



## VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA DE ANÁLISE DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM MAÇÃ POR CROMATOGRÁFIA LÍQUIDA COM DETECÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS SEQUENCIAL

Adherlene V. Gouvêa, Lucia Helena P. Bastos, Maria Helena W. M. Cardoso, Nina D. Ortiz, Michelle R. Silva, Débora Carneiro e Armi W. Nóbrega

Departamento de Química - Laboratório de Resíduos de Agrotóxicos - Av. Brasil, 4365 - Manguinhos - Rio de Janeiro - Brasil - CEP: 21.045-900  
e-mail: adherlene.gouvea@incqs.fiocruz.br; lucia.bastos@incqs.fiocruz.br

### 1. INTRODUÇÃO

A maçã é uma das frutas mais cultivadas no mundo e de grande consumo, principalmente por crianças e idosos, portanto a avaliação dos níveis de resíduos de agrotóxicos nessa fruta torna-se importante na avaliação do risco da ingestão de agrotóxicos pela população. As metodologias analíticas desenvolvidas e capazes de responder ao desafio da avaliação de um grande número de substâncias são as multirresiduais. A cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial é a técnica analítica mais recente capaz de fornecer informações quantitativas da presença desses resíduos e características inequívocas de identificação dessas substâncias.

### 2. OBJETIVO

Desenvolver, otimizar e validar a determinação analítica de sete agrotóxicos (famoxadona, etrinfós, clorpirifós, clorpirifós metil, azinfós metil, dimetoato e fosmete) pela metodologia mini-Luke modificada com a técnica de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial.

### 3. METODOLOGIA

A extração da polpa de maçã foi feita com a metodologia mini-Luke modificada. O fluxograma encontra-se descrito na Figura 1.

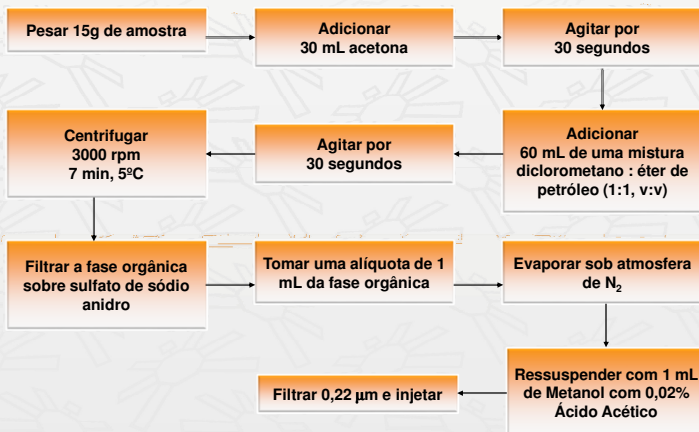


Figura 1 – Fluxograma da metodologia mini-Luke modificada utilizada no estudo

As condições analíticas de detecção e quantificação definidas no estudo encontram-se relacionadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições analíticas de detecção e quantificação

Agrotóxico	Transição MRM	Tipo de Transição	Espécie do Ion Precursor	Voltagem do Cone (V)	Energia de Colisão (eV)
Famoxadona	392,0>331,0	Quantificação	[M + NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	15	10
	392,0>238,0	Qualificação			20
Etrinós	292,9>124,9	Quantificação	[M + H] <sup>+</sup>	35	25
	292,9>264,9	Qualificação			17
Clorpirifós	350,0>96,8	Quantificação	[M + H] <sup>+</sup>	20	33
	350,0>197,8	Qualificação			25
Clorpirifós Metil	322,0>124,8	Quantificação	[M + H] <sup>+</sup>	25	25
	322,0>289,8	Qualificação			20
Azinfós Metil	318,0>159,9	Quantificação	[M + H] <sup>+</sup>	15	9
	318,0>131,9	Qualificação			17
Dimetoato	230,0>198,8	Quantificação	[M + H] <sup>+</sup>	20	10
	230,0>124,8	Qualificação			25
Fosmete	318,0>132,8	Quantificação	[M + H] <sup>+</sup>	20	35
	318,0>159,9	Qualificação			20

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seletividade do método foi avaliada e a amostra foi considerada branca da matriz maçã e adequada para o uso na validação da metodologia. Na figura 2 está representado o TIC do branco da polpa de maçã obtido na avaliação da seletividade da metodologia e TIC da separação cromatográfica otimizada para os agrotóxicos selecionados para o estudo.

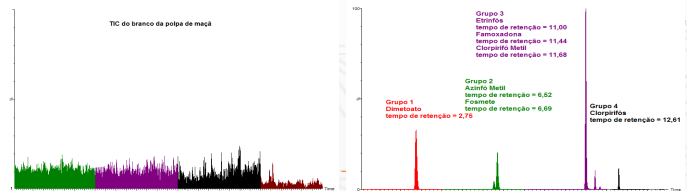


Figura 2 – TIC do branco da polpa de maçã e o TIC da separação cromatográfica otimizada para os agrotóxicos selecionados para o estudo

Valores de r insatisfatórios foram observados apenas para o clorpirifós metil. A homogeneidade das variâncias dos resíduos do dimetoato e do fosmete apresentaram heterocedasticidade. Todos os agrotóxicos tiveram a avaliação da regressão significativa. Os resultados da avaliação das curvas analíticas encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Avaliação das curvas analíticas

Substância	Equação de Regressão Linear	R <sup>2</sup>	r	Teste Cochran
Famoxadona	y = 582,81 x + 1235,86	0,9949	0,9974	Homocedástico
Etrinós	y = 7784,09 x + 49054,11	0,9908	0,9954	Homocedástico
Clorpirifós	y = 1969,32 x + 10880,89	0,9887	0,9943	Homocedástico
Clorpirifós Metil	y = 414,49 x + 2594,67	0,8599	0,9273	Homocedástico
Azinfós Metil	y = 1211,44 x + 14097,01	0,9566	0,9781	Heterocedástico
Dimetoato	y = 3779,45 x + 16563,99	0,9924	0,9962	Heterocedástico
Fosmete	y = 6073,28 x + 44516,55	0,9880	0,9940	Heterocedástico

Nos ensaios de recuperação os resultados foram satisfatórios para todos os agrotóxicos avaliados nos limites de 70 a 120% definidos pelo SANCO (2010). Os resultados do estudo encontram-se na tabela 3.

Tabela 3 – Resultados das fortificações feitas para avaliação da precisão, exatidão, LD e LQ dos agrotóxicos selecionados para o estudo.

Substância	Limite de Detecção (mg.kg <sup>-1</sup> )	Limite de Quantificação (mg.kg <sup>-1</sup> )	Precisão Repetitividade CV (%)	Exatidão Recuperação (%)
Famoxadona	0,00119	0,00859	3	90
Etrinós	0,00061	0,00841	6	102
Clorpirifós	0,00099	0,00967	11	64
Clorpirifós Metil	0,00344	0,00939	6	78
Azinfós Metil	0,00212	0,00845	5	91
Dimetoato	0,00064	0,00812	11	87
Fosmete	0,00260	0,00859	7	89

### 5. CONCLUSÃO

O desenvolvimento e otimização dos parâmetros analíticos selecionados para a metodologia proposta no presente estudo demonstraram ser adequados dentro dos padrões internacionais de qualidade. Os requisitos mínimos de validação analítica foram alcançados e as etapas realizadas representam um modelo a ser implementado no laboratório para desenvolvimento da metodologia para cerca de duzentos diferentes agrotóxicos em matrizes de alimentos.

### 6. AGRADECIMENTOS