



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS DA SAÚDE
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

HEITOR DE MACÊDO SARMENTO

DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ALFACES (*Lactuca sativa* L.) ORGÂNICAS COMERCIALIZADAS EM FEIRAS AGROECOLÓGICAS DE JOÃO PESSOA-PB

João Pessoa – PB
Novembro - 2016

HEITOR DE MACÊDO SARMENTO

DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ALFACES (*Lactuca sativa* L.) ORGÂNICAS COMERCIALIZADAS EM FEIRAS AGROECOLÓGICAS DE JOÃO PESSOA-PB

Trabalho de conclusão de Curso
Apresentado ao curso de
Farmácia da Universidade
Federal da Paraíba, como
requisito parcial para obtenção do
título de Farmacêutico.

Orientador:

Prof. Dr. Josean Fechine Tavares

S246d Sarmiento, Heitor de Macêdo.

Determinação de agrotóxicos em alfaces (*lactuca sativa* L.) orgânicas comercializadas em feiras agroecológicas de João Pessoa-PB / Heitor de Macêdo Sarmiento. -- João Pessoa, 2016.

48f.: il. -

Orientador: Josean Fachine Tavares.
Monografia (Graduação) – UFPB/CCS.

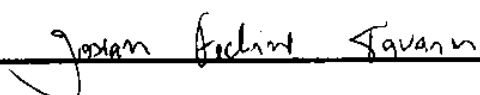
1. Resíduo de agrotóxico. 2. Alimento orgânico. 3. Alface. 4. ESL-PBT.

HEITOR DE MACÊDO SARMENTO

DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ALFACES (*Lactuca sativa* L.) ORGÂNICAS COMERCIALIZADAS EM FEIRAS AGROECOLÓGICAS DE JOÃO PESSOA-PB

Aprovado em: 23/11/2026

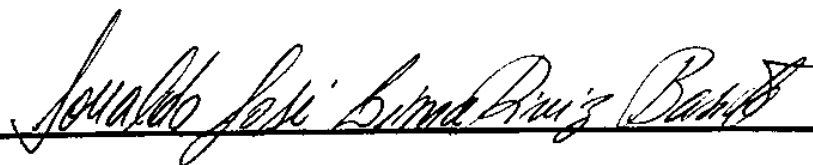
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Josean Fechine Tavares
(Universidade Federal da Paraíba)
Orientador



Prof. Dr. Hemerson Iury Ferreira Magalhães
(Universidade Federal da Paraíba)
Examinador



Prof. Dr. Ionaldo José Lima Diniz Basílio
(Universidade Federal da Paraíba)
Examinador

“Nós não temos a chance de fazer muitas coisas, e cada uma deve ser realmente excelente. Porque esta é a nossa vida. A vida é breve, e então você morre, sabe? E todos nós escolhemos o que fazer com as nossas vidas. Então é melhor que seja muito bom. É melhor valer a pena”.

Steve Jobs

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a meu pai, Halam e minha mãe, Soraya, sendo eles os verdadeiros responsáveis por esta conquista e com seus ensinamentos me tornaram o ser humano que sou hoje.

Obrigado Deus, por me dar força e saúde por todo este trajeto.

Agradeço ao meu irmão, Hérick, e que Deus ilumine a sua vida nessa nova jornada.

Muito obrigado para minha namorada, Hyamara, que se fez presente nessa etapa da minha vida, sempre me ajudando e dando apoio.

Agradeço aos meus avós e tios que fazem parte da minha vida desde sempre, tenho então, uma parte de cada um em minha essência.

Agradeço aos meus amigos que sempre torceram por mim.

Agradeço ao meu orientador Josean Fechine pelo apoio que foi dado para a realização deste trabalho, dando-me total liberdade e suporte.

Obrigado a todos que influenciaram de alguma forma para minha formação acadêmica.

Muito Obrigado!

Sumário

LISTA DE ABREVIATURAS	viii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE GRÁFICOS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1. Culturas dos Produtos Orgânicos	3
2.2. Alimentação saudável	6
2.3. Agrotóxicos	7
2.4. Técnicas de análise multirresíduo	13
3. OBJETIVOS	18
3.1. Objetivos gerais	18
3.2. Objetivos específicos	18
4. METODOLOGIA	19
4.1. Área de estudo	19
4.2. Coleta de amostras	19
4.3. Preparação das amostras	20
4.4. Análise cromatográfica	20
4.5. Avaliação do método analítico	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	30
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31

LISTA DE ABREVIATURAS

- AAO – Associação de Agricultura Orgânica
- AChE – Acetilcolinesterase
- AGROFIT – Sistemas de Agrotóxicos Fitossanitários
- BVS/MS – Biblioteca Virtual em Saúde do Ministério da Saúde
- ELL-PBT – Extração Líquido-Líquido com Partição em Baixa Temperatura
- EMPASA – Empresa Paraibana de Abastecimento e Serviços Agrícolas
- ESL-PBT – Extração Sólido-Líquido com Partição em Baixa Temperatura
- AcOEt – Acetato de Etila
- FAO – Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
- FCNAUP – Faculdade de Ciências da Nutrição e Alimentação da Universidade do Porto
- FDA – *U.S. Food and Drug Administration*
- FiBL – Research Institute of Organic Agriculture
- CG – Cromatografia em Fase Gasosa
- CG-EM/EM – Cromatógrafo a Gás com Detecção por Espectro de Massas
- IAs – Ingredientes Ativos
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- IDEC – Instituto de Defesa do Consumidor
- LMR – Limite Máximo de Resíduos
- MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
- ACN – Acetonitrila
- EM – Espectro de Massas
- NIST – *National Institute of Standards and Technology*
- PARA – Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos
- PMJP – Prefeitura Municipal de João Pessoa
- PNCRC – Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Agrotóxicos encontrados em amostras de alface analisados pelo PARA de 2002 a 2012.....	10
Tabela 2. Dados de análises de agrotóxicos em alimentos realizados na EMPASA no período de 2014-2016.	12
Tabela 3. Agrotóxicos utilizados como controle na avaliação do método ESL-PBT.	21
Tabela 4. Resultado de análises de resíduos de agrotóxicos dividido por região, bairro, fonte e ingrediente ativo.....	23

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Distribuição de estabelecimentos orgânicos no Nordeste do país, pertencentes à agricultura familiar.....	4
Gráfico 2. Principais ingredientes ativos com uso irregular detectados em amostras insatisfatórias, realizado pelo PARA em 2011.....	9
Gráfico 3. Cromatograma de amostra controle, onde podemos observar a presença dos respectivos ingredientes tivos utilizados.....	24
Gráfico 4. Cromatograma da amostra A-01.....	24
Gráfico 5. Cromatograma da amostra B-01.....	25
Gráfico 6. Cromatograma da amostra B-02.....	25
Gráfico 7. Cromatograma da amostra C-01.....	25
Gráfico 8. Cromatograma da amostra C-02.....	26
Gráfico 9. Cromatograma da amostra C-03.....	26
Gráfico 10. Cromatograma da amostra D-01.....	26
Gráfico 11. Cromatograma da amostra D-02.....	27
Gráfico 12. Cromatograma da amostra E-01.....	27
Gráfico 13. Cromatograma da amostra E-02.....	27
Gráfico 14. Cromatograma da amostra F-01.....	28

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Representação da “nova” pirâmide nutricional brasileira..... 7
- Figura 2. Estruturas químicas de organofosforados. A) organofosforados onde o efeito de matriz foi pouco evidenciado, B) organofosforados que são mais susceptíveis ao efeito matriz..... 15
- Figura 3. Áreas na cidade de João Pessoa-PB que foram visitadas..... 19

SARMENTO, H. M. DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ALFACES (*Lactuca sativa* L.) ORGÂNICAS COMERCIALIZADAS EM FEIRAS AGROECOLÓGICAS DE JOÃO PESSOA-PB PB. 48 f. 2016. Monografia (Graduação) – Curso de Farmácia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

RESUMO

A cada dia o homem está mais preocupado com seu bem estar, a procura de uma melhor alimentação que não só lhe satisfaça fisiologicamente, mas que também esteja livre de qualquer contaminante. Os produtos orgânicos vêm se tornando uma saída para quem deseja consumir um alimento isento de aditivos químicos, sendo as famosas feiras agroecológicas existentes por todo o país a principal porta de entrada desses alimentos, as quais são mantidas principalmente pela agricultura familiar. No Brasil, os produtores da agricultura familiar são isentos de certificação para a comercialização de seus produtos, tendo então de existir certo grau de confiança entre produtor e consumidor. Diversas são as reclamações no órgão responsável quanto à fraude na produção e comercialização de orgânicos, onde poderia estar sendo utilizados agrotóxicos. Logo, o presente trabalho foi realizado no intuito de verificar a presença de possíveis agrotóxicos nos orgânicos, a alface (*Lactuca sativa* L.) é uma das hortaliças mais presentes na mesa do brasileiro, fato que a tornou o alimento de escolha para realização do presente trabalho. Comercializadas em todas as feiras agroecológicas de João Pessoa, as alfaces foram coletadas no período de junho a agosto de 2016, e para realizar a determinação de resíduos de agrotóxicos foi utilizada a técnica de Extração Sólido-Líquido com Partição em Baixa Temperatura (ESL-PBT) e análise por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectro de Massas. A técnica se mostrou eficiente, porém em nenhuma das amostras foi detectado resíduos de agrotóxicos. Resultado satisfatório tanto para o produtor como para o consumidor, melhorando então a sua relação de confiança.

Palavras-chave: Resíduo de agrotóxico, alimento orgânico, alface, ESL-PBT

ABSTRACT

Every day the man is more concerned with his well being, the search for a better diet that not only satisfies him physiologically, but also is free of any contaminant. Organic products have become an outlet for those who want to consume a food free of chemical additives, and the famous agro-ecological fairs throughout the country are the main gateway to these foods, which are maintained mainly by family farming. In Brazil, producers of family farming are exempt from certification for the marketing of their products, so there must be some degree of trust between producer and consumer. There are several complaints in the organ responsible for fraud in the production and marketing of organic products, where pesticides could be used. Therefore, the present work was carried out in order to verify the presence of possible pesticides in the organic foods, lettuce (*Lactuca sativa* L.) is one of the most present vegetables in the table of the Brazilians, fact that made it the food of choice for the accomplishment of the present job. The lettuces were harvested from June to August 2016 and were used in all agro-ecological fairs in João Pessoa, and the Low-Temperature Partitioning Solid-Liquid Extraction (ESL-PBT) and Gas Chromatography coupled to Mass Spectrum were used to determine the residues of pesticides. The technique was efficient, but in none of the samples was detected residues of pesticides. The results were satisfactory for both the producer and the consumer, thus improving their trust.

Palavras-chave: Pesticide residue, organic food, lettuce, ESL-PBT

1. INTRODUÇÃO

Os produtos orgânicos são definidos como alimentos *in natura* ou processados que são provenientes de um sistema de produção agropecuária e industrial, cujos processos estão baseados no emprego mínimo de insumos externos, e não são utilizados fertilizantes sintéticos, agrotóxicos e transgênicos (FAO, 2001). A cultura de produção de orgânicos já existe há quase um século, porém nos últimos anos ela cresceu de forma surpreendente, a exemplo o Brasil onde o número de produtores aumentou 51,7% nos últimos dois anos, totalizando mais de dez mil produtores cuja maior porção estando presente no Nordeste do país (ALMEIDA *et al.*, 2000; MAPA, 2015a). Hoje em dia os consumidores acabam por visar uma alimentação mais saudável, fator esse que cominou com a alta demanda na produção de orgânicos (SANTOS *et al.*, 2014), produtos estes que são consumidos com a confiança de não haver resíduos de qualquer tipo de agrotóxico.

No Brasil, a comercialização de produtos orgânicos deve seguir critérios de controle de qualidade e certificações, estando somente o produtor familiar isento de tal certificação, sendo exigido do mesmo somente cadastro junto ao órgão fiscalizador (BRASIL, 2003).

A agricultura familiar é responsável por 83% do comércio de orgânicos no país, onde se reinventou utilizando formas alternativas de produção e se encaixando muito bem a filosofia da agricultura familiar no país (IBGE, 2006).

Desde 2013, mais de dois mil produtores foram excluídos do Cadastro Nacional de Produtores Orgânicos, por meio de denúncias e suspeitas de fraude na produção dos alimentos (MAPA, 2015b), sendo então uma falta de compromisso por parte de alguns produtores com o consumidor, que pode estar fazendo uso de um alimento contaminado por agrotóxicos ou algum outro insumo químico. O MAPA juntamente com a Defesa Agrícola do município são os responsáveis pelo monitoramento dos produtores, porém devido ao difícil rastreio dos produtos e o valor para a realização das análises, esse monitoramento não vem sendo bem efetivado.

Existem várias feiras de orgânicos espalhadas pela cidade de João Pessoa – PB cadastradas no MAPA, onde recebem produtores de diversos municípios como: Pitimbu, Alhandra, Conde, Alagoa Nova, Sapé e Cruz do Espírito Santo (BRASIL, 2014), comercializando coentro, macaxeira, batata-doce, couve-folha, alface, etc.

A alface é a hortaliça mais presente na mesa do brasileiro, sendo fonte de vitaminas, sais minerais e apresentando um baixo valor calórico (COSTA, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Os principais agrotóxicos utilizados na cultura da alface nos últimos dez anos são: ditiocarbamatos, organofosforados e piretróides (JARDIM, 2012), sendo a maior porção das irregularidades ocasionadas pelo uso de ingredientes ativos não indicados para a cultura da alface (ANVISA, 2012).

Visto que os produtos orgânicos comercializados pela agricultura familiar são caracterizados como “bens de crença” (PORTILHO; CASTAÑEDA, 2008), exigindo então confiança entre produtor e consumidor, onde essa confiança acaba sendo fragilizada com diversas dúvidas quanto ao uso ou não de agrotóxicos; sendo motivação para realização de tal trabalho, no qual se realizou a verificação de amostras de alfaces orgânicas comercializados em feiras agroecológicas da cidade de João Pessoa-PB.

Visto que as técnicas recomendadas para a extração e análise desses princípios ativos consomem grande quantidade de solvente e de amostra (FENOLL, *et al.*, 2007a; RISSATO, *et al.*, 2005), foi escolhida a técnica de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (ESL-PBT), sendo uma técnica com um bom custo-benefício e tendo comprovado resultados satisfatórios para a maioria dos princípios ativos (GOULART *et al.*, 2008; VIEIRA *et al.*, 2007; DARDENGO, 2007; PUSSENTE, 2008).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Culturas dos Produtos Orgânicos

Existem vários conceitos a respeito dos alimentos orgânicos, porém, unindo tais conceitos podemos afirmar que os produtos orgânicos são alimentos *in natura* ou que passaram por algum tipo de processo industrial, onde houve uma interferência mínima de insumos externos, e, que não são utilizados fertilizantes sintéticos, agrotóxicos e/ou transgênicos, além disso, quem produz esse tipo de alimento deve ter um compromisso em manter a qualidade e saúde dos ecossistemas (FAO, 2001; OLIVEIRA, 2004).

Tais produtos surgiram há quase um século, e no decorrer do tempo a nomenclatura utilizada foi mudando desde agricultura biodinâmica, biológica ou natural, agricultura ecológica ou renovável, até que em meados da década de 70 a denominação é a cuja conhecemos, ou seja, agricultura orgânica (ALMEIDA *et al.*, 2000).

No Brasil, para se comercializar produtos com o título de orgânicos, tais produtos devem ser certificados por uma certificadora devidamente credenciada pelo MAPA e Inmetro, todavia somente no caso de agricultores familiares, tal certificação é facultativa, exigindo somente cadastro junto ao órgão fiscalizador (BRASIL, 2003).

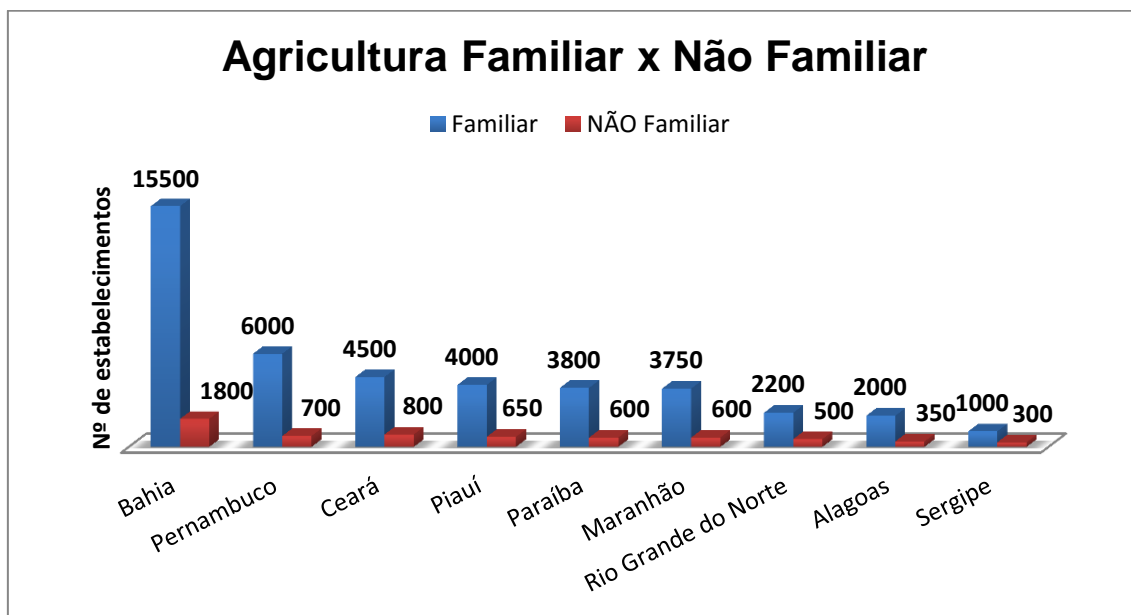
O uso dos alimentos orgânicos é crescente no mundo inteiro (FLATEN *et al.*, 2010) e o Brasil não poderia ficar atrás, visto que vem se destacando com uma alta taxa de crescimento no setor (SILVA *et al.*, 2005; BLANC, 2009). Quanto ao número de hectares utilizados na agricultura orgânica, a FiBL (2016) informa que o Brasil se encontra em 3º lugar na América Latina e em 12º no mundo, tendo uma área de aproximadamente 705 mil hectares.

O valor de R\$ 1,2 bi é o capital que a produção orgânica movimentou no ano de 2006 no Brasil, e para o ano de 2016 se espera um movimento de R\$ 2,5 bi, ou seja, em dez anos o movimento praticamente dobrou, sendo um índice que mostra a consolidação da cultura de orgânicos no país (IBGE, 2006; MAPA, 2016).

De acordo com o Censo Agropecuário (2006), dos 90.497 estabelecimentos orgânicos existentes no país, 83% são geridos por produtores da agricultura familiar (Gráfico 1), por mais que a agricultura familiar apresente várias dificuldades, como: baixa renda, pouco acesso às informações, distância do mercado consumidor e baixa escala de produção, ela se reinventa com formas alternativas de produção e comércio, a

exemplo a produção orgânica, que se encaixa muito bem no modelo de agricultura familiar, gerando uma garantia na saúde do produtor, de sua família e a contribuição com o meio ambiente.

Gráfico 1. Distribuição de estabelecimentos orgânicos no Nordeste do país, pertencentes à agricultura familiar.



Fonte: IBGE, 2006

Podemos observar a importância da cultura de orgânicos para a agricultura familiar, sendo ela uma fonte de renda extra, devido à grande demanda por produtos orgânicos e a procura por um preço mais acessível, porém a característica principal que leva os consumidores a adquirirem tais produtos orgânicos é a ausência de agrotóxicos na sua produção (KRISCHKE; TOMIELLO, 2009).

Tendo como foco os produtos comercializados pela agricultura familiar que é isenta de certificação para sua venda, tais produtos são caracterizados de certa maneira como “bens de crença”, visto que as características principais de um produto orgânico não podem ser identificadas pelo consumidor, tendo então de existir uma ponte de confiança entre produtor e consumidor (PORTILHO; CASTAÑEDA, 2008), confiança que se fragiliza com o fato de mais de dois mil produtores terem sido excluídos do Cadastro Nacional de Produtores Orgânicos de 2013 a 2015, só sendo possível após várias denúncias realizadas e suspeitas de fraude na produção de alimentos (MAPA, 2015b).

Outro fato que acabou gerando a desconfiança dos consumidores foi uma reportagem veiculada na TV aberta brasileira, onde relatou a presença de comerciantes nas cidades de Florianópolis, Recife e Fortaleza que se aproveitavam da boa fé dos consumidores que frequentam feiras orgânicas e realizavam a venda de produtos com agrotóxicos como se fossem orgânicos, trazendo, também, uma reflexão quanto à necessidade da ampliação de políticas de fiscalização e uma devida punição para os infratores (PESSOA; ROCKENBACH, 2016; AAO, 2016).

Tal função de monitoramento e fiscalização dessas feiras é de responsabilidade do MAPA em conjunto com o município, porém devido ao difícil rastreamento dos produtos comercializados e o alto valor necessário por cada análise multirresíduo, implicando, assim, em não se realizar tal monitoramento sendo a realidade de muitas capitais brasileiras como João Pessoa, gerando uma imensa dúvida entre os consumidores.

Em João Pessoa, existem diversas feiras orgânicas que são denominadas como “feiras agroecológicas”, as quais podemos encontrá-las como feiras fixas e itinerantes por meio de ônibus. Os comerciantes em sua maioria são os próprios produtores que vem de cidades próximas pertencentes ao cinturão verde da cidade, como: Pitimbu, Alhandra, Conde, Alagoa Nova, Sapé e Cruz do Espírito Santo, sendo que a Paraíba conta com 37 feiras agroecológicas por todo o estado (BRASIL, 2014).

As feiras fixas ocorrem em dias e horários diferentes no decorrer da semana, e elas se distribuem por toda João Pessoa, por exemplo, a Feira Agroecológica Ecovárzea localizada no Campus I da UFPB, Feira Agroecológica Eco-sul localizada no bairro do Bessa, Feira Equilíbrio do Ser localizada no bairro dos Bancários, Feira do Sebrae que ocorre no estacionamento do Shopping Sebrae e a Feira de Produtos Agroecológicos da Agricultura Familiar presente no centro da cidade, ou seja, são várias opções dentre outras mais.

Os produtos vendidos em cada feira são muitos diversos, vão desde frutas até várias opções de hortaliças, porém alguns produtos são comuns em todas as feiras, como: coentro, macaxeira, batata-doce, couve-folha e alface, visualmente todos os produtos apresentam uma boa aparência.

Uma ferramenta muito útil criada pelo Instituto de Defesa do Consumidor (Idec) foi produzida no intuito de facilitar a vida dos consumidores que procuram alimentos orgânicos a um preço mais acessível e oriundos de produtores locais, o Mapa de Feiras Orgânicas, sendo uma aplicação para diversas plataformas e que nos mostra quais feiras

orgânicas estão mais próximas do usuário, além da localização da feira temos acesso aos produtos que são comercializados e os horários de funcionamento, tal funcionalidade contribuiu bastante com o presente trabalho (Idec, 2016).

2.2. Alimentação saudável

Grande é a importância que a alimentação tem para a promoção da saúde e prevenção de diversas doenças, sendo cada vez mais reconhecida pela sociedade. Na atualidade, muitas são as facilidades na hora de comer, alimentos rápidos e práticos nos dão a saciedade que precisamos momentaneamente, mas a médio/longo prazo acabam por trazer sérios riscos à saúde, sendo a má alimentação junto com o sedentarismo considerado por alguns como mal do século XXI (FCNAUP, 2014).

Visto que a procura por alimentos orgânicos é crescente, podemos deduzir que o homem a cada dia está mais preocupado com o que anda comendo, isto é bom, não somente para o consumidor, mas também para quem vende (FLATEN et al., 2010).

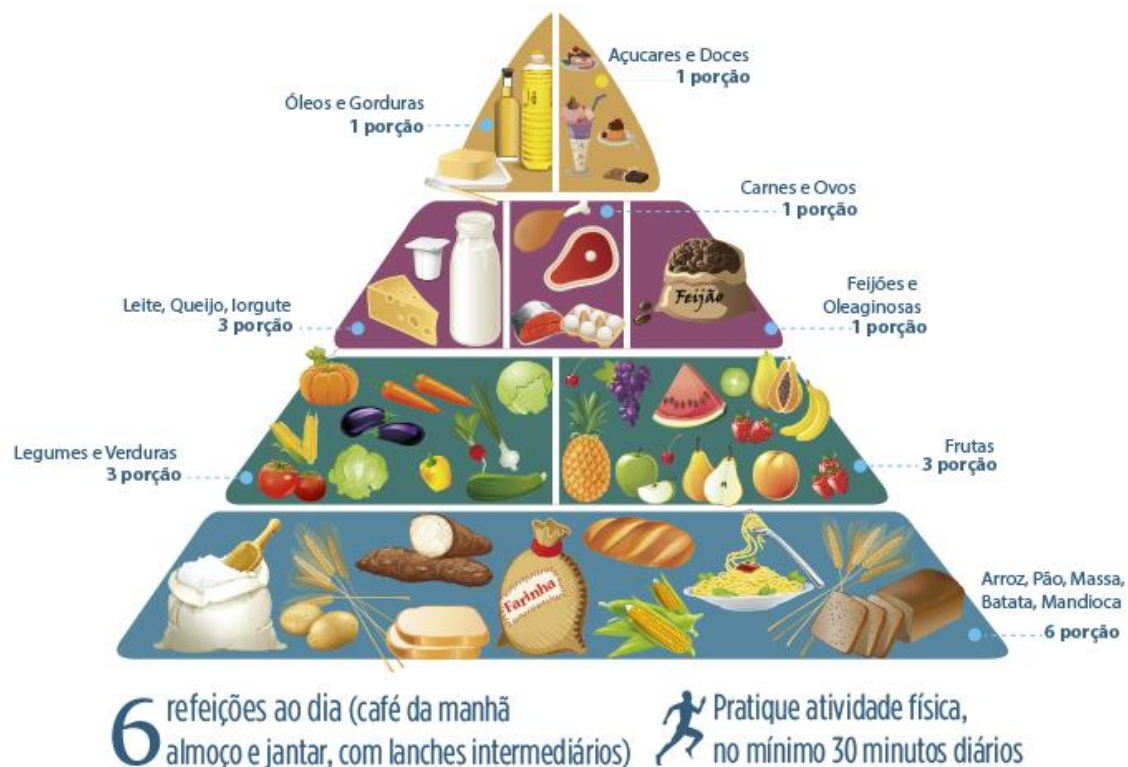
Mas o que é ter uma alimentação saudável? De acordo com o Ministério da Saúde (2010) uma alimentação saudável é a que oferece todos os nutrientes em quantidades necessárias para o indivíduo, sendo bem variada, colorida e segura, ou seja, livre de contaminações químicas e biológicas.

Pelo menos três refeições e dois lanches devem ser realizados por dia, incluindo diariamente seis porções de cereais, tubérculos e raízes, comer três porções de legumes e verduras como parte das refeições do dia e consumir três porções de carne, aves, peixes ou ovos acompanhando as refeições, ou seja, tudo deve estar bem ajustado como na atual pirâmide alimentar (Figura 1) (BVS/MS, 2010).

Com o consumo de três porções de verduras por dia, visto que uma porção seja 50 g, e utilizando a verdura mais comum na mesa do brasileiro, a alface (OLIVEIRA *et al.*, 2004), são mais de 50 kg/ano o consumo por pessoa.

A alface (*Lactuca sativa* L.) originou-se na Europa e Ásia Ocidental e trata-se de uma cultura bastante popular e difundida, devido ao seu ciclo produtivo ser curto e bastante rentável (COSTA, 2011), mundialmente famosa como fonte de vitaminas A, B1, B2 e C, sais minerais principalmente o cálcio e seu baixo valor calórico (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Figura 1. Representação da “nova” pirâmide nutricional brasileira.



Fonte: BVS/MS, 2010.

2.3. Agrotóxicos

O uso de agrotóxicos na agricultura permitiu um enorme avanço nas técnicas de produção, porém, diversos efeitos indesejáveis surgiram com o tempo tais como, a resistência bioquímica de diversas pragas frente aos agrotóxicos e a fragilização dos ecossistemas (MOREIRA *et al.*, 2002).

Os agrotóxicos são amplamente utilizados na produção de alimentos a fim de controlar o crescimento de pragas, como ervas daninhas, fungos e insetos. Utilizados até mesmo na pós-colheita no intuito de prolongar a vida útil dos alimentos e melhorar sua qualidade (KOESUKWIWAT *et al.*, 2010).

Englobam uma vasta variedade e número de substâncias químicas – muitas delas de origem biológica – sendo classificados de acordo com grupo químico, tipos de praga que controlam, cultura vegetal indicada e seus respectivos efeitos na saúde humana e meio ambiente (AGROFIT, 2016).

Em 2007 a agricultura a nível global fez uso de 5 milhões de toneladas de agrotóxicos, e assim movimentando cerca de 33 bilhões de dólares, cerca de 14% foi a

participação do Brasil no ano de 2009 quanto ao consumo de agrotóxicos, ou seja, 725,6 mil toneladas que movimentaram 6,62 milhões de dólares, e em 2010 o Brasil acabou por ganhar o primeiro lugar como o maior consumidor de agrotóxicos do mundo (RODRIGUES, 2012).

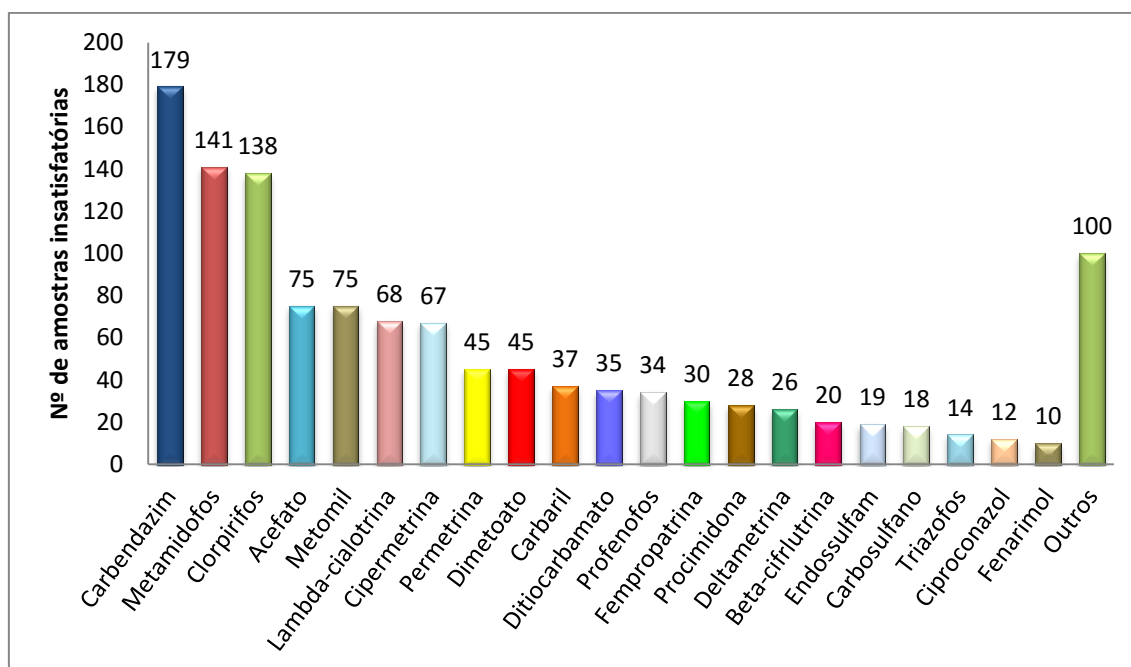
Como já relatado, apesar de todos os benefícios dos agrotóxicos a produção agrícola, seu uso indiscriminado e intenso pode causar danos tanto ao produtor e consumidor como ao meio ambiente, e a exposição humana a agrotóxicos é um problema de saúde pública bastante conhecida em todo o mundo (RECENA; CALDAS, 2008); sendo, então, uma das principais preocupações no âmbito científico, as possíveis consequências danosas do consumo de agrotóxicos em longo prazo (PERES; MOREIRA; CLAUDIO, 2007).

Os pequenos produtores são talvez os que mais sofrem com o uso dos agrotóxicos visto a falta de informação, como podemos observar em estudo bem próximo realizado em um município do estado da Paraíba, onde a maioria dos produtores utiliza agrotóxicos (78,9%) e não utilizam equipamentos de proteção (84,1%), 80% deles não utilizam qualquer receita agrônômica e alguns (15,7%) nem sequer sabem de sua necessidade (SOUSA *et al.*, 2011).

Para fiscalizar o uso de agrotóxicos dois programas de controle de resíduos de agrotóxicos nos alimentos de origem vegetal estão em funcionamento no Brasil, o Programa de Análise de resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) que é coordenado pela ANVISA e o Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC) sendo mantido pelo MAPA (JARDIM, 2012).

No Gráfico 2 podemos observar os ingredientes ativos e os grupos químicos mais detectados em análises realizadas pelo PARA no ano de 2011, em 1628 amostras de alface, arroz, cenoura, pepino, tomate, uva, feijão, pimentão e mamão. Sendo importante salientar que metamidofós, clorpirifós e acefato pertencentes ao grupo químico dos organofosforados destacam-se entre os demais representando 38% do total das irregularidades encontradas (ANVISA, 2012).

Gráfico 2. Principais ingredientes ativos com uso irregular detectados em amostras insatisfatórias, realizado pelo PARA em 2011.



Fonte: ANVISA, 2012.

Observando a cultura da alface nos relatórios do PARA de 2001 a 2010, mais de mil amostras foram analisadas nesse período, onde foi constatado que 33,9% apresentavam alguma irregularidade, sendo em maioria os ditiocarbamatos, organofosforados e piretróides (JARDIM, 2012).

Outra questão importante é o uso de agrotóxicos não indicados para determinada cultura, ou seja, cada ingrediente ativo tem a sua respectiva monografia onde podemos encontrar diversas informações sobre produto e uma delas é sobre as culturas indicadas para a utilização do respectivo produto.

Nos resultados do PARA referentes ao ano de 2011, do total de amostras insatisfatórias, 84% eram devido a ingredientes ativos não autorizados para a cultura e/ou estavam com seu uso proibido no Brasil. Na Tabela 1 podemos observar mais detalhadamente quais as inconformidades encontradas na cultura da alface no decorrer do tempo.

Tabela 1. Agrotóxicos encontrados em amostras de alface analisadas pelo PARA de 2002 a 2012.

PARA	IAs autorizados (>LMR)	IAs não autorizados
2002		Acefato, Carbaril, Carbendazim, Clorpirifós, Clorotalonil, Ditiocarbamato, λ -cialotrina, Parationametífica
2003		Captan, Clorpirifós-etil, Clorotalonil, Deltametrina, Dimetoato, Ditiocarbamato, Endossulfam
2004		Carbendazim, Clorotalonil, Deltametrina, Ditiocarbamato, Metamidofós, Parationametífica, Permetrina
2005		Acefato, Clorpirifós, Clorotalonil, Dicofol, Ditiocarbamato, Endossulfam, Malationa, Metamidofós, Parationametífica
2006		Carbendazim, Ditiocarbamato, Fentoato, Metamidofós
2007		Ditiocarbamatos, Metamidofós, Acefato, Clorpirifós-etil
2008		Acefato, Carbaril, Carbendazim, Clorpirifós, Deltametrina, Dimetoato, Fempropatrina, Metamidofós, Metomil, Tebuconazol
2009	Difenoconazol	Ditiocarbamato, Carbendazim, Deltametrina, Metamidofós, Clorotalonil, λ - cialotrina, Clorpirifós, Acefato, Metomil, Carbaril, Endossulfam, Cipermetrina, Clorfenapir, Fipronil, Procloraz, Tebuconazol.
2010	Iprodiona	Acefato, Carbendazim, Cipermetrina, Clorfenapir, Clorpirifós, Deltametrina, Dimetoato, Ditiocarbamato, Endossulfam, Fenarimol, Λ - Cialotrina, Metamidofós, Metomil, Tebuconazol
2011	Difeconazol, Procimidona	Acefato, Carbaril, Carbendazim, Cipermetrina, Clorfenapir, Clorpirifós, Deltametrina, Dimetoato, Ditiocarbamatos, Fenarimol, Λ - Cialotrina, Metamidofós, Metomil, Tebuconazol
2012	Iprodiona, Azoxitrobina, Difenoconazol	Clofenapir, Carbendazim, Metolacloro, Endossulfam, Trifluralina, Ditiocarbamatos, Piraclostrobina, Metomil, Acetamiprido, Acefato, Clorpirifos, Dimetoato, Metamidofos, Cipermetrina, Deltametrina, Λ - Cialotrina, Permetrina, Fempropatrina, Ciproconazol, Tebuconazol

Fonte: ANVISA, 2010; ANVISA, 2011; COSTA, 2011; ANVISA, 2012.

Tendo conhecimento de tais informações torna-se mais claro entender a procura dos orgânicos pela população.

Substâncias como a deltametrina e cipermetrina pertencentes ao grupo dos piretróides, podem exercer efeitos tóxicos aos vertebrados (SANTOS *et al.*, 2007),

apesar de poucos acidentes fatais terem sido relatados, por sua ingestão ou exposição eles podem causar úlceras bucais, tonturas e convulsões entre 4 e 48 horas após exposição (BRADBERRY *et al.*, 2005).

Apesar dos piretróides estarem sendo sucessivamente utilizados para substituição dos antigos organofosforados e carbamatos devido a sua baixa persistência no ambiente e sendo menos tóxico para mamíferos, ainda se pode observar a enorme utilização deles como mostrado anteriormente nos relatórios do PARA (MONTANHA; PIMPÃO, 2012).

Os organofosforados são de extremo risco para o homem devido à inibição da acetilcolinesterase (AChE), causando uma crise colinérgica aguda, onde as manifestações clínicas são: diarreia, bradicardia, broncoconstrição e hipotensão, diversas são as ocorrências de intoxicação por organofosforados sendo uma boa parcela por parte de agricultores (SANTOS *et al.*, 2015), não sendo somente os casos de intoxicação aguda um risco, visto que o contato prolongado a pequenas dosagens do agrotóxico está possivelmente associado ao desenvolvimento de doenças como Parkinson (CARNEIRO *et al.*; 2012).

Na cidade de João Pessoa a Defesa Agrícola vem desde 2014 realizando análises em alguns produtos comercializados pela Empresa Paraibana de Abastecimento e Serviços Agrícolas (EMPASA), nesse período cerca de 100 análises já foram realizadas até o momento em culturas como: pimentão, tomate, mamão e repolho, ainda não se realizou análise na cultura da alface, e na Tabela 2 é possível observar o percentual de amostras insatisfatórias e os respectivos agrotóxicos fora da conformidade.

Tabela 2. Dados de análises de agrotóxicos em alimentos realizados na EMPASA no período de 2014-2016.

2014/2015			2015/2016	
Cultura	Insatisfatório (%)	Ingrediente Ativo	Insatisfatório (%)	Ingrediente Ativo
Tomate	21,4%	Clorpirifós, Acefato, Acetamiprida, Metamidofos	0%	-
Pimentão	71,4%	Metomil, Acefato, Clorpirifós, Metamidofos, Carbendazim, Acetamiprida	84,6%	Carbendazim, Cipermetrina, Fenpropratrina, Acetamiprida, Metomil, Famoxadona, Dimetoato, Deltametrina, Lufenuron, Profenofos
Repolho	8,3%	Fluazinam	*	*

* Não se realizou análise de repolho no período de 2015/2016.

Fonte: PMJP, 2016; PMJP, 2015

Todas as amostras insatisfatórias apresentam ingredientes ativos não indicados para a cultura onde foram encontrados, ou seja, a causa disso pode ser desde a falta de informação do produtor, aplicação inadequada nas plantas ou até mesmo a contaminação do solo, água ou ar com agrotóxicos de outra cultura (TOMITA; BEYRUTH, 2002).

Apesar de todos esses dados não serem do comércio de orgânicos, temos de entender que os produtores estão agrupados em microrregiões e muitos têm propriedades vizinhas uns aos outros, como na bacia do rio Gramame que é utilizado como fonte indispensável para irrigação por vários produtores do cinturão verde de João Pessoa, como relatado anteriormente, e que já foi constatada a utilização de grande variedade de agrotóxicos em grandes áreas da bacia, até mesmo no ponto de captação de água para abastecimento da cidade (GADELHA *et al.*, 2001).

2.4. Técnicas de análise multirresíduo

A análise multirresíduo de agrotóxicos é realizada nas seguintes etapas: extração dos analitos, remoção de co-extrativos do extrato bruto (*clean-up*), identificação e quantificação dos analitos (HAJSLOVÁ; ZROSTLÍKOVÁ, 2003), sendo a extração dos analitos a etapa mais importante dentre todos os procedimentos necessários para a determinação dos resíduos (JARDIM *et al.*, 2009).

A técnica a ser utilizada deve ser capaz de realizar uma separação eficiente entre o analito e outros compostos presentes, e ainda assim apresentar baixos níveis de detecção e quantificação. Sendo os métodos cromatográficos os mais empregados em análises de agrotóxicos, destacando-se a cromatografia em fase gasosa (GC) (SCHENCK, 2000).

Segundo Collins *et al.* (2006), a cromatografia é um método físico-químico de separação dos compostos em uma mistura, combinando análises qualitativas e quantitativas. A separação se dá pela distribuição dos componentes da mistura entre uma fase estacionária e uma fase móvel, podendo a fase estacionária ser um sólido ou um líquido disposto em um suporte e apresentando grande área de contato e a fase móvel, que pode ser líquida, gasosa ou fluido supercrítico, que passa sobre a fase estacionária, arrastando consigo os componentes presentes na mistura.

A cromatografia em fase gasosa se destaca devido à imensa variedade e configurações de detectores como: fotométrico de chama, captura de elétrons e espectrometria de massas existentes no mercado, permitindo então a determinação de agrotóxicos e/ou seus respectivos produtos de degradação em concentrações mínimas (ERNEY *et al.*, 1993).

O espectrômetro de massas (ES) acoplado ao cromatógrafo a gás possibilita quantificar e identificar agrotóxicos presentes em diversas amostras complexas mesmo em pequenas quantidades (GALLI *et al.*, 2006), sendo o detector de massas de extrema importância para a análise de resíduos de agrotóxicos, visto o seu grau de sensibilidade, permitindo identificar compostos desconhecidos pela fragmentação do analito (SANTOS *et al.*, 2007). Logo, técnicas cromatográficas acopladas a espectrômetro de massa, como o CG-EM/EM, permitem uma maior seletividade e sensibilidade, fornecendo o monitoramento de diversos agrotóxicos em uma única análise (CHIARADIA *et al.*, 2008).

Porém, mesmo com uma configuração instrumental e condições operacionais favoráveis à realização do método analítico, não se é possível seguir adiante sem um ponto chave, que é a preparação da amostra, considerado como ponto crucial na análise multirresíduo de agrotóxicos, visto a natureza (polaridade, volatilidade, tamanho molecular e estabilidade térmica) dos co-extrativos, que podem interferir em diversos estágios do processo cromatográfico, assim como no processo extrativo (HAJSLOVÁ; ZROSTLÍKOVÁ, 2003).

A exatidão e precisão são parâmetros extremamente importantes em qualquer ensaio analítico, principalmente quando se lida com concentrações mínimas, logo qualquer potencial fonte de erro deve ser investigada.

Diversos estudos mostram a alteração na resposta cromatográfica devido à presença de co-extrativos, o qual recebe o nome “efeito de matriz”, sendo um dos principais problemas quanto a análise de resíduos em agrotóxicos (PINHO *et al.*, 2009; PICÓ *et al.*, 2004).

O efeito matriz mascara o pico do analito de interesse, gerando um resultado falso negativo e gera diversos erros na identificação do mesmo (RANTAKOKKO, 2004; GONZÁLES, 2002). Sendo mais comum em amostras complexas como frutas, vegetais, mel, sucos, leite, solo, etc. Os problemas gerados nem sempre são causados somente pelas propriedades dos compostos injetados, mas também pela própria configuração do equipamento, sendo então importante o conhecimento dos componentes do aparelho e seu funcionamento, adotando assim medidas de segurança (PINHO, 2009).

A técnica de injeção a quente, por exemplo, onde a amostra é vaporizada no injetor, consiste em uma das estratégias mais empregadas na aplicação de amostras de resíduos de agrotóxicos no cromatógrafo a gás, visto que a mudança de temperatura do injetor pode afetar diferentemente o efeito matriz (ERNEY *et al.*, 1993).

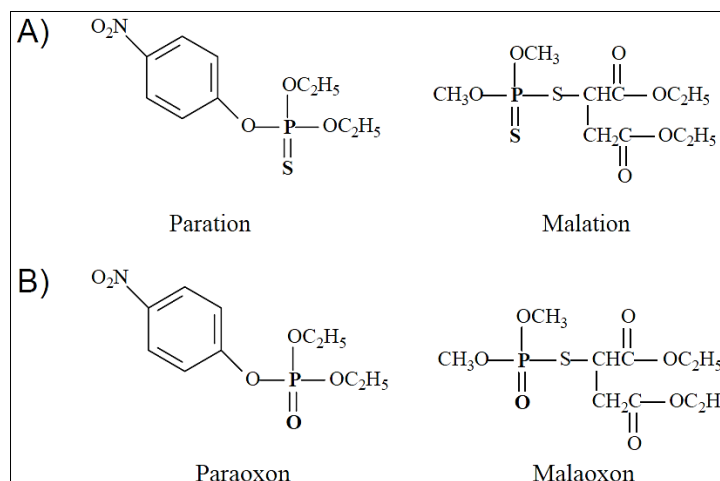
Outro fato importante quanto ao efeito de matriz, são as propriedades de cada agrotóxico, ou seja, existem compostos que não são afetados pelo efeito de matriz por serem termicamente estáveis e/ou a matriz ser incapaz de causar um efeito protetor significativo (POOLE, 2007).

Sendo então agrotóxicos mais polares, como os compostos que contém grupamentos: -P=O (organofosforados), -O-CO-NH- (carbamatos), -OH (hidroxilados), -N= (imidazoles e benzimidazoles) e -NH-CO-NH- (derivados da uréia) mais propensos

ao efeito de matriz (HAJSLOVÁ *et al.*, 1998; KLOTZ *et al.*, 2001). Tendo como exemplo estudo realizado por Schenck e Lehotay (2000), onde observaram organofosforados onde em sua estrutura continham ligações P=O ou P=S. O paration e malation (Figura 2.A) em suas análises não apresentavam efeitos de matriz significativos, diferentemente no caso do paraoxon e malaixon (Figura 2.B), mesmo com tanta semelhança em suas estruturas.

Os solventes a serem utilizados na extração dos analitos apresentam diversas vantagens e desvantagens, sendo os mais comuns: acetato de etila, acetona e acetonitrila (MASTOVSKA; LEHOTAY, 2004).

Figura 2. Estruturas químicas de organofosforados. A) organofosforados onde o efeito de matriz foi pouco evidenciado, B) organofosforados que são mais susceptíveis ao efeito matriz.



Fonte: PINHOS, 2009.

O acetato de etila (AcOEt) demonstra ser um solvente com característica universal, tendo capacidade para extrair agrotóxicos de diferentes classes em diversas matrizes, porém não sendo muito efetivo perante agrotóxicos de caráter básico ($pK_a > 4$) (PIHLSTROM *et al.*, 2007), outro ponto forte é que o acetato de etila é praticamente imiscível em água (somente 7.94%, v/v, da água é solúvel em AcOEt a 20 °C), onde facilmente pode ser removida utilizando algum agente dessecante, como sulfato de sódio anidro (VAN DER HOFF; VAN ZONEN, 1999).

A acetonitrila (ACN) e acetona são miscíveis em água, onde promovem uma extração em fase única quando em contato com a matriz. Quando se utiliza acetona em uma extração existe a necessidade em adicionar solventes apolares para então ocorrer a

separação das fases (orgânica e aquosa) (MASTOVSKA; LEHOTAY, 2004), processo que acaba diluindo a amostra e dificultando a recuperação de analitos mais polares, além disso, a acetona é incompatível com o sistema de cromatografia gasosa, dificultando ainda mais o trabalho a ser executado (PUSSENTE, 2008). Utilizando a acetonitrila é possível realizar a adição de sais ao extrato fazendo com que ocorra a separação de fases (MASTOVSKA; LEHOTAY, 2006).

Uma extração com menor quantidade de co-extrativos lipofílicos (ceras, gorduras e pigmentos) e com uma ampla variedade de agrotóxicos com diferentes polaridades é o que a acetonitrila nos permite, ou seja, a quantidade de co-extrativos lipofílicos diminui na seguinte ordem: AcOEt > Acetona > ACN (LEHOTAY *et al.*, 2001).

O primeiro método de análise multirresíduo de agrotóxicos foi desenvolvido na década de 60, nos laboratórios da *U.S. Food and Drug Administration* (FDA) (ANASTASSIADES *et al.*, 2003), a partir daí vários métodos foram desenvolvidos e aprimorados ao longo dos anos (LUKE *et al.*, 1975; KRIJGSMAN *et al.*, 1976), até chegarmos no método QuEChERS (do inglês *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*), que consiste em uma extração inicial com acetonitrila, seguida por uma etapa de partição líquido-líquido com a adição de uma mistura de MgSO₄ e NaCl, onde logo após realiza-se uma purificação por meio de extração em fase sólida dispersiva (SPE) adicionando uma amina primária secundária (PSA) (ANASTASSIADES *et al.*, 2003).

Outras várias metodologias utilizando a acetonitrila foram estudadas, porém uma desenvolvida por Goulart em 2004 mostrou-se muito eficaz ao extrair piretróides em leite sem necessitar de etapas de *clean-up*, utilizando a cromatografia gasosa. Em 2007 foi à vez de Vieira, onde aplicou a técnica na extração simultânea de cipermetrina, deltametrina, λ-cialotrina e permetrina em amostras de água e solo, recebendo a denominação de Extração Líquido-Líquido e partição em Baixa Temperatura (ELL-PBT) e Extração Sólido-Líquido em Baixa Temperatura (ESL-PBT), e a partir daí a técnica se mostrou eficaz em batatas (DARDENGO, 2007; BITTENCOURT, 2008), tomates (PINHO, 2007), maçãs (PUSSENTE, 2008), carne bovina (SILVA, 2008), mel (PINHO, 2009) e em amostras de alface (COSTA, 2011), onde foram todas validadas.

A metodologia se mostrou simples e de baixo custo, podendo ser utilizada em diversas matrizes. A técnica consiste em misturar a amostra líquida ou sólida com um solvente extrator que seja miscível em água e que se apresente líquido a -20 °C, a

própria acetonitrila por exemplo. Então a mistura é agitada e levada para um freezer por cerca de seis horas. Após isso, a fase aquosa juntamente com a amostra congelam, se tornando uma fase sólida, ficando então um sobrenadante que corresponde a fase orgânica, a qual é filtrada e adsorvida com sulfato de sódio anidro. Logo após, a amostra já pode ser analisada por cromatografia gasosa (RODRIGUES, 2010). .

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos gerais

- Detectar resíduos de agrotóxicos organofosforados, carbamatos e piretróides em amostras de alface orgânica comercializada na cidade de João Pessoa – PB, utilizando cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

3.2. Objetivos específicos

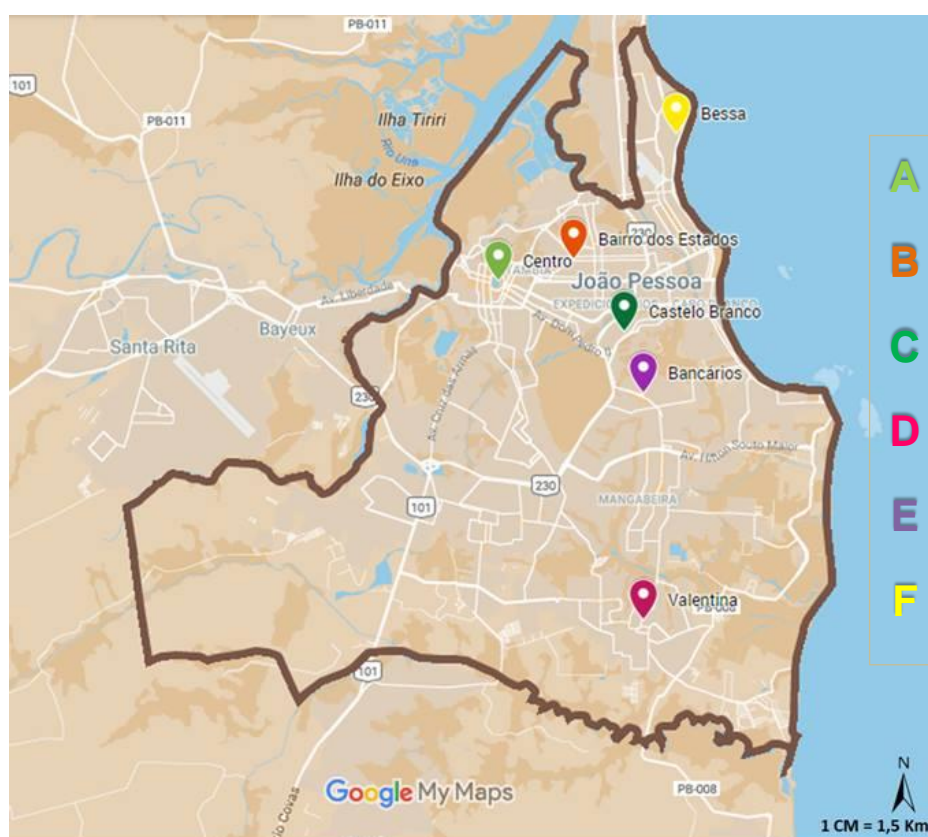
- Visitar feiras agroecológicas de João Pessoa-PB para realizar coleta de amostras;
- Aplicar a técnica de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (ESL-PBT) em amostras de alface orgânica;
- Realizar análise cromatográfica das amostras por meio de cromatógrafo a gás acoplado a espectro de massas;
- Determinar a presença ou ausência de resíduos de agrotóxicos em amostras de alface orgânica;

4. MÉTODOLOGIA

4.1. Área de estudo

Para localizar as feiras agroecológicas na cidade foi utilizado o mapa de feiras orgânicas do IDEC, ferramenta esta que possibilitou a visita a seis feiras agroecológicas na cidade de João Pessoa – PB (Figura 3).

Figura 3. Áreas na cidade de João Pessoa-PB que foram visitadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a aquisição das alfaces, algumas feiras só apresentavam um único vendedor com a alface à disposição, já outras feiras apresentavam até três vendedores com o produto em questão, portanto, esse fato permitiu a aquisição do total de amostras possíveis de cada feira.

4.2. Coleta de amostras

Foram coletadas ao todo 11 amostras dentre o período de junho/2016 a agosto/2016; para realizar a coleta em cada feira tiveram-se como base as normas estabelecidas pela

ANVISA, utilizadas no PARA, ou seja, no momento da coleta houve o cuidado em não adquirir produtos visualmente doentes ou danificados, seu manuseio foi realizado com cautela e a lavagem dos produtos não foi realizada no intuito de evitar remoção de resíduos superficiais de agrotóxicos, a alface foi então armazenada em sacos plásticos próprios para cada amostra e mantida sob refrigeração por no máximo de 24 horas até a realização das análises (ANVISA, 2008).

4.3.Preparação das amostras

A alface foi triturada em um mixer Phillips até a obtenção da polpa de alface, em um Erlenmeyer de 50 mL, foram adicionados 4 g da polpa medida em balança analítica. Para realizar a extração dos agrotóxicos foi adicionada a mistura extratora, composta por 1,0 mL de água e 8,0 mL de solventes orgânicos (6,5 mL de acetonitrila + 1,5 mL de acetato de etila).

Tal mistura foi submetida à mesa agitadora por 10 minutos com 200 oscilações por minuto a uma temperatura de 25 °C. Em seguida, a mistura foi levada ao freezer a aproximadamente -20 °C por um período de 3 horas.

Após a formação de fases pelo congelamento da polpa da alface com a fase aquosa, o líquido sobrenadante foi filtrado utilizando papel de filtro Whatman com 1,5 g de sulfato de sódio anidro, a fim de eliminar a presença residual de água. Do extrato obtido, foi retirada uma pequena alíquota que foi armazenada em frasco, o qual foi armazenado em freezer, até o momento de ser analisado por CG-EM (COSTA, 2011).

4.4.Análise cromatográfica

Para a análise qualitativa das amostras em busca dos possíveis agrotóxicos, foi utilizado um cromatógrafo a gás Shimadzu acoplado a Espectrômetro de Massas, modelo GCMS-QP-2010 Ultra, equipado com auto-injetor AOC-20i.

A coluna capilar utilizada foi uma RTX-5MS, com fase estacionária constituída de 5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano, de 30 m de comprimento com 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme.

O programa de aquecimento seguiu da seguinte forma:

150 °C (2 min) $\xrightarrow{40\text{ °C min}^{-1}}$ 210 °C (2 min) $\xrightarrow{20\text{ °C min}^{-1}}$ 240 °C (5 min) $\xrightarrow{15\text{ °C min}^{-1}}$ 290 °C (5 min)

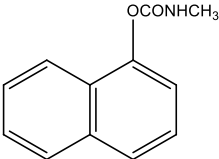
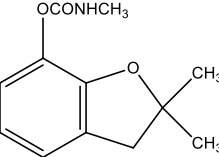
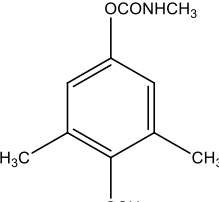
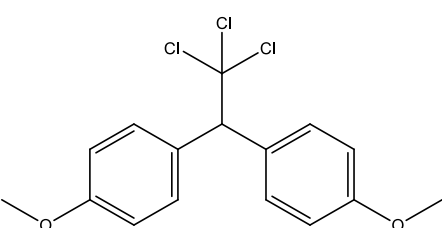
O volume injetado foi de 1,0 µL, com o injetor a uma temperatura de 280 °C, o gás utilizado foi nitrogênio com uma vazão de 1,2 mL min⁻¹, a divisão de fluxo foi 1:5, temperatura do detector de 300 °C e o tempo total de análise foram de 20,33 minutos (COSTA, 2011).

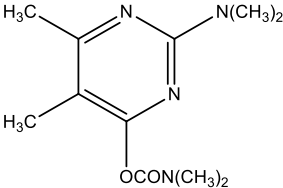
Com a obtenção do cromatograma e fragmentação dos analitos foi realizada, então, uma varredura utilizando a biblioteca NIST versão 2008, que consiste em comparar o espectro de massas de cada analito encontrado no cromatograma da amostra, com o espectro de massas de substâncias existentes no seu banco de dados, podendo então informar a sua similaridade com diversos agrotóxicos ou outras substâncias de interesse.

4.5. Avaliação do método analítico

Afim de por a prova o método utilizado foi preparada uma amostra controle a qual foram adicionados os seguintes princípios ativos que se encontram na Tabela 3.

Tabela 3. Agrotóxicos utilizados como controle na avaliação do método ESL-PBT.

Composto	Estrutura Molecular	Fórmula	Grupo Químico	Atividade	Classe Toxicológica
Carbaril		C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	Carbamato	Inseticida	II
Carbofurano		C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	Carbamato	Inseticida Nematicida	I
Metiocarbe		C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ S	Carbamato	Inseticida	II
Metoxicloro		C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ O ₂	Organoclorado	Inseticida	III

Pirimicarbe		$C_{11}H_{18}N_4O_2$	Carbamato	Inseticida	II
-------------	---	----------------------	-----------	------------	----

Fonte: Elaborado pelo autor.

Soluções padrão de cada agrotóxico foram preparadas, na concentração de 1g L^{-1} tendo como solvente a acetonitrila, então uma alíquota de $15\ \mu\text{L}$ de cada solução padrão foi adicionada à 4g da alface, a qual se encontrava previamente picada e triturada, e, para que houvesse uma maior interação dos agrotóxicos, assim como a total evaporação do solvente, a amostra foi deixada em repouso por aproximadamente 3 horas em recipiente aberto para ser submetida aos processos de extração e análise cromatográfica descrita anteriormente. Todos os padrões foram cedidos pelo Instituto de Polícia Científica da cidade de João Pessoa – PB.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método de análise foi aplicado nos alfaces adquiridos nas feiras agroecológicas de João Pessoa-PB. O experimento foi realizado durante os meses de junho a agosto de 2016.

No total, 11 análises foram realizadas, sendo cada uma de um comerciante diferente da feira de cada região, sendo um na região A, dois na região B, três na região C, dois na região D, dois na região E e um na região F. Na Tabela 4, podemos observar de forma simples os resultados das análises realizadas.

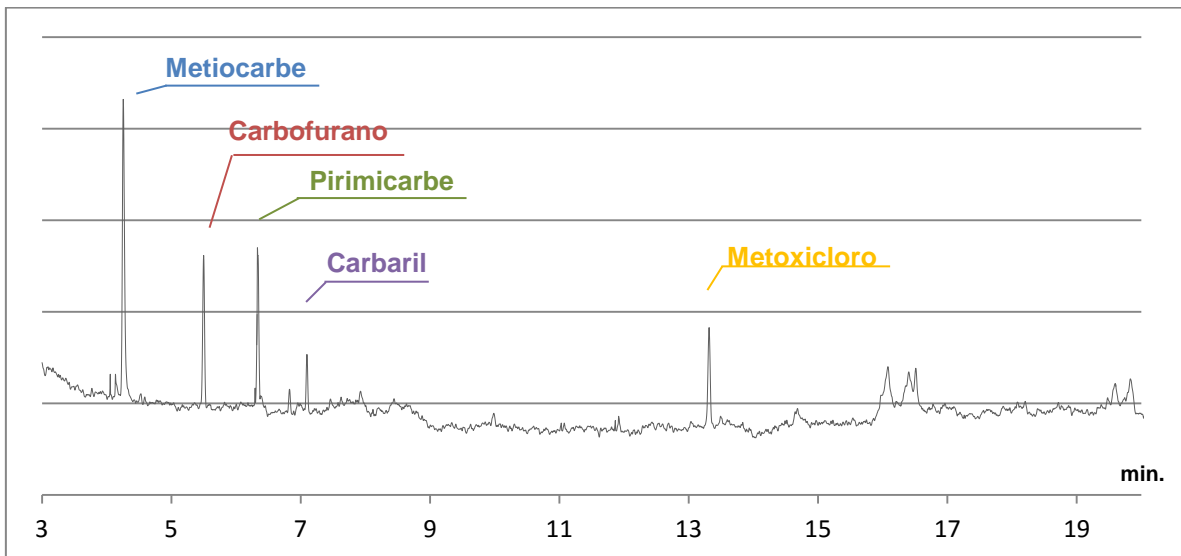
Tabela 4. Resultado de análises de resíduos de agrotóxicos dividido por região, bairro, fonte e ingrediente ativo.

Região	Bairro	Fonte	IA's
A	Centro	Alagoa Nova	ND
B	Bairro dos Estados	Pitibum	ND
B	Bairro dos Estados	Conde	ND
C	Castelo Branco	Sapé	ND
C	Castelo Branco	Cruz do Espírito Santo	ND
C	Castelo Branco	Cruz do Espírito Santo	ND
D	Valentina	Conde	ND
D	Valentina	Conde	ND
E	Bancários	Pitibum	ND
E	Bancários	Alhandra	ND
F	Bessa	Pitibum	ND

* (ND) Não detectado

O método se mostrou eficiente no teste controle, possibilitando a extração e detecção de todos os padrões utilizados (Gráfico 3), podemos observar os picos de cada ingrediente ativo bem definidos, e quase não observamos interferentes.

Gráfico 3. Cromatograma de amostra controle, onde podemos observar a presença dos respectivos ingredientes ativos utilizados.



Todas as análises realizadas mostraram cromatogramas bem semelhantes como nos Gráfico 4-14, onde se observa individualmente cada amostra analisada, podemos observar poucos interferentes e sendo comum em alguns cromatogramas a presença de algum constituinte natural da alface, como o estigmasterol (EL-MALLAH, 2012), nada que impossibilitou as análises visto que a maioria dos agrotóxicos apresentarem retenção antes de 15 min (COSTA, 2011).

Gráfico 4. Cromatograma da amostra A-01.

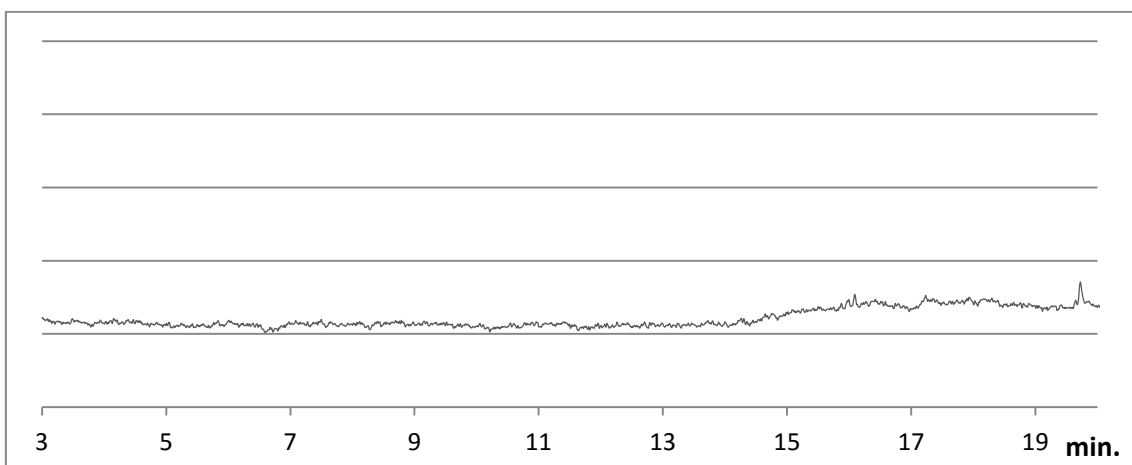


Gráfico 5. Cromatograma da amostra B-01.

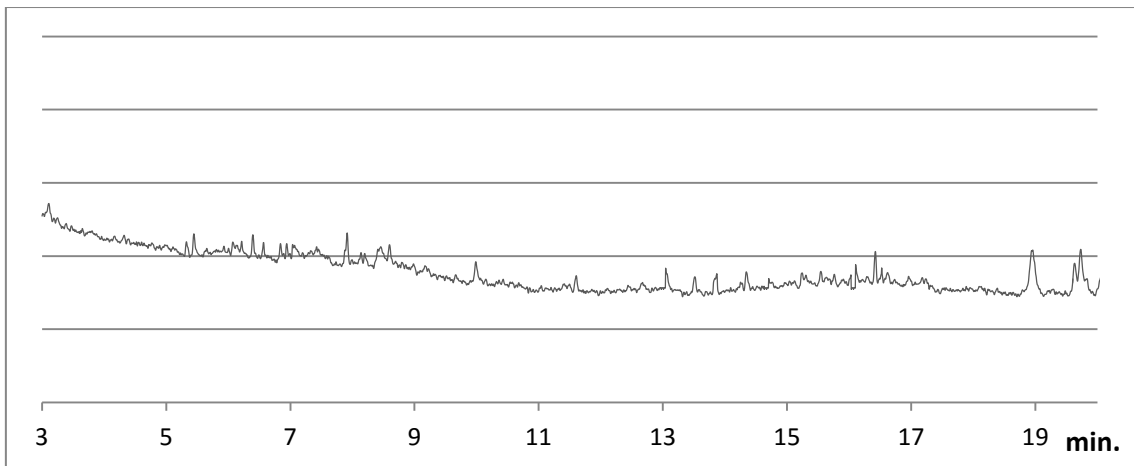


Gráfico 6. Cromatograma da amostra B-02.

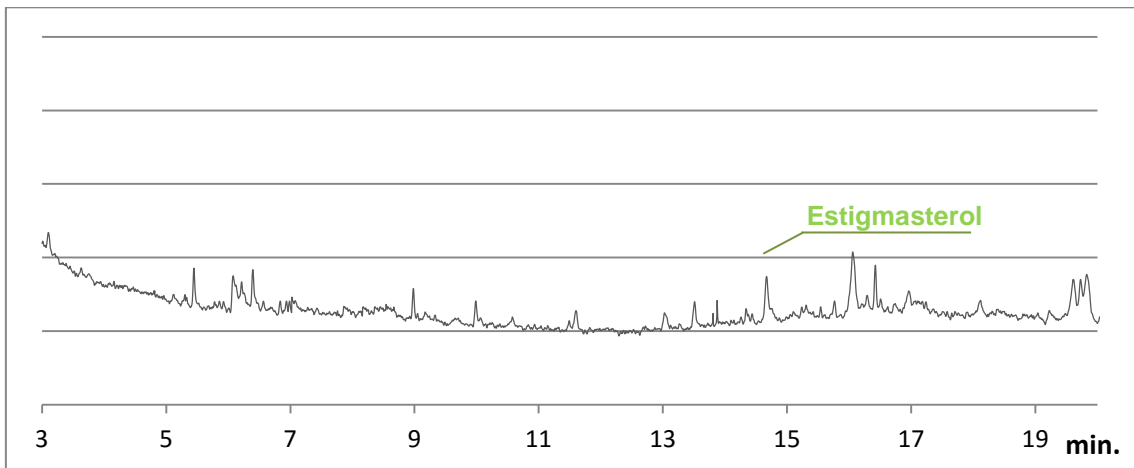


Gráfico 4. Cromatograma da amostra C-01.

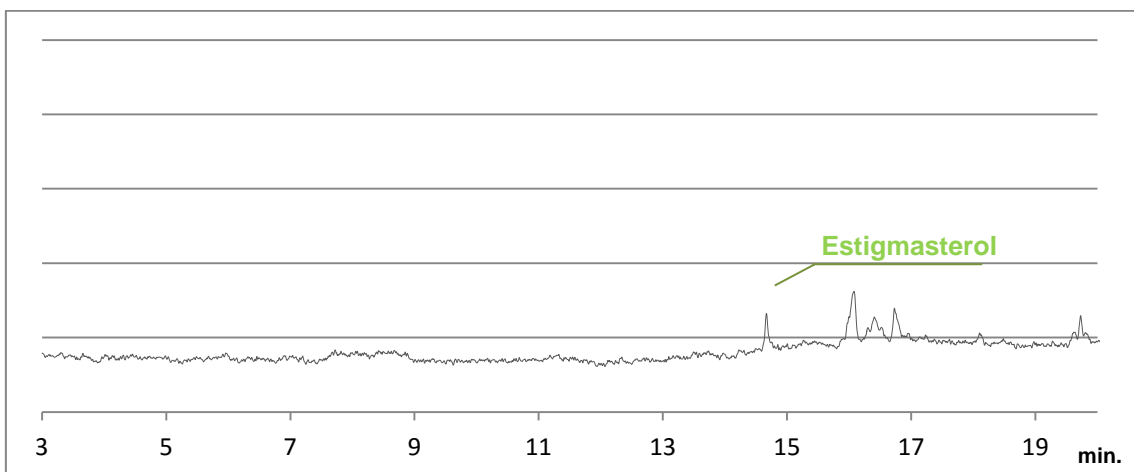


Gráfico 8. Cromatograma da amostra C-02.

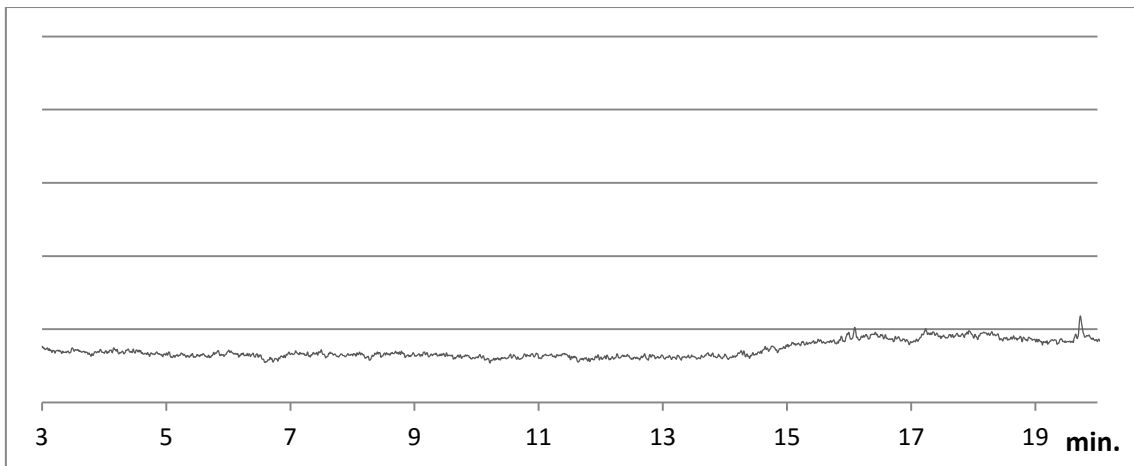


Gráfico 9. Cromatograma da amostra C-03.

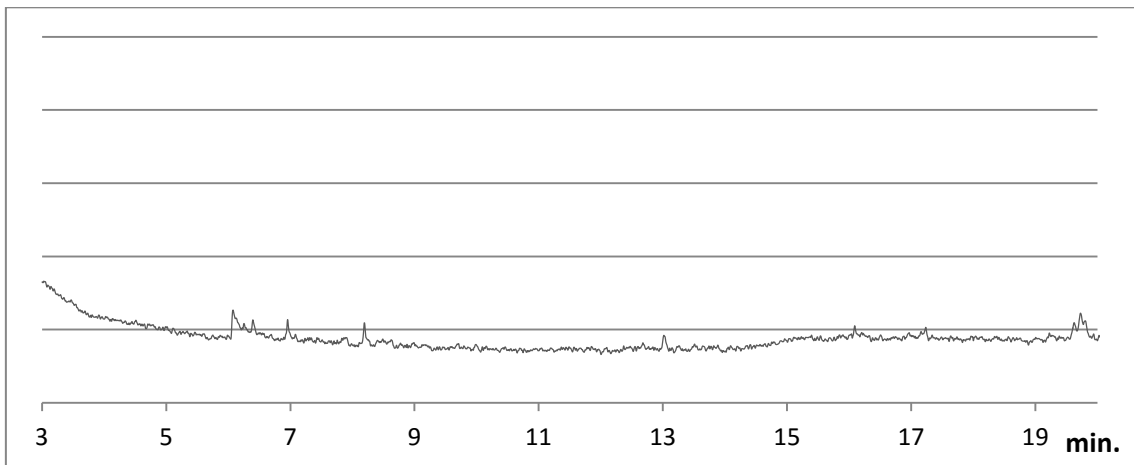


Gráfico 10. Cromatograma da amostra D-01.

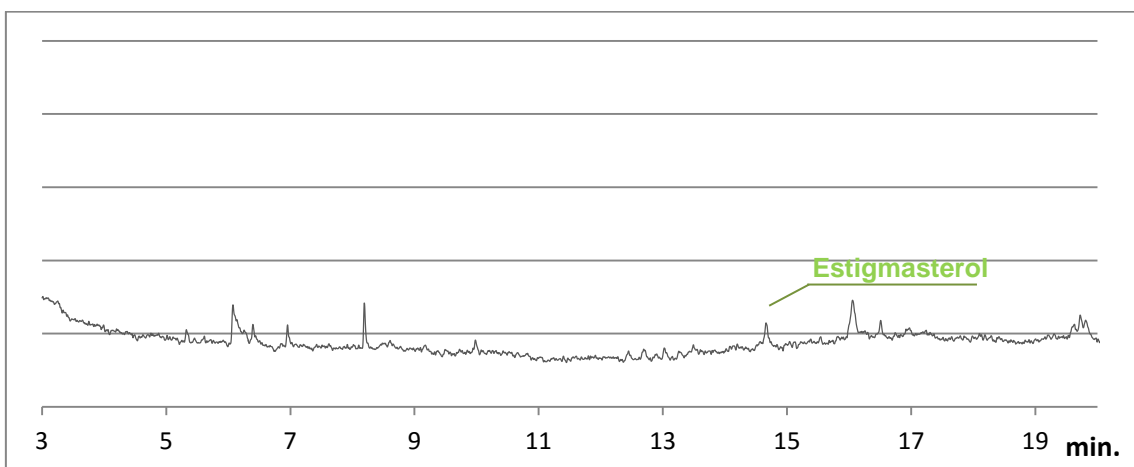


Gráfico 11. Cromatograma da amostra D-02.

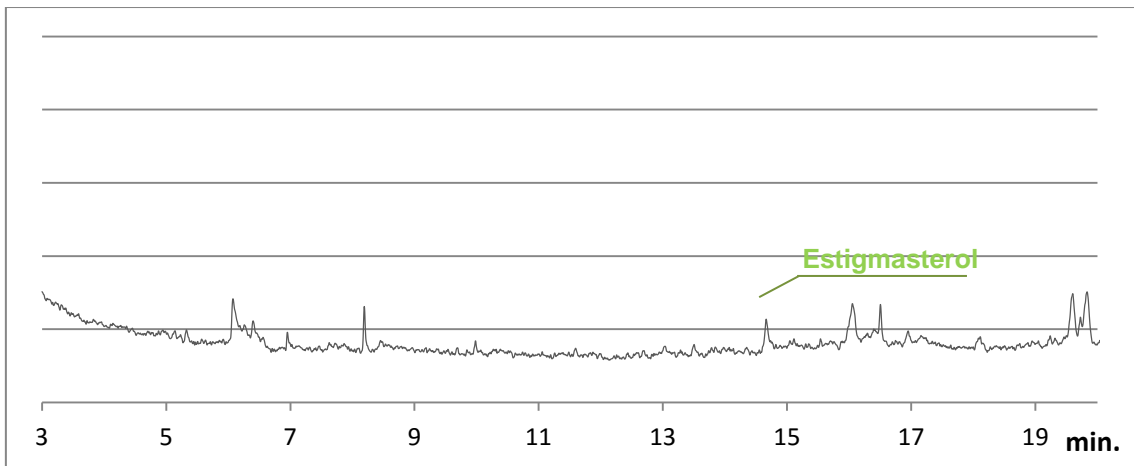


Gráfico 12. Cromatograma da amostra E-01.

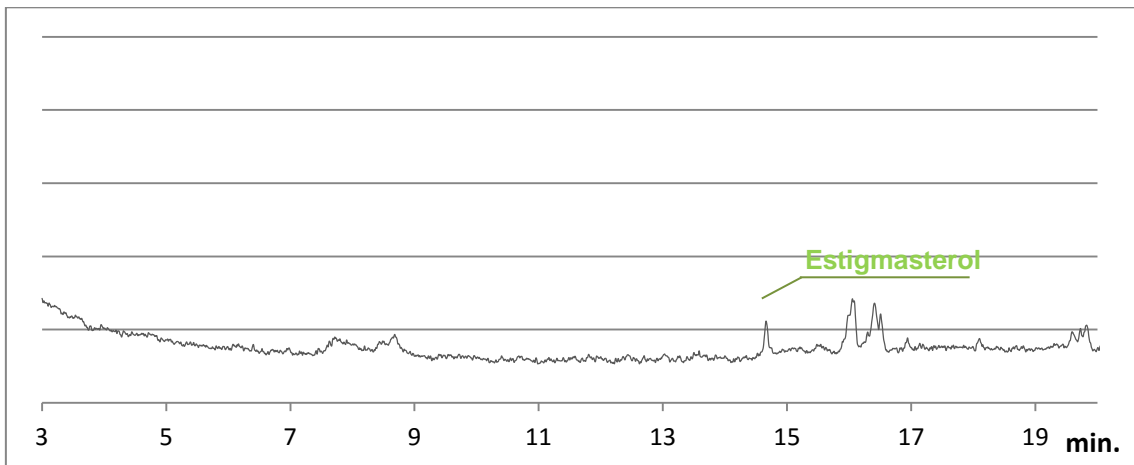


Gráfico 13. Cromatograma da amostra E-02.

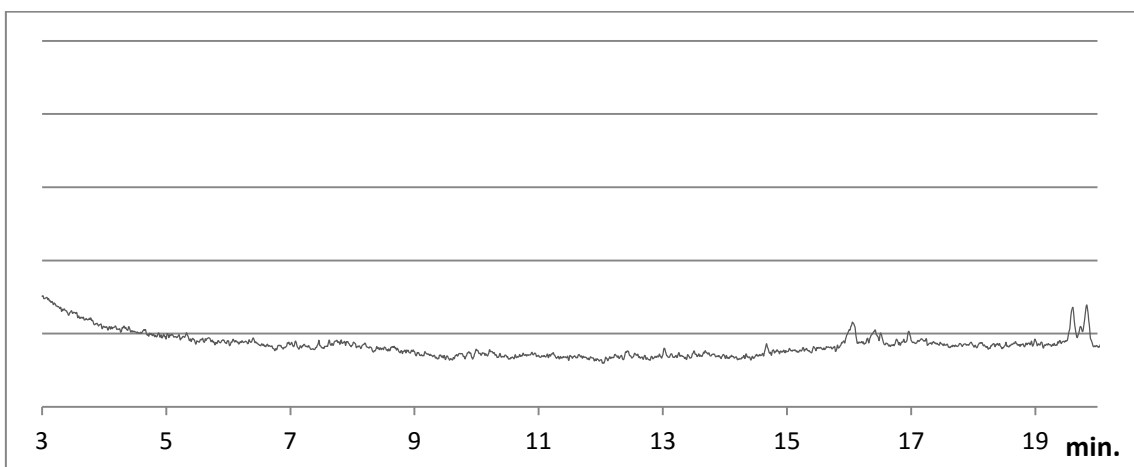
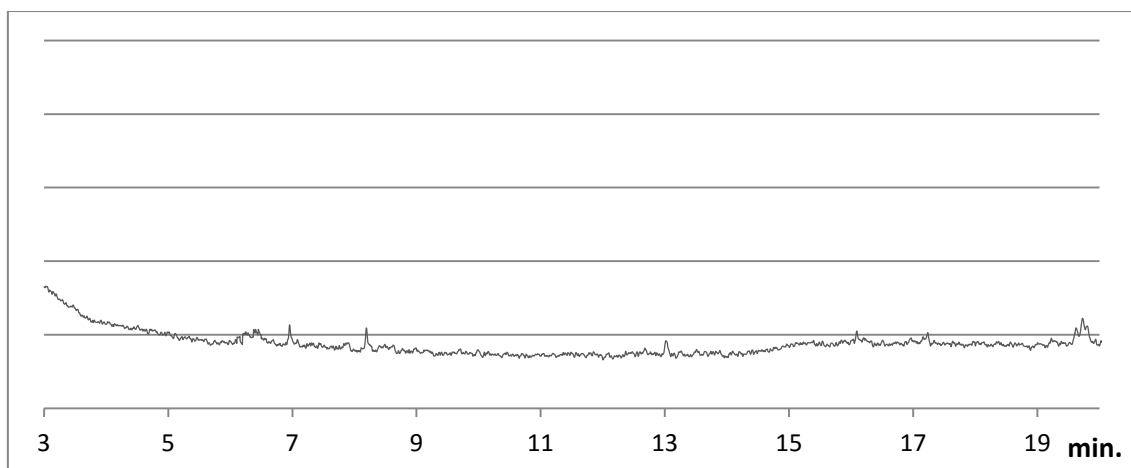


Gráfico 14. Cromatograma da amostra F-01.

A biblioteca NIST é de grande ajuda para a realização desse tipo de análise, vista a imensa variedade e quantidade de agrotóxicos, porém em análises mais criteriosas e que serão utilizadas para notificação de produtores, como realizado pela o PARA, é necessário que o laboratório tenha uma boa quantidade de padrões de ingredientes ativos em geral.

Tal resultado reforça que os produtores podem estar seguindo corretamente a filosofia dos orgânicos, vista a não detecção de resíduos de agrotóxicos, trazendo então benefícios não só para quem compra, mas também para o próprio produtor, ressaltando que a cultura dos orgânicos não se resume a proibição do uso de agrotóxicos, tendo de estarem presentes diversos aspectos como já foi discutido anteriormente.

Sendo então este trabalho uma contribuição para a relação produtor e consumidor, e que juntamente com outras pesquisas futuras no ramo, possibilitem o avanço da cultura dos orgânicos, em igual, com a qualidade que o consumidor deseja ao adquirir tais produtos.

Apesar do método se mostrar efetivo para as análises, a não detecção de resíduos de agrotóxicos na alface comercializada pelas feiras agroecológicas não pode ser tomada como verdade absoluta visto que agrotóxicos como os ditiocarbamatos não podem ser detectados pelo método, sendo necessária para sua determinação a concentração de dissulfeto de carbono (CS_2), constituinte comum para todos os ditiocarbamatos, sendo produzido após reação com cloreto de estanho como agente redutor (KEPPEL, 1969).

Outro ponto é que todo agrotóxico tem o seu tempo de degradação no ambiente, por exemplo, os organofosforados que em condições de solo alcalino tem uma meia vida de até 24 horas, além disso, diferentes bactérias do solo e da água, como *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas reptilovora* e *Pseudomonas aeruginosa* podem metabolizar os organofosforados, reduzindo ainda mais seu tempo no ambiente (COUTINHO, 2005).

Podendo o produtor ter feito o uso de algum agrotóxico no campo e ele não poder ser mais detectado após certo período, sendo então necessária a coleta dos alimentos diretamente da propriedade onde são cultivados, evitando assim a menor perda possível de analitos, sendo um dos principais empecilhos devido à enorme quantidade de produtores que comercializam seus produtos nas feiras agroecológicas, o que dificulta a sua rastreabilidade.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Portanto, tal trabalho contribui fornecendo um melhor entendimento para o produtor da agricultura familiar que mantém sua renda com o comércio dos alimentos orgânicos, como para o consumidor que presa por qualidade no que está comprando.

Outros estudos devem ser realizados, os quais devem ter como foco outras culturas, utilizando métodos que permitam a detecção de outros tipos de agrotóxicos, como os ditiocarbamatos, e que seja realizado um acompanhamento mais constante das feiras agroecológicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AAO. **Nota da AAO Sobre a Reportagem de Fraude nos Orgânicos Veiculada no Fantástico da TV Globo**. Disponível em: <<http://aao.org.br/aao/nota-da-aao-sobre-a-reportagem-de-fraude-nos-organicos.php>>. Acesso em: 15 jun. 2016.
- AGROFIT. **Insetos e Doenças**. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 15 jun. 2016.
- ALMEIDA, D. L. **Agricultura orgânica: instrumento para a sustentabilidade dos sistemas de produção e valoração de produtos agropecuários**. Seropédica: Embrapa Agrobiologia, 2000.
- ANASTASSIADES, M.; LEHOTAY, S. J.; STAJNBAHER, D.; SCHENCK, F. J. **Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for determination of pesticides residues in produce**. Journal of AOAC International, 2003.
- ANVISA. **Procedimentos Operacionais Padrão (POP) – Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA)**. Brasília, 2008.
- ANVISA. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) – relatório de atividades de 2011**. Brasília, 2012.
- ANVISA. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) – relatório de atividades de 2009**. Brasília, 2010.
- ANVISA. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) – relatório de atividades de 2010**. Brasília, 2011.
- BITTENCOURT, L. M. **Dissipação e monitoramento dos inseticidas clorpirifós e thiamethoxam em tubérculos e solo cultivado com batata (*Solanum tuberosum* L.)**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.
- BLANC, J. **Family farmers and major retail chains in the brazilian organic sector: assessing new development pathways. A case study in a peri-urban district of São Paulo**. Journal of Rural Studies, 2009.
- BRADBERRY, S. M.; CAGE, S. A.; PROUDFOOT, A. T.; VALE, J. A. **Poisoning due to Pyrethroids**. Toxicological Reviews, 2005.
- BRASIL. **LEI Nº 10.831, DE 23 DE DEZEMBRO DE 2003**. Dispõe sobre a agricultura orgânica e dá outras providências.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 168 da secretaria Nacional de Vigilância em Saúde do MS de 5 de Maio de 1997**, que institui, no âmbito do Sistema Único de Saúde, o Programa de Vigilância Sanitária dos Ambientes e das populações expostas a Agrotóxicos, com o objetivo de estabelecer o controle do processo saúde-doenças relacionadas com a exposição aos agrotóxicos. Brasília, 1997.

BRASIL. **Paraíba conta com feira permanente de produtos da reforma agrária.** Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/cidadania-e-justica/2013/11/inicia-hoje-05-11-feira-permanente-de-produtos-da-reforma-agraria>>. Acesso em: 15 out. 2016.

BVS/MS. **Alimentação Saudável.** Disponível em: <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/dicas/211_alimentacao_saudavel.html>. Acesso em: 15 jun. 2016.

CARNEIRO, F; Pignati W, RIGOTTO R. **Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde.** ABRASCO, 2012.

CHIARADIA, M. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. **O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos.** Química Nova, 2008.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia.** UNICAMP, 2006.

COSTA, G. I. A. **Análise Multirresíduos de Agrotóxicos em Alface por Cromatografia Gasosa.** Universidade Federal de Viçosa, 2011.

COUTINHO, B. F. C.; TANIMOTO, T. S. **Pesticidas: mecanismo de ação, degradação e toxidez.** Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, 2005.

DARDENGO, R. P. **Extração e análise multirresíduo de inseticidas em batata (*solanum tuberosum* l.).** Dissertação - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2007.

ERNEY, D. R.; Gillespie, A. M.; Gilvydis, D. M.; Poole, C. F. **Explanation of the matrix-induced chromatographic response enhancement of organophosphorus pesticides during open tubular column gas chromatography with splitless or hot on-column injection and flame photometric detection.** Journal of Chromatography A, 1993.

FAO. **Programa conjunto fao/oms sobre as normas alimentarias comisión del codex alimentarius.** Codex alimentarium: alimentos producidos organicamente, 2001.

FCNAUP. **Alimentação saudável, dentro e fora de casa.** Faculdade de Ciências da Nutrição e Alimentação da Universidade do Porto, 2014.

FENOLL, J. HELLIN, P.; LOPEZ, J.; GONZALES, A.; FLORES, P. **Simplified multiresidue method for determination of pesticide residues in lettuce by gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection.** Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007.

FIBL. **Statistics and Emerging Trends.** The World of Organic Agriculture, 2016.

FLATEN, O.; LIEN, G.; KOESLING, M.; LOES, A. K. **Norwegian farmers ceasing certified organic production: characteristics and reasons.** Journal of Environmental Management, 2010.

- GADELHA, M. L. C.; FILGUEIRA, A. J. H.; CAMPOS, F. L.; QUININO, M. C. U. **O uso de agrotóxicos nas áreas irrigadas da bacia do rio gramame no estado da paraíba**. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001.
- GALLI, A.; SOUZA, D.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B., MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. **Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos**. Química Nova, 2006.
- GONZÁLES, F. J. E.; TORRES, M. E. H.; LÓPEZ, E. A.; CUADROS-RODRIGUEZ, L.; VIDAL, J. L. M. **Assessment of matrix effects in gas chromatography electron capture pesticide-residue analysis**. Journal of Chromatography A, 2002.
- GOULART, S. M. **Extração de deltametrina e cipermetrina de leite e análise por cromatografia gasosa**. Dissertação - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2004.
- GOULART, S. M. **Extração de deltametrina e cipermetrina de leite e análise por cromatografia gasosa**. Dissertação - Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, 2004
- Hajslová, J.; Holdova, K.; Kocourek, V.; Poustka, J.; Godula, M.; Cuhra, P.; Kempny, M. **Matrix-induced effects: a critical point in the gas chromatographic analysis of pesticide residues**. Journal of Chromatography A, 1998.
- Hajslová, J.; Zrostlíková, J. **Matrix effects in (ultra) trace analysis of pesticide residues in food and biotic matrices**. Journal of Chromatography A, 2003.
- IBGE. **Censo Agropecuário – Brasil, Grandes Regiões e Unidades da Federação**, 2006.
- IDEC. **Idec lança aplicativo do Mapa de feiras Orgânicas**. Disponível em <<http://www.idec.org.br/em-acao/em-foco/idec-lanca-aplicativo-do-mapa-de-feiras-organicas>>. Acesso em: 15 jun. 2016.
- JARDIM, I. C. S. F.; ANDRADE, J. A.; QUEIROZ, S. C. N. **Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global – um enfoque às maçãs**. Química Nova, 2009.
- JARDIM, O. N. A.; CALDAS, D. E. **Brazilian monitoring programs for pesticide residues in food – Results from 2001 to 2010**. Food Control, 2012.
- KEPPEL, G.E. **Modification of the carbon disulfide evolution method for dithiocarbamate residues**. Journal - Association of Official Analytical Chemists, 1969.
- KLOTZ, W. L.; SCHURE, M. R.; FOLEY, J. P. **Determination of octanol-water partition coefficients of pesticides by microemulsion electrokinetic chromatography**. Journal of Chromatography A, 2001.
- KRIJGSMAN, W.; VAN DE KAMP, C. G. **Analysis of organophosphorus pesticides by capillary gas chromatography with flame photometric detection**. Journal of Chromatography A, 1976.

KRISCHKE, J. P.; TOMIELLO, N. **O comportamento de compra dos consumidores de alimentos orgânicos: um estudo exploratório**. UFSC, 2009.

LEHOTAY, S.J., A.R. LIGHTFIELD, J.A. HARMAN-FETCHO AND D.J. DONOGHUE. **Analysis of pesticide residues in eggs by direct sample introduction/gas chromatography/tandem mass spectrometry**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001.

LUKE, M.; FROBERG, J. E.; MASUMOTO, H. T. **Extraction and cleanup of organochlorine, organophosphate, organonitrogen, and hydrocarbon pesticides in produce for determination by gas-liquid chromatography**. Journal of the Association of Official Analytical Chemists International, 1975.

MAPA, **Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/portal/page/portal/noticia/noticia/20F8B14E5A76378CE050FD0A0F01722E>>. Acesso em: 10 mar. 2016.

MAPA. **Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/comunicacao/noticias/2015/12/fiscais-coletam-amostras-de-organicos-para-reforcar-controle-de-qualidade>>. Acesso em: 10 mar. 2016.

MAPA. **Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/comunicacao/noticias/2015/03/numero-de-produtores-organicos-cresce-51porcento-em-um-ano>>. Acesso em: 10 mar. 2016.

MAŠTOVSKÁ, K.; LEHOTAY, S. J. **Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticides residues**. Journal of Chromatography A, 2004.

MASTOVSKA, K.; LEHOTAY, S.J. **Rapid sample preparation method for lc-ms/ms or gc-ms analysis for acrylamide in various food matrices**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006.

MONTANHA, F. P.; PIMPÃO, C. T. **Efeitos toxicológicos de piretróides (cipermetrina e deltametrina) em peixe**. Revista Científica Eletrônica de Medicina Veterinária, 2012.

MOREIRA, J. C.; JACOB, S. C.; PERES, F. **Avaliação integrada do impacto do uso de agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo, RJ**. Ciência e Saúde Coletiva, 2002.

OLIVEIRA, A. C. B.; SEDIYAMA, M. A. N.; PEDROSA, M. W.; GARCIA, N. C. P.; GARCIA, S. L. R. **Divergência genética e descarte de varáveis em alface cultivado sob sistema hidropônico**. Acta Scientiarum, 2004.

PERES, F., MOREIRA, J.C., CLAUDIO, L. **Os impactos dos agrotóxicos sobre a saúde e o meio ambiente**. Ciência & Saúde Coletiva, 2007.

PESSOA, A.; ROCKENBACH, P. **Feirantes vendem produtos com agrotóxicos como orgânicos em SC**. Globo, Santa Catarina, 01 fev. 2016.

- PICÓ, Y.; BLASCO, C.; FONT, G. **Environmental and food applications of LC–tandem mass spectrometry in pesticide-residue analysis: An overview.** Mass Spectrometry Reviews, 2004.
- PIHLSTRÖM, T.; BLOMKVIST, G.; FRIMAN, P.; PAGARD, U.; ÖSTERDAHL, B. G. **Analysis of pesticide residues in fruit and vegetables with ethyl acetate extraction using gas and liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection.** Analytical and Bionalytical Chemistry, 2007.
- PINHO, G. P. **Extração de pesticidas em amostras de tomate pelas técnicas: extração sólido líquido com purificação em baixa temperatura (ESL-PBT) e dispersão de matriz em fase sólida (DMFS) para análise por cromatografia gasosa.** Dissertação – Universidade Federal de Viçosa, 2007.
- PINHO, P. G. **Efeito de componentes da matriz na análise de agrotóxicos por cromatografia gasosa.** Universidade Federal de Viçosa, 2009.
- PMJP. **Análise de Resíduos de Agrotóxicos na Empresa Paraibana de Abastecimento e Serviços Agrícolas – EMPASA, 2016.**
- PMJP. **Análise de Resíduos de Agrotóxicos na Empresa Paraibana de Abastecimento e Serviços Agrícolas – EMPASA, 2015.**
- PMJP. **Cinturão Verde.** Disponível em: <
<http://www.joaopessoa.pb.gov.br/secretarias/sedesp/cinturaoverde/>>. Acesso em: 10 mar. 2016.
- POOLE, C. F. **Matrix-induced response enhancement in pesticide residue analysis by gas chromatography.** Journal of Chromatography A, 2007.
- PORTILHO, F.; CASTAÑEDA, M. **Certificação e confiança face-a-face na feira de produtos orgânicos.** IV Encontro Nacional da ANPPAS, 2008.
- PUSSENTE, I. G. **Extração sólido-líquido e partição em baixa temperatura de clorpirifós, thiamethoxam e deltametrina em maçã e análise por cromatografia gasosa.** Dissertação – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2008.
- Rantakokko, P.; Yritys, M.; Vartiainen, T.; J. **Matrix effects in the gas chromatographic-mass spectrometric determination of brominated analogues of 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5h)-furanone.** Journal of Chromatography A, 2004.
- RECENA, M. C., CALDAS, E. D. **Percepção de risco, atitudes e práticas no uso de agrotóxicos entre agricultores de Culturama.** Revista de Saúde Pública, 2008.
- RISSATO, S.R.; GALHIANE, M. S.; SOUZA, A. G.; APON, B. M. **Development of a supercritical fluid extraction method for simultaneous determination of organophosphorus, organohalogen, organonitrogen and pyrethroids pesticides in fruit and vegetables and its comparison with a conventional method by GC-ECD and GC-MS.** Journal of Brazilian Chemical Society, 2005.

- RODRIGUES, L. **Estudo de agrotóxicos usados em agricultura através da técnica de difração de raios X**. Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- RODRIGUES, Z. A. A. **Otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição induzida por sal para análise de agrotóxicos em amostras de água por cromatografia gasosa e aplicações**. Universidade Federal de Viçosa, 2010.
- SANTOS, F. C. A.; RIBEIRO, M. C.; FERREIRA, C. D. **Discussões sobre alimentos orgânicos no Brasil e outros países**. Faculdade Montes Belos, 2014.
- SANTOS, H. M.; CAPELO, J. L. **Trends in ultrasonic-based equipment for analytical sample treatment**. Talanta, 2007.
- SANTOS, M. A. T.; AREAS, M. A.; REYES, F. G. R. **Piretróides - uma visão geral**. Alimentos e Nutrição, 2007.
- SANTOS, T. A. J.; SELEGHIM, R. M.; NERILO, B. S.; FERNANDEZ, S. L.; OLIVEIRA, F. L. M. **Inseticidas Organofosforados e Intoxicação Humana: Uma revisão da Produção Científica sobre o Tema**. SaBios – Revista de Saúde e Biologia, 2015.
- SCHENCK, F. J.; LEHOTAY, S. J. **Does further clean up reduce the matrix enhancement effect in gas chromatographic analysis of pesticide residue in food?** Journal of Chromatography A, 2000.
- SILVA, D. M.; CAMARA, M. R. G.; DALMAS, J. C. **Produtos orgânicos: barreiras para a disseminação do consumo de produtos orgânicos no varejo de supermercados em londrina, PR**. Semina: Ciências Sociais e Humanas, 2005.
- SILVA, P. E. **Validação de Método de extração e Análise Multirresíduo de Agrotóxicos em Carne Bovina pro Cromatografia Gasosa**. Minas Gerais: Universidade Federal de Viçosa, 2008.
- SOUSA, I.; CHAVES, G. H. L.; JUNIOR, B. G. **Uso de agrotóxicos Impactando a Saúde de Horticultores Familiares na Região de Lagoa Seca – Paraíba**. Engenharia Ambiental, 2011.
- TOMITA, R. Y.; BEYRUTH, Z. **Toxicologia de agrotóxicos em ambiente aquático**. Biológico, 2002.
- VAN DER HOFF, G. R.; VAN ZONEN, P.; **Trace analysis of pesticide by gas chromatography**. Journal of Chromatography A, 1999.
- VIEIRA, H. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R. **Otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura (ellpbt) para piretróides em água e análise por CG**. Química nova, 2007.
- KOESUKWIWAT, U.; LEHOTAY, S. J.; MASTOVSKA, K.; DORWEILER, K. J.; LEEPIPATPIBOON, N. **Extension of the QuEChERS method for pesticide residues in cereals to flaxseeds, peanuts, and doughs**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010.