



Avaliação de Alimentos Derivados de Milho Quanto à Presença de Resíduos de Agrotóxicos

*BARRETO¹, F. M.; MACHADO¹, S. R.; MOREIRA², J.C.; GOUVÊA¹, A. V.; CARDOSO¹, M. H. W. M.; BASTOS¹, L. H. P.



¹Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS)/Fiocruz, Departamento de Química, Laboratório de Resíduos de Agrotóxicos, ² Escola Nacional de Saúde Pública/ Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana (ENSP/CESTEH) Av. Brasil, 4365 – Manguinhos, Rio de Janeiro/RJ, Brasil, 21045-900, e-mail: lucia.bastos@incqs.fiocruz.br e ffabiolamb@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

Atualmente são permitidos cerca de 110 agrotóxicos de diferentes classes químicas para o uso na cultura do milho. Segundo o IBGE, no ano de 2007, os estados do Paraná e do Mato Grosso foram os maiores produtores nacionais de milho. Diversos produtos derivados de milho como por exemplo farinha de milho, fubá, creme de milho entre outros são amplamente consumidos pela população.

A validação é a comprovação através do fornecimento de evidência objetiva, de que os requisitos para uma aplicação ou uso específicos pretendidos foram atendidos (INMETRO, 2007). É fundamental dispor de meios e critérios objetivos para demonstrar, por meio da validação, que a metodologia analítica utilizada gere resultados analíticos confiáveis.

2. OBJETIVOS

Otimizar e validar metodologia analítica para determinação de resíduos de agrotóxicos, da classe dos organofosforados, em farinha de milho e avaliar os níveis de contaminação de amostras produzidas em diversas regiões do país.

3. METODOLOGIA

A metodologia utilizada foi baseada no método de extração de multiresíduos Luke (ZONEN, 1996). Algumas modificações foram feitas a partir do método original para adequação da extração da matriz farinha de milho, como a inclusão da etapa de adição de água a amostra seguida por um período de 30 minutos de descanso e a exclusão da filtração do extrato orgânico obtido por centrifugação pelo sulfato de sódio.

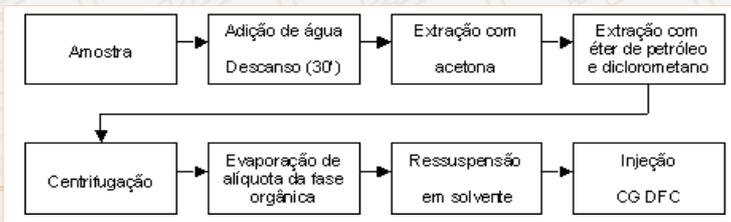


Figura 1: Fluxograma de análise.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros avaliados na validação foram seletividade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão como repetitividade e exatidão como recuperação

4.1. Seletividade

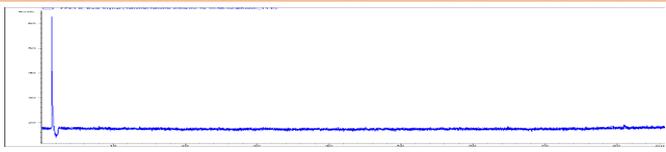


Figura 2: Cromatograma do extrato orgânico obtido do Fubá orgânico demonstrando a ausência de interferentes.

4.2. Linearidade e Faixa de trabalho

A linearidade da faixa de trabalho foi verificada analisando-se uma mistura contendo quatro agrotóxicos (clorpirifós-metilico, fenitrotiona, metamidofós e pirimifós-metilico), em três níveis de concentrações diferentes (0,01µg/mL; 0,03µg/mL; 0,05µg/mL). Tal verificação foi feita através da ANOVA, utilizando o método dos mínimos quadrados ordinários.

4.3. Efeito Matriz



Figura 3: Sobreposição dos cromatogramas para demonstração do efeito matriz. Terceiro ponto solvente (azul) matriz (vermelha).
Legenda: 1. Metamidofós, 2. Pirimifós, 3. Clorpirifós Metílico, 4. Fenitrotiona.

4.4. Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Para obtenção desses parâmetros foram fortificadas, em quadruplicatas, amostras de milho previamente avaliadas como amostra branco, com solução padrão de 1 µg/ml contendo os quatro organofosforados de interesse. Os limites foram determinados através da relação da razão sinal/ruído.

4.5. Repetitividade

Foram fortificadas, em quadruplicatas, amostras de milho previamente avaliadas como amostra branco, com soluções padrão de 1 e 3 µg/ml. Sua obtenção foi feita através da avaliação do coeficiente de variação (%CV).

4.6. Exatidão

As mesmas amostras fortificadas utilizadas na obtenção da repetitividade foram empregadas para avaliação da exatidão, calculada através da média das recuperações.

4.7. Parâmetros Estatísticos encontrados na Validação

Tabela 1: Parâmetros da validação da metodologia para análise de agrotóxicos organofosforados em matriz farinha de milho.

Substância	Efeito Matriz	Coef. Corr. (r)	LD (mg/Kg)	LQ (mg/Kg)	Repetitividade		Recuperação	
					1° Nível	2° Nível	1° Nível	2° Nível
Clorpirifós-metilico	1%	0,999	0,05	0,15	3%	3%	84%	86%
Fenitrotiona	4%	0,999	0,05	0,17	2%	4%	83%	92%
Metamidofós	31%	0,999	0,06	0,19	7%	4%	38%	49%
Pirimifós-metilico	1%	0,994	0,04	0,14	0%	0%	81%	89%

Condições de análise (Coluna DB 17MS; Temperaturas: inicial da coluna = 100°C; injetor = 230°C; detector = 250°C)

4.8. Resultado das análises das amostras

Tabela 2: Análise de agrotóxicos organofosforados em alimentos derivados de milho.

Estado	Tipo	Número de amostras	Agrotóxico encontrado	Quantidade (mg/Kg)
ES	Fubá	1	Não detectado	-
GO	Fubá	1	Não detectado	-
MG	Fubá	1	Não detectado	-
MT	Fubá	4	Metamidofós	0,3
	Farelo de Milho	1	Não detectado	-
	Milho Safra 2007/2008	2	Não detectado	-
PR	Fubá	4	Pirimifós Metílico	0,29
	Farinha de Milho	4	Pirimifós Metílico	< LQ*
RJ	Fubá	2	Pirimifós Metílico	0,5
RS	Creme de Milho	1	Não detectado	-
	Fubá	2	Não detectado	-
SP	Farinha de Milho	5	Fenitrotiona	0,17
				0,21

*Refere-se a valores inferiores ao limite de quantificação (LQ = 0,14 mg/Kg)

5. CONCLUSÃO

Os parâmetros estatísticos avaliados na validação da metodologia empregada atendem à qualidade pretendida.

Entre as amostras analisadas foi detectada a presença de fenitrotiona, metamidofós (ambas de uso não permitido na cultura do milho) e pirimifós metil que apresentou valores inferiores ao limite máximo de resíduos segundo a legislação vigente – 10 mg/Kg.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial: **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos**, DOQ-CGCRE-008, 2007.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em:

< >. Acesso em: 19 maio. 2009.

DUTCH MINISTRY OF PUBLIC HEALTH WELFARE AND SPORTS. **General Inspectorate for Health Protection, Analytical Methods for Pesticide Residues in foodstuffs**. Bilthoven: P. Van Zoonen, 1996. (Part 1: Multiresidue Methods).

7. AGRADECIMENTOS



Projeto: 555193/2006-3

