDI, A., RAZAVI, S. M. A., MORTAZAVI, S. A., & VASILJEVIC, T. The rheological properties of ketchup as a function of different hydrocolloids and temperature. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 44, p596–602, 2009.
- KOSTAKIS C, HARPAS P, STOCKHAM P. **Forensic Toxicology**. In: FANALI, S.; HADDAD, P. R.; POOLE, C. F.; SCHOENMAKERS, P.; LLOYD, D. Editors. Liquid chromatography: applications. Waltham: Elsevier; v.1, p. 249–94. 2013.
- LANÇAS, F. M. A Cromatografia Líquida Moderna e a Espectrometria de Massas: finalmente “compatíveis”? II. A escolha do Analisador de massas. **Scientia Chromatographica** v. 5, p. 27-46, 2013.
- LANGLOIS, B. E.; LISKA, B. J.; HILL, D. L. The effects of processing and storage of dairy products on chlorinated insecticide residue 1, 2: I. DDT AND LINDANE. **Journal of Milk and Food Technology**, 27, n. 9, p. 264-267, 1964.
- LARINI L. **Toxicologia dos Praguicidas**. São Paulo: Manole; 1999.
- LAVAGNINI, I.; URBANI, A.; MAGNO, F. Overall calibration procedure via a statistically based matrix-comprehensive approach in the stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry analysis of pesticide residues in fruit-based soft drinks. **Talanta**, v. 83(5), p. 1754–1762, 2011.

LI, H.; DU, H.; LÁBIO, P.; DONG, Z.; GUAN, S.; WENJING, V.; CHEN, Z. Residues and dissipation kinetics of carbendazim and diethofencarb in tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) and intake risk assessment. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 77, p. 200-205, 2016.

LI, Z. Health risk characterization of maximum legal exposures for persistent organic pollutant (POP) pesticides in residential soil: an analysis. **Journal of Environmental Management**, v. 205, p. 163-173, 2018.

LIU, C.; LU, D.; [WANG, Y.](#); [KAI WAN, K.](#); [HUANG, J.](#); [WANG, F.](#) Pyrimethanil residue and dissipation in tomatoes and soil under field conditions. **Environmental monitoring and assessment**, v. 185, n. 11, p. 9397-9402, 2013.

LOURENÇÃO, A. L.; NAGAI, H.; SIQUEIRA, W. J.; MELO, A. M. T.; FILHO, J. A. U.; FONTE, L. C.; MELO, P. C. T. Resistência de linhagens avançadas de tomateiro a toposvírus. **Bragantia**. Campinas, v. 58, n. 2, p. 293-303, 1999.

LOURENÇÃO, A. L.; NAGAI, H.; SIQUEIRA, W. J.; FILHO, J. A. U.; MELO, A. M. T. Seleção de tomateiros resistentes a toposvírus. **Bragantia**. Campinas, v. 56, n. 1, p. 21-31, 1997.

LOZOWICKA, B.; [ABZEITOVA, E.](#); [SAGITOV, A.](#); [KACZYNSKI, P.](#); [TOLEUBAYEV, K.](#); LI, A. Studies of pesticide residues in tomatoes and cucumbers from Kazakhstan and the associated health risks. **Environmental monitoring and assessment**, v. 187, n. 10, p. 609, 2015.

MACÊDO, J. A. B., **Introdução a Química, Meio Ambiente e Sociedade**. Juiz de Fora - MG: 1ª ed, 487p., 2002. ISBN 8590156842

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Agrofit-Sistema de agrotóxicos fitossanitários**. Disponível em http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons Acesso em: 07 Mai de 2021.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2020). **Codex Alimentarius e a participação brasileira no Comitê de Resíduos de Pesticidas**. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/ptbr/assuntos/camarassetoriaistematicas/documentos/camarassetoriais/hortalicas/anosanteriores/codex-22.pdf/@download/file/codex-22.pdf> Acesso em 20/11/2020.

MEIRA, A. P. G.; SILVA, M. V. Resíduos de agrotóxicos potencialmente contidos na dieta habitual de escolares. **Segurança Alimentar e Nutricional**, v. 26, 1-12, 2019.

MILHOME, M. A. L., SOUSA, P. L. R., LIMA, F. A. F., NASCIMENTO, R. F. Influence the use of pesticides in the quality of surface and groundwater located in irrigated areas of Jaguaribe, Ceará, Brazil. **International Journal of Environmental Research**, v. 9, p. 255-262, 2015.

- MILHOME, M. A. L. SOUSA, D. O. B.; LIMA, F. A. F.; NASCIMENTO, R. F. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n.3, p. 363-372, 2009. doi:10.1590/S1413-41522009000300010
- MINAMI, K.; HAAG, H. P. **O Tomateiro**. 2. ed. Campinas: Fundação Cargill, 1989. 397 p.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos**. Brasília, DF: MS, 2016. 139 p. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/agrotoxicos_otica_sistema_unico_saude_v1_t.1.pf. Acesso em: 10 ago. 2021.
- NASCIMENTO, R.F. Advances in Chromatographic Analysis, **Avid Science**, Brasil, v. 1, p. 2-49. 2017.
- OLIVEIRA JÚNIOR, R. S. Mecanismos de ação de herbicidas. In: Oliveira Júnior, R. S.; Constantin, J.; Inoue, M. H. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax Editora, 2011. p.141-192.
- OLIVEIRA-BOUZAS, V., PITA-CALVO, C., VÁZQUEZ-ODÉRIZ, M. L., ROMERO-RODRÍGUEZ, M. A. Evaluation of a modified atmosphere packaging system in pallets to extend the shelf-life of the stored tomato at cooling temperature. **Food Chemistry**, v. 364, p. 130309, 2021. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130309
- PIGNATI, W. A.; LIMA, F. A. N. S.; SOMMERFELD, L. S.; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LEÃO, L. H. C.; PIGNATTI, M. G. Spatial distribution of pesticide use in Brazil: A strategy for health surveillance. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 22, n.10, p. 3281- 3293, 2017.
- PANSERI, S.; NOBILE, M.; ARIOLI, F.; BIOLATTI, C.; PAVLOVIC, R.; CHIESA, L. M.- Occurrence of perchlorate, chlorate and polar herbicides in different baby food commodities. **Food Chemistry**, v. 330, p. 127205, 2020.
- PARRILLA VÁZQUEZ, P.; E HAKME, E.; S UCLÉS, S.; V CUTILLAS, V.; GALERA, M. M.; MUGHARI, A. R.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Large multiresidue analysis of pesticides in edible vegetable oils by using efficient solid-phase extraction sorbents based on quick, easy, cheap, effective, rugged and safe methodology followed by gas chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1463, p. 20–31, 2016.
- PELAJIC, M.; PEČEK, G.; PAVLOVIC, D. M.; ČEPO, D.V. Novel multiresidue method for determination of pesticides in red wine using gas chromatography-mass spectrometry and solid phase extraction. **Food Chemistry**, v. 200, p. 98–106. 2016. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.01.018.
- PELAEZ, V.; TERRA, F. H. B.; SILVA, L. R. da. A regulamentação dos agrotóxicos no Brasil: entre o poder de mercado e a defesa da saúde e do meio ambiente. **Revista de Economia**, v. 36, n. 1, p. 27-48, jan./abr. 2010. doi:10.5380/re.v36i1.20523

PINHEIRO, A. I.; FLORÊNCIO, K. C.; LAVOR, M. B.; CASTRO, R. C.; NASCIMENTO, R. F.; MILHOME, M. A. L. Theoretical estimate and multiresidue analyze using SPME – GCIT/MS/MS for management of pesticide in water of the rural zone of Ceará, Brazil. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales**, v. 9, n.3, p. 386-398, 2016.

PINHO, G. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; SILVÉRIO, F. O.; MARTE, D. B. Influence of tomato components in the quantification of four pesticides by gas chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society (Impresso)**, v. 23, p. 294-300, 2012. DOI: 10.1590/S0103-50532012000200015

PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. QuEChERS: possibilidades e tendências no preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos. **Scientia Chromatographica**, v. 3, p. 51-64, n. 1, 2011.

RATTANAVIPANON, W.; NITHIPHONGWARAKUL, C.; SIRISUWANSITH P.; CHAIYASOTHIT; THAKKINSTIAN A.; NATHISUWAN S.; PATHOMWICHAIWAT, T. Effect of tomato, lycopene and related products on blood pressure: A systematic review and network meta-analysis. **Phytomedicine**, p. 153512, 2021. DOI: 10.1016/j.phymed.2021.153512

RAZZAGHI, N., ZIARATI, P., RASTEGAR, H., SHOEIBI, S., AMIRAHMADI, M., CONTI, G. O., FERRANTE, M., FAKHRI, Y., & MOUSAVI KHANEGHAH, A. The concentration and probabilistic health risk assessment of pesticide residues in commercially available olive oils in Iran. **Food and Chemical Toxicology**, 120, 32–40. 2018. DOI: 10.1016 / j.fct.2018.07.002

REILER, E.; JORS, E.; BAELUM, J.; HUICI, O.; ALVAREZ CAERO, M. M. A.; CEDERGREEN, N. The influence of tomato processing on residues of organochlorine and organophosphate insecticides and their associated dietary risk. **Science of the Total Environment**, v. 527–528, p. 262–269, 2015. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.04.081

RESTREPO, A. R.; ORTIZ, A. F. G.; OSSA, D. E. H.; MESA, G. A. P. QuEChERS GC–MS validation and monitoring of pesticide residues in different foods in the tomato classification group. **Food chemistry**, v. 158, p. 153-161, 2014.

RIGOTTO, R.M; VASCONCELOS, D. P; ROCHA, M. M. Uso de agrotóxicos no Brasil e problemas para a saúde pública. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 30, n. 7, p. 1-3, 2014.

RIGOTTO, R. M.; SILVA, A. M. C.; FERREIRA, M. J. M.; ROSA, I. F.; AGUIAR, A. C. P. Trends of chronic health effects associated to pesticide use in fruit farming regions in the state of Ceara, Brazil. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v. 16, p. 763-773, 2013.

RIGOTTO, R.; PESSOA, V. M. Estudo epidemiológico da população da região do Baixo Jaguaribe exposta à contaminação ambiental em área de agrotóxicos. **Tempus – Actas De Saúde Coletiva**, v. 3(4), p. 142-143, 2010.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. R. **Guia de herbicidas**. 5. ed. Londrina: Edição dos Autores, 2011. 697 p.

ROSA, I. F.; PESSOA, V. M.; RIGOTTO, R. M. **Introdução**: Agrotóxicos, Saúde Humana e os Caminhos do Estudo Epidemiológico. *In*: RIGOTTO, R. M *et. al.* (Org.). Agrotóxicos, Trabalho e Saúde: Vulnerabilidade e resistência no contexto da modernização agrícola no Baixo Jaguaribe/CE. Fortaleza: UFC Edições, 2011. P. 217-256.

RUMIATO, A. C.; MONTEIRO, I. Contaminantes em alimentos e orientação nutricional: reflexão teórica. **Revista de Salud Pública**, v. 19(4), p. 574-577, 2017.

SALAMZADEH, J.; SHAKOORI, A.; MORADI, V. Occurrence of multiclass pesticide residues in tomato samples collected from diferente markets of Iran. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 6, n. 1, p. 55-63, 2018. doi: 10.1007/s40201-018-0296-4

SALATI, P. Liberação de agrotóxicos em 2021 bate novo recorde na série histórica; maioria é genérico. **G1**, 2021. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2021/12/06/liberacao-de-agrotoxicos-em-2021-bate-novo-recorde-na-serie-historica-maioria-e-generico.ghtml>. Acesso: 06 de Dezembro de 2021.

SALGHI, R.; G LUÍS, G.; RUBIO, C.; HORMATALLAH, A.; BAZZI, L.; GUTIERREZ, A. J.; HARDISSON, U. M. Pesticide residues in tomatoes from greenhouses in Souss Massa Valley, Morocco. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 88, n. 3, p. 358–361, 2012.

SANTOS, F.; FERNANDES, P. F.; ROCKETT, F. C.; OLIVEIRA, A. B. A. AVALIAÇÃO da inserção de alimentos orgânicos provenientes da agricultura familiar na alimentação escolar, em municípios dos territórios rurais do Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 19(5), p. 1429-1436, 2014.

SANTOS, V. M. R.; DONNICI, C. L. Compostos organofosforados pentavalentes: histórico, métodos sintéticos de preparação e aplicações como inseticidas e agentes antitumorais. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 159-170, 2007. DOI:10.1590/S0100-40422007000100028

SCHILTER B, RENWICK AG, HUGGETTA AC. **Limits for pesticide residues in infant foods**: a safety-based proposal. *In*: LIMA, E. E. (Org.). Alimentos orgânicos na alimentação escolar pública catarinense: um estudo de caso. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina; 2006

SILVA, R. O.; CASTRO, R. C.; MILHOME, M. A. L.; NASCIMENTO, R. F. Liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry method for determination of twenty multi-class pesticide residues in cashew, **Food Science Technology**, v. 59, p. 21- 25, 2014. DOI: 10.1016/j.lwt.2014.05.035

SILVA, J. M.; FERREIRA, R. S.; MELO, A. S.; SUASSUNA, J. F.; DUTRA, A. F; GOMES, J. P. Cultivo do tomateiro em ambiente protegido sob diferentes taxas de

reposição da evapotranspiração. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 1, p. 40-46, 2013.

SILVEIRA, F.J.; NETO, R.T.; BANCI, C.A.; DE OLIVEIRA, A.J. Estudo da viabilidade técnica do cultivo de tomate de mesa em substrato de fibra de coco sob estufa. UPIS – Faculdades Integradas Departamento de Agronomia. Planaltina – DF, **Boletim**, p.1 -50, dezembro 2008.

SIQUEIRA D. F.; MOURA, R. M.; LAURENTINO, G. E. C.; ARAÚJO, A. J.; CRUZ, S. L. Análise da exposição de trabalhadores rurais a agrotóxicos. **Revista Brasileira em Promoção da Saúde**, v. 26, n. 2, p. 182-191, 2013. DOI: 10.5020/2902

SOARES, B. B.; RANGEL, R. Aspectos industriais da cultura. In: CLEMENTE, F. M. V. T.; BOITEUX, L. S. (Eds.) **Produção de tomate para processamento industrial**. 1. ed. Brasília: Embrapa, 2012. v. 1, cap.15, p.331-344.

SOUSA, J. S.; CASTRO, R. C.; ANDRADE, G. A.; LIMA, C. G.; LIMA, L. K.; MILHOME, M. A. L.; NASCIMENTO, R. F. Evaluation of an analytical methodology using QuEChERS and GC-SQ/MS for the investigation of the level of pesticide residues in Brazilian melons. **Food Chemistry**, v. 141, n. 3, p. 2675-2681, 2013. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.05.027

SRIVASTAVA, R.P., **Preservation of fruits and vegetable products**. p: 126. India, Dehra Dun.1982.

TEIXEIRA, T. M. Saúde e direito à informação: o problema dos agrotóxicos nos alimentos. **Revista de Direito Sanitário**, v. 17, n. 3, p. 134-159, 2017. DOI:10.11606/issn.2316-9044.v17i3p134-159

TUCK, S.; FUREY, A.; CROOKS, S.; DANAHER, M. A review of methodology for the analysis of pyrethrin and pyrethroid residues in food of animal origin. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 35, n. 5 p. 911-940, 2018.

WAGN, L., ZHOU, Y.; HUANG, H.; WANG, R.; LIN, Z.; CHEN, Y.; WANG, D.; LIN, D.; XU, D. Determination of 51 carbamate pesticide residues in vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry based on optimization of QuEChERS sample preparation method. **Chinese Journal of Chromatograph**, v. 31, n.12, p. 1167-1175, 2013 DOI: 10.3724 / sp.j.1123.2013.05051.

WILKOWSKA, A., BIZIUK, M. Determination of pesticide residues in food matrices using the QuEChERS methodology. **Food Chemistry**. v. 125, n. 3, p. 803-812, 2011.

WHO. Public health impact of pesticides used in agriculture. **Geneva**: World Health Organization; 1990.

XU, Z.; ZHANG, C.; YU, J.; ZHANG, C.; WU, M.; HE, H.; ... & CHEN, L. Field investigations of dissipations and residues of cyazofamid in soil and tomato: risk assessment of human exposure to cyazofamid via tomato intake. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 4, p. 3483-3492, 2017.

VALENTINE, W. M. Toxicology of selected pesticides, drugs, and chemicals. Pyrethrin and pyrethroid insecticides. **Veterinary Clinics of North America Small Animal Practice**, v. 20, n. 2, p. 375-382, 1990. DOI: 10.1016 / s0195-5616 (90) 50031-5

VÉLEZ-TERREROS, P. Y.; ROMERO-ESTÉVEZ, D.; YÁNEZ-JÁCOME, G. S.; SIMBAÑA-FARINANGO, K.; NAVARRETE, H. Comparison of major nutrients and minerals between organic and conventional tomatoes. A review. **Journal of Food Composition and Analysis**, p. 103922, 2021. doi: 10.1016 / j.jfca.2021.103922

ZHAO, P.; HUANG, B.; LI, Y.; HAN, Y.; ZOU, N.; GU, K.; LI, X.; PAN, C. Rapid multiplug filtration cleanup with multiple-walled carbon nanotubes and gas chromatography-triple-quadruple mass spectrometry detection for 186 pesticide residues in tomato and tomato products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 17, p. 3710–3725, 2014. DOI: 10.1021/jf405240j

ZHOU, Z. J. Health problem caused by long-term organophosphorus pesticides exposures – study in China. 2011. **Pesticides in the Modern World-Effects of Pesticides Exposure**. Disponível em: <http://cdn.intechopen.com/pdfs/19593.pdf>
Acesso em: 20/01/2022.

APÊNDICES

APÊNDICE A – RESULTADOS DAS AMOSTRAS DE PRODUTOS PROCESSADOS DO TOMATE EM MG/KG.															
AGROTÓXICOS	EXTRATO DE TOMATE					MOLHO DE TOMATE					KETCHUP				
	AET	EET	PET	SET	TET	FMT	FMT	POMT	SMT	TMT	AK	EK	HK	PRK	TK
Molinato	< LQ	< LQ	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Trifluralina	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Lindano	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Atrazina	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ
Clorotalonil	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Alacloro	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Metalaxil-M	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Ametrina	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Heptacloro	< LQ	< LQ	< LD	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LD	< LD	< LQ
Malation	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Metolacloro	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Clorpirifós	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Pendimentalina	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Clordano	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Endossulfan a	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	< LD
4,4-DDE	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LQ
Crezoxim-Metil	< LQ	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LD	< LD	< LD
Buprofenzim	< LQ	< LQ	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Dieldrin	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Endrin	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Endossulfan b	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ
4,4-DDD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Propiconazol	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
4,4-DDT	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Tebuconazol	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Bifentrina	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,05	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LD	< LD	< LQ
Cialotrina	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Piriproxfen	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Mirex	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Permetrina	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Ciflutrina	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Cipermetrina	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	< LD
Difenoconazol	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD	< LQ
Deltametrina	< LQ	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LD	< LD	< LD