

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
CURSO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Miguel Fiorin Schopf

Resíduos de agrotóxicos em leite e derivados lácteos: uma revisão bibliográfica

Florianópolis

2022

Miguel Fiorin Schopf

Resíduos de agrotóxicos em leite e derivados lácteos: uma revisão bibliográfica

Trabalho Conclusão do Curso de Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia de Alimentos
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Silvani Verruck

Florianópolis

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Schopf, Miguel

Resíduos de agrotóxicos em leite e derivados lácteos :
uma revisão bibliográfica / Miguel Schopf ; orientador,
Silvani Verruck, 2022.
54 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências
Agrárias, Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos,
Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Ciência e Tecnologia de Alimentos. 2. Leite. 3.
Agrotóxicos. 4. Contaminação. 5. Processamento. I. Verruck,
Silvani. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. III. Título.

Miguel Fiorin Schopf

Resíduos de agrotóxicos em leite e derivados lácteos: uma revisão bibliográfica

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de “Bacharel em Ciência e Tecnologia de Alimentos” e aprovado em sua forma final pelo Curso Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Florianópolis, 13 de março de 2022.

Prof.^a Ana Carolina De Oliveira Costa, Dr.^a
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Prof.^a Silvani Verruck, Dr.^a
Orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Isabela Maia Toaldo Fedrigo, Dr.^a
Avaliadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Juliano De Dea Lindner, Dr.
Avaliador
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, Gilmar Schopf e Edimara Fiorin por todo apoio e incentivo durante minha trajetória pessoal e profissional.

Agradeço à Prof^ª. Dr^ª. Silvani Verruck por todo suporte, incentivo e tempo dedicados, que foram fundamentais para realizar e concluir este trabalho.

Agradeço aos meus colegas e amigos de graduação pela parceria durante esses anos na nossa caminhada acadêmica, sendo fundamentais durante meu processo de aprendizagem. Também agradeço aos meus amigos e parceiros de longa data, que mesmo com a distância se fizeram presentes nesse e em tantos outros momentos.

Agradeço a toda minha família que sempre me desejou o bem e o sucesso em todas as áreas da minha vida, sendo pessoas especiais em toda essa caminhada.

À Universidade Federal de Santa Catarina, por proporcionar ensino de qualidade e em especial a todos os professores com os quais tive contato, os quais colaboraram imensamente para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Agradeço ao LABCAL, em especial a todos que conheci no Núcleo de físico-química (NUFIQ) pelo acolhimento e conhecimento compartilhado, vocês foram essenciais para que eu chegasse até aqui.

Por fim, agradeço a todos que, de alguma forma, participaram e me auxiliaram durante todo esse processo, e colaboraram para minha trajetória.

RESUMO

O leite é um alimento de alto valor nutritivo e apresenta alto consumo na maioria dos países, apresentando importância na economia e na dieta da população. Contudo, o leite e derivados lácteos apresentam uma ampla possibilidade de contaminação durante o seu processo produtivo, tornando assim estes produtos uma fonte potencial de contaminantes na alimentação. Devido à exposição excessiva aos agrotóxicos e seus efeitos nocivos à saúde, este trabalho teve por objetivo, por meio de uma revisão bibliográfica mapear os níveis de resíduos de agrotóxicos em leite e derivados lácteos e demonstrar a necessidade do estudo desses resíduos nas matrizes lácteas. Os resultados demonstraram a contaminação por agrotóxicos em leite fluido, produtos lácteos em pó, iogurte, queijo e manteiga, comprovando assim que há transferência de resíduos na cadeia produtiva do leite e seus derivados. O leite pode sofrer contaminação por agrotóxicos por meio de diferentes fontes, como alimentação dos animais; pelo ambiente de criação; além dos produtos veterinários utilizados para combater vetores de doenças nos animais que são produtos formulados à base de princípios ativos considerados agrotóxicos. Os processamentos térmicos usualmente usados em derivados lácteos apresentaram capacidade para reduzir os níveis dos resíduos, apesar de não completamente. A biodegradação pela utilização de bactérias ácido-lácticas e por algumas culturas iniciadoras apresentou-se como uma alternativa na redução dos resíduos em iogurtes. Os resultados do processamento para produção de queijo foram divergentes, demonstrando redução dos resíduos em etapas como a fermentação, e concentração ou nenhuma mudança desses resíduos nos processos de coagulação e maturação. Foi possível concluir que há uma necessidade de maior regulamentação e monitoramento desses resíduos em leites e derivados que são amplamente comercializados, uma vez que representam risco à saúde pública, principalmente pelo fato desses produtos serem amplamente consumidos por crianças e grupos vulneráveis.

Palavras-chave: Pesticidas. Organoclorados. Resíduos e contaminantes. Organofosforados. Contaminação. Processamento. Biodegradação.

ABSTRACT

Milk is a food of high nutritional value and high consumption, presenting importance in the economy and in the diet of the population. However, milk and dairy products present a wide possibility of contamination during their production process, thus making these products a potential source of contaminants. Due to excessive exposure to pesticides and their nocive effects to health, this work intends, through a literature review, to review the levels of pesticide residues in milk and dairy products and demonstrate the need to study these residues in dairy products. The results demonstrated the contamination by pesticides in fluid milk, powdered dairy products, yogurt, cheese, and butter, thus showing that there is a transference of residues in the production chain of milk and its derivatives. Milk can be contaminated by pesticides through different sources, such as animal feed; by the environment; in addition to veterinary products used to combat vectors of diseases in animals, which are products formulated based on active principles considered as pesticides. The thermal processes usually used in dairy products showed the ability to reduce pesticide residue levels, although not completely. Biodegradation by the use of lactic acid bacteria and by some starter cultures was presented as an alternative in the reduction of pesticides residues in yogurts. The results of processing for cheese production were divergent, demonstrating a reduction of residues in steps such as fermentation, and concentration or no change of these residues in the coagulation and maturation processes. It was possible to conclude that there is a need for greater regulation and monitoring of these residues in milk and dairy products that are widely marketed, since they represent a risk to public health, mainly because these products are widely consumed by children and vulnerable groups.

Keywords: Pesticides. Organochlorine. Residues and contaminants. Organophosphates. Contamination. Processing. Biodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produção mundial de leite nos anos 2020 e 2021.....	18
Figura 2 – Consumo per capita de produtos lácteos processados e frescos em sólidos de leite entre os anos 2016 e 2018 e a estimativa para 2028.....	19
Figura 3 – Uso global de agrotóxicos por área cultivada entre os anos 1990 - 2018.....	20
Figura 4 – Total das vendas de agrotóxicos e afins nas regiões brasileiras em 2020.....	21

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação toxicológica dos

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resíduos de agrotóxicos em leite fluido.....	27
Tabela 2 – Resíduos de agrotóxicos em derivados lácteos.....	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CB - Carbamatos

DDD - Diclorodifenildicloroetano

DDE - Diclorodifenildicloroetileno

DDT - Diclorodifeniltricloroetano

FAO - Food and Agriculture Organization

FDA - Food and Drug Administration

HCB - Hexaclorobenzeno

HCH - Hexaclorociclohexano

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IDA - Ingestão diária aceitável

LMR - Limite máximo de resíduo

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

OF - Organofosforados

PS - Piretróides sintéticos

PNCRC - Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes

γ -HCH - Lindano

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
1.1 OBJETIVOS.....	16
1.1.1 Objetivo Geral.....	16
1.1.2 Objetivos Específicos.....	16
2 METODOLOGIA.....	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 LEITES E DERIVADOS LÁCTEOS.....	17
3.2 AGROTÓXICOS.....	19
3.2.1 Regulação de agrotóxicos em leite e derivados.....	24
3.3 RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM LEITE E DERIVADOS LÁCTEOS.....	26
3.3.1 Presença de agrotóxicos em leite fluido.....	26
3.3.2 Processamento térmico.....	37
3.3.3 Presença de agrotóxicos em produtos lácteos.....	37
3.3.3.1 <i>Produtos lácteos em pó</i>	37
3.3.3.2 <i>Leites fermentados</i>	41
3.3.3.3 <i>Queijos</i>	44
3.3.3.4 <i>Manteiga</i>	45
4 CONCLUSÃO.....	47
REFERÊNCIAS.....	48

1. INTRODUÇÃO

Os produtos lácteos representam grande influência econômica no setor alimentício, sendo uma oportuna ferramenta na geração de emprego e renda, além de estar presente na maioria das casas brasileiras, independente da classe social. No Brasil a produção de leite em 2020 foi em torno de 35 bilhões de litros, sendo que a atividade leiteira se distribui por quase todo o país (EMBRAPA, 2021). O leite e seus derivados apresentam um papel expressivo no suprimento de alimentos, na dieta dos brasileiros por exemplo, os laticínios estão entre os principais componentes, segundo dados da Pesquisa de Orçamentos Familiares do IBGE de 2019, sendo o segundo grupo de alimentos mais consumidos anualmente (IBGE, 2019).

O leite é considerado uma das mais completas fontes de nutrientes, assumindo um papel relevante na dieta devido ao alto valor biológico de seus nutrientes, além de possuir importante função na alimentação de grupos populacionais mais susceptíveis, como crianças e idosos (VERRUCK *et al.*, 2019). Contudo, o leite e derivados lácteos apresentam uma ampla possibilidade de contaminação durante o processo produtivo, tornando assim estes produtos uma fonte potencial de contaminantes na alimentação (MELLO; SILVEIRA, 2012). Dentre os contaminantes podemos citar os agrotóxicos, que nas últimas décadas vem sendo amplamente utilizados no agronegócio com o objetivo principal de aumentar a produção, e assim suprir a demanda alimentar ocasionada pelo aumento expressivo da população (WHO, 2010).

De acordo com a Food and Agriculture Organization (FAO), os agrotóxicos são qualquer substância, ou mistura de substâncias usadas para controlar qualquer praga, incluindo vetores de doenças humanas e animais, além de espécies indesejadas de plantas ou animais. Os agrotóxicos podem ser utilizados durante as etapas de produção, processamento, estocagem, transporte ou distribuição de alimentos para prevenir os danos causados por essas pragas, diminuindo assim as perdas (FAO, 2016). Porém, quando aplicados de forma inadequada, essas substâncias podem contaminar fontes de água, gerar resíduos em produtos agrícolas, além permanecer ativos no meio ambiente por longos períodos (GOMES *et al.*, 2020). O consumo e o número de agrotóxicos introduzidos no mercado crescem significativamente todo ano, e junto a isso a exposição crônica a agrotóxicos tem sido associada a problemas de saúde na população (BONNER; ALAVANJA, 2017). A intoxicação por agrotóxicos é caracterizada por uma variedade de efeitos adversos, como toxicidade no sistema nervoso, desregulação endócrina, diversos tipos de câncer, entre outros. Sendo que o risco dependerá diretamente do grau de toxicidade da substância e da quantidade à qual a população foi exposta (GYAWALI, 2018). A utilização indiscriminada de agrotóxicos tem provocado um aumento na quantidade de resíduos

no leite, sendo indispensável identificá-los e quantificá-los para garantir a segurança dos alimentos produzidos.

O leite pode sofrer contaminação por agrotóxicos por meio de diferentes fontes, desde a alimentação dos animais como pastagens, rações e cereais; pelo ambiente de criação com uso de domissanitários nos currais e nos estabelecimentos de produção. Além disso, alguns dos produtos veterinários utilizados para combater vetores de doenças nos animais, como endoparasiticidas e ectoparasiticidas, são produtos formulados à base de princípios ativos considerados agrotóxicos. Esses produtos são geralmente administrados por via oral, injeção ou de forma cutânea, e se não respeitado o tempo de carência após a ordenha o composto ativo pode ser absorvido, posteriormente metabolizado e, eventualmente, excretado no leite do animal em lactação (FISCHER *et al.*, 2011). Diante disso, os órgãos reguladores estabelecem os limites máximos de resíduos (LMR) para monitorar os níveis de resíduos nos alimentos. Exemplo disso no Brasil é a Instrução Normativa nº 51, de 19 de dezembro de 2019 que estabelece os LMR para insumos farmacêuticos ativos de medicamentos veterinários em leite e outros alimentos de origem animal. Dentre esses insumos monitorados, há princípios ativos que se enquadram na categoria de agrotóxicos (BRASIL, 2019b). Também no Brasil, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) instituiu o Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes – PNCRC/Animal, que possui como principal objetivo promover a segurança química dos alimentos de origem animal produzidos no Brasil e assim garantir a qualidade e segurança dos alimentos que chegam até o consumidor. No âmbito do programa são elaborados planos anuais de amostragem dos produtos de origem animal, dentre eles o leite que é encaminhado para processamento em estabelecimentos sob Inspeção Federal (BRASIL, 2019c).

Para o comitê de Resíduos de Pesticidas do *Codex Alimentarius* (CCPR), os limites de agrotóxicos no leite e seus derivados situam-se entre 0,0004 e 2,0 mg/kg, sendo essencial para garantir a segurança e adequação desses alimentos para o consumo (CODEX ALIMENTARIUS, 2019). A presença de resíduos de agrotóxicos nestes alimentos é uma questão importante, uma vez que representam potenciais riscos para a segurança dos alimentos e podem resultar em intoxicações em diferentes graus para os consumidores, tornando-se um problema de saúde pública. Desta forma, é necessário o desenvolvimento de programas eficientes para vigilância quanto à presença de resíduos de agrotóxicos nestes alimentos de origem animal (WHO, 2010).

O leite ainda é utilizado como matéria-prima para produção de diversos derivados que também são componentes importantes da dieta. Durante o processamento os níveis de resíduo

podem ser reduzidos, aumentados ou transformados durante o processamento do leite, de acordo com o agrotóxico e com as operações realizadas na cadeia produtiva deste derivado lácteo (DUAN *et al.*, 2018). Contudo, os efeitos do processamento para a produção de diferentes tipos de derivados ainda não foram amplamente estudados, demonstrando a necessidade de uma melhor exploração do tema.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi realizar uma revisão bibliográfica visando a identificação dos principais resíduos de agrotóxicos encontrados no leite e derivados lácteos, bem como avaliar a capacidade de redução desses resíduos através do processamento comumente empregado nos diferentes derivados.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Mapear os níveis de resíduos de agrotóxicos em leite e derivados lácteos;
- Abordar os riscos envolvidos no consumo de produtos com resíduos de agrotóxicos;
- Descrever os principais métodos e programas de monitoramentos de resíduos em leite e derivados lácteos.
- Descrever os aspectos relacionados ao processo produtivo que influenciam a presença de resíduos de agrotóxicos em leite e derivados lácteos;
- Abordar a influência do processamento sobre o teor de resíduos de agrotóxicos em leite e derivados lácteos.

2. METODOLOGIA

O trabalho foi desenvolvido através de uma revisão bibliográfica da literatura nacional e internacional, realizada entre os meses de outubro de 2021 a janeiro de 2022. Para as buscas envolvendo a presença de resíduos de agrotóxicos em leites e derivados lácteos foram estabelecidos limites quanto ao ano de publicação, sendo utilizados somente o período de 2010

a 2021. As bases de dados empregadas para a pesquisa de livros, artigos científicos, teses, dissertações e legislações foram: Web of Science, PubMed, Scielo, Scopus, e Google acadêmico. As seguintes palavras-chave isoladas ou em combinação, nos idiomas português e inglês, foram utilizadas nas buscas simples: “leite”, “resíduo”, “contaminação” “agrotóxicos”, “derivados”, “processamento”, “milk”, “residue”, “contamination”, “pesticide”, “dairy products”, “processing”.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

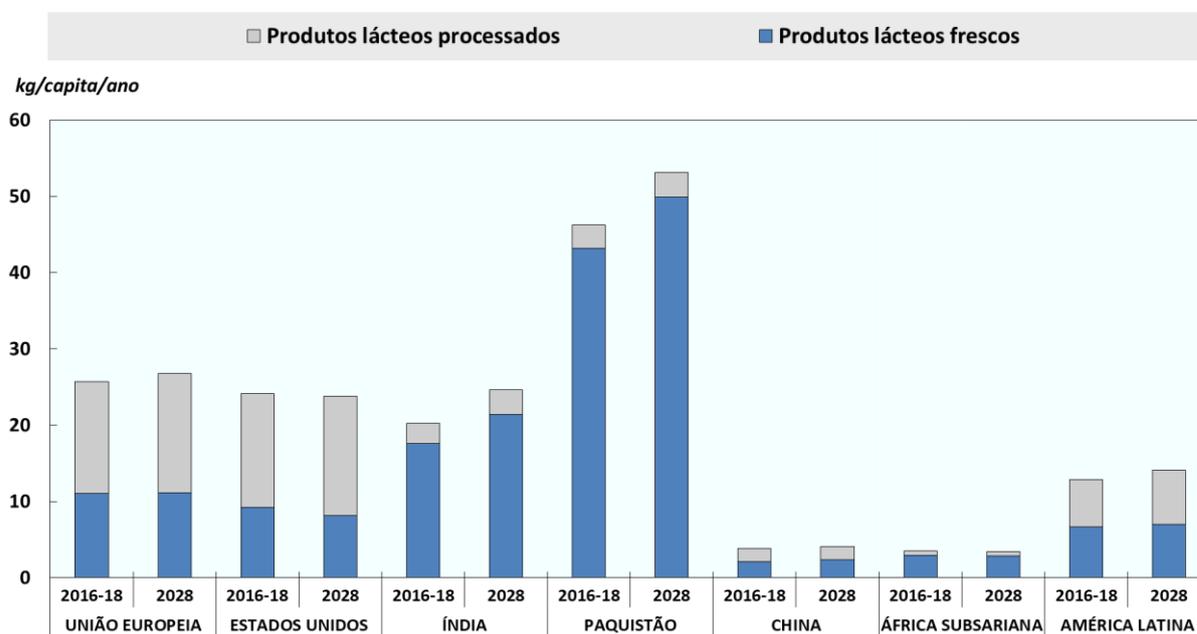
3.1 LEITES E DERIVADOS LÁCTEOS

O leite é considerado uma das mais completas fontes de nutrientes, assumindo um papel relevante na dieta da população devido ao alto valor biológico de seus nutrientes, além de possuir importante função na alimentação de grupos populacionais mais susceptíveis, como crianças e idosos (VERRUCK *et al.*, 2019). O leite pode ser definido do ponto de vista físico-químico como uma emulsão natural perfeita, na qual os glóbulos de gorduras estão mantidos em suspensão, em um líquido salino açucarado, devido à presença de substâncias protéicas e minerais em estado coloidal (FENNEMA; DAMODARAN; PARKIN, 2010). Segundo o Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal (RIISPOA), de 2017, a definição de leite é: “Entende-se por leite, sem outra especificação, o produto oriundo da ordenha completa e ininterrupta, em condições de higiene, de vacas sadias, bem alimentadas e descansadas”. Sendo que o leite de outros animais deve denominar-se segundo a espécie de que proceda (BRASIL, 2017).

O leite é produzido comercialmente em todo o mundo a partir de um número limitado de espécies de animais. Destes, a produção de leite de vaca é a mais significativa, porém ovelhas, cabras, búfalas e camelas também são usadas para produzir leite para consumo humano em menor escala. Essas espécies geralmente são subutilizadas, ou seja, são espécies com potencial para contribuir para a segurança alimentar, saúde e nutrição, geração de renda porém tem seu uso limitado somente em alguns países ou regiões (FAO, 2013). Independente da espécie de origem, o leite apresenta alto valor nutricional, sendo considerado um alimento completo por apresentar em sua composição água, carboidratos e nutrientes essenciais à dieta, como proteínas de alta qualidade, gorduras, e minerais como cálcio, magnésio, sódio, potássio e selênio, riboflavina, vitaminas A, B1, B2, C, D, E, K e ácido pantotênico. A composição

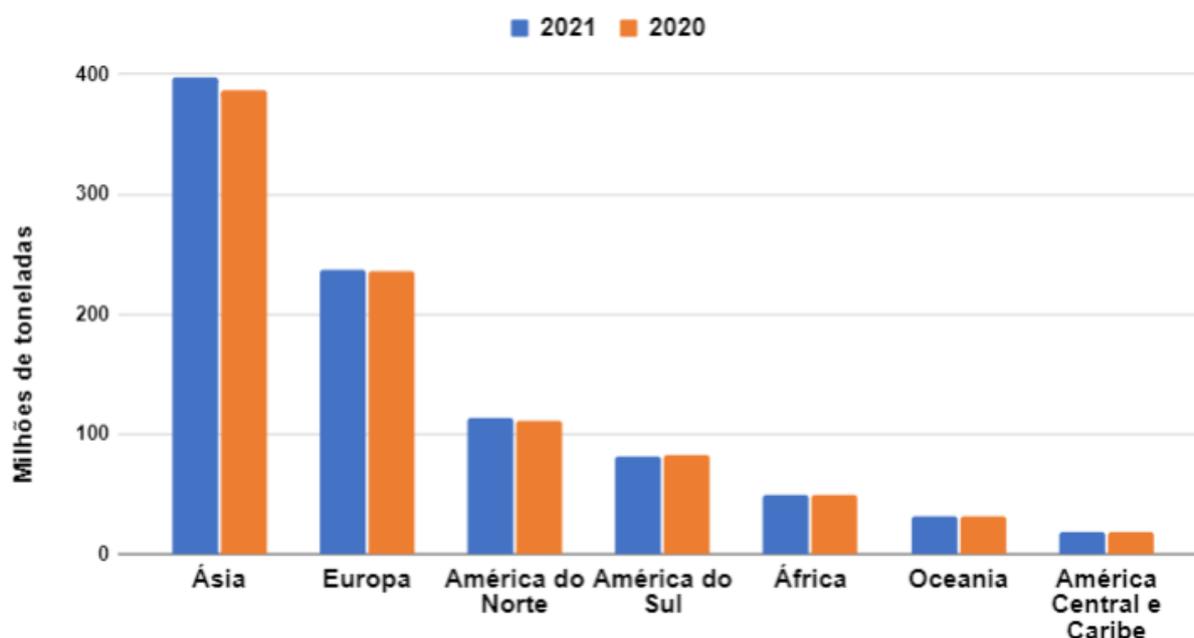
percentual média do leite de vaca é: água (87%), gordura (4,4%), lactose (4,6%), proteínas (3,3%), cinzas (0,77%) e vitaminas (0,13%). A composição, a cor e o sabor do leite variam de acordo com a espécie leiteira, raça, idade e dieta, estágio de lactação, número de parições, sanidade, sistema de ordenha, ambiente físico e estação do ano (BRAGOTTO; SPISSO 2019). Do ponto de vista de saúde pública, o leite ocupa uma posição de destaque na nutrição humana, pois se constitui em um alimento essencial para todas as idades, fornecendo nutrientes essenciais para o crescimento e desenvolvimento principalmente para grupos populacionais mais vulneráveis, como crianças e idosos (REGO *et al.*, 2019). O leite e seus derivados apresentam um papel expressivo no suprimento de alimentos (Figura 1). Segundo dados da FAO, a produção global de leite atingiu cerca de 928 milhões de toneladas em 2021, um aumento de 1,5% em relação a 2020 (Figura 2) (FAO, 2021). Enquanto isso, no Brasil, a produção de leite em 2020 foi em torno de 35 bilhões de litros, sendo que a atividade leiteira se distribui por quase todo o país (EMBRAPA, 2021).

Figura 1 – Consumo per capita de produtos lácteos processados e frescos em sólidos de leite entre os anos 2016 e 2018 e a estimativa para 2028.



Fonte: Adaptado de FAO (2021).

Figura 2 – Produção mundial de leite nos anos 2020 e 2021.



Fonte: Adaptado de FAO (2021)

Na dieta dos brasileiros, por exemplo, os laticínios estão entre os principais componentes. Segundo dados da Pesquisa de Orçamentos Familiares do IBGE de 2019, este é o segundo grupo de alimentos mais consumidos anualmente (IBGE, 2019). O leite e seus derivados, principalmente queijos e iogurtes, fazem parte das recomendações nutricionais oficiais em diversos países do mundo. Como essas recomendações alimentares nacionais são projetadas para refletir fatores como disponibilidade de alimentos, custo, estado nutricional, padrões de consumo e hábitos alimentares, elas podem variar. A maioria dos países recomenda pelo menos uma porção de leite diariamente, porém em alguns países, incluindo o Brasil, a recomendação chega até três porções de produtos lácteos por dia (BRASIL, 2014; FAO, 2013).

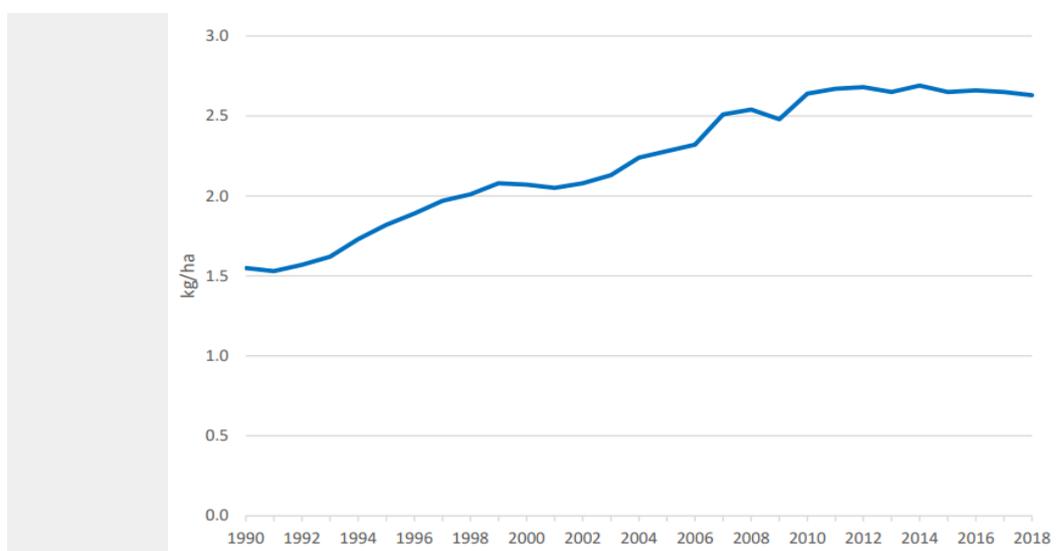
3.2 AGROTÓXICOS

Com o crescente aumento da população, a estimativa é de que em 2050 a população mundial seja de cerca de 9 bilhões de pessoas (UN, 2015). Para comportar esse aumento, a produção de alimentos também precisará aumentar. Entretanto, a extensão territorial disponível para que isso ocorra é limitada, com isso, a produção sustentável e o aumento da produtividade das terras já existentes são um aspecto importante para atender a demanda global por alimentos (BONNER; ALAVANJA, 2017). Neste sentido, o uso de agrotóxicos (também conhecidos

como agroquímicos e pesticidas) é uma das principais estratégias utilizadas na agropecuária para o combate e a prevenção de pragas agrícolas, buscando maior produtividade com baixo custo (BANSAL, 2020). Além disso, também são utilizados produtos veterinários formulados com agrotóxicos, que evitam perdas na produção devido a enfermidades parasitárias em animais de produção (FISCHER *et al.*, 2011). Os agrotóxicos começaram a ser amplamente utilizados em escala global por volta dos anos 50, e nos dias atuais tornou-se essencial na maioria das produções alimentares (REEVES *et al.*, 2019). A produção agrícola de alimentos tem sido aumentada muito devido ao controle químico de plantas invasoras, insetos, microrganismos e outras pragas que são proporcionados por esses compostos. No entanto, nos últimos anos observa-se que os resíduos de agrotóxicos se espalharam pelo meio ambiente, contaminando diversos ecossistemas e comprometendo os recursos alimentares e hídricos (GOMES *et al.*, 2020).

De acordo com a FAO, os agrotóxicos são qualquer substância, ou mistura de substâncias usadas para controlar qualquer praga, incluindo vetores de doenças humanas e animais, além de espécies indesejadas de plantas ou animais. Os agrotóxicos podem ser utilizados durante as etapas de produção, processamento, estocagem, transporte ou distribuição de alimentos para prevenir os danos causados por essas pragas, diminuindo assim as perdas (FAO, 2021b). A estimativa de aplicação anual global dos agrotóxicos no ano de 2018 foi de aproximadamente 4.12 milhões de toneladas, enquanto o uso de agrotóxicos por área cultivada ficou na média de 2,63 kg/ha como demonstra a Figura 3 (FAO, 2021b).

Figura 3 – Uso global de agrotóxicos por área cultivada entre os anos 1990 - 2018.



Fonte: FAO (2021b).

Só no Brasil a venda de agrotóxicos em 2020 foi em torno de 685 mil toneladas de ingredientes ativos (Figura 4). Embora os agrotóxicos tenham colaborado para aumentar a produção agrícola nas últimas décadas, seu uso indiscriminado e sem critérios tem trazido uma série de problemas, pois alguns desses compostos podem permanecer ativos no meio ambiente por longos períodos, afetando os ecossistemas (GOMES *et al.*, 2020). Os alimentos, como frutas, vegetais e cereais, podem ser contaminados por tratamento direto com os agrotóxicos ou por serem cultivados em solos contaminados. Os produtos de origem animal também podem apresentar resíduos devido a traços desses compostos no solo, água e rações, o que ao longo do tempo representa um grande risco para a saúde pública (NASTASESCU *et al.*, 2020).

Figura 4 – Total das vendas de agrotóxicos e afins nas regiões brasileiras em 2020.

Região	Quantidade de ingrediente ativo (em toneladas)
Norte	34.511
Centro-Oeste	237.144
Nordeste	64.086
Sudeste	143.665
Sul	154.552
Sem definição*	51.785
Total	685.745

(*) Sem definição: corresponde ao somatório das quantidades comercializadas de agrotóxicos e afins cujas empresas titulares dos registros não conhecem com precisão a distribuição territorial das vendas, por ser uma atividade realizada por terceiros.

Fonte: Adaptado de IBAMA (2021).

Os agrotóxicos são classificados principalmente quanto ao tipo de ação, classe química e o grau de toxicidade. No Brasil a classificação dos agrotóxicos utilizada para fins de registro e avaliação pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é baseada no grau de toxicidade destas substâncias (Figura 5). Conforme essa classificação, os agrotóxicos estão divididos em cinco categorias toxicológicas, sendo: categoria I - extremamente tóxico – categoria II - altamente tóxico – categoria III - pouco tóxico – categoria IV - improvável de causar dano agudo (BRASIL, 2019a).

Devido a presença de resíduos em alimentos, é necessário a avaliação de risco da exposição humana a substâncias que possam deixar esses resíduos. Para que os agrotóxicos sejam utilizados, mantendo a segurança do alimento, é necessário que sejam seguidos padrões

toxicológicos considerados seguros ao ser humano. Dentre esses parâmetros é possível citar os limites máximos de resíduo (LMR) e ingestão diária aceitável (IDA). A IDA refere-se à quantidade máxima de determinada substância presente na água ou alimentos que pode ser ingerida diariamente ao longo da vida, sem que haja danos à saúde, com base em todos os fatos conhecidos no momento da avaliação. É expressa em mg do agrotóxico por kg de peso corpóreo (mg/kg) (*CODEX ALIMENTARIUS*, 2019). Já o LMR é a quantidade máxima de resíduo de determinada substância, expresso em ppm ou mg.kg^{-1} , que pode estar legalmente presente nos alimentos em decorrência da aplicação adequada numa fase específica de sua produção até o consumo (*CODEX ALIMENTARIUS*, 2019). Os critérios para estabelecer o LMR de resíduos de agrotóxicos em alimentos estão relacionados a estudos supervisionados de campo, de acordo com as boas práticas agrícolas. Estudos desse tipo fornecem dados de resíduos de agrotóxicos e drogas veterinárias durante o processo de registro para o estabelecimento de LMR. A competência para estabelecer LMRs em alimentos seja de agrotóxicos, medicamentos veterinários, contaminantes e aditivos, podem ser nacionais, por exemplo no Brasil são do Ministério da Saúde através da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL 2019a); ou internacionais, como por exemplo os recomendados pelo *Codex Alimentarius*, os constantes nas Diretivas da União Européia e os utilizados pelo Food and Drug Administration (FDA).

Quadro 1 – Classificação toxicológica dos agrotóxicos pela ANVISA.

	CATEGORIA 1	CATEGORIA 2	CATEGORIA 3	CATEGORIA 4	CATEGORIA 5	NÃO CLASSIFICADO
	EXTREMAMENTE TÓXICO	ALTAMENTE TÓXICO	MODERADAMENTE TÓXICO	POUCO TÓXICO	IMPROVÁVEL DE CAUSAR DANO AGUDO	NÃO CLASSIFICADO
PICTOGRAMA					Sem símbolo	Sem símbolo
PALAVRA DE ADVERTÊNCIA	PERIGO	PERIGO	PERIGO	CUIDADO	CUIDADO	Sem advertência
CLASSE DE PERIGO						
Oral	Fatal se ingerido	Fatal se ingerido	Tóxico se ingerido	Nocivo se ingerido	Pode ser perigoso se ingerido	-
Dérmica	Fatal em contato com a pele	fatal em contato com a pele	Tóxico em contato com a pele	Nocivo em contato com a pele	Pode ser perigoso em contato com a pele	-
Inalatória	Fatal se inalado	Fatal se inalado	Tóxico se inalado	Nocivo se inalado	Pode ser perigoso se inalado	-
COR DA FAIXA	Vermelho	Vermelho	Amarelo	Azul	Azul	Verde

Fonte: Adaptado de BRASIL (2019).

Os resíduos dos agrotóxicos podem ser absorvidos por inalação, ingestão, além do contato direto com a pele. A toxicidade depende de vários fatores, como os tipos de agrotóxicos,

forma de absorção, dose, metabolismo, acumulação entre outros (NASTASESCU *et al.*, 2020). Os efeitos dos agrotóxicos sobre a saúde podem ser agudos ou crônicos, sendo que os efeitos agudos ocorrem devido a exposição excessiva em um curto intervalo de tempo, e provocam efeitos adversos de modo rápido ou imediato. Já os efeitos crônicos são resultados de um contato com pequenas doses por longos períodos de tempo ou durante toda a vida (GYAWALI, 2018). Os efeitos desses agrotóxicos ao longo do tempo representam um grande risco para a saúde pública, sendo necessários o monitoramento e a vigilância desses compostos, pois os agrotóxicos e seus metabólitos são encontrados em vários locais do ambiente, como ar, fontes de água, solos, além dos alimentos que são comercializados (BONNER; ALAVANJA, 2017).

A maioria dos agrotóxicos não possui seletividade para causar danos somente para as espécies alvo, sendo geralmente tóxicos para a maioria das outras espécies, assim causando danos ao meio ambiente e ao ser humano (REEVES *et al.*, 2019). Quanto à classificação química, os principais agrotóxicos são classificados em: organoclorados (OC), organofosforados (OF), carbamatos (CB), piretroides sintéticos (PS), triazinas e outros. Dentre esses, podemos destacar os OC que representam o grupo de compostos clorados que possuem características semelhantes, como sua alta persistência ambiental devido à sua lenta taxa de decomposição, meia-vida longa e alta estabilidade no meio ambiente. Os principais compostos OC utilizados como agrotóxicos estão incluídos nos seguintes grupos: hexaclorocicloexano (HCH) e isômeros; diclorodifeniltricloroetano (DDT) e análogos; Ciclodienos (aldrin, dieldrin, endrin, heptacloro, clordano e endosulfan); Dodecacloro e Clordecone; e outros compostos como toxafeno (MELLO; SILVEIRA, 2012). O HCH possui ação inseticida e devido a sua estrutura química, admite a possibilidade da isomerização. Os principais isômeros são o α -HCH, β -HCH, γ -HCH (lindano), δ -HCH, ϵ -HCH (SINGH; NELAPATI, 2017). O DDT também possui ação inseticida e pode sofrer transformações que resultam em metabólitos, sendo os principais o DDD (diclorodifenildicloroetano) e o diclorodifenildicloroetileno (DDE) (TSAKIRIS *et al.*, 2015).

Os OC são considerados os agrotóxicos mais agressivos, podendo causar disfunções endócrinas e mitocondriais, além de serem compostos possivelmente cancerígenos e mutagênicos, afetando o sistema reprodutor de humanos e animais também há estudos que relacionam os organoclorados a casos de obesidade e diabetes (KESWANI *et al.*, 2021). Agrotóxicos de outras classes químicas como organofosforados, piretróides e carbamatos, podem apresentar sintomas de intoxicação aguda como fraqueza, vômitos, convulsões a problemas crônicos envolvendo efeitos neurológicos retardados, danos hepáticos e alterações

cromossômicas. Os organofosforados e carbamatos atuam no sistema nervoso central, inibindo a ação da enzima acetilcolinesterase (GOMES *et al.*, 2020). Determinar se existem consequências adversas para a saúde devido à exposição específica de baixo nível e longo prazo à vasta gama de agrotóxicos no mercado é uma tarefa complexa.

Muitos casos de intoxicação de agricultores, trabalhadores rurais, e suas famílias ocorreram durante as aplicações de agrotóxicos e foram documentados em relatórios sobre envenenamento e efeitos de produtos químicos sintéticos na saúde humana. Foi relatado que envenenamentos não intencionais matam cerca de 355 mil pessoas em todo o mundo a cada ano, e tais envenenamentos são fortemente associados à exposição excessiva e uso inapropriado de produtos químicos tóxicos em lavouras (BONNER; ALAVANJA, 2017).

Quando as orientações dos fabricantes não são respeitadas, o nível de resíduo final nos alimentos disponíveis para consumo pode ser maior que o LMR, devido à dinâmica de degradação das moléculas na cultura tratada. Após a aplicação, deve ser respeitado o intervalo de segurança antes que a colheita seja realizada. Esse intervalo corresponde ao tempo necessário para degradação das moléculas e diminuição de seu nível de resíduo. Se esse intervalo não for respeitado ou a concentração inicial for maior que a recomendada, consequentemente a quantidade de agrotóxico no alimento será maior que a recomendada para consumo (AYOUB *et al.*, 2012). Medidas, como educação dos agricultores, controle da venda de agrotóxicos, implantação de métodos integrados de manejo de pragas e boas práticas agrícolas são necessárias para a redução de resíduos de agrotóxicos nos alimentos e a prevenção da exposição a pesticidas (RUSU *et al.*, 2016).

3.2.1 Regulação de agrotóxicos em leite e derivados

Nos animais os agrotóxicos podem se depositar na gordura e músculos, posteriormente ser metabolizado e, eventualmente, ser excretado no leite. Assim, os problemas encontrados na utilização de agrotóxicos na produção vegetal se estendem aos produtos de origem animal (REGO *et al.*, 2019). Esses agrotóxicos podem causar diversos efeitos tóxicos e representam um grande risco à saúde, especialmente ao público infantil, que possui sistemas metabólicos e imunológicos menos desenvolvidos (KUZMIN; DOBREVA; FEDOROVA, 2021).

Os resíduos de agrotóxicos no leite podem ter uma série de fontes potenciais, como contaminação de pastos, rações e cereais; contaminação do meio ambiente; uso de

domissanitários nos currais e estabelecimentos de produção leiteira; e uso de produtos veterinários para proteger o gado leiteiro contra vetores de doenças (FISCHER *et al.*, 2011). Os agrotóxicos presentes nos produtos veterinários são de diferentes classes de uso terapêutico em animais, sendo que em algumas dessas classes há em sua composição um ou mais agrotóxicos. Os principais produtos que contêm esses agrotóxicos são utilizados para o tratamento de endoparasitas e ectoparasitas, sendo necessário estabelecer medidas para evitar a contaminação do leite. Neste sentido é importante obedecer aos prazos de carência específicos dos agrotóxicos com o intuito de minimizar ou anular a transferência desses agrotóxicos para o leite (MELLO; SILVEIRA, 2012).

O *Codex Alimentarius* (2019) e a Comunidade Européia (EC 2010) estabelecem LMRs de agrotóxicos no leite. Entretanto, no Brasil esses limites são estabelecidos para um número restrito de agrotóxicos pertencentes às classes de OC, OF, PS e CB em programa de resíduos em alimentos instituído pelo MAPA. O Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em produtos de origem animal (PNCRC-Animal) tem como objetivo analisar a presença e os níveis de resíduos de produtos de uso veterinário, contaminantes químicos e agrotóxicos ou afins que estão presentes nos alimentos de origem animal que chegam até os consumidores, entre eles o leite. O programa prevê o monitoramento de resíduos químicos de preocupação de saúde pública em animais encaminhados para abate e em leite, ovos, mel e pescado encaminhados para processamento nos estabelecimentos sob controle do Serviço de Inspeção Federal (SIF). O escopo de análise inclui ampla gama de medicamentos veterinários aprovados e não aprovados, agrotóxicos e contaminantes ambientais e industriais (BRASIL, 2019c).

Levando em consideração o aumento do consumo de leite e derivados lácteos de produtores independentes e pequenas fábricas e o risco potencial associado à exposição aos agrotóxicos, estratégias de gestão adequadas devem se tornar uma prioridade. O monitoramento contínuo de resíduos em leite e derivados lácteos se faz necessário para a correta avaliação do risco dos consumidores, pois mesmo uma exposição mínima ao longo do tempo pode resultar em potenciais riscos à saúde (KARIMI; SHAKERIAN; RAHIMI, 2020). Esta situação é ainda mais grave para os bebês, pois eles consomem mais alimentos por quilo de peso corporal do que os adultos, dessa forma podem ser expostos a concentrações mais altas de contaminantes por meio de sua alimentação (PANSARI *et al.*, 2020).

3.3 RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM LEITE E DERIVADOS LÁCTEOS

3.3.1 Presença de agrotóxicos em leite fluido

Por volta do final da década de 1960, devido aos efeitos adversos dos OC na saúde humana e no meio ambiente, foi realizado um apelo internacional para sua proibição. A proibição foi bem sucedida em muitos países desenvolvidos, mas em países em desenvolvimento, em função do seu baixo custo, fácil disponibilidade e eficácia, a proibição completa não foi bem sucedida (KESWANI *et al.*, 2021). Sendo assim, os OC continuam sendo utilizados em diversas regiões do mundo, bem como sendo encontrados em leite fluido. A Tabela 1 apresenta os estudos que analisaram a presença de resíduos de agrotóxicos em amostras de leite fluido.

Tabela 1 – Resíduos de agrotóxicos em leite fluido

Espécie	Região	Tipo de amostra	Número de amostras	Percentual de amostras contaminadas	Agrotóxico(s) detectado(s)	Percentual de amostras contaminadas acima do LMR* por agrotóxico(s)	Referência
Vaca	Brasil	Pasteurizado	100	90%	Aldrin, DDT, endosulfan, clordano, dicofol, heptacloro, dieldrin	8% clordano, 6,6% heptacloro, 3,3% aldrin/dieldrin	(AVANCINI <i>et al.</i> 2013)
	Brasil	Pasteurizado, UHT	222	23%	Acefato, clorpirifós, etiona, fentiona, fosmete, malation, pirazofós	NA	(BASTOS <i>et al.</i> , 2014)
	Brasil	Cru, Pasteurizado, UHT	56	94,6%	HCB, a-HCH, lindano, aldrin, p,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDT	1,12% lindano	(SANTOS <i>et al.</i> , 2014)
	Colômbia	Pasteurizado	144	50%	α -HCH, β -HCH, lindano, δ -HCH, aldrin, dieldrin, heptacloro, heptacloro epóxido, endrin, clordano, endosulfan	12,5% aldrin/dieldrin, 4,16% lindano, 10,42% heptacloro, 4,16% endosulfan, 4,16% clordano, 2% endrin	(LANS; LOMBANA; PINEDO, 2018)
	México	Cru	36	53%	α -HCH, β -HCH, lindano, δ -HCH, heptacloro, aldrin, heptacloro epóxido, endosulfan, p,p'-DDE, dieldrin, endrin, p,p'-DDD, p,p'-DDT	NA	(GUITIERREZ <i>et al.</i> , 2013)
	Uganda	Cru, Pasteurizado	101	80,75%	Aldrin, dieldrin, α , β -endosulfan, p,p'-DDE, p,p'-DDT, o,p'-DDT, lindano.	76% lindano	(KAMPIRE <i>et al.</i> , 2011)
	Etiópia	Cru	20	75%	aldrin, α -endosulfan, β -endosulfan, p,p'-DDE, o,p'-DDT, p,p'-DDT	75% DDT, 15% endosulfan, 5% aldrin	(DETI <i>et al.</i> , 2014)
	Espanha	Cru	242	16,11%	Atrazina	NA	(GARCÍA; SANTAUEFEMIA; MELGAR, 2012)
	Sérvia	Pasteurizado	44	25%	Metalaxil, bifentrina, metacloro, dimetoato	9,09% bifentrina	(ĆOSIĆ <i>et al.</i> , 2021)
	Grécia	Pasteurizado	196	97,4%	DDT	NA	(TSAKIRIS, <i>et al.</i> , 2015)
Romênia	Cru, Pasteurizado	36	100%	α -HCH, β -HCH, lindano	100% lindano	(RUSU <i>et al.</i> , 2016)	

	Turquia	Cru	50	80%	α -HCH, β -HCH, δ -HCH, heptacloro, clordano, endosulfan, endrin, metoxicloro	2% endrin, 24% endosulfan	(BULUT <i>et al.</i> , 2010)
	Irã	Cru	40	-	ND	NA	(KARIMI; SHAKERIAN; RAHIMI, 2020)
	Paquistão	Cru	25	68%	Bifentrina, clorpirifós, carbofurano, deltametrina, imidacloprida	4% bifentrina, 16% clorpirifós, 20% deltametrina, 12% imidacloprida	(SHAHZADI <i>et al.</i> , 2013)
	Paquistão	Cru	150	70%	Aldrin, DDT, DDE, endosulfan, bifentrina, permetrina, cipermetrina, deltametrina	23% cipermetrina, 21% bifentrina, 18% permetrina, 7% deltametrina	(HASSAN <i>et al.</i> , 2014)
	Paquistão	Cru	100	83%	cialotrina, deltametrina, α , Endosulfan, bifentrina, permetrina, cipermetrina, clorpirifós	54% endosulfan	(SAJID <i>et al.</i> , 2016)
	Paquistão	Cru	30	100%	HCH, DDT, heptacloro	NA	(SANA <i>et al.</i> , 2021)
	India	Cru	55	18%	Endosulfan, clorpirifós, cipermetrina, etion, p,p'-DDE, lindano, malation, fenvalerato	3,64% lindano, 5,45% DDT, 5,45% clorpirifós, 3,64% endosulfan	(BEDI <i>et al.</i> , 2018)
	China	Pasteurizado	9	100%	α -HCH, HCB, lindano, clordano	NA	(DUAN <i>et al.</i> , 2018)
Búfala	Egito	Cru, Pasteurizado, UHT	72	100%	p,p'-DDE	NA	(AYOU <i>et al.</i> , 2012)
	Egito	Cru	45	100%	Dieldrin, HCB, lindano, metoxicloro, clorpirifós, malation	44% lindano, 66% dieldrin, 33% clorpirifós	(SHAKER; ELSHARKAWY, 2015)
	Turquia	Cru	50	88%	α -HCH, β -HCH, δ -HCH, heptacloro, clordano, endrin, metoxicloro	80% heptacloro, 6% clordano	(BULUT <i>et al.</i> , 2010)
	Paquistão	Cru	25	68%	Bifentrina, clorpirifós, carbofurano, deltametrina, imidacloprida	4% bifentrina, 16% clorpirifós, 20% deltametrina, 12% imidacloprida	(SHAHZADI <i>et al.</i> , 2013)
	Paquistão	Cru	100	85%	cialotrina, deltametrina, α , Endosulfan, bifentrina, permetrina, cipermetrina, clorpirifós	61% endosulfan	(SAJID <i>et al.</i> , 2016)

	Paquistão	Cru	27	100%	HCH, DDT, heptacloro	NA	(SANA, <i>et al.</i> 2021)
Cabra	Etiópia	Cru	10	90%	Aldrin, α -endosulfan, β -endosulfan, p,p'-DDE, o,p'-DDT, p,p'-DDT	90% DDT, 20% endosulfan	(DETI <i>et al.</i> , 2014)
	Polónia	Cru	20	63%	α -HCH, β -HCH, lindano, δ -HCH, p,p'-DDE, p,p'-DDD p,p'-DDT, endosulfan	NA	(WITCZAKA; POHORYTOA; MALEKB, 2016)
	Paquistão	Cru	25	64%	Bifentrina, clorpirifós, carbofurano, deltametrina	4% bifentrina, 20% clorpirifós, 20% deltametrina	(SHAHZADI <i>et al.</i> , 2013)
Ovelha	Turquia	Cru	50	90%	α -HCH, β -HCH, δ -HCH, heptacloro, clordano, endosulfan, endrin, metoxicloro	12% endrin, 82% endosulfan	(BULUT <i>et al.</i> , 2010)
	Paquistão	Cru	25	64%	Bifentrina, clorpirifós, carbofurano, deltametrina, imidacloprida	16% bifentrina, 20% clorpirifós, 20% deltametrina, 16% imidacloprida	(SHAHZADI <i>et al.</i> , 2013)
Burra	Itália	Cru	55	82%	HCB, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE, o,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDD.	NA	(MONNOLO <i>et al.</i> , 2020)
Camela	Paquistão	Cru	15	60%	Bifentrina, clorpirifós, carbofurano, deltametrina, imidacloprida	16% bifentrina, 20% clorpirifós, 20% deltametrina, 12% imidacloprida	(SHAHZADI <i>et al.</i> , 2013)

Nota: diclorodifenildicloroetano (DDD) ; diclorodifenildicloroetileno (DDE); Diclorodifeniltricloroetano (DDT); Hexaclorobenzeno (HCB); Hexaclorociclohexano (HCH); Não detectado (ND); Não se aplica (NA).

(*) LMR do *Codex alimentarius* (2019) : aldrin/dieldrin (0.006 mg/kg), bifentrina (0.2 mg/kg), cipermetrina (0.05 mg/kg), clordano (0.002 mg/kg), clorpirifós (0.01 mg/kg), DDT (0.02 mg/kg), deltametrina (0.05 mg/kg), eldrin (0,005 mg/kg), endosulfan (0.01 mg/kg), heptacloro (0.006 mg/kg), imidacloprida (0.1 mg/kg), lindano (0.001 mg/kg).

Fonte: Próprio autor (2021).

Sana *et al.* (2021) estudaram a presença de OC em amostras de leite cru de vaca e búfala no Paquistão. Dentre as 30 amostras analisadas, todas apresentaram ao menos o resíduo de algum OC. A predominância ficou por conta dos hexaclorociclohexanos (HCH), seguidos pelo diclorodifeniltricloroetano (DDT) e heptacloros. Resultados similares foram obtidos por Kampire *et al.* (2011), onde analisaram a presença de OC em leite cru e pasteurizado de vacas na Uganda. Das 101 amostras analisadas, em todas havia a presença de 8 OC, tendo destaque para o lindano, DDT, aldrin e dieldrin que apresentaram as maiores frequências e concentrações. Os resultados de ambos os estudos demonstraram que os níveis de contaminação do leite são um reflexo da contaminação ambiental de onde os animais foram criados (SANA *et al.*, 2021; YUAN *et al.*, 2021).

No estudo de Deti *et al.* (2014), 100% das amostras de leite cru de vaca e cabra oriundo de diferentes regiões na Etiópia estavam contaminadas por algum dos 6 OC estudados, com destaque para o,p'-DDT e p,p'-DDT que estavam presentes em todas as amostras. A média do DDT total encontrado neste estudo foi de $328,5 \mu\text{g}/\text{kg}^{-1}$, sendo oito vezes maior que o LMR descrito pela FAO e da UE ($40 \mu\text{g}/\text{kg}^{-1}$) (EC, 2010). Essas regiões são conhecidas pela alta incidência de casos de malária, sendo que o alto nível de resíduos para DDT e seus metabólitos pode ser explicado devido ao uso passado e atual do inseticida para controle de vetores da malária (HAYLAMICHAEL; DALVIE, 2009). Este alto nível de DDT nas amostras de leite mostra que o ambiente está contaminado em um nível alarmante, e representa um grande risco para a saúde pública, principalmente pelo fato do leite ser um alimento essencial e ser fornecido regularmente a lactentes e crianças na Etiópia (DETI *et al.*, 2014).

Gutierrez *et al.* (2013) também investigaram a presença de OC em leite cru coletado entre 2008 e 2010 em diferentes fazendas industriais no México. Porém, neste estudo foi o heptacloro epóxido que apresentou a maior concentração entre os 16 OC analisados, sendo seguido pelo endosulfan e os isômeros de HCH. Entretanto, nenhum dos contaminantes identificados apresentou concentração superior à estabelecida pelo Codex. A menor concentração desses agrotóxicos pode ser atribuída aos mais de 30 anos de proibição de OC no México (GUTIERREZ *et al.*, 2013). No entanto, os OC são compostos lipofílicos e altamente resistentes aos mecanismos de decomposição dos sistemas biológicos, o que faz com que permaneçam no meio ambiente, sendo os agrotóxicos mais persistentes já fabricados (ĆOSIĆ *et al.*, 2021). Os OC foram amplamente empregados contra pragas da agricultura e ectoparasitas de bovinos, e devido sua lenta degradação, possuem grande capacidade de acumulação no meio ambiente (KESWANI *et al.*, 2021).

Em estudo realizado na Romênia, Rusu *et al.* (2016) determinaram a presença de HCH e DDT em amostras de leite cru e pasteurizado coletadas em diferentes regiões. Entre os resultados obtidos, as amostras de leite cru apresentaram as maiores concentrações em comparação ao leite pasteurizado. Entretanto 100% das amostras apresentaram contaminação por algum isômero de HCH, com destaque para o lindano que esteve presente em todas. Por outro lado, não foi detectada a presença de DDT ou seus isômeros. Em estudo similar, Tsakiris *et al.* (2015) coletaram 196 amostras de leite pasteurizado de diferentes marcas disponíveis no mercado da Grécia. Em contraste com os resultados do estudo anterior, 97,4% das amostras analisadas continham pelo menos algum isômero ou metabólito de DDT. Contudo, em ambos nenhuma amostra excedeu os limites estabelecidos pela EU (RUSU *et al.*, 2016; TSAKIRIS *et al.*, 2015).

As diferenças encontradas nos estudos apontam para variações regionais com relação à qualidade do leite produzido, provavelmente associados à quantidade e ao tipo de agrotóxicos mais utilizados em cada local (REGO *et al.*, 2019). Embora de acordo com os regulamentos atuais, o uso de OC não seja mais permitido na União Europeia, uma razão que pode explicar parcialmente a alta frequência de detecção e os baixos níveis de HCH e DDT é que até 2007 e 2010, respectivamente, o seu uso era permitido como matéria-prima para produção de pesticidas (TSAKIRIS *et al.*, 2015). Assim, com a persistência do HCH e DDT no ambiente, o risco potencial para a saúde do ser humano, dos animais e do meio ambiente permanece (KESWANI *et al.*, 2021).

Os OC (18) também foram investigados em amostras de leite de cabra orgânico na Polônia durante os anos de 2009 a 2013 (WITCZAKA; POHORYTOA; MALEK, 2016). O lindano teve seu uso na Polônia interrompido em 1982, porém neste estudo sua presença foi detectada em concentrações de até 4.85 ng g⁻¹ lipídios. As menores concentrações de OC foram encontradas em 2013, indicando uma tendência lenta e gradual de queda no nível de resíduos destes contaminantes. Entretanto, o nível de contaminação que foi observado para o lindano não pode ser responsável pelo seu uso no passado, pois a meia-vida do lindano no solo é curta. Os pesquisadores atribuem as altas concentrações possivelmente devido à presença de lixões subterrâneos que armazenam agrotóxicos antigos ou proibidos, suspeitos de serem uma fonte de contaminação secundária de águas subterrâneas e solos que haviam sido localizados nas regiões do estudo.

No Brasil, Santos *et al.* (2014) investigaram a presença de OC em amostras de leite comercializadas no sul do país. Foram coletadas 56 amostras entre os anos de 2000 e 2010 de

leite fluido incluindo cru, pasteurizado e UHT para determinar a presença de HCB, α -HCH, lindano, aldrin, p,p0-DDE, p,p0-DDD, e o,p0-DDT. Das amostras, 94,6% apresentaram algum resíduo, sendo que o destaque foi para o lindano, que esteve presente em 82,1% das amostras. Os resultados revelaram que os níveis de OC encontrados em leite diminuíram ao longo do período estudado. Apesar do baixo número de amostras, há evidências da redução dos níveis de OC no ambiente após a proibição de seu uso na década de 1980.

Em consequência da contaminação ambiental, o uso inadequado de agrotóxicos pode levar a concentrações elevadas de resíduos em água, produtos agrícolas utilizados para alimentação, e forragens fornecidas aos animais leiteiros, especialmente quando o intervalo de segurança não é respeitado (BEDI *et al.*, 2018). Neste sentido, Bedi *et al.* (2018) investigaram resíduos de agrotóxicos no leite e sua relação com a contaminação de alimentos por agrotóxicos fornecidos ao gado leiteiro. Foram visitadas 55 fazendas na Índia, e coletadas amostras de água, ração e forragem, além do leite produzido. Os resultados indicaram a presença de resíduos de OC, OF e PS em todas as amostras, com exceção da água onde somente uma das amostras apresentou presença de OF. A predominância ficou por conta dos OF, seguidos pelos PS, embora também tenha havido considerável ocorrência de OC, inclusive com algumas amostras acima do LMR para lindano e DDT. A menor ocorrência de OC relatada pode ser relacionada com a proibição e restrições ao uso de OC e uso crescente de OF e grupos PS como um substitutos.

Resultado similar foi obtido por Hassan *et al.* (2014), quando analisaram a presença de OC e PS em amostras de leite no Paquistão. Das 150 amostras, quase 70% das amostras analisadas apresentaram contaminação por ambos agrotóxicos. Entre os OC o destaque foi aldrin, estando presente em 35% das amostras, porém nenhum dos OC excedeu o LMR. No entanto, entre os PS, o destaque ficou para bifentrina e permetrina que ultrapassaram o LMR. Embora os resultados demonstrem que os OC estejam em menores concentrações, a bioacumulação destes compostos é preocupante e reflete seu uso no passado. Além disso, os níveis de PS são crescentes e excedem os LMR refletindo o elevado uso desse tipo de agrotóxicos para substituir os OC.

Em estudo realizado por Sajid *et al.* (2016), foram investigadas as diferenças sazonais nos níveis de concentração de agrotóxicos OC e PS no leite. Para isto foram coletadas amostras de leite cru de vaca e búfala de 20 diferentes fazendas no Paquistão entre os anos 2013 e 2014. Os resultados demonstraram que as maiores concentrações de resíduos foram encontradas no inverno, indicando que a estação do ano também pode influenciar na concentração dos resíduos de agrotóxicos no leite. O verão possui características de alta temperatura, chuva, e ventos que

podem ajudar na redução residual de agrotóxicos no leite (GARCÍA; SANTAUEFEMIA; MELGAR, 2012). Os resíduos de agrotóxicos podem ser lixiviados pela água da chuva; a alta temperatura pode decompor os resíduos de agrotóxicos em certa medida, resultando em menos resíduos de agrotóxicos no verão (REGO *et al.*, 2019). Por outro lado, resultado divergente foi obtido por Al-Zahra e Ahmed (2017) no Iraque. Neste estudo foram coletadas 163 amostras de leite de vaca, ovelha, cabra, búfala e camela e analisada a presença no leite de dois PS: deltametrina e bifentrina. As maiores concentrações foram encontradas no verão, onde os níveis variaram de 0,032 a 0,174 ppm para deltametrina e de 0,038 a 0,152 ppm para bifentrina nas amostras das diferentes espécies de animais. Enquanto que no inverno as concentrações de ambos PS não ultrapassaram 0,017 ppm em nenhuma das espécies, ficando abaixo do LMR recomendado pela FAO (0,05 ppm) (CODEX ALIMENTARIUS, 2019). Este resultado foi atribuído ao fato de que o uso desses agrotóxicos nessa época é maior, e a lipofilicidade dos PS faz com que sejam excretados no leite.

Enquanto isso, García, Santaefemia e Melgar (2012) analisaram a presença de 3 triazinas em 242 amostras de leite cru comercializado na Espanha. Cerca de 16,11% das amostras apresentaram resíduos, com exceção de uma amostra que apresentou (0,32 mg atrazina/kg), os resíduos de atriazina foram inferiores ao LMR fixado pela Comissão Europeia (EC, 2010). A diferença sazonal nos níveis dos resíduos também foi observada. Porém a presença dos resíduos ocorreu em vários meses do ano, possivelmente porque as triazinas possuem amplo espectro de atividade como herbicidas, e são utilizados antes e após o desenvolvimento da cultura plantada. Isto pode explicar a sua presença ao longo de vários meses, tanto no outono como no inverno que é o período em que se inicia a plantação, e na primavera em que ocorre o desenvolvimento das diferentes culturas (GARCÍA; SANTAUEFEMIA; MELGAR, 2012). Estes herbicidas são usados para culturas como milho, cereais, culturas arvenses, batata, entre outros (GYAWALI, 2018).

Shahzadi *et al.* (2013) identificaram resíduos de 6 agrotóxicos das classes OF, PS e CB em diferentes amostras de leite de vaca, búfala, cabra, camela e ovelha no Paquistão. Das 140 amostras coletadas, cerca de 50% das amostras apresentaram o resíduo de algum dos agrotóxicos estudados. A maior frequência ficou para deltametrina, seguida por carbofurano, sendo que as amostras de leite de ovelha apresentaram o maior número de amostras contaminadas. Na Turquia, Bulut *et al.* (2010) também verificaram a presença de agrotóxicos em leite de diferentes espécies de animais. Dos resultados obtidos, foram encontrados 21 OC, sendo que o leite de ovelha apresentou a maior variedade (16 OC) e a maior concentração

(243.81 ng/ml). Seguido pelo leite de búfala com 14 OC detectados e concentração de até (151.02 ng/ml) e por último o leite de vaca, com 11 diferentes OC detectados e a maior concentração de (133.38 ng/ml). Shaker e Elsharkawy (2015) analisaram a presença de OC e OP em leite de búfala cru no Egito. Entre os resultados, dieldrin, HCB e metoxicloro estavam presentes em 100% das amostras analisadas. Apesar disso, foram os níveis de lindano e malation que excederam o limite permitido em 44% das amostras, além dos níveis de clorpirifós, metoxicloro e HCB que excederam os LMR em 33, 66 e 88% das amostras examinadas, respectivamente. Apesar de ser consumido em menor escala em comparação ao leite de vaca, o leite de burra também foi avaliado quanto a sua concentração de OC (MONNOLO *et al.*, 2020). Para este estudo foram coletadas 55 amostras de leite cru de burra e analisadas as presenças de HCB e DDT total. As amostras foram coletadas de 5 fazendas distribuídas em diferentes regiões do sul da Itália. De acordo com o local da fazenda onde as amostras foram coletadas, sempre houve a presença de p,p'-DDE ou HCB em todas as amostras analisadas. Todavia, em nenhuma amostra foram detectados níveis elevados de resíduos, indicando o uso limitado destes agrotóxicos nas áreas monitoradas, embora a detecção por si só signifique o uso recente. O estudo de diferentes espécies animais produtoras de leite é importante para verificar se há efeito da espécie nos níveis de contaminação do leite produzido (SHAHZADI *et al.*, 2013). Porém com a amostragem natural realizada nos estudos, não foi possível observar um padrão de acumulação nas diferentes espécies, sendo que a contaminação ambiental também impediu esta distinção. Contudo, é possível fazer uma associação entre o teor de lipídeos do leite e os níveis de resíduos encontrados. Devido a grande lipofilicidade da maioria desses agrotóxicos, o leite de espécies que apresentam um maior teor de lipídeos em sua composição pode possuir uma maior tendência em concentrar esses resíduos (BULUT *et al.*, 2010).

3.3.2 Processamento térmico

Em estudo realizado por Bastos *et al.* (2014) foi investigada a presença de diferentes OF em amostras (222) de leite pasteurizado e UHT de cinco regiões do Brasil e Argentina entre os anos de 2009 e 2011. Dentre os resultados, cerca de 23% das amostras apresentaram pelo menos resíduos de acefato, clorpirifós, etiona, fentiona, fosmete, malaoxon ou pirazofós. O grau de contaminação por resíduos de organofosforados variou nas amostras analisadas durante o período de monitoramento: em 2009 foi 56%; em 2010 foi 32% e em 2011 foi 9%. Os OF possuem uma estabilidade relativamente baixa, porém eles ainda podem se acumular nas

cadeias alimentares, o que foi confirmado com a frequência de detecção no leite. Os OF têm a capacidade de se ligar covalentemente a proteínas, o que pode levar à sua persistência no leite, além disso, a natureza lipofílica da maioria dos OF também favorece seu acúmulo (BASTOS *et al.*, 2014).

Na Sérvia, Cosic *et al.* (2021) investigaram a presença de 81 agrotóxicos de diferentes classes em leite pasteurizado. Destas amostras 25% apresentaram contaminação, e de todos agrotóxicos investigados somente metalaxil, bifentrina, metolacoloro, dimetoato e trifloxistrobina e tiaclopride foram detectados, sendo que trifloxistrobina apresentou concentração superior ao LMR (*CODEX ALIMENTARIUS*, 2019). Em outro estudo, Lans, Lombana e Pinedo (2018) investigaram a presença de OC em leite pasteurizado de oito marcas diferentes distribuídas na Colômbia. Das 144 amostras analisadas, 50% apresentaram contaminação por pelo menos algum OC, com destaque para aldrin e dieldrin que apresentaram a maior frequência, e também para heptacloro epóxido, que apresentou a maior concentração acima do LMR estabelecido pelo (*CODEX ALIMENTARIUS*, 2019). Resultados semelhantes foram obtidos por Avancini *et al.* (2013) quando analisaram a concentração de OC em leites pasteurizados de 20 laticínios diferentes do estado de Mato Grosso do Sul. Das amostras analisadas, mais de 90% apresentaram resíduo de algum OC, onde o destaque de incidência também foi o aldrin, estando presente em 44% das amostras. As maiores concentrações ficaram por conta do Clordano, estando acima do LMR em cerca de 47% das amostras. Durante o processamento do leite os níveis de resíduo podem variar, de acordo com as operações realizadas. Estes resultados demonstram a presença de resíduos de OC em leite mesmo após o tratamento térmico de pasteurização, indicando que essas moléculas podem resistir a esse tipo de processamento térmico (LANS; LOMBANA; PINEDO 2018; AVANCINI *et al.*, 2013). No entanto, durante o processamento térmico do leite, os agrotóxicos podem ter seus níveis reduzidos devidos a evaporação, condensação ou degradação térmica dependendo da composição química do composto (YIGIT; VELIOGLU, 2019). Os estudos de processamento térmico do leite são muito importantes, para relacionar os níveis de concentração de resíduos em leite cru com o nível de leite tratado termicamente, assim avaliando o fator de processamento na degradação dos agrotóxicos (SINGH; NELAPATI, 2017).

No Egito, Ayoub *et al.* (2012) investigaram a presença de 13 OC em leite de búfala cru e o efeito do processamento térmico na concentração dos agrotóxicos. Das 72 amostras de leite cru coletadas, todas apresentaram somente resíduos de p,p'-DDE, e todas abaixo dos limites estabelecidos pelo Codex (*CODEX ALIMENTARIUS*, 2019). Para a avaliação do efeito do

tratamento térmico, foram utilizadas amostras de leite cru fortificadas com concentrações médias de 3.21 ppb de p,p'-DDE. Os processos térmicos avaliados foram a pasteurização (62,8 °C por 30 min), fervura (aquecimento até ebulição por 5 min) e esterilização (121 °C por 15 min em autoclave). O efeito do tratamento térmico sobre os resíduos de p,p'-DDE em leite de búfala cru tratado por pasteurização, fervura e esterilização, obteve porcentagem de redução média de 22,13, 71,16 e 92,8%, respectivamente. A maioria dos OC são lipossolúveis, assim sendo frequentemente encontrados em porções gordurosas de alimentos (SINGH; NELAPATI, 2017). Contudo, mesmo apresentando uma menor volatilidade e alto ponto de fusão, o estudo demonstrou que os tratamentos aplicados são capazes de dissipar esses resíduos (AYOUB *et al.*, 2012; YIGIT; VELIOGLU, 2019).

Em outro estudo, esses mesmos tratamentos térmicos foram avaliados por Singh e Nelapati (2017) em relação ao efeito no HCH e isômeros, em amostras de leite coletadas na Índia. A porcentagem de degradação em amostras de leite natural e enriquecidas durante a pasteurização variou de 8,5% a 24,92% dependendo do isômero. Na fervura, as porcentagens de degradação variaram de 27,21% a 76,69%. Já a porcentagem de degradação em amostras de leite natural e enriquecidas durante o processo de esterilização foi de 40,21% a 70,25% a depender do isômero. Em ambos os estudos, a pasteurização reduziu parte, porém não conseguiu eliminar os resíduos no leite (AYOUB *et al.*, 2012; SINGH; NELAPATI, 2017). A eficiência dos tratamentos térmicos mostrou-se proporcional ao tempo e à temperatura aplicada, onde os melhores resultados ficaram por conta da fervura e esterilização, onde houve redução significativa nos níveis de resíduo.

Resultados similares foram encontrados por Al-Zahra e Ahmed (2017) quando estudaram o impacto de tratamentos térmicos nos níveis de dois piretróides: deltametrina e bifentrina em leite de diferentes espécies de animais. Para o estudo foram coletadas 163 amostras de leite de vaca, ovelha, cabra, búfala e camela no Iraque. O tratamento de 63 °C por 30min obteve 15% na redução dos piretróides. Já o segundo tratamento de 80 °C por 5min reduziu os níveis em 35%, e o último tratamento de 100 °C por 5min teve os melhores resultados, reduzindo em 78% a concentração dos piretróides nas amostras.

Na Índia, Guha, Kumari e Gera (2015) investigaram o efeito da pasteurização nas concentrações de outro OC, o endosulfan em leite de búfala. Foram coletadas 60 amostras de diferentes fazendas, e adicionado 200 ppm de endosulfan em cada, a pasteurização ocorreu a 63°C por 30min. A redução média na concentração foi cerca de 50%. O endosulfan comercialmente disponível possui dois isômeros, α e β em proporção 7:3. Já um terceiro isômero, sulfato de endosulfan, ocorre devido à degradação de α -endosulfan.

No México, Sedas *et al.* (2021). coletaram 100 amostras de leite para verificar o efeito da pasteurização na concentração de DDT e HCH presentes nas amostras. Foram realizados dois tratamentos de pasteurização, no primeiro as amostras foram aquecidas a 63 °C por 30 min e no segundo a 73 °C por 15 seg. Dentre os DDT totais, houve uma redução de 29,83% para o primeiro tratamento de pasteurização e 42,82% para o segundo. Dentre os HCH total foi observada uma redução de 93,31% para o segundo tratamento, mesmo havendo um aumento na concentração de seus isômeros α -HCH e δ -HCH.

Entretanto, durante o primeiro tratamento as concentrações de HCH e todos os seus isômeros foram aumentadas significativamente, com destaque para o β -HCH. Os isômeros α -HCH e γ -HCH podem se isomerizar em β -HCH, o que pode explicar os resultados encontrados. Devido às propriedades físico-químicas do β -HCH, ele possui menor volatilidade e alto ponto de fusão, o que o torna o composto mais estável dentre os isômeros do HCH. Devido a esta estabilidade do β -HCH, sua tendência de se acumular nos tecidos humanos e animais ao longo do tempo, sua rápida bioconcentração no ser humano e sua eliminação mais lenta representam um risco em relação à sua toxicidade crônica (SEDAS *et al.*, 2021).

3.3.3 Presença de agrotóxicos em produtos lácteos

3.3.3.1 Produtos lácteos em pó

Segundo dados da FAO, os produtos lácteos em pó representam os maiores crescimentos nas taxas de exportação no setor em 2021 (FAO, 2021). Esses produtos, além de serem consumidos diretamente a partir da reconstituição, podem ser utilizados em diversas formulações alimentares. A utilização do leite em pó aumenta o valor nutricional dos alimentos em que é misturado, proporcionando alta qualidade de proteínas, gorduras e nutrientes essenciais como cálcio, fósforo, magnésio. Assim, tornando esta inclusão benéfica em especial para o crescimento de crianças e bebês (FAO, 2013).

A identificação de diferentes resíduos de OF em produtos lácteos em pó (Tabela 2) tem demonstrado a importância em expandir o número de agrotóxicos avaliados nos programas de monitoramento, uma vez que a detecção desses produtos foi confirmada após os tratamentos de secagem do leite (BASTOS *et al.*, 2014; GARCIA; SANTAUFEMIA; MELGAR, 2012).

Derivado	Região	Número de amostras	Percentual de amostras contaminadas	Agrotóxico(s) detectado(s)	Percentual de amostras contaminadas acima do LMR* por agrotóxico	Referência
Leite em pó	Brasil	222	27%	Acefato, clorpirifós, etiona, fentiona, fosmete, malaoxon, pirazofós, bromofós-metilico e etílico, carbofenotiona, azametifós, parationa-metílica, pirazofós, profenofós, terbufós, tiometona.	NA	(BASTOS <i>et al.</i> , 2014)
	Brasil	39	84.6%	HCB, α -HCH, lindano, aldrin, p,p0-DDE, p,p0-DDD, o,p0-DDT	15,38% lindano	(SANTOS <i>et al.</i> , 2014)
Iogurte	Venezuela	54	85%	Hexaclorobenzeno, lindano, heptacloro, aldrin, endosulfan, p,p' -DDE, dieldrin, endrin, DDT, metoxicloro, mirex	3,7% lindano, 3,7% heptacloro, 1,85% aldrin, 5,55% endosulfan	(MEDINA <i>et al.</i> , 2010)
	Egito	24	100%	p,p'-DDE	NA	(AYOU <i>et al.</i> , 2012)
	China	12	100%	α -HCH, HCB, lindano, clordano	NA	(DUAN <i>et al.</i> , 2018)
Queijo	Brasil	18	100%	HCB, α -HCH, lindano, aldrin, p,p0-DDE, p,p0-DDD, and o,p0-DDT	11,11% aldrin, lindano	(SANTOS <i>et al.</i> , 2014)
	Espanha	61	100%	HCB, α -HCH, dieldrin, p,p'-DDE	NA	(GONZÁLEZ <i>et al.</i> , 2012)
	Polônia	21	100%	α -HCH, β -HCH, lindano, δ -HCH, p,p'-DDE, p,p'-DDD p,p'-DDT, endosulfan	NA	(WITCZAK, POHORYLO, 2015)
	Egito	24	-	ND	NA	(AYOU <i>et al.</i> , 2012)
	China	5	100%	α -HCH, HCB, lindano, clordano	NA	(DUAN <i>et al.</i> , 2018)
Manteiga	Venezuela	56	58,92%	HCB, lindano, heptacloro, aldrin, endosulfan, p,p' DDE, dieldrin, endrin, DDT, metoxicloro	42,86% endrin, 3,57% lindano, 1,78% endosulfan	(CHACÓN <i>et al.</i> , 2014)
	Egito	18	100%	lindano, heptacloro epóxido, p,p'-DDE.	55,6% lindano	(AYOU <i>et al.</i> , 2012)
	Turquia	40	57,5%	β -HCH, heptacloro, aldrin, dieldrin, endosulfan,	35% heptacloro, 10% aldrin, 12% endosulfan, 5% dieldrin	(BULUT <i>et al.</i> , 2010)

	Turquia	88	3,4 %	β -HCH	NA	(AKASOY <i>et al.</i> , 2012)
Fórmulas infantis	México	21	100%	α -HCH, β -HCH, lindano, heptacloro, heptacloro epóxido.	NA	(TOLENTINO <i>et al.</i> , 2014)
	Espanha	70	5,71%	Atrazine	NA	(GARCÍA; SANTAUEFEMIA; MELGAR, 2012)
	Itália	7	71,4%	Clordano	28,57% clordano	(PANSARI <i>et al.</i> , 2020)
	Irã	40	-	ND	NA	(KARIMI; SHAKERIAN; RAHIMI, 2020)
Creme de leite	Romênia	18	100%	α -HCH, β -HCH, lindano	100% lindano	(RUSU <i>et al.</i> , 2016)
Whey Protein	Irã	40	-	ND	NA	(KARIMI; SHAKERIAN; RAHIMI, 2020)

Nota: diclorodifenildicloroetano (DDD) ; diclorodifenildicloroetileno (DDE); Diclorodifeniltricloroetano (DDT); Hexaclorobenzeno (HCB); Hexaclorociclohexano (HCH); Não detectado (ND); Não se aplica (NA).

(*) LMR do *Codex alimentarius* (2019): aldrin/dieldrin (0.006 mg/kg), clordano (0.002 mg/kg), endosulfan (0.01 mg/kg), heptacloro (0.006 mg/kg), lindano (0.001 mg/kg).

Fonte: Próprio autor (2021).

Esses achados foram confirmados por García, Santaefemia e Melgar (2012) que estudaram a presença de triazinas em fórmulas infantis em pó comercializadas na Espanha. Das 70 amostras coletadas, 5.71% apresentaram a presença de resíduos. Enquanto isso, Bastos *et al.* (2014) monitoraram a presença de OF em amostras de leite em pó em diferentes regiões do Brasil. Foram coletadas 107 amostras entre os anos 2009 e 2011, e dessas 27% apresentaram ao menos 1 OF. Resíduos de acefato, clorpirifós, etiona, fentiona, fosmete, malaoxon, pirazofós, bromofós-metílico e etílico, carbofenotiona, dissulfotom, azametifós, parationa-metílica, pirazofós, profenofós, terbufós e tiometona foram encontrados. Ambos os estudos (GARCIA; SANTAUEFEMIA; MELGAR, 2012; BASTOS *et al.*, 2014) demonstraram que, mesmo em níveis residuais, esses agrotóxicos devem ser avaliados quanto à segurança, uma vez que o leite em pó é muito consumido por todas as categorias da população.

Os OC também vem sendo identificados em vários locais do mundo quanto a sua presença em produtos lácteos em pó. Santos *et al.* (2014) analisaram a presença de OC em 39 amostras de leite em pó coletadas no Rio Grande do Sul, Brasil. Dos resultados, 84,6% das amostras apresentaram resíduos de OC, apresentaram uma concentração média de 2.23 (ng g⁻¹ lip). Dentre os OC analisados, o destaque foi o lindano que estava presente em 66.7% com uma média de 1.46 (ng g⁻¹ lip), sendo que seis amostras estavam acima do LMR. Por outro lado, Karimi, Shakerian e Rahimi (2020) verificaram a presença de OC em fórmulas infantis em pó e whey protein comercializados no Irã. Em todas as amostras, todos os OC investigados estavam abaixo do limite de detecção do estudo (14 ng/kg), assim os resultados mostraram que a concentração residual dos OC foi inferior ao residual máximo recomendado pela FAO/OMS. Adicionalmente, Tolentino *et al.* (2014) também analisaram a presença de OC em diferentes marcas de fórmulas infantis em pó comercializadas no México. A presença majoritária foi de α -HCH (100%), β -HCH (95,2%), γ -HCH (90,5%), aldrin (85,7%), heptacloro (80,9%) e heptacloro epóxido (80,9%) com valores médios de 0,24, 0,13, 0,32, 0,62, 0,92 e 0,18 μ g/kg lip, respectivamente; todos abaixo dos limites permitidos pelo *Codex Alimentarius* (2019). O processamento de secagem do leite não conseguiu garantir a remoção total dessa classe de contaminantes (SANTOS *et al.*, 2014). Considerando-se que o público infantil é um dos maiores consumidores desse grupo de alimentos, esses compostos representam um problema ainda maior devido aos seus efeitos prejudiciais à saúde desses indivíduos (KARIMI; SHAKERIAN; RAHIMI, 2020). A Agência Internacional para Pesquisa do Câncer (IARC) reconhece a atividade mutagênica e carcinogênica do DDE, heptacloro, dieldrin, e os isômeros α , β e γ de HCH (IARC, 2017). Assim o público infantil é especialmente vulnerável aos riscos

de contaminantes, principalmente por não apresentarem um metabolismo e sistema imunológico totalmente desenvolvidos (TOLENTINO *et al.*, 2014). Mesmo esses resíduos em quantidades abaixo dos LMR presentes nas amostras, suas concentrações podem aumentar devido ao acúmulo desses resíduos no corpo, assim o estudo dos níveis de resíduos nos produtos derivados de leite continua sendo criticamente importante para garantir alimentos de qualidade e a segurança dos consumidores (SANTOS *et al.*, 2014; KARIMI; SHAKERIAN; RAHIMI, 2020; TOLENTINO *et al.*, 2014)

3.3.3.2 Leites fermentados

Os leites fermentados constituem um importante constituinte nas dietas de uma ampla parcela da população, sendo um produto muito consumido devido ao seu alto valor nutritivo, além das suas características sensoriais. Os produtos que se enquadram nessa categoria são representados principalmente pelo iogurte, tanto em volume de produção quanto em pesquisa (ARYANA; OLSON, 2017). A biodegradação de agrotóxicos por microrganismos é um importante mecanismo para a quebra desses compostos, alguns microrganismos possuem a capacidade de utilizar os agrotóxicos como fontes de carbono e energia (YUAN *et al.*, 2021). Portanto, o isolamento e a identificação dos microrganismos que são capazes de degradar os resíduos de agrotóxicos em alimentos são questões importantes.

Neste sentido, Zhao e Wang (2012) investigaram a degradação de 7 OF por *Lactobacillus* spp. inoculado em amostras de leite a 42 °C por 24 h (Tabela 2). Após o período, os níveis de OF apresentaram uma diminuição variando de 20,9% a 46,9%. Além disso, Zhou e Zhao (2014) analisaram a suscetibilidade de 9 OF a 5 bactérias ácido lácticas (BAL) e 2 culturas inicializadoras (Tabela 2). Para as BAL, foram inoculadas 5 cepas a 42 °C por 24 h, enquanto que nas 2 culturas inicializadoras foram inoculados por 5h, também a 42 °C. Os resultados indicaram que todas foram capazes de degradar os compostos estudados. No total, os nove OF foram mais suscetíveis às bactérias *L. bulgaricus* e *S. thermophilus* (culturas iniciadoras) que obtiveram os melhores desempenhos individuais, porém quando combinadas o resultado não gerou melhorias significativas. Todos os agrotóxicos podem apresentar diferentes susceptibilidades aos microrganismos aplicados. Os perfis de degradação foram atribuídos aos níveis de fosfatase produzidos pelos microrganismos. A relação da fosfatase com a capacidade de degradação indicam que quanto maior a produção de fosfatase maior a

degradação dos organofosforados. A utilização de bactérias de alta produção de fosfatase em leites fermentados pode ser uma maneira eficiente de reduzir ou controlar os níveis de OF (ZHOU; ZHAO, 2014).

Porém, além da capacidade de degradação desses agrotóxicos, é importante observar quais os subprodutos podem ser gerados, visto que a degradação de alguns agrotóxicos pode gerar subprodutos mais tóxicos que o composto original (YUAN *et al.*, 2021). Assim, Yuan *et al.* (2021) estudaram o mecanismo de degradação do OF dimetoato no leite por *Lactobacillus plantarum* e analisaram a toxicidade dos produtos de degradação. Os resultados mostraram que em condições ótimas, *L. plantarum* pode degradar até 81,28% do dimetoato. Cinco produtos de degradação foram identificados, sendo que alguns desses produtos intermediários foram descritos como potencialmente tóxicos. A toxicidade desses produtos foi determinada de forma teórica baseada na sua estrutura identificada, podendo assim também envolver outros tipos de toxicidade, que devem ser investigados em estudos futuros. No entanto, a toxicidade geral do leite diminuiu após a fermentação (YUAN *et al.*, 2021).

Os OC também vem sendo identificados em leites fermentados ao redor do mundo, apesar da sua proibição de uso em vários países. Por exemplo, Medina *et al.* (2010) determinaram a presença de resíduos de 11 OC em 54 amostras de iogurte de 3 marcas diferentes comercializadas na Venezuela. Das amostras analisadas 88,9% apresentaram resíduos de OC, tendo o endosulfan com as maiores concentrações encontradas. Estudo similar foi realizado por Ayoub *et al.* (2012), onde estudaram a presença de OC em iogurte feito a partir de leite de búfala de amostras coletadas em distritos do Egito. Entre os resultados, houve somente a detecção do p,p'-DDE, com concentrações variando entre 0,887 a 2,860 ppb. A ocorrência desses compostos em leites fermentados faz com que a degradação microbiana seja investigada. Witczak e Malek (2019) compararam a capacidade de degradação de 14 OC por diferentes culturas inicializadoras adicionadas em amostras de leite de vaca e cabra. As amostras analisadas foram armazenadas a 5 °C e verificadas as concentrações dos OC durante 21 dias de armazenamento. Em amostras com apenas as culturas inicializadoras *Streptococcus thermophilus* e *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus*, após 14 dias de armazenamento, a degradação dos agrotóxicos analisados alcançaram até 96% para α -HCH nas amostras de leite de vaca e 89,4% para op'DDT nas de leite de cabra (WITCZAK; MALEK, 2019). Enquanto isso, o uso da monocultura *L. acidophilus* utilizadas no leite de vaca resultou na diminuição significativa dos compostos analisados após 7 dias de armazenamento, atingindo 30,6% (α -HCH), e após 14 dias - 36,6% (heptacloro). Já nas amostras de leite de cabra, após 7 dias de

armazenamento refrigerado a degradação atingiu o máximo de 33,3% (heptacloro epóxido) e após 14 dias 54,7% (pp'DDE) (WITCZAK; MALEK, 2019).

No caso de uso simultâneo da mistura das duas monoculturas de probióticos, *L. acidophilus* e *Bifidobacterium animalis* subsp. *lactis*, reduções significativas no conteúdo dos OC testados durante o armazenamento foram encontradas. Após 7 dias de armazenamento refrigerado as amostras de leite de cabra, sua concentração variou de 3,8% (β -HCH) a -38,0% (pp'DDE), e após 14 dias de 0,63% (β -HCH) a -56,7% (pp' DDE), respectivamente (WITCZAK; MALEK, 2019). Nas bebidas de leite de vaca, após 7 dias de armazenamento, o uso simultâneo de duas monoculturas resultou em perdas máximas de -36,3% para γ -HCH. Um ligeiro aumento foi observado para β -HCH (6,7%), que aumentou para 15,6% após 14 dias (WITCZAK; MALEK, 2019). Os isômeros α -HCH e γ -HCH podem isomerizar em β -HCH, o que pode explicar os resultados encontrados (SEDAS *et al.*, 2021). A decomposição desses compostos é principalmente bioquímica, mas também pode resultar de reações fotoquímicas e químicas (por exemplo, oxidação, redução, hidrólise, interações com radicais livres e substituição nucleofílica com água), sendo que em muitos casos, a estabilidade desses agrotóxicos à decomposição biológica é devido a sua insolubilidade em água, pois os microrganismos são incapazes de decompor esses materiais solubilizados em lipídios (WITCZAK; MALEK, 2019). É preocupante para o consumidor que alguns subprodutos gerados pela degradação de agrotóxicos possam ser mais tóxicos do que os compostos iniciais (YUAN *et al.*, 2021). Acredita-se que as causas das mudanças no teor de isômeros individuais dos compostos do estudo durante a produção e armazenamento de bebidas fermentadas podem ser numerosas (KESWANI *et al.*, 2021).

Também foi estudado o efeito da fermentação do iogurte nos níveis de OC em Pequim, sendo que 100% das amostras apresentaram algum OC (DUAN *et al.*, 2018). Foi verificado o efeito das cepas *Lactobacillus acidophilus*, *L. delbrueckii* subsp. *bulgaricus*, *Lactiplantibacillus plantarum* subsp. *plantarum*, *Lacticaseibacillus rhamnosus*, *Lacticaseibacillus casei*, *Streptococcus thermophilus*, e *Bifidobacterium bifidum* durante 12 h de fermentação. Os resultados demonstraram significativa redução dos OC, as concentrações de α -HCH, HCH, γ -HCH, g-clordano e α -clordano foram reduzidas em 37,0, 43,8, 58,8, 46,8 e 50,9%, respectivamente. Esses resultados demonstram que a possível alteração no teor de OC em um leite fermentado podem ser biodegradados sob a influência de determinadas culturas bacterianas, pois enzimas extracelulares das bactérias podem ser capazes de clivar um amplo número de agrotóxicos (DUAN *et al.*, 2018). Levando em conta as considerações acima, o

processo de biodegradação por alguns microrganismos deliberadamente adicionados aos produtos lácteos, pode ser uma boa maneira de reduzir significativamente a exposição do consumidor (ZHAO; WANG, 2012).

3.3.3.3 Queijos

Os queijos são amplamente consumidos em todo mundo, e constituem uma grande variedade, que variam de acordo com sua maturidade, gordura, teor de água, etc (WITCZAK; POHORYLO, 2015). Assim como os leites fermentados, os processos bioquímicos que ocorrem durante a fabricação e maturação de queijos também podem influenciar a concentração de determinados agrotóxicos nesse tipo de matriz (MELLO; SILVEIRA, 2012). Dessa maneira, na Espanha González *et al.* (2012) estudaram a presença de OC em 54 amostras de queijos convencionais e 7 orgânicos de diferentes marcas comerciais (Tabela 2). Todas as amostras apresentaram resíduos de hexaclorobenzeno, α -HCH, dieldrin, p,p'-DDE, porém abaixo do LMR estabelecido. Os queijos convencionais apresentaram em média resíduos de dez diferentes OC, enquanto os orgânicos oito. O nível médio de contaminação dos queijos orgânicos, também foi inferior ao dos queijos convencionais. O estudo demonstrou que os agrotóxicos também podem estar presentes em queijos, mesmo quando produzidos no sistema orgânico (GONZÁLEZ *et al.*, 2012). Essa presença pode ser atribuída a contaminação ambiental por OC onde esses queijos foram produzidos, demonstrando que mesmo após décadas do banimento destes compostos eles ainda permanecem no ambiente em concentrações suficientes para serem detectados nos alimentos (KESWANI *et al.*, 2021).

Em outro estudo realizado na Europa, Witczak e Pohorylo (2015) verificaram a presença de OC em queijos produzidos na Polônia. Dentre as amostras analisadas, 100% apresentaram resíduos, porém nenhuma excedeu os LMR (EC, 2010). Levando em consideração a soma de todos os agrotóxicos, a concentração mínima encontrada desses compostos foi 0,80 ng.g⁻¹ lip, e a maior 7,43 ng.g⁻¹ lip. Os resultados confirmaram que o queijo analisado não representa perigo para a saúde dos consumidores. Por outro lado, Santos *et al.* (2014) analisaram a presença de resíduos de OC em queijos coletados no Rio Grande do Sul. Das 18 amostras de diferentes marcas, 100% apresentaram ao menos um OC, sendo que uma amostra excedeu o LMR de lindano e a outra excedeu o LMR de aldrin (6 μ g L⁻¹). Resultados similares foram obtidos por Duan *et al.* (2018), quando analisaram amostras de queijo disponíveis no mercado de Pequim. Dos OC investigados, pelo menos algum sempre esteve presente nas amostras, com α -HCH, HCB, γ -HCH, g-chlordane, and α -chlordane presente em 100%.

Duan *et al.* (2018) também avaliaram o efeito dos processos envolvidos na produção de queijo. Para a fermentação foram utilizadas as cepas *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus*, *Streptococcus thermophilus*, e *L. casei*. ocorrendo por 2h. As porcentagem de remoção de α -HCH, HCB, γ -HCH, g-clordano e α -clordano foram de 11,22, 10,74, 19,09, 11,15 e 5,48%, respectivamente, sendo associadas à atividade do fermento de queijo. O processo de coagulação do leite permite que, posteriormente, o soro seja separado, e a fração proteica da caseína em associação com a gordura forme o produto. Devido ao fato dos OC serem lipofílicos, eles tendem a concentrar-se na fração lipídica presente na massa coalhada, aumentando significativamente no queijo (WITCZAK; POHORYLO, 2015). Além disso, durante o processo de maturação, os níveis de resíduos de agrotóxicos não alteraram e o leve aumento dos dias 15 para 60 pode ser devido à evaporação da água durante o processo de maturação (DUAN *et al.*, 2018). Durante a maturação, os teores de proteína, gordura e nitrogênio total são concentrados devido a perda de água, o que pode significar um aumento de fontes de carbono, nitrogênio e energia para os microrganismos, contudo os maiores teores de sal e menor atividade de água podem alterar as atividades e populações microbianas (WAGEED *et al.*, 2021). Os OC se ligam fortemente à gordura, e as alterações bioquímicas que ocorreram no queijo durante a maturação demonstram ter pouco efeito sobre a degradação de OC (DUAN *et al.*, 2018).

3.3.3.4 Manteiga

A manteiga é um derivado lácteo que apresenta aproximadamente 80% de teor de lipídeos, e devido a lipofilicidade de ampla parte dos agrotóxicos, principalmente os OC, a manteiga apresenta uma grande tendência em acumular esses compostos (CHACON *et al.*, 2014). Devido a isto, verificar os níveis dos resíduos nesse produto é de extrema importância para a segurança do consumidor (BULUT *et al.*, 2010).

No Egito, foi verificada a presença de OC Ayoub *et al.* (2012) em manteiga produzida a partir do leite de búfala (Tabela 2). Entre os OC investigados, foi detectada a presença de lindano, heptacloro epóxido e p,p'-DDE. O lindano esteve presente em 55,6% das 18 amostras com concentração média de $7,428 \pm 1,667$ ppb em base de gordura, acima do LMR estabelecido pelo *Codex Alimentarius* (2019). Quanto aos resíduos de heptacloro epóxido, 22,2% das amostras também estavam acima do LMR. E em relação aos resíduos de p,p'-DDE, todas as amostras examinadas continham resíduos com uma média de $67,063 \pm 4,933$ ppb em base de gordura, acima do LMR (20 ppb em base de gordura).

Akasoy *et al.* (2012) também investigaram a presença de 9 OC em amostras de manteiga produzidas em diferentes regiões da Turquia. Nas 88 amostras, o único agrotóxico presente foi o β -HCH, identificado em 3,41% das amostras. Os níveis detectados foram 0.014 mg kg^{-1} , 0.019 mg kg^{-1} e 0.066 mg kg^{-1} , estando muito acima do LMR ($0,003 \text{ mg kg}^{-1}$), estabelecido para o país pelo *Turkish Food Codex* (Turkish Food Codex, 2009). Em outro estudo realizado na Turquia, Bulut *et al.* (2010) determinaram a presença de 16 OC em manteiga, sendo detectada a presença de 15 destes. Entre os OC detectados, β -HCH ($214,18 \text{ ng g}^{-1}$), heptacloro ($10,38 \text{ ng g}^{-1}$), aldrin ($12,34 \text{ ng g}^{-1}$), dieldrin ($12,69 \text{ ng g}^{-1}$) e sulfato de endosulfan ($8,08 \text{ ng g}^{-1}$) estavam acima do nível aceito estabelecido *Codex Alimentarius Commission* (2019).

Na Venezuela, Chacón *et al.* (2014) analisaram a presença de 11 OC em diferentes marcas comerciais de manteiga. Foram coletadas 28 amostras, e destas 58,92% apresentaram resíduos de OC. Os principais compostos detectados foram endrin, DDT e seus metabólitos p, p'DDE, seguidos de lindano, hexaclorobenzeno e dieldrina. Os compostos endrina, p, p' DDE, dieldrin, metoxicloro, lindano, heptacloro, endosulfan e DDT foram detectados em algumas amostras em concentrações que ultrapassaram os LMR.

Rusu *et al.* (2016) analisaram a presença de OC em 18 amostras de creme de leite na Romênia. O lindano esteve presente em 100% das amostras, com concentrações entre 0.0042 e $0.2682 \text{ (mg kg}^{-1} \text{ gordura)}$, e em 66% estavam acima do LMR. O isômero β -HCH é o mais persistente entre os isômeros de HCH no ambiente. Devido ao fato deste isômero ter uma meia-vida mais longa em componentes gordurosos, ele é eliminado do corpo humano mais lentamente que o lindano. Os resultados obtidos mostraram que as concentrações de β -de HCH foram de $0,0016$ a $0,0325 \text{ (mg kg}^{-1} \text{ gordura)}$. Em cerca 55% das amostras, notou-se a presença de β -HCH acima do seu nível máximo de resíduo.

A contaminação detectada em creme de leite e manteiga ocorre provavelmente devido ao uso passado de OC na agricultura e sua persistência a longo prazo no meio ambiente. A alta incidência de OC em amostras de manteiga é resultado do uso inadequado em muitos países, incluindo a Turquia, Venezuela e Romênia (AKASOY *et al.*, 2012; CHACON *et al.*, 2014; RUSU *et al.*, 2016). As diferenças nos resíduos foram atribuídas à presença de contaminantes no ambiente e nos alimentos fornecidos ao gado (BEDI *et al.*, 2018). O maior acúmulo nos produtos de origem animal demonstra que o potencial de contaminação desses produtos não pode ser negligenciado.

4. 4 CONCLUSÃO

A presença de resíduos de agrotóxicos no leite demonstrou ser ocasionadas por diversos fatores. Os agrotóxicos presentes no ambiente podem ser transferidos para alimentação animal, e eventualmente acumulados no animal e excretados no leite. Embora o banimento ou restrições de uso para os OC já tenha ocorrido há décadas em diversos países, a persistência desses compostos faz com que seus resíduos sejam encontrados até os dias atuais. O uso de medicamentos veterinários para o tratamento dos animais lactantes também se mostrou capaz de causar a contaminação do leite, principalmente quando o tempo de carência não é respeitado. Assim se faz necessário o monitoramento e controle contínuo para investigar a presença de resíduos e evitar a transferência para os produtos lácteos.

Os estudos envolvendo o processamento para a produção de diferentes derivados lácteos e a sua relação com os níveis de resíduos de agrotóxicos nos produtos finais ainda não foram amplamente estudados. Os estudos disponíveis limitam-se aos tratamentos térmicos na remoção de resíduos e à influência de microrganismos fermentadores. Os tratamentos térmicos se mostraram capazes de reduzir os resíduos de agrotóxicos no leite, com maior redução relacionada diretamente com o aumento da temperatura do processo. Assim, tratamentos térmicos como a esterilização podem ser os mais eficientes na produção de alimentos seguros. Contudo, os mecanismos que resultaram na redução desses compostos pelo tratamento térmico não foram descritos, revelando a necessidade de avaliar o efeito da temperatura sobre os compostos. A biodegradação dos agrotóxicos apresentou resultados promissores quando utilizadas determinadas BAL para a degradação de OF, sendo que foi identificada uma relação positiva nos níveis de redução desses compostos com a produção de fosfatase pelos microrganismos. Outros tipos de processamento não foram amplamente pesquisados, demonstrando a necessidade de uma melhor exploração do tema. Foi possível concluir que há uma necessidade de maior regulamentação e monitoramento desses resíduos em leites e derivados que são amplamente comercializados, uma vez que representam risco à saúde pública, principalmente pelo fato desses produtos serem amplamente consumidos por crianças e grupos vulneráveis.

REFERÊNCIAS

- AL-ZAHRA, S.A.A.; AHMED A.J. Impacts of processing heat treatments on deltamethrin and bifenthrin residues in human breast milk and raw milk from different animals. **Iraqi Journal of Veterinary Sciences**. v. 32, p. 27-31, 2018.
- AKSOY, A. *et al.* Levels of Organochlorine Pesticide Residues in Butter Samples Collected from the Black Sea Region of Turkey. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 90, n. 1, p. 110–115, 7 nov. 2012.
- ARYANA, K. J.; OLSON, D. W. A 100-Year Review: Yogurt and other cultured dairy products. **Journal of Dairy Science**, v. 100, n. 12, p. 9987–10013, dez. 2017.
- ÁNGELES, G. M.; SANTAEUFEMIA, M.; JULIA M. M. Triazine residues in raw milk and infant formulas from Spanish northwest, by a diphasic dialysis extraction. **Food and Chemical Toxicology**. v. 50, n. 3-4, p. 503–510, mar. 2012.
- AVANCINI, R. M. *et al.* Organochlorine compounds in bovine milk from the state of Mato Grosso do Sul – Brazil. **Chemosphere**, [s.l.], v. 90, n. 9, p.2408-2413, mar. 2013.
- AYOUB, M. *et al.* DETECTION OF PESTICIDE RESIDUES IN MILK AND SOME DAIRY PRODUCTS. **Journal of Plant Protection and Pathology**, v. 3, n. 8, p. 865–880, 1 ago. 2012.
- BANSAL, O. P. A Review on the Concentration of the Pesticides in Milk, Dairy Products, Vegetables and Fruits. **EAS Journal of Nutrition and Food Sciences**, v. 2, n. 5, p. 222–256, set. 2020.
- BASTOS, L. H. P. *et al.* Monitoramento de resíduos de agrotóxicos da classe dos organofosforados por cgdfc em amostras de leite fluido e em pó. **Química Nova**, v. 38, p. 178–184, fev. 2015.
- BEDI, J. S. *et al.* Pesticide residues in milk and their relationship with pesticide contamination of feedstuffs supplied to dairy cattle in Punjab (India). **Journal of Animal and Feed Sciences**. v. 27, p. 18–25, 2018.
- BRAGOTTO, A. P. A; SPISSO, B. F. Resíduos de agrotóxicos. *In*: CRUZ, G. A. *et al.* **Microbiologia, higiene e controle de qualidade no processamento de leites e derivados**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda, 2019. v 4, p 223-224.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Guia alimentar para população brasileira promovendo a alimentação saudável. **Normas e manuais técnicos**. Brasília, 2014. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/guia_alimentar_populacao_brasileira_2ed.pdf>. Acesso em 08 jan 2022.
- BRASIL. Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal (RIISPOA). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 29 mar 2017. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/noticias/diariooficial-publica-decreto-do-novo-regulamento-de-inspecao-industrial-e-sanitaria>. Acesso em 13 jan 2022.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução de Diretoria Colegiada (RDC) no 294, de 29 de julho de 2019a. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 31 jul, 2019. Disponível em: <<https://tinyurl.com/y28en3oq>>. Acesso em 12 jan 2022

BRASIL. Ministério da Saúde. INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 51, DE 19 DE DEZEMBRO DE 2019b. Estabelece a lista de limites máximos de resíduos (LMR), ingestão diária aceitável (IDA) e dose de referência aguda (DRfA) para insumos farmacêuticos ativos (IFA) de medicamentos veterinários em alimentos de origem animal. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 19 fev. 2019. Disponível em: <https://www.in.gov.br/web/dou/-/instrucao-normativa-n-51-de-19-de-dezembro-de-2019-235414514>. Acesso em: 09 jan. 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual instrutivo do plano nacional de controle de resíduos e contaminantes - PNCRC. **Normas e manuais técnicos**. Brasília, 2019c. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-animado/plano-de-nacional-de-controle-de-residuos-e-contaminantes/ManualPNCRCFinalDiagramado.pdf>>. Acesso em 18 jan 2022.

BOADA, L. D. *et al.* Consumption of foods of animal origin as determinant of contamination by organochlorine pesticides and polychlorobiphenyls: Results from a population-based study in Spain. **Chemosphere**, v. 114, p. 121–128, nov 2014.

BONNER, M. R.; ALAVANJA, M. C. R. Pesticides, human health, and food security. **Food and Energy Security**, v. 6, p. 89–93, 2017.

BULUT, S. *et al.* Organochlorine pesticide residues in butter and kaymak in Afyonkarahisar, Turkey. **Journal of animal and veterinary Advances**, v. 9, n. 1-4, p. 2797–2801, mar. 2010.

BULUT, S. *et al.* Organochlorine pesticide (OCP) residues in cow's, buffalo's, and sheep's milk from Afyonkarahisar region, Turkey. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 181, n. 1-4, p. 555–562, 1 out. 2011.

BUSHRA, I.; SAMINA, S.; SHAFIQR, R. Assessment of the dietary transfer of pesticides to dairy milk and its effect on human health. **African Journal of Biotechnology**, v. 13, n. 3, p. 476–485, jan. 2014.

CHACÓN, B. *et al.* Resíduos de insecticidas organoclorados en mantequilla de cuatro marcas comerciales, elaboradas en Venezuela. **Revista Científica, FCV-LUZ**, Venezuela, v. 24, n. 5, p.399-407, 2014.

CODEX ALIMENTARIUS. **Codex Pesticides Residue Online Database in/on Milk**, 2019. Disponível em <https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/commodities-detail/en/?lang=en&c_id=187> Acesso em: 14 nov 2021.

ĆOSIĆ, M. Pesticide residues in cow's milk. **Mljekarstvo**, v. 71, n. 3, p. 165–174, 29 jun. 2021.

DETI, H. *et al.* Persistent organochlorine pesticides residues in cow and goat milks collected from different regions of Ethiopia. **Chemosphere**, v. 106, p. 70–74, jul. 2014.

DUAN, J. *et al.* Residue behavior of organochlorine pesticides during the production process of yogurt and cheese. **Food Chemistry**, v. 245, p. 119–124, abr. 2018.

EUROPEAN COMMISSION (EC) European Pesticides Database, 2010. **Pesticides EU-MRLs- Regulation (EC) No396/2005**. Active Substances-Directive 91/414/EEC. Disponível em: <https://ec.europa.eu/food/plants/pesticides/maximum-residue-levels_en>. Acesso em 14 nov 2021.

EMBRAPA Gado e Leite. **Anuário leite 2021: saúde única e total**. 2. ed. São Paulo. 2021. Disponível em <embrapa.br/gado-de-leite>. Acesso em 10 de nov de 2021.

FAO. Food and Agriculture Organization. **Milk and dairy products in human nutrition**. p. 116-120, 162, 290-293. Rome, 2013. Disponível em: <<https://www.fao.org/documents/card/en/c/5067e4f2-53f8-5c9a-b709-c5db17d55c20/>>. Acesso em: 06 jan 2022.

FAO. Food and Agriculture Organization. Dairy Market Review: **Emerging trends and outlook, December 2021** [s.l.: s.n.]. Rome, 2021. Disponível em: <<https://www.fao.org/3/cb7982en/cb7982en.pdf>>. Acesso em: 13 jan 2022.

FAO. Food and Agriculture Organization. Pesticides use. Global, regional and country trends, 1990–2018. **FAOSTAT Analytical Brief Series**, v. 16. p. 10. Rome, 2021b. Disponível em: <<https://www.fao.org/documents/card/en/c/cb3411en/>>. Acesso em: 15 jan. 2022.

FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. **Química de Alimentos de Fennema**. 4ª ed. - Editora Artmed, 2010. p. 690-693.

FISCHER W. J. *et al.* Contaminants of Milk and Dairy Products: Contamination Resulting from Farm and Dairy Practices. **Encyclopedia of Dairy Sciences: Second Edition**, p. 887-897, jan 2011.

GOMES, H. O. *et al.* A socio-environmental perspective on pesticide use and food production. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 197, p. 110627, jul. 2020.

GONZÁLEZ, A, M. *et al.* Levels of organochlorine contaminants in organic and conventional cheeses and their impact on the health of consumers: An independent study in the Canary Islands (Spain). **Food And Chemical Toxicology**, [s.l.], v. 50, n. 12, p.4325-4332, dez. 2012.

GUHA, A.; KUMARI, B.; GERA S. 2015. Effect of pasteurization and conventional processing on endosulfan spiked raw buffalo milk. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, p. 605-607, jan 2015.

GUTIERREZ, R. *et al.* Residues levels of organochlorine pesticide in cow's milk from industrial farms in Hidalgo, Mexico. **Journal of Environmental Science and Health**. v. 48. p. 935-940, 2013.

GYAWALI, K. Pesticide Uses and its Effects on Public Health and Environment. **Journal of Health Promotion**, v. 6, p. 28–36, nov 2018.

HASSAN, A. *et al.* Organochlorine and pyrethroid pesticides analysis in dairy milk samples collected from cotton growing belt of Punjab. **Pakistan. Pakistan Journal of Agricultural Research**. v. 51, p. 331-335, jun. 2014

HAYLAMICHAEL I. D.; DALVIE, M.A. Disposal of obsolete pesticides, the case of Ethiopia. **Environment International**, v. 35, p. 667-673, abr 2009.

IARC. WORKING GROUP ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS; **INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER**. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. v 112, Some organophosphate insecticides and herbicides. Lyon Cedex 08, France: International Agency For Research On Cancer, 2017.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos: Boletim 2020**, 2021. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 04 fev 2022.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Ministério da Economia. **Análise do consumo alimentar pessoal no Brasil Pesquisa de orçamentos familiares**. Rio de Janeiro, 2019. Disponível em <<https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv101670.pdf>>. Acesso em 10 nov de 2021.

JIANG, B. *et al.* Microbial degradation of organophosphorus pesticides: novel degraders, kinetics, functional genes, and genotoxicity assessment. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 26, n. 21, p. 21668–21681, jul. 2019.

KAMPIRE, E. *et al.* Organochlorine pesticide in fresh and pasteurized cow's milk from Kampala markets. **Chemosphere**, v. 84, n. 7, p. 923–927, ago. 2011.

KESWANI, C. *et al.* Global footprints of organochlorine pesticides: a pan-global survey. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 44, n. 1, p. 149–177, mai 2021.

KUZMIN S.V.; DOBREVA N.I; FEDOROVA N.E. Safety of food products intended for children: Residual amounts of pesticides (literature review). **Gigiena i Sanitariya**. v. 100, p. 985-990, 2021.

LANS C. E.; LOMBANA G. M.; PINEDO H. J. Organochlorine insecticide residues in pasteurized milk distributed in Monteria Colombia. **Revista De Salud Publica (Bogota, Colombia)**, v. 20, n. 2, p. 208–214, 1 mar. 2018.

MEDINA, C. *et al.* Resíduos de inseticidas organoclorados em yogurt firme de tres marcas comerciais, elaborado em Venezuela. **Rev. Cient. (Maracaibo)**, Maracaibo, v. 20, n. 2, p.203-211, mar. 2010.

MELLO, I. N. K.; SILVEIRA, W. F. Resíduos de agrotóxicos em produtos de origem animal. **Acta Veterinaria Brasilica**, v. 6, n. 2, p. 94–104, nov. 2012.

MONNOLO, A. *et al.* Levels of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in donkey milk: Correlation with the infection level by intestinal strongyles. **Chemosphere**, v. 258, p. 127287, 1 nov. 2020.

NASTASESCU, V. *et al.* Heavy metal and pesticide levels in dairy products: Evaluation of human health risk. **Food and Chemical Toxicology**, v. 146, p. 111844, dez. 2020.

PANSERI, S. *et al.* Occurrence of perchlorate, chlorate and polar herbicides in different baby food commodities. **Food Chemistry**, v. 330, p. 127205, nov. 2020.

RÊGO, I. C. V. *et al.* Resíduos de pesticidas organoclorados en leche commercial: Una revisión sistemática. **Acta Agronomica**, v. 68, p. 99-107, 2019.

REGUEIRO, J. *et al.* A Review on the Fermentation of Foods and the Residues of Pesticides-Biotransformation of Pesticides and Effects on Fermentation and Food Quality. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 55, n. 6, p. 839–863, 25 nov. 2014.

REEVES, W. R. *et al.* Assessing the Safety of Pesticides in Food: How Current Regulations Protect Human Health. **Advances in Nutrition**, v. 10, n. 1, p. 80–88, 1 jan. 2019.

RUSU, L. *et al.* Pesticide residues contamination of milk and dairy products. a case study: Bacau district area, Romania. **Journal of Environmental Protection and Ecology**, v. 17, n. 3, p. 1229–1241, 2016.

SAJID, M. W. *et al.* The impact of seasonal variation on organochlorine pesticide residues in buffalo and cow milk of selected dairy farms from Faisalabad region. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 10, 26 set. 2016.

SANTOS, S. J. *et al.* Estimated daily intake of organochlorine pesticides from dairy products in Brazil. **Food Control**, v. 53, p. 23–28, 1 jul. 2015.

SANA, S. *et al.* Spatial trends and human health risks of organochlorinated pesticides from bovine milk; a case study from a developing country, Pakistan. **Chemosphere**, v. 276, p. 130110, 1 ago. 2021.

SEDAS, V. T. *et al.* Efecto de la pasteurización en la concentración de diclorodifeniltricloroetano (DDT) y hexaclorociclohexano (HCH) en leche de bovino. **Revista Mexicana de Ciencias Pecuarias**, v. 12, n. 2, p. 318–336, 15 set. 2021.

SHAHZADI, N. *et al.* Identification of pesticides residues in different samples of milk. **Journal of Agroalimentary Processes and Technologies**, v. 19, n. 2, p. 167–172, 2013.

SHAKER, E. M.; ELSHARKAWY, E. E. Organochlorine and organophosphorus pesticide residues in raw buffalo milk from agroindustrial areas in Assiut, Egypt. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 39, n. 1, p. 433–440, 1 jan. 2015.

SHAKERIAN, A.; KARIMI, B.; RAHIMI, E. Presence of Pesticides in Milk and Infant Formulas Produced in Pegah Dairy Plants, Iran. **Egyptian Journal of Veterinary Sciences**, v. 51, n. 3, p. 303–309, 2020.

SINGH, S.; NELAPATI, K. Effect of food processing on degradation of hexachlorocyclohexane and its isomers in milk. **Veterinary World**, v. 10, n. 3, p. 270–275, mar. 2017.

TRINDER, M. *et al.* Probiotic lactobacilli: a potential prophylactic treatment for reducing pesticide absorption in humans and wildlife. **Beneficial Microbes**, v. 6, n. 6, p. 841–847, dez. 2015.

TOLENTINO, R. G. *et al.* Organochlorine Pesticides in Infant Milk Formulas Marketed in the South of Mexico City. **Food and Nutrition Sciences**, v. 05, n. 13, p. 1290–1298, 2014.

TSAKIRIS, I. N. *et al.* Risk assessment for children exposed to DDT residues in various milk types from the Greek market. **Food and Chemical Toxicology**. v 75, p. 156–165, jan. 2015.

Turkish Food Codex (2009) Turk gida kodeksi gida maddelerinde bulunmasina izin verilen pestisitlerin maksimum kalinti limitleri teblig. **Resmi Gazete**, 31.12.2009, Sayi: 27449, Basbakanlik Basimevi, Ankara. Disponivel em: <<https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2009/12/20091231M6-1.htm>>. Acesso em: 08 jan 2022.

UN. United Nations. **World population projected to reach 9.7 billion by 2050**, 2015. Disponivel em: <http://www.un.org/en/development/desa/news/population/2015-report.html> Acesso em: 12 jan 2022.

VERRUCK, S. *et al.* Chapter Three - Dairy foods and positive impact on the consumer's health. **Advances in Food and Nutrition Research**, v. 89, p. 95-164, 2019.

WAGEED, M. *et al.* Enhanced removal of fifteen pesticide mixture by a single bacterial strain using response surface methodology and its application in raw milk. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v.19, p. 1277–1286, dec 2021.

WHO. World Health Organization. **Guidelines on Public Health Pesticide Management Policy**. SEA-CD-214. 2010,

New Delhi: World Health Organization, Regional Office for South-East Asia. Disponivel em: <<https://www.who.int/publications/i/item/B4589>> Acesso em 14 nov 2021.

WITCZAK, A.; POHORYŁO, A. The estimation of consumer health risk associated with organochlorine xenobiotics in hard smoked cheese in Poland. **Journal of Environmental Science and Health. Part. B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 50, n. 8, p. 595–606, 2015.

WITCZAK, A.; POHORYŁO, A.; MAŁEK, A. M. Assessment of health risk from organochlorine xenobiotics in goat milk for consumers in Poland. **Chemosphere**, v. 148, p. 395–402, 1 abr. 2016.

WITCZAK A.; MALEK, A. M. The comparison of probiotic monocultures influence on organochlorine pesticides changes in fermented beverages from cow and goat milk during cold storage. **Mljekarstvo**, v 69, p. 172-182, jul 2019.

YIGIT, N.; VELIOGLU, Y. S. Effects of processing and storage on pesticide residues in foods. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 60, p. 3622-3641, dec 2019.

YUAN, S. *et al.* Biodegradation of the organophosphate dimethoate by *Lactobacillus plantarum* during milk fermentation. **Food Chemistry**, v. 360, p. 130042, out. 2021.

ZHAO, X. H.; WANG, J. A brief study on the degradation kinetics of seven organophosphorus pesticides in skimmed milk cultured with *Lactobacillus* spp. at 42°C. **Food Chemistry**, v. 131, n. 1, p. 300–304, 1 mar. 2012.

ZHOU, X. W.; ZHAO, X. H. Susceptibility of nine organophosphorus pesticides in skimmed milk towards inoculated lactic acid bacteria and yogurt starters. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 2, p. 260–266, 21 maio 2014.