

Avaliação de resíduos de agrotóxicos em amostras de farinha de trigo por espectrometria de massas

Evaluation of pesticide residues in wheat flour by mass spectrometry

Alan Roberto Costa¹ , Lucas Monteiro Santa Cruz¹ , Vitor Agrelli Fernandes², Viviane Emi Nakano¹ ,
Iracema de Albuquerque Kimura¹ , Janete Alaburda¹ 

¹ Núcleo de Contaminantes Orgânicos, Centro de Contaminantes, Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, SP, Brasil.

² Curso de Especialização Vigilância Laboratorial em Saúde Pública, Instituto Adolfo Lutz/CEFORSUS/SP.

*Autor de correspondência/Corresponding author: alan.costa@ial.sp.gov.br

Recebido/Received: 14.10.2021 - Aceito/Accepted: 18.08.2022

RESUMO

Os cereais são uma importante fonte alimentícia e econômica, dentre eles se destaca o trigo e sua farinha. Durante o cultivo, visando o controle de pragas, frequentemente são utilizados os agrotóxicos, porém seu uso abusivo pode acarretar danos à saúde humana e ao meio ambiente. O trabalho teve como objetivo avaliar a presença de resíduos de agrotóxicos em amostras de farinha de trigo comercializadas no estado de São Paulo, utilizando o método QuEChERS (Rápido, Fácil, Barato, Efetivo, Robusto e Seguro) modificado, seguido de análise por CG-EM/EM e CLUE-EMAR para identificação e quantificação. No total, 124 ingredientes ativos (i.a.) estavam dentro dos critérios de aceitação para linearidade, limites de detecção e quantificação, exatidão e precisão (intervalo de confiança de 95%; $k = 2$). Os resultados de 25 amostras indicaram a presença de bifentrina, fenitrotiona, clorpirifós, deltametrina, lambda-cialotrina e pirimifós-metilico em farinha de trigo comum e os quatro últimos i.a. também foram detectados em farinha de trigo orgânica. O pirimifós-metilico foi detectado em 92% das amostras. Os i.a. encontrados nas amostras estavam abaixo do Limite Máximo de Resíduos (LMR) estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) para farinha de trigo e as amostras foram consideradas próprias para o consumo.

Palavras-chave. Farinha, Espectrometria de Massas, QuEChERS, Agrotóxicos.

ABSTRACT

Cereals are an important economic factor and food source, which wheat and its flour stand out. Pesticides are often employed to control harmful organisms, but their abusive use can cause damage to human health and the environment. This study aimed to evaluate the presence of pesticide residues in wheat flour samples commercialized in the state of São Paulo – Brazil, using the modified QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*) method, followed by GC-MS/MS and UHPLC-HRMS analysis for identification and quantification. Thus, 124 active ingredients (a.i.) were within acceptable criteria for linearity, limits of detection and quantification, accuracy (trueness), and precision (95% confidence level; $k = 2$). The results for 25 wheat flour samples showed the presence of bifenthrin, fenitrothion, chlorpyrifos, deltamethrin, lambda-cyhalothrin, and pirimiphos-methyl, and the last four a.i. were also detected in organic wheat flour. Pirimiphos-methyl was detected in 92% of all samples. All compounds were found below the Maximum Residue Levels (MRL) established by Brazilian Health Regulatory Agency (Anvisa) for wheat flour and the samples were considered suitable for consumption.

Keywords. Flour, Mass Spectrometry, QuEChERS, Pesticides.

INTRODUÇÃO

Os cereais constituem uma importante parte da dieta humana, são fonte de energia, têm capacidade antioxidante e possuem ácidos graxos essenciais, proteínas, carboidratos, fibras, minerais, vitaminas e outros micronutrientes que são essenciais para a manutenção da saúde¹. Em continentes como Ásia, América e Europa, as áreas cultivadas de cereais têm aumentado a cada ano². O trigo está entre os alimentos mais produzidos, assim como o arroz e o milho e, de acordo com a Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO), é o segundo mais consumido no mundo^{3,4}. No Brasil, está entre os três cereais mais consumidos pela população, com uma produção de 5 milhões de toneladas em 2019, sendo o estado de São Paulo o terceiro maior produtor nacional^{4,5}.

Com o crescimento populacional e o conseqüente aumento da demanda por alimentos, há a necessidade de maior controle das pragas nas lavouras, sobretudo em um país tropical, como o Brasil. Entre os tipos de controle, um dos mais empregados é o químico, como a utilização de agrotóxicos⁶. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria do Trigo (ABITRIGO)⁷, existem até seis etapas do cultivo desse cereal nas quais são aplicados agrotóxicos e, portanto, contribuem para a concentração final de resíduos desses compostos nos alimentos consumidos pela população, preparados a partir dele.

No Brasil, segundo a RDC nº 4/2012 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde, os limites máximos de resíduos (LMR) estabelecidos para os alimentos *in natura* também se aplicam para os alimentos processados (excetuando-se a situação em que ocorre a concentração ou desidratação do alimento); dessa forma, no período compreendido neste estudo, 107 ingredientes ativos (i.a.) eram autorizados para o trigo e, conseqüentemente, para a farinha de trigo, porém com limites menores para: fosfina (LMR = 0,01 mg kg⁻¹) e malationa (LMR = 2,0 mg kg⁻¹)^{8,9}. Entre os grupos químicos de agrotóxicos, destacam-se: organoclorados, organofosforados e carbamatos. Os organoclorados são moléculas orgânicas que contêm cloro em sua estrutura, são lipossolúveis e de elevada estabilidade química, fazendo com que sejam persistentes no ambiente e nos organismos. Os organofosforados, que contêm fósforo, no entanto, são degradados mais rapidamente e possuem maior toxicidade aguda. Os carbamatos são ésteres derivados do ácido carbâmico e, do mesmo modo que os organofosforados, não se acumulam em tecidos gordurosos e atuam pela inibição da enzima acetilcolinesterase¹⁰⁻¹². Em vista disso, o monitoramento de resíduos de agrotóxicos faz-se necessário e essencial.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a presença de resíduos de agrotóxicos em amostras de farinha de trigo adquiridas em estabelecimentos comerciais no estado de São Paulo, utilizando o método QuEChERS modificado, seguido de análise por GC-MS/MS (CG-EM/EM) e UHPLC-HRMS (CLUE-EMAR) para identificação e quantificação dos agrotóxicos nas amostras.

MATERIAL E MÉTODOS

Materiais e Reagentes

Padrões de i.a. de agrotóxicos (marcas: Dr. Ehrenstorfer e Sigma-Aldrich); Tubos cônicos de 50 mL; Sachês de sais de extração QuEChERS método AOAC, contendo: 1,5 g de acetato de sódio e 6,0 g de sulfato de magnésio (Agilent); Tubos de limpeza dSPE (do inglês, *dispersive Solid*

Phase Extraction) (*clean-up*), contendo: 400 mg de fase reversa C18, 400 mg de amina primária e secundária (PSA) e 1200 mg de Sulfato de magnésio (Agilent); Acetonitrila grau HPLC (JT Baker); Ácido acético glacial 100% P.A. (Merck); Água ultrapura (Milli-Q Merck); Metanol grau HPLC (Merck); Acetato de etila grau GC resíduo (Scharlau); Ácido fórmico grau HPLC (Merck); Formiato de amônio grau HPLC (Fluka).

Equipamentos

Centrífuga refrigerada Excelsa 4 modelo 280 R (Fanem); concentrador rotativo a vácuo modelo RVC 2-25 CO plus (Christ); agitadores de tubos Q220-Vortex (Quimis) e Klive Q225K (Quimis); balança analítica de precisão modelo AB204 (Mettler Toledo); sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore); sistema de cromatografia a gás *Trace GC Ultra* acoplado ao espectrômetro de massas triplo quadrupolo *TSQ Quantum XLS* (CG-EM/EM); sistema de cromatografia a líquido *Ultimate 3000 Dionex* acoplado ao espectrômetro de massas de alta resolução *Exactive Plus Orbitrap™* (CLUE-EMAR) (*Thermo Scientific*).

Amostras

As amostras de farinha de trigo foram adquiridas entre novembro de 2019 e maio de 2020, em estabelecimentos comerciais do estado de São Paulo. Foram analisadas 25 amostras, das quais sete são classificadas como orgânicas e as demais como Tipo I – comum. As amostras foram homogeneizadas e posteriormente submetidas ao método QuEChERS modificado¹³⁻¹⁵.

Preparo de amostras

Em tubo cônico de 50 mL com $5,00 \pm 0,05$ g de amostra, adicionou-se 10 mL de água ultrapura a 4°C e agitou-se para formar uma pasta homogênea. Na etapa de extração, foi adicionado 15 mL de solução de acetonitrila acidificada com 1% de ácido acético e agitou-se por um minuto manualmente. Adicionou-se o soro de extração, agitou-se novamente por um minuto e centrifugou-se por 10 minutos a 2500 RPM. Para a etapa de limpeza “*clean up*”, transferiu-se 8 mL do sobrenadante para o tubo contendo dSPE, agitou-se por um minuto manualmente, centrifugou-se nas mesmas condições anteriores. Em seguida, filtrou-se o sobrenadante em membrana de PTFE (0,22 µm), retirou-se duas alíquotas de 500 µL para *vial* de 2 ml e procedeu-se à secagem de ambas, separadamente, em concentrador a vácuo. Após a secagem, uma das alíquotas foi reconstituída em 500 µL de acetato de etila para análise por CG-EM/EM e a outra, em 100 µL de metanol e 400 µL de solução aquosa de formiato de amônio 5 mM e ácido fórmico 0,1% para análise por CLUE-EMAR. As etapas de preparo de amostra estão representadas na [Figura](#).

Identificação e quantificação

1. CLUE-EMAR (UHPLC-HRMS *Orbitrap™*):

Foi utilizado o cromatógrafo CLUE *Ultimate 3000 Dionex* com coluna C18 *Hypersil Gold aQ* (50 mm × 2,1 mm e diâmetro de partícula de 1,9 µm) *Thermo Scientific*, fases móveis e condições

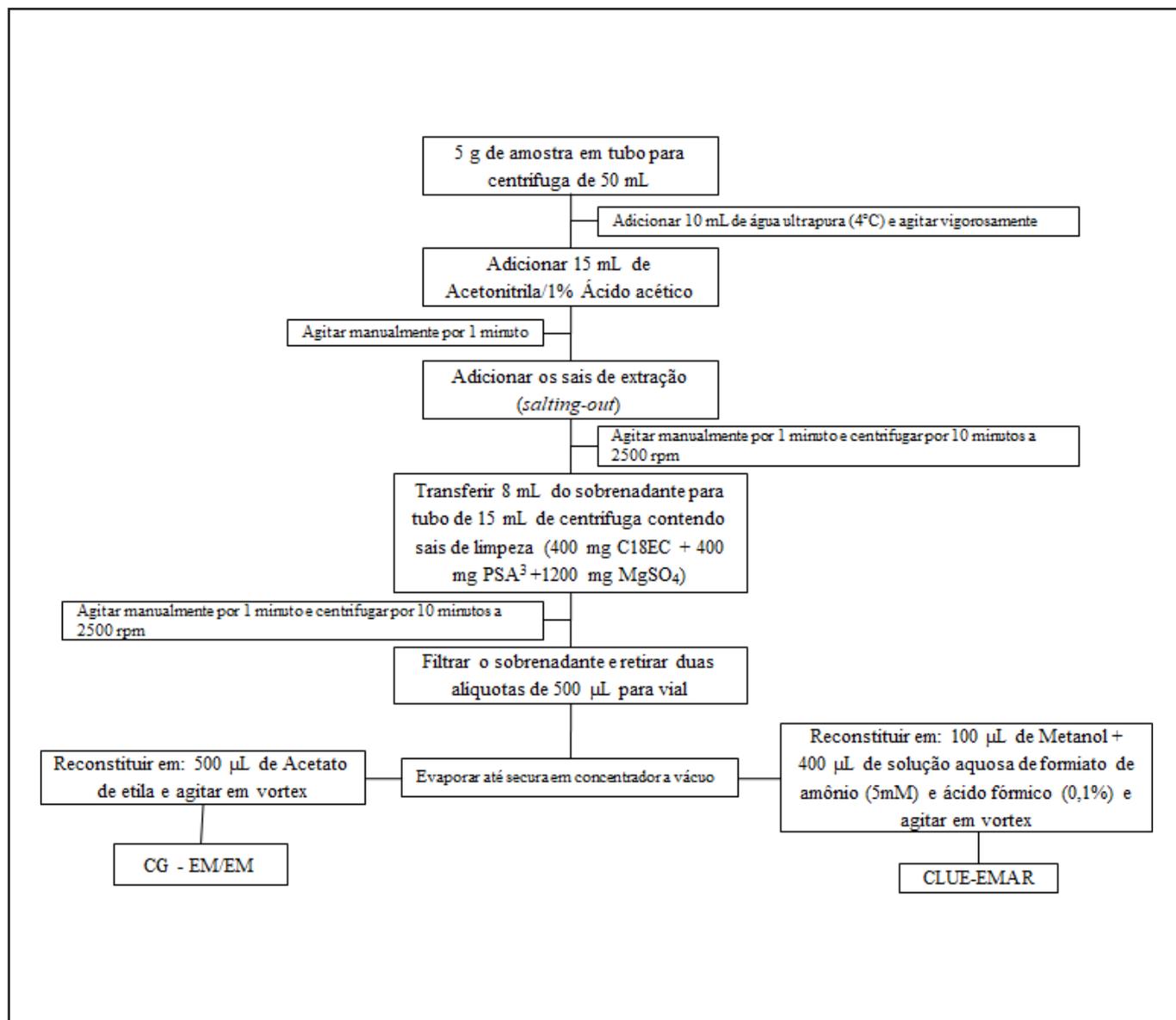


Figura. Fluxograma da metodologia empregada para preparo de amostra e quantificação de resíduos de agrotóxicos em farinha de trigo

analíticas estão representadas na **Tabela 1**. Para a detecção dos compostos, utilizou-se o EMAR com fonte de ionização por eletronebulização com aquecimento (HESI). Os espectros de massas foram adquiridos nos modos positivo e negativo, simultaneamente. Os experimentos foram realizados em *Full MS* e *All Ion Fragmentation* (AIF), com resoluções: 35.000 e 17.500, respectivamente, na faixa de 60-900 m/z. Para aquisição e tratamento dos dados, foram utilizados os *softwares Xcalibur* e *ExactFinder*. Os critérios para detecção e identificação dos compostos foram: a massa exata do íon molecular e de pelo menos um fragmento, tempo de retenção e padrão isotópico. Para a quantificação, foram utilizados o íon molecular e o tempo de retenção. O desvio de exatidão de massas aceitável foi de no máximo 5 ppm, conforme o guia para validação de resíduos de agrotóxicos em alimentos da Comunidade Europeia¹⁶.

Tabela 1. Gradiente de fase móvel e condições analíticas

Tempo de Corrida (min), fluxo de 0,3 mL min ⁻¹ , injeção de 2 µL e coluna a 40 °C	Fase móvel	
	A: solução aquosa de formiato de amônio 5 mM e 0,1% ácido fórmico (%)	B: solução de formiato de amônio 5 mM e 0,1% ácido fórmico em metanol (%)
0,0	98	2
0,5	98	2
2,5	40	60
5,0	40	60
6,0	0	100
9,0	0	100
9,1	98	2
12,0*	98	2

*tempo total de análise

2. CG-EM/EM (GC-MS/MS):

Foi utilizado o cromatógrafo *Trace GC Ultra* acoplado ao espectrômetro de massas *TSQ Quantum XLS* com coluna *TR-Pesticide-II* (30 m × 0,25 mm, espessura de filme de 0,25 µm) *Thermo Scientific*, volume de injeção de 2 µL (*splitless/PTV*), fluxo constante de gás Hélio a 1,2 mL min⁻¹ e com no mínimo duas transições *Single Reaction Monitoring* (SRM) para cada composto¹⁶. A programação de temperatura do forno está representada na **Tabela 2**.

Tabela 2. Rampa de aquecimento do forno

Rampa de aquecimento (°C min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo de espera (min)
Inicial	90	5,0
25	180	0,0
5	280	0,0
10	300	4,0
Tempo total de análise: 36,6 minutos		

Validação

O método foi avaliado para 158 i.a., 70 i.a. por cromatografia a gás e 88 i.a. por cromatografia a líquido, conforme protocolo da Comunidade Europeia para análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos para os seguintes parâmetros: linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), efeito matriz, precisão e exatidão¹⁶.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A determinação de resíduos de agrotóxicos em farinha de trigo é complexa. Além do grande número de i.a. que usualmente estão presentes em baixos níveis de concentração e propriedades físico-químicas diferentes, é preciso considerar que se trata de amostra seca e sua composição é rica, entre outros, em amido, gordura e proteína, que exigem uma etapa prévia de extração e limpeza^{2,17}.

O método QuEChERS¹³ é largamente utilizado em análises de resíduos de agrotóxicos, especialmente em frutas e vegetais frescos, mas, para cereais e seus derivados, ainda é considerado limitado¹⁷⁻¹⁹. Originalmente, o método QuEChERS foi desenvolvido para determinar resíduos de agrotóxicos em amostras com mais de 75% de umidade e matrizes não gordurosas. Neste trabalho, o método foi modificado conforme a técnica utilizada por HE et al¹⁷, pela adição de água ultrapurificada a 4 °C ($\delta = 1,00 \text{ g cm}^{-3}$) para assegurar a efetiva extração dos componentes.

Em combinação com o método de extração QuEChERS, as técnicas de cromatografia a gás e a líquido aliadas à espectrometria de massas mostraram ser efetivas, sensíveis, seletivas e robustas. Além da capacidade de separar, identificar e quantificar, os analisadores de massas triplo quadrupolo e EMAR *Orbitrap*TM permitem detectar baixos níveis dos componentes de interesse ao minimizar as interferências químicas^{2,20,21}.

Não há, na literatura, muitos estudos que empregam a análise de resíduos de agrotóxicos em farinha de trigo pelo sistema de CLUE acoplado ao espectrômetro de alta resolução *Orbitrap*TM. Além de evitar falsos positivos e da possibilidade de permitir a análise em matrizes complexas e demonstrar a alta sensibilidade para os compostos de interesse, um dos mais importantes aspectos dos equipamentos de alta resolução é a habilidade de adquirir dados sem a necessidade da otimização prévia dos parâmetros de cada substância e, assim, realizar análises de i.a. alvo e não alvo. Consequentemente, o número de compostos com possibilidade de análise é ilimitado no modo de triagem (*screening*), além da capacidade de realizar a varredura de outros compostos por análises retrospectivas mesmo após a aquisição dos dados^{20,21}. Contudo, para a quantificação, foi realizada a validação do método seguindo o protocolo da Comunidade Europeia¹⁶.

Para a avaliação do método, utilizou-se uma amostra de farinha de trigo orgânica isenta dos i.a. analisados pelo laboratório. Dos 158 i.a. estudados, um total de 124 compostos, desses: 66 no CG-EM/EM (94,3% de 70) e 58 no CLUE-EMAR (65,9% de 88) apresentaram resultados satisfatórios para os parâmetros avaliados. Para a análise em CG-EM/EM, os valores dos limites de detecção (LD) foram de 0,003 mg kg⁻¹ a 0,008 mg kg⁻¹ e quantificação (LQ) de 0,017 mg kg⁻¹ a 0,052 mg kg⁻¹; os valores de recuperação (três níveis de concentração: 0,010 mg kg⁻¹; 0,020 mg kg⁻¹ e 0,030 mg kg⁻¹, 8 réplicas e intervalo de confiança de 95%; k = 2) foram de 62% a 106% e Desvio Padrão Relativo (DPR) abaixo de 13,2%. Para os compostos analisados por CLUE-EMAR, os valores de LD foram de 0,001 mg kg⁻¹ a 0,005 mg kg⁻¹, LQ de 0,0004 mg kg⁻¹ a 0,013 mg kg⁻¹, os valores de recuperação (três níveis de concentração: 0,010 mg kg⁻¹; 0,020 mg kg⁻¹ e 0,030 mg kg⁻¹, 8 réplicas e intervalo de confiança de 95%; k = 2) foram de 53% a 135% e DPR abaixo de 17,6%. O método proposto também foi avaliado a partir da participação em um programa de ensaio de proficiência para análise de farinha de trigo – PRIMAR/036-2019 do Laboratório Federal de Defesa Agropecuária – LFDA/MG, com resultados satisfatórios.

Os resultados das análises das amostras de farinha de trigo Tipo I – comum coletadas para este estudo indicaram a presença dos ingredientes ativos de agrotóxicos: bifentrina; clorpirifós; deltametrina; fenitrotiona e pirimifós-metílico, enquanto os das amostras de farinha de trigo orgânica foram: clorpirifós; deltametrina; lambda-cialotrina e pirimifós-metílico, conforme resultados na **Tabela 3**.

Verificou-se que os valores de concentração de clorpirifós e deltametrina, nas amostras de farinha de trigo orgânica, são inferiores aos limites de quantificação do método para essas substâncias, porém, para a substância lambda-cialotrina, foram detectadas concentrações entre LD 0,005 mg kg⁻¹ e 0,031 mg kg⁻¹. Para as amostras de farinha de trigo Tipo I – comum, detectou-se um número maior de i.a. permitidos e em concentrações mais elevadas em comparação com as amostras do tipo orgânica. No entanto, para ambos os tipos de farinha avaliados, não foram observadas concentrações superiores aos LMR estabelecidos.

A presença de resíduos de agrotóxicos em farinha de trigo orgânica em concentrações não necessariamente é indicativa do uso de agrotóxicos no cultivo. Esses resíduos podem ser oriundos de contaminação cruzada durante o processo de moagem do trigo, quando utilizado concomitantemente para a produção de farinha tradicional. Nesse caso, a rastreabilidade da matéria-prima utilizada para sua produção é essencial, dando um indício de que as Boas Práticas de Fabricação (BPF) não estão sendo seguidas corretamente.

O Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), coordenado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), analisou 506 amostras de farinha de trigo de diferentes estados do Brasil no período de 2013 a 2015. Os i.a. com maior taxa de detecção foram: pirimifós-metílico (135 amostras; 26,7%), bifentrina (87 amostras; 17,2%), fenitrotiona (31 amostras; 6,1%) e clorpirifós (31 amostras; 6,1%). Entre as amostras consideradas insatisfatórias (37; 7,31%), destacam-se quatro que apresentaram clorpirifós-metílico (i.a. sem registro no Brasil) com níveis inferiores a 0,01 mg kg⁻¹. Os resultados do presente trabalho, **Tabela 3**, foram semelhantes aos apresentados no Relatório de Atividades de 2013 a 2015 desse programa.

Ressalta-se que o Brasil está na lista de signatários do *Codex Alimentarius* e, caso determinado agrotóxico não possua limite máximo permitido no país, deve-se seguir os padrões, orientações e recomendações desse compêndio. Com isso, essas amostras de farinha de trigo poderiam estar em conformidade, desde que comprovado que em sua fabricação foi utilizada matéria-prima importada de país que tem limites estabelecidos para o ingrediente ativo mencionado²².

Os resultados também estão condizentes com o trabalho de Bordin et al¹⁸, que analisaram 37 i.a. por QuEChERS, GC-MS/MS e LC-MS/MS e encontraram clorpirifós, deltametrina e pirimifós-metílico em amostras de farinha de trigo do Rio Grande do Sul e traços de pirimifós-metílico no branco de amostra. Chiarello et al²³ também avaliaram amostras procedentes do Rio Grande do Sul por QuEChERS e LC-QTOF-MS, que também indicaram a presença de pirimifós-metílico na faixa de 0,039 mg kg⁻¹ a 0,408 mg kg⁻¹ e carbendazim de 0,011 mg kg⁻¹ a 0,043 mg kg⁻¹. Utilizando as técnicas de QuEChERS e LC-QTOF-MS, Song et al²⁴ reportaram, em um estudo com 22 amostras de farinha de trigo coletadas no comércio da Coreia do Sul, a ocorrência de 13 i.a. que estavam abaixo dos limites de detecção, incluindo a deltametrina, encontrada em nosso estudo. Grande-Martinez et al² detectaram também pirimifós-metílico e clorpirifós utilizando o método QuEChERS adaptado e GC-MS/MS em amostras coletadas em Almería (Espanha). Pirsahab et al²⁵, em seu estudo de avaliação de risco para permetrina, deltametrina e malationa em amostras de farinha de trigo no Irã, verificaram

Tabela 3. Resultados de resíduos de agrotóxicos encontrados em amostras de farinha de trigo Tipo I – comum e orgânica comercializadas no estado de São Paulo

Produto	Nº de amostras analisadas	Ingrediente Ativo (i.a.)	Qtd. Amostras com i.a.	LD (mg kg ⁻¹)	LQ (mg kg ⁻¹)	Trigo LMR (mg kg ⁻¹)	Farinha LMR (mg kg ⁻¹)	Faixa concentração (mg kg ⁻¹)
Farinha de trigo Tipo I – comum	18	bifentrina	02	0,005	0,010	0,7	*	0,017 – 0,043
		clorpirifós	02	0,005	0,010	0,2	*	0,022 – 0,065
		deltametrina	06	0,005	0,010	1,0	*	0,015 – 0,053
		fenitrotiona	03	0,005	0,010	1,0	*	0,016 – 0,026
		lambda-cialotrina	04	0,005	0,010	0,5	*	0,035 – 0,066
		pirimifós-metílico	18	0,005	0,010	5,0	5,0	0,060 – 0,630
Farinha de trigo Orgânica	7	clorpirifós	03	0,005	0,010	0,2	*	<LQ (0,008)**
		deltametrina	02	0,005	0,010	1,0	*	<LQ (0,011)**
		lambda-cialotrina	02	0,005	0,010	0,5	*	ND – 0,031
		pirimifós-metílico	03	0,005	0,010	5,0	5,0	0,023 – 0,173

* Utilizado o LMR para trigo conforme RDC n.º 4/2012 e Anvisa^{8,9}; ** Valor estimado; ND = Não detectado

que deltametrina foi o composto mais detectado em 27 amostras, na faixa de concentração 0,016 mg kg⁻¹ a 0,047 mg kg⁻¹. Rezaei et al¹ pesquisaram 58 ingredientes ativos de agrotóxicos por GC-MS em 40 amostras de farinha de trigo coletadas em Teerã (Irã) e encontraram malationa e 2,4-DDE. Em 2018, a Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (EFSA) apresentou um relatório indicando que os resíduos mais frequentemente encontrados em trigo foram deltametrina e pirimifós-metílico²⁶. Em 2021, o Instituto Brasileiro de Defesa do Consumidor (IDEC) realizou uma pesquisa em 27 produtos alimentícios ultraprocessados, alguns contendo trigo, adquiridos em supermercados da cidade de Campinas-SP. Nesse estudo, foram encontrados agrotóxicos, porém nenhum acima dos limites máximos estabelecidos pela legislação²⁷. Wang et al²⁸ detectaram a presença de cloromequate, piperonil butóxido e cipermetrina utilizando GC-ECD, GC-MS e LC-MSMS em amostras de farinha orgânica coletadas na Alemanha e no Reino Unido.

Desse modo, o estudo corrobora a necessidade de monitoramento contínuo de resíduos de agrotóxicos, ressaltando-se o alto consumo de trigo e seus produtos derivados.

CONCLUSÃO

O método QuEChERS modificado associado às técnicas cromatográficas CG-EM/EM e CLUE-EMAR (*Orbitrap*TM) foi: satisfatório, seletivo, sensível e eficaz nas determinações multirresíduos de agrotóxicos em farinha de trigo para os 124 i.a.

Conforme exposto neste trabalho, detectou-se i.a. abaixo dos LMR nas amostras de farinha Tipo I – comum, salientando-se que, para farinha de trigo orgânica, não é permitida a presença de resíduos de agrotóxicos^{29,30}. Com isso, o trabalho mostrou a necessidade de uma melhor avaliação da matéria-prima que será utilizada para a produção de farinha orgânica, ou seja, além de seguidas as Boas Práticas Agrícolas, deve-se seguir as Boas Práticas de Fabricação (BPF), como a segregação das moendas.

CONFLITO DE INTERESSE

Os autores declaram não existir conflitos de interesse.

FINANCIAMENTO

Não declarado.

AGRADECIMENTO

Não declarado.

CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

Os autores declaram que todos contribuíram de forma substancial em todas as etapas deste manuscrito, desde sua concepção e planejamento, análise e interpretação de dados, redação e revisão crítica. Todos aprovaram a sua versão final.

REFERÊNCIAS

1. Rezaei M, Shariatifar N, Shoeibi S, Ahmadi MA, Khaniki GJ. Simultaneous determination of residue from 58 pesticides in the wheat flour consumed in Tehran, Iran by GC/MS. Iran J Pharm Res. 2017;16(3):1048-58.
2. Grande-Martínez Á, Arrebola-Liébanas FJ, Martínez-Vidal JL, Hernández-Torres ME, Garrido-Frenich A. Optimization and validation of a multiresidue pesticide method in rice and wheat flour by modified QuEChERS and GS-MS/MS. Food Anal Methods. 2016;9(2):548-63.
<https://doi.org/10.1007/s12161-015-0214-7>
3. Takeiti, CY. Trigo. Brasília: Agência Embrapa de Informação Tecnológica, 2015. [acesso 2019 Nov 21]. Disponível em:
http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/tecnologia_de_alimentos/arvore/CONT000girlwnqt02wx5ok05vadr1qrnof0m.html

4. Food and Agriculture Organization of The United Nations – FAO. [acesso 2019 Nov 21]. Disponível em: http://www.fao.org/faostat/en/#rankings/commodities_by_country
5. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. Levantamento sistemático da produção agrícola. [acesso 2019 Nov 21]. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1618>
6. Caldas ED, Souza LCK. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. Rev Saúde Pública. 2000; 34(5):529-37. <https://doi.org/10.1590/S0034-89102000000500014>
7. Associação Brasileira da Indústria do Trigo – ABITRIGO. Cartilha do Agricultor: O uso correto de agrotóxicos na cultura do trigo. São Paulo: [s.n.], 2017. [acesso 2019 Nov 25]. Disponível em: <http://www.abitrigo.com.br/wp-content/uploads/2019/08/cartilha-do-agricultor.pdf>
8. Ministério da Saúde (BR). Resolução RDC nº 4, de 18 de janeiro de 2012. Dispõe sobre os critérios para a realização de estudos de resíduos de agrotóxicos para fins de registro de agrotóxicos no Brasil. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 23 jan 2012. Seção 1(16):40-6.
9. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa. Painel de monografias de Agrotóxicos [acesso 2019 Nov 25]. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acessoainformacao/dadosabertos/informacoes-analiticas/monografias-de-agrotoxicos>
10. Moragas WM, Schneider MO. Biocidas: suas propriedades e seu histórico no Brasil. Caminhos de Geogr. 2003;3(10):26-40.
11. Sanches SM, Silva CHTP, Campos SX, Vieira EM. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. Pesticidas. 2003;13:53-8. <http://dx.doi.org/10.5380/pes.v13i0.3165>
12. Fukuto TR. Mechanism of action of organophosphorus and carbamate insecticides. Environ Health Perspect. 1990;87:245-54. <https://doi.org/10.1289/ehp.9087245>
13. Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher D, Schenck FJ. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. J AOAC Int. 2003;86(2):412-31.
14. Prestes OD, Friggi CA, Adaime MB, Zanella R. QuEChERS – Um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. Quim Nova. 2009;32(6):1620-34. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600046>

15. Prestes OD, Adaime MB, Zanella R. QuEChERS: possibilidades e tendências no preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos. *Scientia Chromatographica*. 2011;3(1):51-64.
<https://doi.org/10.4322/sc.2011.004>
16. European Commission. Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed. Sante/12682/2019. 2019. [acesso 2019 Nov 21]. Disponível em:
https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlALL/AqcGuidance_SANTE_2019_12682.pdf
17. He Z, Wang L, Peng Y, Luo M, Wang W, Liu X. Multiresidue analysis of over 200 pesticides in cereals using a QuEChERS and gas chromatography-tandem mass spectrometry-based method. *Food Chem*. 2015;169:372-80.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.102>
18. Bordin AB, Minetto L, do Nascimento Filho I, Beal LL, Moura S. Determination of pesticide residues in whole wheat flour using modified QuEChERS and LC-MS/MS. *Food Anal Methods* [Internet]. 2017;10(1):1-9.
<http://dx.doi.org/10.1007/s12161-016-0542-2>
19. Musarurwa H, Chimuka L, Pakade VE, Tavengwa NT. Recent developments and applications of QuEChERS based techniques on food samples during pesticide analysis. *J Food Compos Anal*. 2019;84:103314.
<https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103314>
20. De Dominicis E, Commissati I, Suman M. Targeted screening of pesticides, veterinary drugs and mycotoxins in bakery ingredients and food commodities by liquid chromatography-high-resolution single-stage Orbitrap mass spectrometry. *J Mass Spectrom*. 2012;47(9):1232-41.
<https://doi.org/10.1002/jms.3074>
21. Rajski Ł, Petromelidou S, Díaz-Galiano FJ, Ferrer C, Fernández-Alba AR. Improving the simultaneous target and non-target analysis LC-amenable pesticide residues using high speed Orbitrap mass spectrometry with combined multiple acquisition modes. *Talanta*. 2021;228:122241.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122241>
22. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos – PARA. Relatório das Análises de Amostras Monitoradas no período de 2013 a 2015; 2016. Gerência-Geral de Toxicologia. Brasília, 25 de novembro de 2016. [acesso 2019 Nov 25]. Disponível em:
<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/agrotoxicos/programa-de-analise-de-residuos-em-alimentos/arquivos/3778json-file-1>

23. Chiarello M, Moura S. Multi-pesticide residue analysis by high resolution mass spectrometry in complementary matrices: wheat flour, lettuce and apple samples. Anal Methods. 2018;10(32):3958-67. <https://doi.org/10.1039/C8AY01083H>
24. Song NE, Kim DB, Lim TG, Lee YY, Yoo M, Nam TG. Determining pesticide residues in wheat flour by ultrahigh-performance liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry with QuEChERS extraction. Food Addit Contam – Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess. 2019;36(9):1337-47. <https://doi.org/10.1080/19440049.2019.1628356>
25. Pirsahab M, Fakhri Y, Karami M, Akbarzadeh R, Safaei Z, Fatahi N et al. Measurement of permethrin, deltamethrin and malathion pesticide residues in the wheat flour and breads and probabilistic health risk assessment: a case study in Kermanshah, Iran. Int J Environ Anal Chem. 2019;99(13):1353-64. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1622009>
26. Medina-Pastor P, Triacchini G. The 2018 European Union report on pesticide residues in food. EFSA J. 2020;18(4):1-103. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6057>
27. Instituto Brasileiro de Defesa do Consumidor – IDEC. Cartilha Tem veneno nesse pacote – O perigo duplo dos ultraprocessados: além dos malefícios já conhecidos para a saúde, eles também estão contaminados por agrotóxicos – volume I. São Paulo: [s.n.]; 2021. [acesso 2022 Jul 27], Disponível em: https://idec.org.br/system/files/ferramentas/idec_cartilha_tem-veneno-nesse-pacote.pdf
28. Wang J, Hasanalieva G, Wood L, Anagnostopoulos C, Ampadogiannis G, Bempelou E, et al. Effect of wheat species (*Triticum aestivum* vs *T. spelta*), farming system (organic vs conventional) and flour type (wholegrain vs white) on composition of wheat flour – Results of a retail survey in the UK and Germany – 3. Pesticide residue content. Food Chem X. 2020;7:100089. <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2020.100089>
29. Presidência da República (BR). Atos do Poder Legislativo. Decreto nº 10.831 de 23 de dezembro de 2003. Dispõe sobre a agricultura orgânica e dá outras providências. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 24 dez 2003. Seção 1 (250):8-9.
30. Presidência da República. Atos do Poder Executivo. Decreto nº 6.323 de 27 de dezembro de 2007. Regulamenta a Lei no 10.831, de 23 de dezembro de 2003, que dispõe sobre a agricultura orgânica, e dá outras providências. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 28 dez 2007. Seção 1 (249):2-8.

