

MÉTODO MULTIRRESÍDUO COM EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA PARA ANÁLISE DE DIAZINON, MALATION, PIRAZOFÓS E PERMETRINA EM LIMÃO "TAHITI" POR CROMATOGRRAFIA À GÁS DE ALTA RESOLUÇÃO COM DETECTOR DE CAPTURA DE ELÉTRONS (HRGC/ECD)*

HAROLDO SILVEIRA DÓREA **

MARCO ANTONIO BARBIRATO ***

FERNANDO MAURO LANÇAS ****

Desenvolveu-se método para análise de diazinon, malation, pirazofós e permetrina em limão Tahiti (*Citrus latifolia* Tanaka) utilizando cromatografia em fase gasosa de alta resolução com detector de captura de elétrons (^{63}Ni). Triturou-se 25 g da amostra e extraiu-se os agrotóxicos com acetato de etila. Após filtração e evaporação, o extrato foi purificado em coluna contendo Alumina-N. As recuperações variaram de 93,5% a 120,0% em níveis de adição entre 0,3 e 1,2 mg/kg. O limite de determinação para o diazinon foi de 20 ng/g e para os outros produtos de 30 ng/g. O método desenvolvido para análise de diazinon, malation, pirazofós e permetrina em amostras de limão é simples, fácil, rápido e barato, o que o torna atraente e acessível aos laboratórios brasileiros. Com extração em fase sólida (SPE) o consumo de solventes e reagentes é mais baixo do que com a extração líquido-líquido, diminuindo o problema de intoxicação por estes produtos. A eliminação da etapa de partição líquido-líquido evitou o problema de emulsões e diminuiu o número de operações manuais, que afetam grandemente a precisão e exatidão nas análises de resíduos. Não é necessário instrumentos sofisticados, utilizando-se apenas um solvente para todo o procedimento analítico.

- * Parte do trabalho de Tese de Doutorado do primeiro autor, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (IQSC/USP).
- ** Professor Assistente, Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de Sergipe (CCET/UFS), Aracaju/SE.
- *** Pesquisador do Laboratório de Cromatografia do IQSC/USP.
- **** Professor Titular, Departamento de Química e Física Molecular do IQSC/USP e Orientador deste trabalho.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil, desde a década de 70, tem merecido lugar de destaque entre os maiores consumidores de agrotóxicos do mundo, ocupando hoje o terceiro lugar no mercado mundial, depois dos Estados Unidos e do Japão (1).

Diante de mercado tão ativo e da problemática educação para o uso adequado dos agrotóxicos impõem-se a necessidade do controle de qualidade e monitoramento dos alimentos, para que a população e o ambiente ao invés de beneficiados, venham a se tornar vítimas destes produtos.

Atualmente os agrotóxicos com princípio ativo da classe dos organofosforados (OF) e piretróides sintéticos (PS) são os mais empregados na agricultura. Os OF degradam-se mais rapidamente que os organoclorados, porém, são mais tóxicos porque atuam como inibidores da enzima acetilcolinesterase (AChE), responsável pelo regulamento dos estímulos no Sistema Nervoso Central. A atividade dos ésteres organofosforados depende dos diversos radicais ligados ao átomo de fósforo. Às vezes, pequenas modificações nestes radicais afetam grandemente a toxicidade da molécula e sua capacidade de inibir a AChE (2). Os piretróides sintéticos são inseticidas de origem vegetal e seu consumo tem aumentado muito devido a sua baixa toxidez para mamíferos, aliada a sua alta atividade inseticida (3). As pioneiras piretrinas naturais estão cada vez mais sendo substituídas pelos piretróides sintéticos devido a maior fotoestabilidade e atividade inseticida destes últimos (4).

A cultura citríca é importante na economia interna e externa brasileira e por isso alguns trabalhos já foram desenvolvidos com frutas cítricas no laboratório do IQSC (5-7). Em 1989, a distribuição dos agrotóxicos para a cultura de citros foi de 82% para os inseticidas, 11% para os fungicidas e 7% para os herbicidas (8). Em 1995 os inseticidas movimentaram cerca de US\$ 330 milhões (1).

Várias técnicas de extração de agrotóxicos têm sido usadas, incluindo a convencional extração líquido-líquido - LLE (9, 10). A etapa de preparação da amostra é a que consome maior tempo na análise cromatográfica, por isso, técnicas modernas de extração que possam diminuir o tempo de análise, estão sendo desenvolvidas e preferidas, como a extração com fluido supercrítico (11,12), micro-extração em fase sólida (13), métodos imunoquímicos (14) ou os métodos com extração em fase sólida (15).

A extração em fase sólida (SPE - *Solid-Phase Extraction*) tem crescido em popularidade e os princípios básicos da cromatografia líquida são usados para isolar o(s) composto(s) de interesse da matriz da amostra. Isto pode ocorrer por adsorção seletiva do analito na fase sólida, enquanto os interferentes da matriz passam pela coluna de SPE, ou da

maneira inversa, os interferentes são adsorvidos na fase sólida permitindo que o analito elua pela coluna com um solvente apropriado. Além destes dois usos, a SPE pode ser utilizada como enriquecimento de traços e como forma de estocagem e transporte de amostra (15).

Cromatografia em fase gasosa continua a ser a técnica analítica preferencial para determinação dos agrotóxicos em alimentos, utilizando-se detectores de captura de elétrons (12) ou detectores mais seletivos como nitrogênio-fósforo (16, 17), fotométrico de chama (4, 10), detector seletivo de massas convencional (quádruplo) (18) ou *ion trap* (16).

Este trabalho foi desenvolvido para análise de diazinon, malation, pirazofós e permetrina, inicialmente em amostras de polpa de limão "Tahiti" (*Citrus latifolia Tanaka*) (19) e em seguida para o limão inteiro (20), utilizando-se cromatografia em fase gasosa com detector de captura de elétrons.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido em 4 etapas: (a) seleção do agrotóxico apropriados para amostras de citros, (b) otimização das condições cromatográficas, levando-se em consideração os fatores que oferecem melhor resolução e menor tempo de análise, (c) desenvolvimento do método para análise de uma matriz menos complexa como a polpa de limão e (d) finalmente o teste deste método para análise do limão inteiro (casca, polpa e semente).

Como método de referência escolheu-se o de Ambrus (9) devido à inúmeras citações encontradas no CODEX ALIMENTARIUS (21). Além disso, o mesmo apresentou em estudos interlaboratoriais resultados aceitáveis, sendo considerado como método apropriado para 14 agrotóxicos. O procedimento selecionado para este artigo foi o do grupo de amostras contendo frutas e vegetais.

2.1 INSTRUMENTAÇÃO

Cromatógrafo a gás HP 5890 II equipado com detector de captura de elétrons (^{63}Ni) a 320°C, coluna capilar de sílica fundida com filme de 5% fenil 95% metilpolisiloxano (25m x 0,25mm x 0,33 μm) e injetor split 250°C. O volume de injeção foi 1 μL e as condições utilizadas foram:

- Relação gás *make-up* (N_2) e gás de arraste (H_2) = 36
- Fluxo do gás de arraste = 1,9 mL/min.
- Relação de split = 1:54
- Velocidade linear média = 63 cm/s

• Temperatura da coluna: 180°C (por 8 min), taxa de 6°C/min até 240°C (4 min), outra taxa de 10°C/min até 300°C (3 min).

2.2 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Limões selecionados como "amostra testemunha" não foram tratados com agrotóxicos, sendo guardados em freezer logo após a colheita, sem serem lavados. Depois de ralar 300 g de amostra e homogeneizá-la, retirou-se uma porção de 25 g. A esta porção foram adicionados padrão contendo os agrotóxicos e 50 mL de acetato de etila para a extração. O sistema foi agitado por 30 min em agitador magnético. Após filtração à vácuo adicionou-se mais 30 mL de acetato de etila para lavagem final da amostra. O filtrado foi transferido para balão e evaporado a 1 mL em rota-evaporador (temperatura do banho de água: 40 a 45°C).

Preparou-se uma coluna de vidro (250 mm x 10 mm) para SPE e colocou-se, momentos antes da análise, lã de vidro como suporte para 3 g de Alumina neutra desativada. Transferiu-se o extrato (1 mL) para a coluna previamente condicionada com 10 mL de acetato de etila. Eluiu-se os agrotóxicos com 10 mL de acetato de etila e após completar o volume apropriado (25 mL), utilizou-se Cromatografia à Gás de Alta Resolução (HRGC) para execução das análises.

Para a recuperação adicionou-se às amostras não tratadas volumes apropriados de solução padrão contendo os agrotóxicos escolhidos para estudo. O nível de concentração variou de 0,25 a 1,20 mg/kg de acordo com a sensibilidade e o *Maximum Residue Limit* (MRL) de cada um. Os resultados de recuperação foram constituídos pela média de três testes, com duas injeções para cada agrotóxico e o intervalo de confiança estabelecido para 95%. Utilizou-se o método de padrão externo para quantificar os analitos, com curva analítica de 4 pontos para cada agrotóxico, aplicando-se o Método de Regressão Linear para a curva analítica.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os métodos multirresíduos mais usados para análise de pesticidas em frutas (9,10) consomem grandes quantidades de solvente e de amostra, proporcionando concentrações elevadas dos interferentes da matriz e, conseqüentemente, *clean-up* extenso antes da injeção no cromatógrafo.

A equação da reta dos compostos estudados é apresentada na Tabela 1 e os coeficientes de correlação foram superiores a 0,990.

A média das recuperações para os quatro agrotóxicos variou na faixa de 93,5% a 120,0% (Tabela 2). O intervalo de confiança (LC) variou entre

±3,3 e ±18,6 e o desvio padrão relativo (RSD) das recuperações na faixa de 1,3% a 8,8%, sendo que RSD menor que 30% é considerado aceitável (18).

TABELA 1 - DADOS OBTIDOS POR REGRESSÃO LINEAR PARA O AGROTÓXICOS SELECIONADOS

Agrotóxico	Intervalo (µg/mL)	Equação da Reta	Coefficiente de correlação (r)
Diazinon	0,10 - 2,0	$5 \cdot 10^4 x - 0,5 \cdot 10^3$	0,999
Malation	0,15 - 3,0	$5 \cdot 10^4 x - 1,1 \cdot 10^4$	0,998
Pirazofós	0,15 - 3,0	$5 \cdot 10^4 x - 5,5 \cdot 10^3$	0,999
Permetrina	0,15 - 3,0	$3 \cdot 10^4 x - 1,0 \cdot 10^3$	0,999

TABELA 2 - RECUPERAÇÃO, LIMITE DE CONFIANÇA E DESVIO PADRÃO RELATIVO AOS AGROTÓXICOS ESTUDADO EM AMOSTRAS DE LIMÃO (N=3)

Agrotóxico	Adição (mg/kg)	Recuperação ^a (%)	LC ^b	RSD ^c (%)
Diazinon	0,8	95,5	4,5	1,8
	0,4	103,1	5,2	2,0
	1,2	93,5	12,6	5,4
Malation	0,6	118,2	14,8	5,0
	0,3*	93,7	7,3	4,9
	1,2	120,0	18,6	6,3
Pirazofós	0,6	--	--	--
	0,3*	104,2	14,6	8,8
	1,2	104,4	3,3	1,3
Permetrina	0,6	107,6	8,7	3,3
	0,3*	80,5	3,6	2,8

* Polpa de limão com extração líquido-líquido (LLE).

a = Média de 3 testes com 2 injeções.

b = Limite de confiança (95%).

c = Relative Standard Deviation.

A partir do método de referência (9), que utilizou LLE, foram realizadas modificações para a amostra de polpa de limão. Este novo procedimento analítico (19) mostrou-se mais econômico no consumo de reagentes que o método de referência (Tabela 3) e a quantidade de

amostra analisada foi menor (Ambrus utilizou coluna empacotada). Além disso, trocou-se os eluentes hexano e éter de etila pelo acetato de etila.

TABELA 3 - COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS PUBLICADOS COM O MÉTODO PROPOSTO PARA DETERMINAÇÃO DE PESTICIDAS EM FRUTAS

Etapa	Ambrus (9)	Leoni (10)	Polpa de limão (19)	Proposto (SPE)
Amostra (g)	50	50	20	25
Adição padrão	--	0,2-0,3 ppm	0,1-0,3 mg/kg	0,4-1,2 mg/kg
Extração (mL) (solvente)	150 acetona	150 acetona	80 acetona	80 acetato de etila
Partição (mL) (solvente)	240 CM, benzeno, acetona	300 DCM, acetona	100 DCM, acetato de etila	--
Clean-up (g) (adsorvente)	8 Alumina	6 Celite/carvão	3 Alumina	3 Alumina
Eluição (mL) (solvente)	60 hexano, éter de etila	60 benzeno, acetoneitrila	10 acetato de etila	10 acetato de etila
Amostra injetada (1 µL) (mg)	10	25	4	1
Consumo de solvente (mL)	450	510	190	90

A extração com acetona ou acetoneitrila é o procedimento mais usado para amostras de frutas. Contudo, extraem-se grandes quantidades de compostos indesejáveis, dificultando a etapa posterior de *clean-up* e tornando a etapa de partição obrigatória para determinação por GC/ECD

(22). Para a amostra utilizando casca de limão, o uso de acetona não é aconselhável. A mudança para solvente menos polar e com solubilidade apropriada para os agrotóxicos diminui os co-extrativos da matriz. Foram testados os solventes acetato de etila, diclorometano (DCM) e diversas proporções das misturas acetona-hexano, acetato de etila-hexano, acetato de etila-diclorometano e acetona-diclorometano. O acetato de etila mostrou-se mais eficiente, assim como em outros trabalhos (16,18) que também utilizaram este solvente para extração.

Celite foi adicionada para purificação do extrato na etapa de filtração sendo observada melhora, porém os resultados de recuperação foram baixos, mesmo aumentando-se o volume de solvente na extração.

A troca do solvente para acetato de etila possibilitou a eliminação da etapa de partição e a utilização de SPE.

Para a coluna de SPE foram feitos diversos testes com os adsorventes Florisil, Sílica Gel, Alumina-N ou combinação destes. Florisil reteve mais os analitos (resultados mais baixos de recuperação), confirmando as afirmações de LEONI et al. (10) e LUKE et al. (23). Como a mistura entre Alumina-N e Sílica Gel não se mostrou mais eficiente do que o uso de apenas a Alumina-N, esta foi escolhida como adsorvente. Em seguida, Alumina-N ativada a 140°C por 4 horas foi testada e os resultados comparados com os da Alumina-N desativada, não sendo observada nenhuma melhora. Testou-se diferentes quantidades de Alumina-N (de 3 a 9 g) e como os resultados de recuperação foram os mesmos, escolheu-se o procedimento usando 3 g de Alumina-N desativada.

O solvente escolhido para eluição dos agrotóxicos em SPE contendo Alumina-N foi o acetato de etila, após vários testes com volumes diferentes de acetona, acetona-hexano, acetona-heptano, acetato de etila-hexano. Os volumes de eluição variaram de 10 a 100 mL, tendo sido observado que o cromatograma tornava-se cada vez mais "sujo" à medida que o volume aumentava.

A Tabela 3 mostra a comparação entre o método proposto SPE para análise de limão inteiro com os métodos encontrados na literatura. O método de Ambrus foi satisfatório para amostra com matriz menos complexa, porém não foi possível quantificar os agrotóxicos em amostra de limão contendo casca. O método proposto não só é vantajoso quanto ao menor consumo de solventes, como também no tempo que se gasta para evaporação deste mesmo solvente. Outra vantagem é que a faixa de análise é mais ampla para o método proposto (0,4 a 1,2 mg/kg) do que para o método de Leoni (0,2 a 0,3 ppm).

As Figuras 1 e 2 mostram os cromatogramas das amostras de polpa de limão e limão inteiro, respectivamente. Pode-se observar a presença de co-extratos da matriz no cromatograma da Figura 1.

FIGURA 1 - CROMATOGRAMA DA AMOSTRA DE POLPA DE LIMÃO POR LLE COM ADIÇÃO DOS PESTICIDAS: 1. DIMETOATO, 1 ng; 2. MALATION, 1 ng; 3. PARATION, 0,5 ng; 4. PIRAZOFÓS, 1 ng; 5. CISPERMETRINA, 1 ng e 6. TRANSPERMETRINA, 1 ng. A TEMPERATURA DA COLUNA 5% FENIL 95% METILPOLISILOXANO (25 m x 0,25 mm x 0,33 μ m) FOI: 160°C (1'), UMA TAXA DE 5°C/min ATÉ 200°C (6') E OUTRA TAXA DE 7°C/min ATÉ 300°C (3')

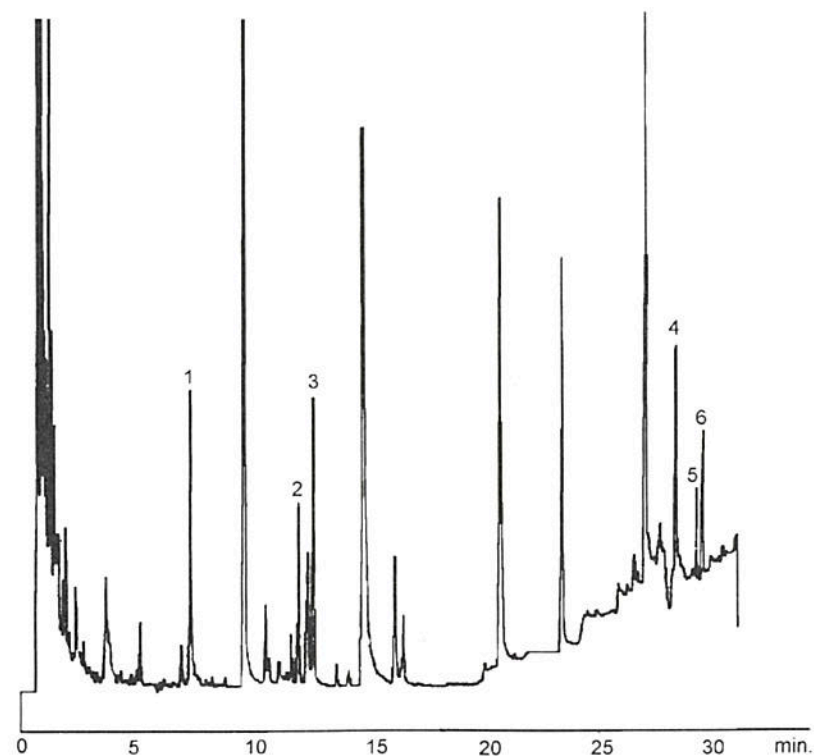
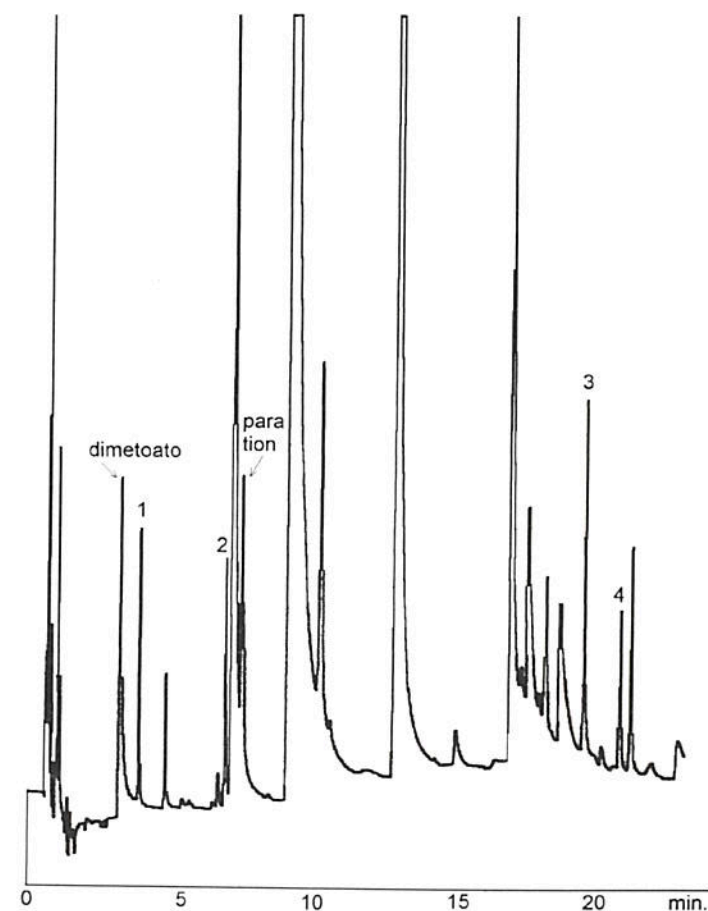


FIGURA 2 - CROMATOGRAMA DA AMOSTRA DE LIMÃO (CASCA, POLPA E SEMENTE) COM ADIÇÃO DOS PESTICIDAS: 1. DIAZINON, 0,4 ng; 2. MALATION, 0,6 ng; 3. PIRAZOFÓS, 0,6 ng e 4. CISPERMETRINA, 0,6 ng. A TEMPERATURA DA COLUNA 5% FENIL 95% METILPOLISILOXANO (25 m x 0,25 mm x 0,33 μ m) FOI 180°C (8'), UMA TAXA DE 6°C/min ATÉ 240°C (4') E OUTRA TAXA DE 10°C/min ATÉ 300°C (3')



Outros agrotóxicos foram testados, como dimetoato e paration, nas amostras de polpa de limão (Figura 1) e os resultados da média das recuperações foram 112,3% (RSD 6,7%) e 94,2% (RSD 7,6%), respectivamente. Para amostras de limão inteiro estes agrotóxicos não foram quantificados devido aos interferentes da matriz (Figura 2). Diversos adsorventes e eluentes com polaridades diferentes foram testados para eliminar estes interferentes, mas não se conseguiu resultados satisfatórios. Variou-se outras condições cromatográficas para eliminar as sobreposições dos picos de interesse com os interferentes, mas sem sucesso. Testou-se também o diazinon, que apresenta polaridade próxima à do dimetoato.

Agrotóxicos organofosforados causam problemas na análise quantitativa (24). Alguns compostos exibem resposta maior no detector ECD após algumas injeções da amostra ou da solução padrão contendo os agrotóxicos. Este "condicionamento" é importante para a precisão e exatidão dos resultados conforme efeito já observado em estudos anteriores (4).

A solução encontrada por LUKE et al. (23) para análise de organofosforados em frutas e vegetais com método rápido foi suprimir o *clean-up* e analisar diretamente em GLC/detector termoiônico KCl. Este procedimento é inviável quando se usa o detector de captura de elétrons.

Os inseticidas piretróides diferentemente dos organofosforados são compostos por mais de um isômero (25). Portanto, é mais difícil desenvolver método multirresíduos para piretróides. A permetrina apresenta dois picos no cromatograma, um relativo ao isômero *cis* e outro ao *trans*. Não foi possível quantificar a *trans*-permetrina devido a interferentes da matriz. Os resultados para permetrina estão de acordo com aqueles apresentados por PANG et al. (25), que utilizaram minicolumnas para *clean-up* em análise de diversos piretróides em frutas e vegetais.

O limite de determinação do método, estabelecido como sendo a concentração mínima dos agrotóxicos no branco, para o diazinon foi de 20 ng/g e para os demais de 30 ng/g. O limite de detecção de 8 ng/mL para o diazinon e de 20 ng/mL para os demais produtos são inferiores aos níveis de resíduos permitidos para os citros, que segundo a FAO (21) variam de 0,2 mg/kg (pirazofós) a 4 mg/kg (malation).

4 CONCLUSÃO

O método desenvolvido, para análise de diazinon, malation, pirazofós e permetrina em amostras de limão é simples, fácil, rápido e barato, o que o torna atraente e acessível aos laboratórios brasileiros. Com SPE o consumo de solventes e reagentes é mais baixo do que com a extração líquido-líquido, diminuindo o problema de intoxicação por estes

produtos. A eliminação da etapa de partição líquido-líquido evitou o problema de emulsões e diminuiu o número de operações manuais, que afetam grandemente a precisão e exatidão nas análises de resíduos. Não é necessário instrumentos sofisticados, utilizando-se apenas um solvente para todo o procedimento analítico.

Abstract

A multiresidue analytical method of diazinon, malathion, pyrazophos, and permethrin in lemon (*Citrus latifolia* Tanaka) was developed working on high resolution gas chromatography with electron capture detector (^{63}Ni). A sample of 25 g was chopped and the pesticides extracted with ethyl acetate. After filtering and evaporation, the extract was purified by Solid-Phase Extraction (SPE) using Alumina-N. Recoveries ranged from 93.5% to 120.0% at fortification levels within 0.3 and 1.2 mg/kg. The detection limit for the diazinon residue was 20 ng/g and for the others, 30 ng/g. The proposed method for residues analysis of pesticides in lemon is simple, easy to work and to proceed, fast and economical. In addition, this method does not require any sophisticated apparatus and uses only one solvent during all analytical procedure.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BAPTISTA, G.C. Agricultural uses of pesticides in Latin America. In: IUPACGARP, WORKSHOP ON PESTICIDES (13-16 out. : 1996 : São Paulo). **Uses and Environmental Safety in Latin America**: book of abstracts. São Paulo, 1996. p. 15.
- 2 ETO, M. **Organophosphorus pesticides**: organic and biological chemistry. Cleveland, Ohio : CRC Press, 1977.
- 3 KASCHERES, C., CUNHA, I.B.S. Piretróides como uma classe de inseticidas: aplicação, desenvolvimento químico e perspectivas. **Química Nova**, v. 12, n. 3, p. 272-281, 1989.
- 4 BOTTOMLEY, P., BAKER, P.G. Multiresidue determination of organochlorine, organophosphorus and synthetic pyrethroid pesticides in grain by gasliquid and highperformance liquid chromatography. **Analyst**, v. 109, p. 85-90, 1984.
- 5 LANÇAS, F., DAVID, F., SANDRA, P. CGC Analysis of the essential oils of citrus fruits on 100 μm i.d. columns. **J. HRC**, v. 11, p. 73-75, 1988.

- 6 LANÇAS, F.M., CAVICCHIOLI, M. Analysis of the essential oils of brazilian citrus fruits by capillary gas chromatography. **J. HRC**, v. 13, p. 207-209, 1990.
- 7 LANÇAS, F.M., GALHIANE, M.S. High temperature capillary gas chromatography (HTCGC) determination of limonin in citrus juice. **J. HRC**, v. 13, p. 654-655, 1990.
- 8 FUTINO, A.M., SILVEIRA, J.M.J.F. A indústria de defensivos agrícolas no Brasil. **Agric. São Paulo (IEA)**, São Paulo, v. 38, v. esp., p.143, 1991.
- 9 AMBRUS, A., LANTOS, J., VISI, E. CSATLOS, I., SARVARI, L. General method for determination of pesticides residues in samples of plant origin, soil, and water. **J. Assoc. Off. Anal. Chem.**, v. 64, n. 3, p. 733-768, 1981.
- 10 LEONI, V., CARICCHIA, A.M., CHIAVARINI, S. Multiresidue method for quantitation of organophosphorus pesticides in vegetable and animal foods. **J.Assoc. Off. Anal. Chem.**, v. 75, n. 3, p. 511-518, 1992.
- 11 LANÇAS, F.M., BARBIRATO, M.A., GALHIANE, M.S. Simultaneous extraction of norflurazon and oxadixyl residues from food crops with supercritical carbon dioxide. **Chromatographia**, Alemanha, v. 42, n.3/4, p.147-150, 1996.
- 12 FRANCISCO, R.C.T. **Análise de multiresíduo de pesticidas em suco de laranja**. São Carlos, 1995. 97 p. Dissertação, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 13 EISERT, R., LEVSEN, K., WUNSCH, G. Elementselective detection of pesticides by gas chromatographyatomic emission detection and solidphase microextraction. **J. Chromatogr. A**, v. 683, p. 175-183, 1994.
- 14 HERNÁNDEZ, F., SERRANO, R., MIRALLES, M.C., FONT, N. Gas and liquid chromatography and enzyme linked immuno sorbent assay in pesticide monitoring of surface water from the Western Mediterranean (Comunidad Valenciana, Spain). **Chromatographia**, Alemanha, v. 42, n. 3/4, p.151-158, 1996.
- 15 MAJORS, R.E. Sample preparation for hplc and gas chromatography using solidphase extraction. **LCGC**, v. 4, n. 10, p. 972-984, [1990].
- 16 DÓREA, H.S., TADEO, J.L., SANCHEZBRUNETE, C. Determination of organophosphorus pesticide residues in fruits by gas chromatography with itd and npd detection. **Chromatographia**, v. 43, n. 7/8, p. 380-386, 1996.
- 17 KADENCZKI, L., ARPAD, Z., GARDI, I., AMBRUS, A., GYORFI, L., REESE, G., EBING, W. Column extraction of residues of several pesticides from fruits and vegetables: a simple multiresidue analysis method. **J.Assoc. Off. Anal. Chem.**, v. 75, n. 1, p. 53, 1992.
- 18 AGÜERA, A., CONTRERAS, M., FERNANDEZALBA, A.R. Gas chromatographic analysis of organophosphorus pesticides of horticultural concern. **J. Chromatogr. A**, v. 655, p. 293-300, 1993.
- 19 DÓREA, H.S., BARBIRATO, M.A., LANÇAS, F.M. Multiresidue analysis of organophosphorus and pyrethroid pesticides in lemon by HRGC/ECD. In: IUPAC GARP. WORKSHOP ON PESTICIDES (13-16 out. : 1996 : São Paulo). **Uses and Environmental Safety in Latin America**: book of abstracts. São Paulo, 1996. p. 88.
- 20 DÓREA, H.S., LANÇAS, F.M. Controle de qualidade em frutas cítricas: desenvolvimento de método para análise de resíduos de pesticidas. WORKSHOP, 5., São Paulo, 1996. **Composição química e reatividade**. São Carlos, dez./1996. p. 29.
- 21 CODEX ALIMENTARIUS. **Residuos de plaguicidas en los alimentos**. 2. ed. Roma : FAO/OMS, 1994. 495 p.
- 22 PYLYPIW Jr., H.M. Rapid gas chromatographic method for the multiresidue screening of fruits and vegetables for organochlorine and organophosphosphate pesticides. **J.Assoc. Off. Anal. Chem**, v. 76, n. 6, p.1369-1373, 1993.
- 23 LUKE, M.A., FROBERG, J.E., MASUMOTO, H.T. Extraction and cleanup of organochlorine, organophosphate, organonitrogen, and hydrocarbon pesticides in produce for determination by gasliquid chromatography. **J.Assoc. Off. Anal. Chem**, v. 58, n. 5, p.1020-1026, 1975.
- 24 ERNEY, D.R., POOLE, C.F. A study of single compound additives to minimize the matrix induced chromatographic response enhancement observed in the gas chromatography of pesticide residues. **J. HRC**, v. 16, p. 501-503, 1993.

- 25 PANG, G.F., FAN, C.L., CHAO, Y.Z., ZHAO, T.S. Rapid method for the determination of multiple pyrethroid residues in fruits and vegetables by capillary column gas chromatography. *J.Chromatogr. A*, v. 667, p. 348-353, 1994.

Agradecimento

Haroldo S. Dórea agradece ao PICDT/CAPES pela bolsa de doutorado.