

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM VIGILÂNCIA SANITÁRIA  
INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE DE QUALIDADE EM SAÚDE  
FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ

Claudia Verônica da Silva Crispim

**VALIDAÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DE MÉTODO MULTIRRESÍDUOS PARA  
DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM OVOS POR CLUE-EM/EM**

Rio de Janeiro

2023

Claudia Verônica da Silva Crispim

VALIDAÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DE MÉTODO MULTIRRESÍDUOS PARA  
DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM OVOS POR CLUE-EM/EM

Monografia apresentada ao Curso de Residência Multiprofissional em Saúde na Área de Vigilância Sanitária com Ênfase na Qualidade de Produtos, Ambientes e Serviços, do Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, da Fundação Oswaldo Cruz, como requisito para a obtenção do título de Especialista por ter concluído o Curso de Residência Multiprofissional em Saúde na Área de Vigilância Sanitária com Ênfase na Qualidade de Produtos, Ambientes e Serviços.

Tutora: Lucia Helena Pinto Bastos

Preceptoras: Maria Helena Wohlers Morelli Cardoso e  
Angélica Castanheira de Oliveira

Rio de Janeiro

2023

## Catálogo na Fonte

Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

Biblioteca

Crispim. Claudia Veronica da Silva

Validação e implementação de método multirresíduos para determinação de agrotóxicos em ovos por CLUE-EM/EM. / Claudia Veronica da Silva Crispim. - Rio de Janeiro: INCQS/FIOCRUZ, 2023.

97 f.: il.

Monografia (Programa de Residência Multiprofissional em Saúde na Área de Vigilância Sanitária com Ênfase na Qualidade de Produtos, Ambientes e Serviços) - Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2023.

Tutora: Lucia Helena Pinto Bastos

Preceptoras: Maria Helena Wohlers Morelli Cardoso

Angélica Castanheira de Oliveira

1. Limite Máximo de Agrotóxico em Alimentos. 2. Contaminação de Alimentos - análise. 3. Ovos de Galinhas - contaminação. I. Título.

Validation and implementation of a multi-residue method for the determination of pesticides in eggs by LC-MS/MS.

Claudia Verônica da Silva Crispim

**VALIDAÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DE MÉTODO MULTIRRESÍDUOS PARA  
DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM OVOS POR CLUE-EM/EM**

Monografia apresentada ao Curso de Residência Multiprofissional em Saúde na Área de Vigilância Sanitária com Ênfase na Qualidade de Produtos, Ambientes e Serviços, do Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, da Fundação Oswaldo Cruz, como requisito para a obtenção do título de Especialista por ter concluído o Curso de Residência Multiprofissional em Saúde na Área de Vigilância Sanitária com Ênfase na Qualidade de Produtos, Ambientes e Serviços.

Aprovado em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

Silvana do Couto Jacob (Doutora)

Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

Leonardo de Souza Lopes (Mestre)

Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

Lucia Helena Pinto Bastos (Doutora) - Tutora

Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

Maria Helena Wohlers Morelli Cardoso (Doutora) - Preceptora

Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, Claudia e Salomão, e ao meu padrasto, Seung, que sempre me orientaram, apoiaram e incentivaram, e mesmo na adversidade, nunca mediram esforços para permitir que eu tivesse a oportunidade de me dedicar aos estudos.

À minha família por todo o apoio, as frequentes palavras de afeto e terem compreendido que a distância foi necessária para alcançar esse objetivo.

Ao INCQS e seus funcionários, pela iniciativa em ofertar e manter o Programa de Pós-Graduação e a Residência Multiprofissional, pela oportunidade de fazer parte desta história de zelo pela saúde da população brasileira.

À minha tutora, Lucia Helena, e às minhas preceptoras, Maria Helena e Angélica, por terem me recebido e integrado ao laboratório, por todos os ensinamentos e mentoria durante esses dois anos de residência. A profissional que sou hoje é um reflexo do exemplo da ética e disposição com a qual vocês realizam este trabalho tão importante.

Aos meus amigos, especialmente ao Rodrigo, pelo companheirismo incondicional, desde a minha aprovação na residência até a defesa deste título. Compartilhar os momentos de alegria, e os difíceis, com vocês tornou tudo mais leve.

À Alice e Maria Clara, que me acolheram e me fizeram sentir em casa no Rio de Janeiro. Vocês foram anjos na minha vida e sempre serei grata.

Ao meu namorado, Guilherme, e sua mãe, Maria José, por todo carinho e por tantas vezes terem facilitado os meus dias, principalmente quando estava redigindo esta monografia.

Aos meus colegas da residência, Vanessa, Marcielli, Hugo, Ricardo e Larissa, com quem percorri a maior parte desta jornada, pelo convívio amistoso e trocas de experiência que tanto agregaram para minha formação.

Ao Ministério da Saúde, pela bolsa concedida.

Aos membros da banca examinadora, por terem aceitado o convite.

Essencialmente, todos os modelos estão  
errados, mas alguns são úteis.

George E. P. Box

## RESUMO

Ovos são itens fundamentais na dieta brasileira por serem uma fonte acessível de proteínas, minerais e vitaminas. O Brasil está entre os maiores produtores de ovos do mundo, sendo que mais de 99% desta produção é destinada ao mercado interno. Os agrotóxicos são utilizados para reduzir as perdas devido a pragas e doenças, e garantir segurança alimentar à população, no entanto, isto implica na presença de resíduos, cuja exposição pode resultar em efeitos tóxicos para o ser humano e para o meio ambiente. Estudos anteriores relatam a presença de agrotóxicos em ovos, acima dos Limites Máximos de Resíduos estipulados pelas entidades competentes. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi validar um método para determinação de resíduos de agrotóxicos em ovos, atendendo aos requisitos da NBR ISO/IEC 17025, e permitir a análise desta matriz e colaboração com programas nacionais de monitoramento. A análise foi realizada utilizando o extração pelo método QuEChERS e por cromatografia acoplada a espectrometria de massas, que são comumente utilizados para determinação de resíduos de agrotóxicos em alimentos. O método foi validado de acordo com os parâmetros e critérios estabelecido pelo SANTE/11312/2021. O método validado foi aplicado na análise de 15 amostras obtidas comercialmente no município do Rio de Janeiro/RJ. Dos 324 agrotóxicos avaliados, 247 (76,23%) atenderam aos critérios estabelecidos para os parâmetros de seletividade, linearidade, precisão, exatidão e limite de quantificação do método e foram considerados validados. Foi identificada a ciromazina em uma amostra na concentração de 0,05 mg kg<sup>-1</sup>, sendo considerada insatisfatória, devido a presença deste agrotóxica em ovos não ser permitida no Brasil.

**Palavras-Chave:** Resíduos de Agrotóxicos, Validação Analítica, Ovos.

## ABSTRACT

Eggs are fundamental items in the Brazilian diet as they are an affordable source of proteins, minerals, and vitamins. Brazil is among the world's largest egg producers, with more than 99% of this production being destined for the domestic market. Pesticides are used to reduce losses due to pests and diseases and ensure food security for the population; however, this implies the presence of residues whose exposure can result in toxic effects for humans and the environment. Previous studies have reported the presence of pesticides in eggs above the Maximum Residue Limits stipulated by competent authorities. In this context, the objective of this study was to validate a method for determination of pesticide residue in eggs in order to attend the requirements of ISO 17025, and allow the analysis of this matrix and collaboration with national monitoring programs. The analysis was performed using the QuEChERS extraction method and chromatography coupled with mass spectrometry, which are commonly used for the determination of pesticide residues in food. The method was validated in following SANTE/11312/2021 guidance on parameters and criteria. The validated method was applied to the analysis of 15 samples commercially obtained in the city of Rio de Janeiro, RJ. Of the 324 pesticides evaluated, 247 (76,23%) met the criteria established for selectivity, linearity, precision, accuracy, and method limit of quantification, and thus by, were considered validated. Cyromazine was identified in a sample at a concentration of 0.05 mg kg<sup>-1</sup>, which was considered unsatisfactory, since the presence of this pesticide in eggs is not allowed in Brazil.

**Keywords:** Pesticide Residue, Analytical Validation, Eggs.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Estrutura básica do ovo de galinha.	13
<b>Figura 2</b> - Produção de ovos brasileira entre 1987 e 2022, segundo o IBGE.	14
<b>Figura 3</b> - Exemplos de sistema de produção de ovos de galinhas.	15
<b>Figura 4</b> - Utilização de agrotóxicos pelos 10 maiores países consumidores em 2020.	20
<b>Figura 5</b> - Registros de agrotóxicos concedidos pelo MAPA de 2000 a 2022.	21
<b>Figura 6</b> - Fontes de contaminação por agrotóxicos para ovos de galinhas.	23
<b>Figura 7</b> - Comparação entre etapas dos métodos QuEChERS original, da AOAC (2007) e o modificado por Pereira e colaboradores (2020).	25
<b>Figura 8</b> - Esquema de separação de substâncias por cromatografia líquida em fase reversa.	27
<b>Figura 9</b> - Esquema de equipamento de cromatografia líquida.	27
<b>Figura 10</b> - Formação de íons por ionização por electrospray.	28
<b>Figura 11</b> - Esquema de um detector triplo quadrupolo sequencial.	29
<b>Figura 12</b> - Processamento de amostras de ovos.	36
<b>Figura 13</b> - Extração de amostras de ovos pelo método QuEChERS.	36
<b>Figura 14</b> - Etapa de limpeza, diluição e filtração do extrato	37
<b>Figura 15</b> - Cromatograma das amostras branco, fortificada, ponto 3 da curva analítica e amostra 5 para o agrotóxico ciromazina	48
<b>Quadro 1</b> - Efeitos tóxicos agudos e crônicos da exposição a agrotóxicos.	19
<b>Quadro 2</b> - Identificação, tipo de produção, meio de obtenção e local de produção das amostras de ovos avaliadas pelo método validado	35
<b>Quadro 3</b> - Condições utilizadas no método analítico por CLUE-EM/EM	38
<b>Quadro 4</b> - Parametros avaliados para validação do método analítico e seus respectivos critérios de aceitação	40
<b>Quadro 5</b> - Concentrações da curva analítica utilizada para avaliação da linearidade do intervalo de trabalho	41

## LISTA DE SIGLAS

<b>ABPA</b>	Associação Brasileira de Proteína Animal
<b>ANVISA</b>	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
<b>ANOVA</b>	Análise de Variância
<b>AOAC</b>	<i>Association of Official Analytical Chemists</i>
<b>BPA</b>	Boas Práticas Agrícolas
<b>CG</b>	Cromatografia Gasosa
<b>CG-EM/EM</b>	Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas Sequencial
<b>CLUE-EM/EM</b>	Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência Acoplada a Espectrometria de Massas Sequencial
<b>CV%</b>	Coeficiente de Variação (%)
<b>DDT</b>	1,1,1-tricloro-2,2-di(p-clorofenil)etano
<b>DIPOA</b>	Departamento de Inspeção de Produtos de Origem Animal
<b>DPR%</b>	Desvio Padrão Relativo (%)
<b>EFSA</b>	Autoridade Europeia para a Segurança de Alimentos
<b>EDTA</b>	Ácido etilenodiaminotetraacético
<b>EM</b>	Espectrometria de Massas
<b>ESI</b>	Ionização por Electrospray
<b>Eq.</b>	Equação
<b>FAO</b>	Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura
<b>HPLC</b>	High-Pressure Liquid Chromatography
<b>IA</b>	Ingrediente ativo
<b>INCQS</b>	Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde
<b>INMETRO</b>	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

<b>LMR</b>	Limite Máximo de Resíduo
<b>LQM</b>	Limite de Quantificação do Método
<b>MAPA</b>	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
<b>MMQ</b>	Método do Mínimos Quadrados
<b>MMQO</b>	Método do Mínimos Quadrados Ordinários
<b>MRA</b>	Material de Referência de Agrotóxico
<b>MRM</b>	Monitoramento de Reações Múltiplas
<b>MS1</b>	Primeiro quadrupólo de um detector triploquadrupolar
<b>MS2</b>	Segundo quadrupólo de um detector triploquadrupolar
<b>PARA</b>	Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos
<b>PNCRC</b>	Programa Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes
<b>POP</b>	Procedimento Operacional Padrão
<b>QqQ</b>	Detector do tipo tripo quadrupolo
<b>QuEChERS</b>	<i>Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe</i>
<b>RDC</b>	Resolução da Diretoria Colegiada
<b>RIISPOA</b>	Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal
<b>RTIQ</b>	Requisitos Técnicos de Identidade e Qualidade
<b>SDA</b>	Secretaria de Defesa Agropecuária
<b>SNVS</b>	Sistema Nacional de Vigilância Sanitária

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
<b>1.1</b>	<b>Ovos</b>	<b>13</b>
1.1.1	Composição e importância nutricional	13
1.1.2	Produção	14
1.1.3	Qualidade	16
<b>1.2</b>	<b>Agrotóxicos</b>	<b>17</b>
1.2.1	Utilização e riscos para saúde humana	17
1.2.2	Agrotóxicos no Brasil	19
1.2.3	Programas de Monitoramento	22
1.2.4	Agrotóxicos em Ovos	23
<b>1.3</b>	<b>Análise de Resíduos de Agrotóxicos</b>	<b>24</b>
1.3.1	QuEChERS	24
1.3.2	CLUE-EM/EM	26
1.3.3	Validação Analítica	29
<b>1.4</b>	<b>JUSTIFICATIVA</b>	<b>32</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>33</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b>	<b>33</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b>	<b>33</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>34</b>
<b>3.1</b>	<b>Solventes, reagentes e materiais de referência</b>	<b>34</b>
3.1.1	Material de Referência de Agrotóxicos	34
<b>3.2</b>	<b>Amostras</b>	<b>34</b>
<b>3.3</b>	<b>Preparo de amostras</b>	<b>36</b>
<b>3.4</b>	<b>Análise por CLUE-EM/EM</b>	<b>37</b>
<b>3.5</b>	<b>Ensaio pré-validação</b>	<b>39</b>
<b>3.6</b>	<b>Validação analítica</b>	<b>40</b>
3.6.1	Seletividade	40
3.6.2	Linearidade e Intervalo de trabalho	40
3.6.3	Precisão e Exatidão	41
3.6.4	Limite de Quantificação do Método	42
3.7	Aplicação do método validado em amostras de ovos	42
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>44</b>
<b>4.1</b>	<b>Obtenção de amostra branco</b>	<b>44</b>

<b>4.2 Ensaio pré-validação</b>	<b>44</b>
<b>4.3 Validação analítica</b>	<b>44</b>
4.3.1 Seletividade	44
4.3.2 Linearidade e Intervalo de Trabalho	45
4.3.3 Precisão	46
4.3.4 Exatidão	46
4.3.5 Limite de Quantificação do Método	47
<b>4.4 Aplicação do método validado em amostras de ovos</b>	<b>47</b>
<b>5 CONCLUSÃO</b>	<b>50</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>51</b>
<b>APÊNDICE A – TAXAS DE RECUPERAÇÃO OBTIDAS NO ENSAIO PRÉ-VALIDAÇÃO</b>	<b>63</b>
<b>APÊNDICE B – LMRS DE AGROTÓXICOS AVALIADOS NA VALIDAÇÃO PARA MATRIZ OVOS</b>	<b>68</b>
<b>APÊNDICE C – PARÂMETROS DE MRM UTILIZADOS PARA ANÁLISE POR CLAE-EM/EM</b>	<b>71</b>
<b>APÊNDICE D – COEFICIENTES DE VARIAÇÃO OBSERVADOS NA AVALIAÇÃO DE PRECISÃO</b>	<b>82</b>
<b>APÊNDICE E – TAXAS DE RECUPERAÇÃO OBTIDA NA AVALIAÇÃO DE EXATIDÃO</b>	<b>87</b>
<b>APÊNDICE F – LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO DETERMINADOS PARA OS AGROTÓXICOS AVALIADOS</b>	<b>95</b>

# 1 INTRODUÇÃO

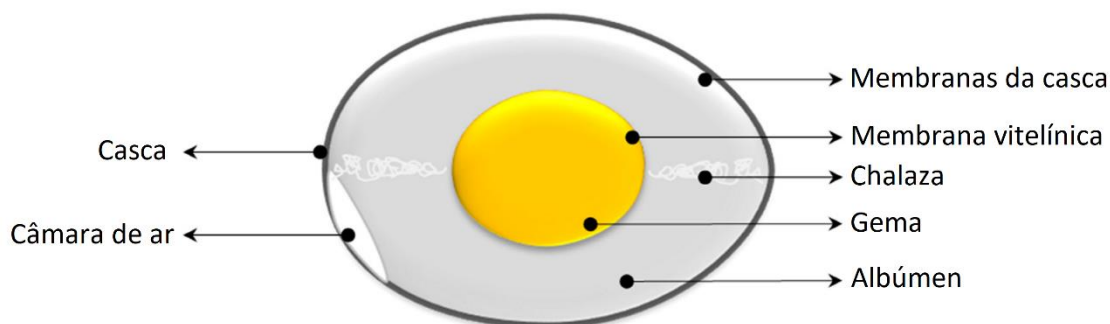
## 1.1 Ovos

### 1.1.1 Composição e importância nutricional

Ovos são itens fundamentais na dieta brasileira por serem uma fonte acessível de proteínas, lipídios, minerais e vitaminas (BRASIL, 2014). O ovo é produzido durante o ciclo reprodutivo das aves, sendo formado a partir da liberação de um óvulo (a gema) do ovário para o oviduto da galinha, onde, independente de ocorrer ou não a fecundação, é envolto por diversas estruturas com o objetivo de nutrir e protegê-lo durante seu desenvolvimento (MAZZUCO, 2008; BOGDANSKI, 2019; DA SILVA, 2020). Deste processo, se origina o seu alto valor nutricional e, conseqüentemente, o interesse comercial.

O produto é constituído essencialmente por quatro componentes: a gema, o albúmen (a clara), as membranas, e a casca (Figura 1) (BOGDANSKI, 2019). A casca e as membranas geralmente não são consumidas. Em relação às partes comestíveis, o ovo é composto de 76,1% de água, 12,6% de proteínas, 9,5% de gordura, 0,7% de carboidratos e 1,1% de cinzas (GODBERT, GUYOT e NYS, 2019).

**Figura 1** - Estrutura básica do ovo de galinha.



Fonte: Adaptado de Godbert, Guyot e Nys (2019).

O ovo é considerado um alimento rico em proteínas, lipídios, vitaminas A, D, E K, e do complexo B, e os minerais cálcio, fósforo, zinco e selênio (BOGDANSKI, 2019). A gema, que representa aproximadamente 28% do peso total do ovo, concentra praticamente todo o conteúdo de lipídios, vitaminas e minerais (MAZZUCO, 2008; GODBERT, GUYOT e NYS, 2019). O albúmen, que representa 60% do peso do ovo, é composto primordialmente de água (80%) e proteínas (20%) (BOGDANSKI, 2019).

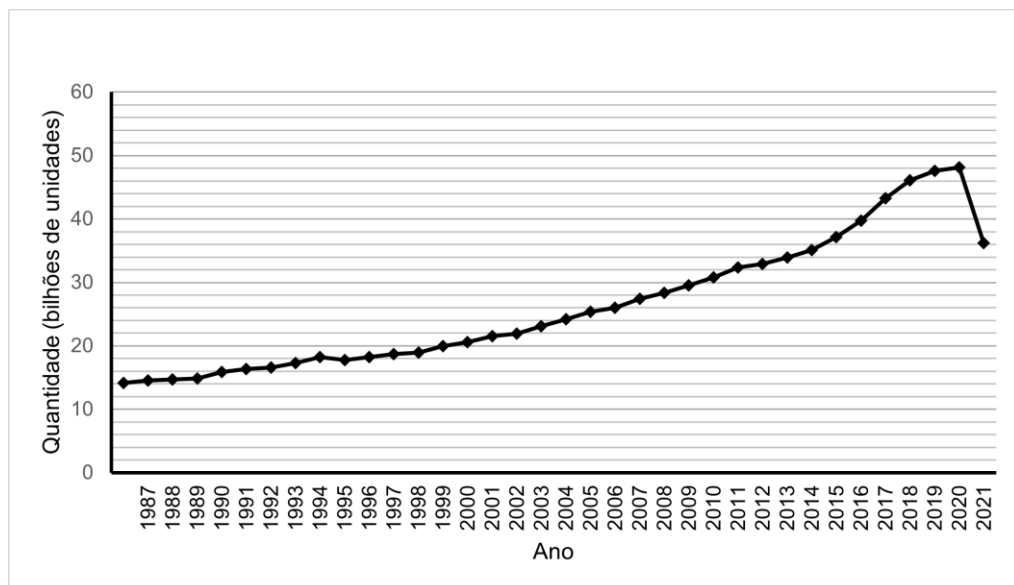
O conteúdo proteico está distribuído de forma equivalente entre a gema e clara, sendo que, na gema, encontra-se, principalmente, as proteínas apolipoproteína B, apovitelina, vitelogenina, albumina sérica, imunoglobulinas, ovoalbumina e ovotransferrina, e no albúmen, ovomucina, ovoalbumina, inibidores de protease, lisozima, and peptídeos (GODBERT, GUYOT e NYS, 2019).

Estas características nutricionais, em conjunto com a possibilidade de utilização para diversos fins culinários, explicam o consumo frequente e crescente de ovos pela população mundial. De acordo com a Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA), o consumo *per capita*, em 2021, foi de 257 ovos. O consumo mundial varia entre 36 até 358 unidades de ovos por ano per capita, nos países africanos e no México, respectivamente (GODBERT, GUYOT e NYS, 2019).

### 1.1.2 Produção

O Brasil está entre os maiores produtores de ovos do mundo. Em 2021, foram produzidas mais de 54 milhões de unidades, das quais 99,54% foram destinadas ao mercado interno (ABPA, 2022).

**Figura 2** - Produção de ovos brasileira entre 1987 e 2022, segundo o IBGE.



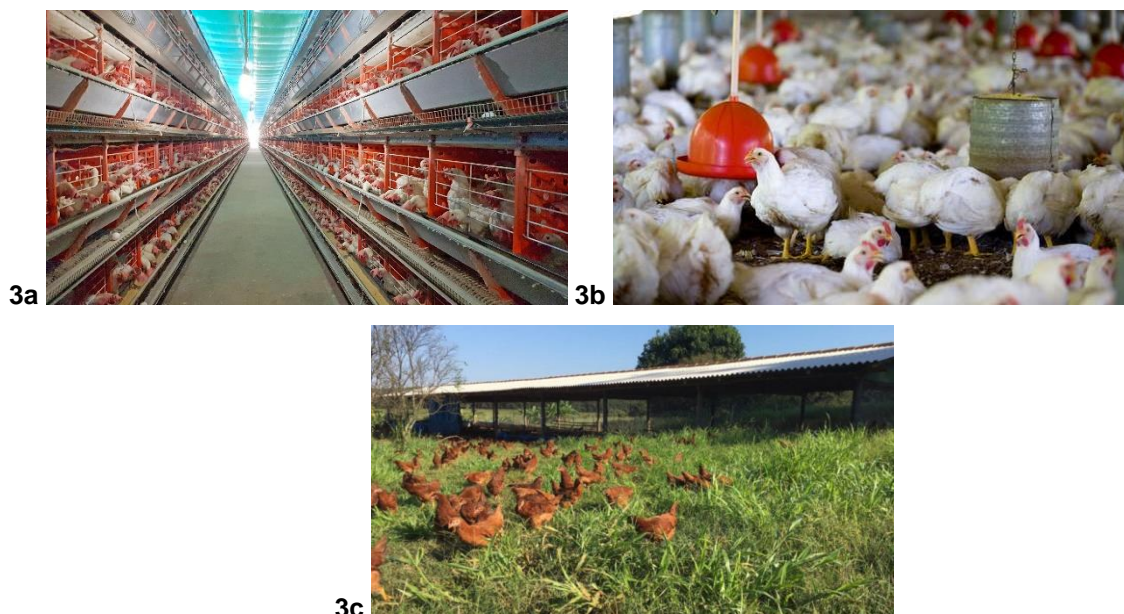
Fonte: Adaptado de BRASIL (2022a).

Nota: até o momento da publicação deste trabalho os dados sobre a produção de 2022 haviam sido coletados somente até o 3º trimestre.

A produção de ovos pode ser realizada em diversos sistemas. O sistema conhecido como convencional se estabeleceu após 1950, com o objetivo de otimizar a produção, permitindo aumento do número de galinhas por espaço, do controle

ambiental e da facilidade no gerenciamento do plantel (ARNO, 2022). Este é o sistema adotado em 95% das granjas no Brasil, onde as galinhas poedeiras são mantidas em confinamento em gaiolas (Figura 3), que podem ser dispostas de forma piramidal ou vertical (MAZZUCO et al, 2016; dos REIS, 2022).

**Figura 3** - Exemplos de sistema de produção de ovos de galinhas.



Fonte: ABREU, 2017; DRUMOND, 2022; INICIATIVA MIRA, 2022.  
 Legenda: 3a, sistema convencional; 3b, sistema *cage-free*; 3c: sistema caipira.

A crescente preocupação dos consumidores com o bem-estar animal culminou na publicação, em 1999, da Diretiva 1999/74/CE pelo Conselho da União Europeia, que trouxe normas para garantir a proteção das galinhas poedeiras, incluindo a proibição da inclusão de novas gaiolas em serviço, a partir de 2003, e finalmente, da criação em gaiolas, a partir de 2012.

Os sistemas livres de gaiolas (Figura 3b), ou *cage-free*, também conhecidos como alternativos, podem permitir ou não o acesso das galinhas a um ambiente externo. No sistema semi-intensivo são utilizados aviários com piso de cama, poleiros e ninhos, que podem conter um ou mais níveis. No sistema de produção caipira (Figura 3c), ou *free-range*, as galinhas são alojadas em galpões com acesso a uma área externa (piquetes) (SILVA; de ABREU; MAZZUCO, 2020).

O sistema de produção orgânico de ovos é similar ao sistema caipira, no entanto, é regulamentado pela Instrução Normativa nº 46, de 06 de outubro de 2011, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), e deve atender a lei



nº 10.831 de 23 de dezembro de 2003, que define um sistema orgânico de produção como:

“aquele em que se adotam técnicas específicas, mediante a otimização do uso dos recursos naturais e socioeconômicos disponíveis e o respeito à integridade cultural das comunidades rurais, tendo por objetivo a sustentabilidade econômica e ecológica, a maximização dos benefícios sociais, a minimização da dependência de energia não-renovável, empregando, sempre que possível, métodos culturais, biológicos e mecânicos, em contraposição ao uso de materiais sintéticos, a eliminação do uso de organismos geneticamente modificados e radiações ionizantes, em qualquer fase do processo de produção, processamento, armazenamento, distribuição e comercialização, e a proteção do meio ambiente”.

### 1.1.3 Qualidade

A qualidade é definida por diferentes autores como propriedade de um produto que apresenta adequação ao uso, a conformidade com as exigências e a presença de atributos de interesse do consumidor à um preço acessível, não sendo estes fatores excludentes entre si (CROSBY, 1984; DEMING, 1990; JURAN, 1992).

A conformidade com a legislação sanitária é uma forma de garantir a qualidade de um produto alimentício. A produção, comercialização e o consumo humano de ovos são regulamentados pelo MAPA (BRASIL, 2017a). Os requisitos técnicos de identificação e qualidade (RTIQ) são definidos pela Portaria SDA/MAPA Nº 612, de 06 de julho de 2022.

Os critérios para instalações de produção, classificação e industrialização dos ovos estão dispostos na Resolução Conjunta DIPOA/SDA/MAPA Nº 1, de 09 de janeiro de 2003 (BRASIL, 2003a; BRASIL, 2022b). Para obter a autorização de funcionamento, os estabelecimentos de produção e distribuição de ovos devem atender ao Decreto nº 9.013, de 29 de março de 2017, que dispõe sobre o Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal (RIISPOA).

Uma das determinações do RIISPOA é que:

“os produtos de origem animal devem atender aos parâmetros e aos limites microbiológicos, físico-químicos, de resíduos de produtos de uso veterinário, contaminantes e outros estabelecidos neste Decreto, no RTIQ ou em normas complementares” (BRASIL, 2017a).

A ausência de perigos físicos, químicos e microbiológicos assegura que um alimento é seguro, ou seja, que não apresenta risco para a saúde do consumidor (ALVARENGA, 2011). A contaminação microbiológica é um ponto crítico conhecido

para ovos (PEREIRA *et al*, 2021), no entanto, estudos relatam a presença de contaminante e resíduos químicos, como dioxinas, bifenilos policlorados e agrotóxicos (JONDREVILLE; FOURNIER; FEIDT, 2011; EFSA, 2018; PETRLIK *et al*, 2022). Desta forma, controlar a presença destas substâncias e de possíveis fontes de contaminação é essencial para garantir a qualidade dos ovos produzidos.

## 1.2 Agrotóxicos

### 1.2.1 Utilização e riscos para saúde humana

Os agrotóxicos são utilizados pela indústria agropecuária com o objetivo de reduzir as perdas combatendo a pragas e doenças que acometem os cultivos, e assim, garantir segurança alimentar à população (COSTA e PIRES, 2016). A Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, define que os agrotóxicos são:

- “a) os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos;
- b) substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento”.

Os agrotóxicos podem ser classificados de acordo com seu alvo de controle biológico como inseticidas, fungicidas, herbicidas, raticidas, fumigantes, algicidas, avicidas, nematocidas, moluscicidas, acaricidas, reguladores de crescimento, desfoliantes e dissecentes (BRAIBANTE e ZAPPE, 2012). Os agrotóxicos também são classificados por suas propriedades químicas (PERES; MOREIRA; DUBOIS, 2003).

O primeiro agrotóxico sintético amplamente utilizado foi o DDT (1,1,1-tricloro-2,2-di(*p*-clorofenil)etano), da classe dos organoclorados, utilizado na Segunda Guerra Mundial para o controle de vetores que causavam doenças humanas (BRAIBANTE e ZAPPE, 2012). Após esse período, em 1945, a produção passou a ser voltada para agricultura, onde foi considerado revolucionário, pela sua ação de amplo-espectro contra insetos, baixa toxicidade para mamíferos, facilidade de aplicação e persistência (COSTA e PIRES, 2016).

Entre 1945 e 1970, foram desenvolvidos diversos agrotóxicos da classe dos organoclorados (DDT, lindano, clordano), organofosforados (fenitrotona, parationa e malationa) e carbamatos (carbofurano, aldicarbe e carbaril) (STEPHENS e SOLOMON, 1993; PERES; MOREIRA; DUBOIS, 2003).

A utilização em massa dos agrotóxicos teve início na década de 50, com a “Revolução Verde”, que foi um momento de grande pressão política para adoção de um novo modelo de produção agrícola, conhecido como agronegócio (LUCCHESI, 2005). Este modelo propunha a utilização de máquinas, sementes transgênicas, agrotóxicos e a implantação da monocultura em grandes plantações, como uma forma de aumentar a produtividade e, conseqüentemente, acabar com a fome no mundo (SERRA et al, 2016).

No entanto, a utilização de agrotóxicos apresentava desvantagens como a ressurgência, surgimento de pragas secundárias e a resistência, para os quais a solução empregada era aumentar as doses (FLINT e van den BOSCH, 1981). Após anos de uso irracional, na década de 60, cientistas começaram a alertar para os possíveis efeitos da exposição, a curto e longo prazo, a estas substâncias para o ser humano (Quadro 1) e para o meio ambiente (LUCCHESI, 2005; SARAVI e SHOKRZADEH, 2011).

A contaminação por agrotóxicos se tornou um problema de saúde pública quando se constatou que os organoclorados, devido a sua alta estabilidade e tendência a se acumular em tecidos adiposos, eram encontrados no solo, na fauna e nos trabalhadores rurais, inclusive no leite materno, o que levou ao banimento do DDT, nos Estados Unidos (FLINT e van den BOSCH, 1981). Os organofosforados, por sua vez, que são considerados como uma opção menos persistente e mais seletiva, também causavam muitas intoxicações agudas e crônicas (Quadro 1) (FLINT e van den BOSCH, 1981; LALAH et al, 2022).

**Quadro 1** - Efeitos tóxicos agudos e crônicos da exposição a agrotóxicos.

Tipo de intoxicação	Tempo de exposição	Sintomas comuns
Aguda	Até 24 horas	Irritação na pele, boca e garganta, ardência, desidratação, alergias, dor no peito, dificuldade de respirar, dor de estômago, náuseas, vômitos, diarreia, dor de cabeça, transpiração anormal, fraqueza, câimbras, tremores e irritabilidade.
Crônica	Meses ou anos	Insônia, depressão, asma, lesões hepáticas e renais, incapacidade de gerar filhos, teratogênese e câncer.

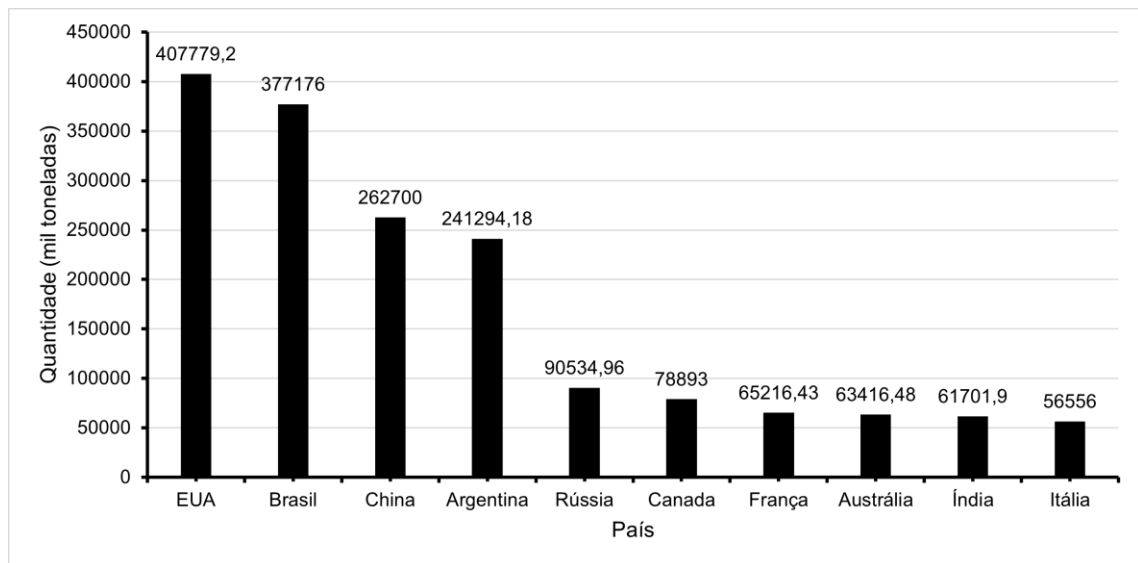
Fonte: PERES, MOREIRA e DUBOIS, 2003; BRASIL, 2021a.

A partir de 1970, estudos com o objetivo de reduzir a persistência e resistência dos agrotóxicos levaram à descoberta de novas classes, como os piretróides sintéticos, avermectinas e reguladores hormonais de crescimento (STEPHENSON e SOLOMON, 1993). Além disso, com o avanço da biotecnologia, surgiram os organismos geneticamente modificados (STEPHENSON e SOLOMON, 1993).

### 1.2.2 Agrotóxicos no Brasil

O Brasil foi um dos países que recebeu mais investimentos para adoção do modelo de agronegócio (SERRA et al, 2016). Diversas políticas públicas foram realizadas para incentivar a produção e o consumo de agrotóxicos (LUCCHESI, 2005; MORAES, 2019). De acordo com a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO), em 2020, foi considerado o 2º maior consumidor mundial, ficando atrás apenas dos Estados Unidos (Figura 4) (FAO, 2022).

**Figura 4** - Utilização de agrotóxicos pelos 10 maiores países consumidores em 2020.



Fonte: Adaptado de FAO (2022a).

Entre 1970 e 1980, surgiu um movimento ambientalista que buscava a regulação do uso de agrotóxicos (DUARTE, 2020), culminando na promulgação da Lei dos Agrotóxicos (Lei nº 7.802), que trouxe diversos critérios para o registro e aplicação dessas substâncias (BRASIL, 1989). Uma de suas determinações é que:

“Os agrotóxicos, seus componentes e afins, só poderão ser produzidos, exportados, importados, comercializados e utilizados, se previamente registrados em órgão federal, de acordo com as diretrizes e exigências dos órgãos federais responsáveis pelos setores da saúde, do meio ambiente e da agricultura.” (BRASIL, 1989, grifo nosso).

A criação do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS) e da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), pela Lei 9.782, de 26 de fevereiro de 1999, trouxe maior estrutura para a vigilância sanitária (SILVA; COSTA; LUCHESE, 2018). Esta Lei define que:

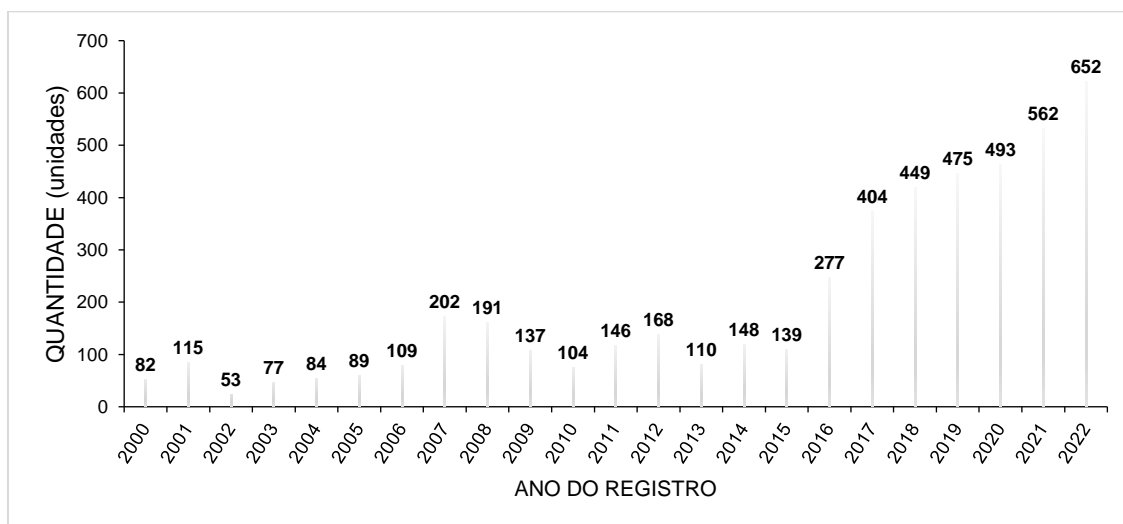
“Consideram-se bens e produtos submetidos ao controle e fiscalização sanitária pela Agência:  
II - alimentos, inclusive bebidas, águas envasadas, seus insumos, suas embalagens, aditivos alimentares, limites de contaminantes orgânicos, resíduos de agrotóxicos e de medicamentos veterinários;” (BRASIL, 1999, grifo nosso).

Considerando este novo cenário, o registro de agrotóxicos, regido pela Lei 7.802, regulamentado pelo Decreto 4.074, de 4 de janeiro de 2002, passou a ser

realizado por um modelo tripartite. Dessa forma, o Ministério da Saúde é responsável pelo Informe de Avaliação Toxicológica, o Ministério do Meio Ambiente é responsável pela Avaliação do Potencial de Periculosidade Ambiental, e o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento é responsável pelo Parecer de Eficiência e Praticabilidade Agrônômica, e pela concessão do registro, em caso de parecer favorável das outras entidades (BRASIL, 2002a; BRASIL, 2012a).

Nos últimos anos, a pressão para a redução do tempo para a concessão do registro de novos agrotóxicos e a flexibilização do processo têm permitido cada vez mais a inserção de novos produtos formulados no mercado (Figura 5) (BUENO, 2021; BRASIL, 2022c).

**Figura 5** - Registros de agrotóxicos concedidos pelo MAPA de 2000 a 2022.



Fonte: Adaptado de BRASIL (2022c).

Uma das atividades delegadas a ANVISA é a determinação do Limite Máximo de Resíduo (LMR) de agrotóxicos, definido como:

“quantidade máxima de resíduo de agrotóxico ou afim oficialmente aceita no alimento, em decorrência da aplicação adequada numa fase específica, desde sua produção até o consumo, expressa em partes (em peso) do agrotóxico, afim ou seus resíduos, por milhão de partes de alimento (em peso) (ppm ou mg/kg)” (BRASIL, 2012b),

O LMR é determinado pela avaliação de relatório de estudo de campo, submetido pela empresa pleiteante durante registro de um produto formulado, pelo qual encontra-se a quantidade mínima residual resultante da aplicação do agrotóxico conforme as Boas Práticas Agrícolas (BPA) (BRASIL, 2020). Cabe ressaltar que,

através deste estudo, o LMR é definido ou confirmado individualmente em cada cultura e para cada ingrediente ativo (IA) contido nos produtos formulados (BRASIL, 2012b), cujos conceitos são:

“XVII - ingrediente ativo ou princípio ativo - agente químico, físico ou biológico que confere eficácia aos agrotóxicos e afins;  
XXXV – produto formulado – agrotóxico ou afim obtido a partir de produto técnico ou de pré-mistura, por intermédio de processo físico, ou diretamente de matérias-primas por meio de processos físicos, químicos ou biológicos” (BRASIL, 2002a).

A ANVISA publica e mantém atualizadas monografias para cada IA cujo uso é autorizado no Brasil (BRASIL, 2002b). Atualmente, os agrotóxicos permitidos para cada cultura e seus respectivos LMRs também podem ser acessados via o Painel de Monografias, em site eletrônico (BRASIL, 2022d).

### 1.2.3 Programas de Monitoramento

O monitoramento de resíduos de agrotóxicos em alimentos de origem animal e vegetal é uma competência do Ministério da Saúde e do Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2002a).

A ANVISA iniciou suas atividades de monitoramento em 2001, sendo o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) oficialmente criado em 2003, através da Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) Nº 119, a qual foi substituída pela RDC Nº 200 (BRASIL, 2003b; BRASIL, 2022e). Considerando a competência da ANVISA, o foco deste programa tem sido avaliar alimentos de origem vegetal expostos à venda em supermercados (LOPES e ALBUQUERQUE, 2021).

O Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC) foi instituído pela Portaria Ministerial Nº 51, 06 de maio de 1986 (BRASIL, 1999). Neste programa são realizados testes para identificação e quantificação de drogas veterinárias autorizadas e proibidas, agrotóxicos, contaminantes inorgânicos, micotoxinas e dioxinas para diversos produtos de origem animal, incluindo ovos (BRASIL, 2022f). Um de seus objetivos é:

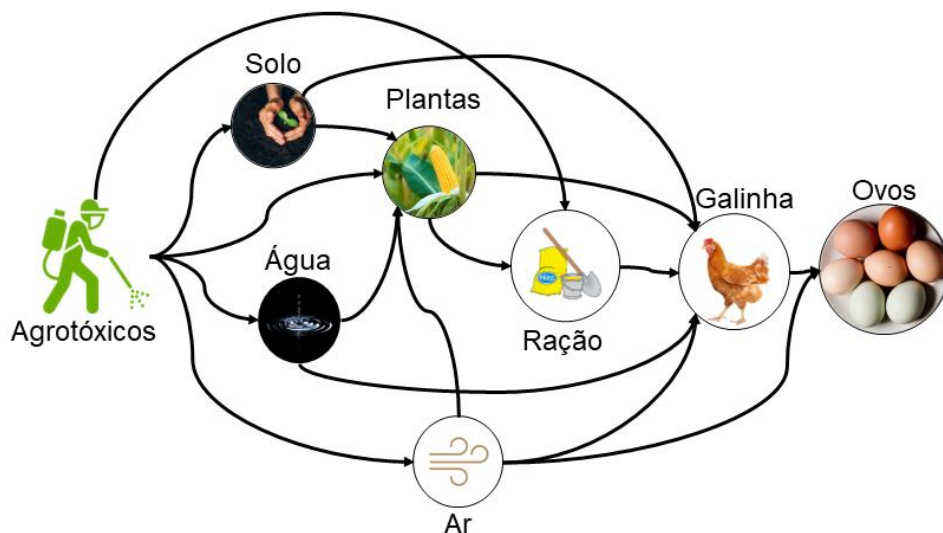
“conhecer o potencial de exposição da população aos resíduos nocivos à saúde do consumidor, parâmetro orientador para a adoção de políticas nacionais de saúde animal e fiscalização sanitária” (BRASIL, 1999).

Os dados obtidos pelo PNCRC e o PARA dão embasamento para a implantação de medidas, como proibição ou a reavaliação toxicológica de agrotóxicos cujo uso seja considerado irregular (BRASIL, 2019b).

#### 1.2.4 Agrotóxicos em Ovos

A contaminação da carne e ovos de galinha por agrotóxicos não é um problema recente (WARE, 1961; HASHEMY-TONKABONY e MOSSTOFIAN, 1979). A exposição das galinhas e ovos aos agrotóxicos pode ocorrer pela alimentação, o ambiente e por transmissão vertical (Figura 6) (BOUWMAN et al, 2015; PETRLIK et al, 2018; GERLETTI et al, 2020).

**Figura 6** - Fontes de contaminação por agrotóxicos para ovos de galinhas.



Fonte: Adaptado de Petrlík e colaboradores (2018).

O estudo de Ahmad, Salem e Estaitieh (2010) demonstrou que, mesmo com o banimento de organoclorados, na Jordânia, estes compostos ainda foram encontrados em 28% (n = 134) dos ovos analisados. Em 2017, após ser identificada a contaminação por fipronil em ovos em 26 países da União Europeia, a Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (EFSA) realizou a análise de 4032 ovos de galinha frescos, e identificou níveis acima do LMR em 601 (14,9%) destes (EFSA, 2018), o que serviu como alerta para outros países.

No Brasil, estudos avaliando a contaminação por ovos já foram realizados anteriormente, Ciscato (2010) identificou alacloro em 1 (0,7%) dentre 150 amostras analisadas. Parente e colaboradores (2017) identificaram piretróides acima do LMR em 30 de 90 amostras, sendo que, do total, 62 continham cipermetrina. Pereira e



colaboradores (2020) identificaram resíduos de espiroxamina, pirimifós, mefosfolam e piraclostrobina ao avaliar amostras de ovos de galinhas criadas em sistema livre de gaiolas (*cage-free*).

O PNCRC apresenta resultados para a avaliação de agrotóxicos em ovos anualmente desde 2017. Ao todo, já foram avaliadas 189 amostras quanto a presença de resíduos de agrotóxicos pelo programa neste período, e somente uma amostra, analisada em 2021, foi considerada não-conforme, apresentando diflubenzurom em quantidade acima do LMR (BRASIL, 2017b, 2018, 2019c, 2020a, 2021b).

### **1.3 Análise de Resíduos de Agrotóxicos**

Os alimentos são considerados amostras, ou matrizes, complexas devido conter diversos grupos de componentes, como proteínas, carboidratos e gorduras, o que dificulta a avaliação da sua qualidade através de testes laboratoriais (SOUZA-SILVA; GIONFRIDDO; PAWLISZYN, 2015). A análise de resíduos de agrotóxicos evoluiu conforme o avanço da tecnologia para alcançar métodos cada vez mais sustentáveis, rápidos, precisos e robustos (SOUZA-SILVA; GIONFRIDDO; PAWLISZYN, 2015).

Devido a esta complexidade, existe a necessidade de métodos específicos de pré-tratamento e extração que promovam a separação de interferentes, que pode ser realizada por diversos modos, como extração líquido-líquido, em fase sólida dispersiva e pelo método QuEChERS (WAHAB, 2022). Os métodos utilizados para a separação, identificação e detecção podem ser de cromatografia acoplada a diferentes detectores, eletroquímicos, de quimioluminescência ou de fluorescência (WANG et al, 2019).

Neste trabalho, a metodologia avaliada e aplicada foi adaptada de Pereira e colaboradores (2020), onde utilizou-se o método QuEChERS, para a extração, partição e limpeza, e a cromatografia acoplada a espectrometria de massas sequencial (CLUE-EM/EM), para identificação e quantificação dos analitos.

#### **1.3.1 QuEChERS**

O método QuEChERS foi proposto como uma forma simples, rápida e barata de extrair agrotóxicos de frutas e vegetais. Seu nome é uma sigla, que significa *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe* (ANASTASSIADES et al, 2003), ou,

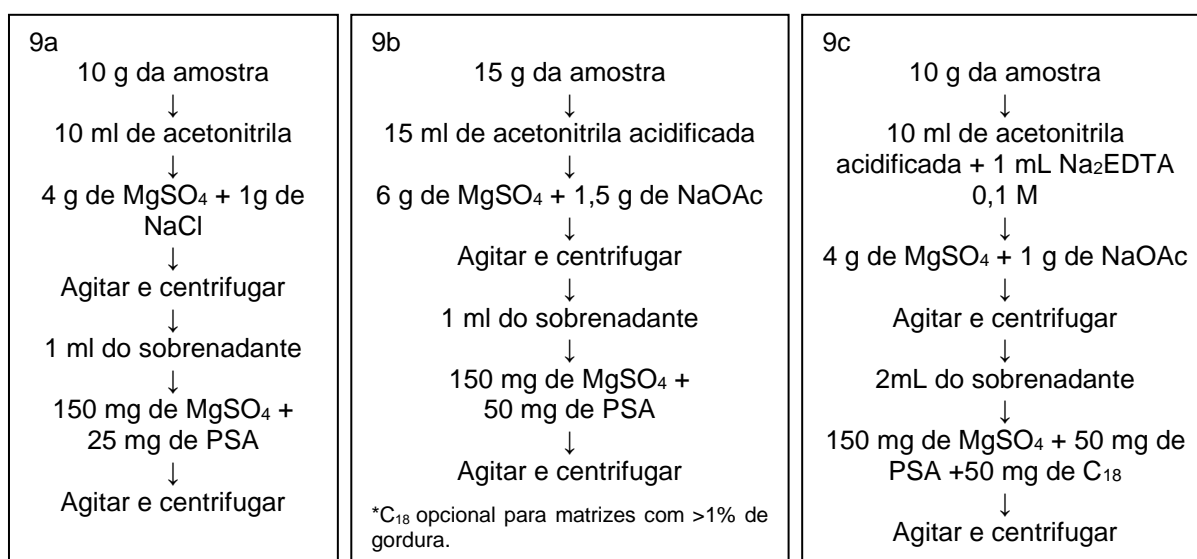
em tradução livre, Rápido, Fácil, Econômico, Efetivo, Robusto e Seguro (PRESTES et al, 2009).

O método se fundamenta em três etapas: a extração da amostra por solvente orgânico, utilizando quantidades ótimas de cada um; a adição sais, que promovem a relargagem, do inglês, “*salting out*”, resultando na concentração dos compostos de interesse na fase orgânica; a extração em fase sólida-dispersiva do sobrenadante, para exclusão de interferentes e água residual (PRESTES, 2009).

No formato original, o QuEChERS resultava em boas recuperações (85 a 101%) dos analitos, no entanto, modificações foram realizadas para possibilitar a extração de agrotóxicos pH-dependentes e a análises de alimentos gordurosos, como azeitonas (Figura 7) (LEHOTAY, MASTOVSKA, YUN, 2005; LEHOTAY; MASTOVSKÁ; LIGHTFIELD, 2005).

O método proposto por Pereira e colaboradores (2020) (Figura 7), foi baseado nos estudos de Mertzig e colaboradores (2012) e Frenich e colaboradores (2010), e realiza as seguintes modificações: reduz a quantidade de amostra, e insere a adição de ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), durante a extração, e a adição de octadecilsilano (C<sub>18</sub>) durante a limpeza, tornando o método mais adequado para uma matriz de natureza lipofílica, como os ovos (LEHOTAY; MASTOVSKÁ; YUN, 2005).

**Figura 7** - Comparação entre etapas dos métodos QuEChERS original, da AOAC (2007) e o modificado por Pereira e colaboradores (2020).



Fonte: ANASTASSIADES et al, 2003; AOAC, 2007; PEREIRA et al, 2020.

Legenda: 9a: Método original; 9b: Método oficial da Associação de Químicos Agrícolas Oficiais de 2007; 9c: Método proposto por Pereira e colaboradores (2020).

### 1.3.2 CLUE-EM/EM

A cromatografia acoplada a espectrometria de massas (CLUE-EM/EM e CG-EM/EM, do inglês, UPLC-MS/MS e GC-MS/MS) é o método mais comum empregado nas análises de resíduos de agrotóxicos (WANG et al, 2019; WAHAB et al, 2022). A sensibilidade destas técnicas avançadas permite a análise simultânea de centenas de agrotóxicos, nos métodos conhecidos como multirresíduos (SONG et al, 2019; GOLGE; LIMAN; KABAK, 2021).

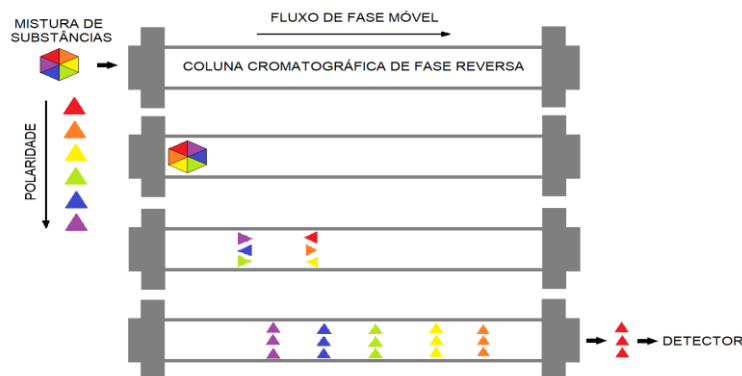
Degani e colaboradores (2009) definem que:

“A cromatografia é um método físico-químico de separação. Está fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases imiscíveis, a fase móvel e a fase estacionária”.

A cromatografia pode ser classificada de acordo com o estado físico da fase móvel, em sólida ou líquida, e o uso de cada tipo depende, principalmente, da polaridade e volatilidade dos analitos (GIGER, 2009). A cromatografia líquida é versátil, sendo adequada para análise de compostos semi e não-voláteis, além de ser a melhor opção para compostos com baixa termoestabilidade (GIGER, 2009; SILVA e COLLINS, 2011).

O tipo mais empregado em separações analíticas, inclusive na análise de agrotóxicos, é a cromatografia líquida em fase reversa (Figura 8), que utiliza fase móvel polar e fase estacionária apolar (DEGANI; CASS; VIEIRA, 2009; WAHAB et al, 2022). Esse modo é vantajoso, permitindo a adição de tampões, que reduzem a supressão de sinal do analito em matrizes complexas (CHOI; HERCULES; GUSEV, 2001).

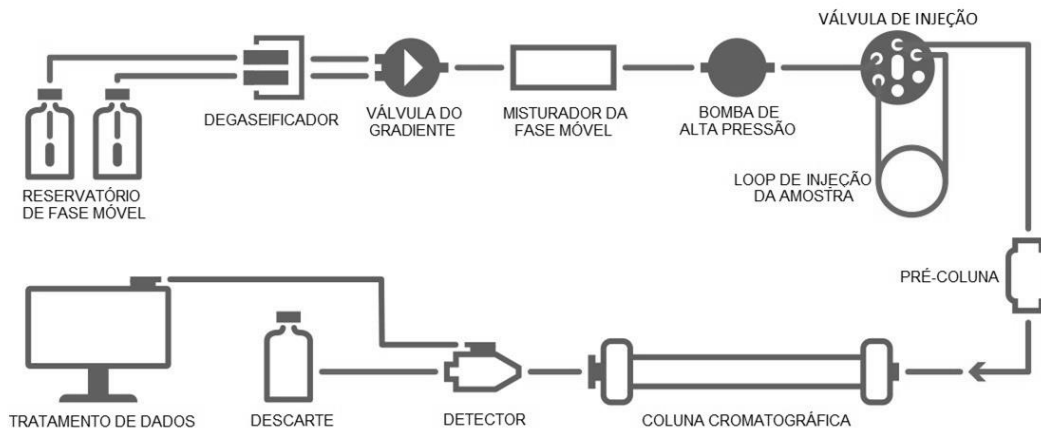
**Figura 8** - Esquema de separação de substâncias por cromatografia líquida em fase reversa.



Fonte: o autor.

A cromatografia líquida de ultra eficiência (Figura 9) representou um aumento da eficiência da técnica através da utilização de colunas cromatográficas com fases estacionárias de tamanho de partículas e comprimento menores, e sistema capazes de suportar altas pressões, o que resultou em métodos mais rápidos, com maior resolução e menor volume de solvente gasto (MALDANER e JARDIM, 2009).

**Figura 9** - Esquema de equipamento de cromatografia líquida de ultra eficiência.



Fonte: Adaptado de Universidade de Tu Delft (2022).

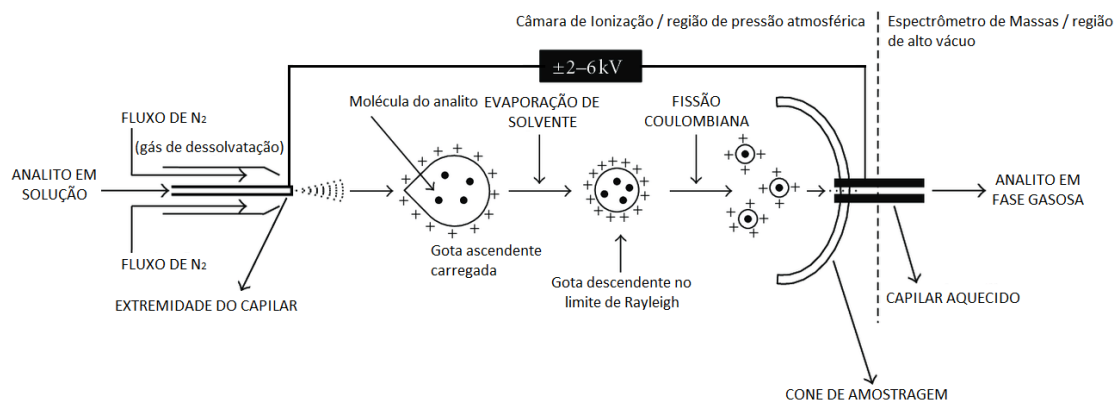
Diversos tipos de detectores podem ser utilizados em associação com técnicas cromatográficas, como ultravioleta, arranjo de diodos, captura de elétrons, ionização de chama, e espectrômetro de massas (EM) (WAHAB et al, 2022). A espectrometria de massas garante um alto nível de confiança na identificação de substâncias, além permitir a diferenciação de compostos com o mesmo tempo de retenção ( $t_R$ ), sendo considerada o padrão ouro para análise de resíduos de agrotóxicos (GU, 2019; HERNÁNDEZ-MESA; MORENO GONZÁLEZ, 2022).

Esta técnica fundamenta-se na identificação de compostos através da razão massa-carga ( $m/z$ ), e, portanto, exige a ionização dos analitos, o que, inicialmente, tornava sua associação com a cromatografia líquida problemática, mas foi solucionado pelo desenvolvimento de fontes de ionização em pressão atmosférica, como a ionização por electrospray (ESI), a ionização química e a fotoionização (BANERJEE e MAZUMDAR, 2012; GU, 2019).

A ESI é a mais aplicada, e se dá pela passagem do fluxo do cromatógrafo para a fonte por um capilar, em cuja extremidade encontra-se um potencial elétrico que promove a formação de gotículas com carga em sua superfície (Figura 10) (GU, 2019).

Estas gotículas são submetidas a um fluxo de gás em alta temperatura (gás de dessolvatação), que remove o solvente, reduzindo-as gradualmente até que a densidade de carga na superfície chega ao limite de Rayleigh, ocasionando a fissão coulombiana e a liberação dos analitos ionizados, que são atraídos pelo cone de amostragem com carga oposta (energia do cone) (MORAES e LAGO, 2003; BUSTILLOS, 2019; GU, 2019).

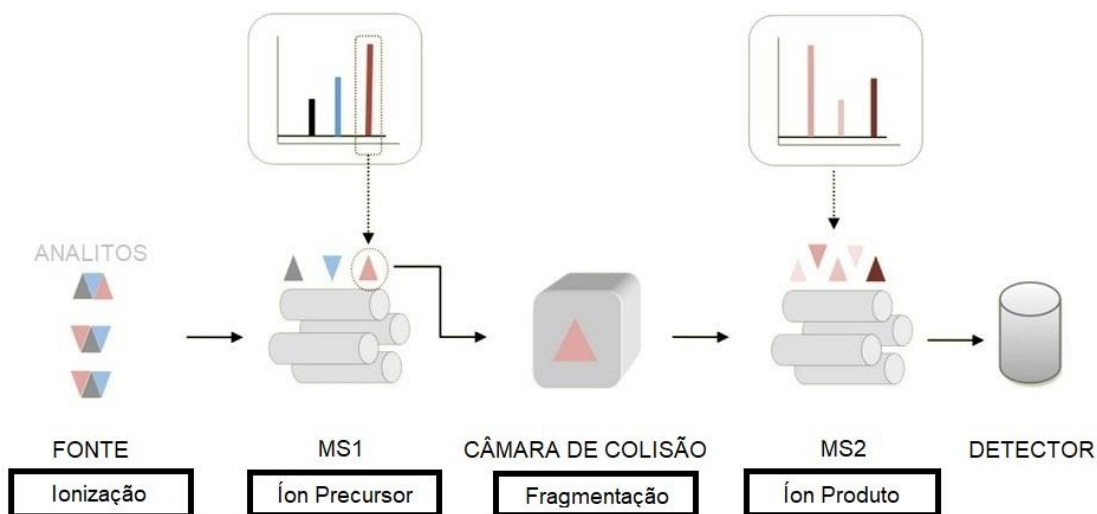
**Figura 10** - Formação de íons por ionização por electrospray.



Fonte: Adaptado de Banerjee e Mazumdar (2012).

A segunda etapa é a análise dos íons, que ocorre em alto vácuo, e pode ser performada em sistemas com um único ou "três" quadrupolos (QqQ), sendo o último considerado apropriado para métodos multirresíduos (BANERJEE e MAZUMDAR, 2012; IBÁÑEZ, 2017).

**Figura 11** - Esquema de um detector triplo quadrupolo sequencial.



Fonte: Adaptado de Creative Proteomics (2022).

Legenda: O analisador triplo quadrupolo sequencial contém três partes: o primeiro quadrupolo (MS1), que classifica e filtra íons precursores vindos da fonte de ionização pela razão massa-carga; o segundo quadrupolo, ou câmara de colisão, onde ocorre a fragmentação do íon precursor; o terceiro quadrupolo (MS2), cuja função é idêntica à do MS1, abrangendo íons precursor e produto (IBÁÑEZ, 2017; GU, 2019).

A fragmentação é induzida pela interação com um gás de colisão inerte sob um potencial elétrico, e essa reação é conhecida como transição, do íon precursor para o íon produto (GU, 2019). Cada substância é caracterizada por diversas transições, que permitem a identificação por monitoramento de reações múltiplas (MRM) (IBÁÑEZ, 2017).

Por fim, o detector coleta e quantifica os íons classificados e filtrados pelo analisador, convertendo em um sinal de abundância, que é transmitido para o computador para tratamento dos dados (GU, 2019). Geralmente, a transição de maior abundância é utilizada para quantificação, e a segunda maior para confirmação (IBÁÑEZ, 2017).

### 1.3.3 Validação Analítica

Um laboratório deve adotar medidas para garantir a qualidade dos resultados emitidos. Uma forma é conquistar e manter a acreditação na NBR ISO/IEC 17025, uma norma de padronização dos requisitos para afirmar a competência dos laboratórios para realização de ensaios e calibração (ABNT, 2017). De acordo com esta norma, para a implantação de um método não normalizado é necessário validá-lo, ou seja, demonstrar que tem desempenho adequado para aplicação a qual será destinado (ABNT, 2017).

É uma competência do laboratório determinar qual técnica deve ser aplicada na validação do método (INMETRO, 2018). Convém seguir os guias orientativos, nacionais e internacionais, que têm por objetivo dar embasamento para o cumprimento deste requisito (INMETRO, 2018; SANTE, 2022; SHARMA et al, 2021).

Os parâmetros críticos que devem ser determinados durante a validação de um método quantitativo, são a seletividade, a linearidade, o intervalo de trabalho, a precisão, a exatidão, a recuperação e o limite de quantificação (INMETRO, 2018). Especificamente para análise de agrotóxicos utilizando espectrometria de massas, adicionam-se a estes, a análise do efeito de matriz, razão de íons e  $t_R$  (SANTE, 2022).

A seletividade é a capacidade de diferenciar um analito na presença de outros analitos, ou de interferentes (INMETRO, 2018). A identificação de um analito na amostra por CLUE-EM/EM se dá pela presença de picos com o mesmo  $t_R$  e razão de íons esperados para o analito, além disso, os picos devem se sobrepor completamente (IBÁÑEZ, 2017; SANTE, 2020). Desta forma, a ausência de picos com estas características em uma amostra branco, livre de agrotóxicos, é considerado um indicativo de seletividade (INCQS, 2020; SANTE, 2022).

O efeito de matriz ocorre quando os compostos da matriz, ao serem co-extraídos com os analitos, acarretam na supressão ou amplificação do sinal, o que afeta a seletividade e linearidade (INMETRO, 2018). Esta tendência pode ser mitigada pela adoção de uma etapa de limpeza e a utilização de curva de calibração em matriz (SANTE, 2022).

A linearidade é a capacidade do método de obter resultados diretamente proporcionais à concentração do analito (INMETRO, 2018) e pode ser avaliada por regressão linear pelo método dos mínimos quadrados (MMQ) (ICH, 1995). Através deste método, é possível encontrar uma relação linear onde a reta esteja o mais próximo possível de todos os pontos, ou seja, a soma dos quadrados dos resíduos ( $SQ_{re}$ ) - os resíduos são as diferenças entre o valor estimado pela equação e o valor observado - seja mínima (MOITA e NETO, 2010).

O método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO) somente é adequado quando a relação entre os dados for linear e homocedástica (PIMENTEL e NETO, 1996). O coeficiente de correlação ( $r$ ) é indicativo da qualidade da relação linear,

mas esta pode ser inspecionada visualmente pelo gráfico da reta (PIMENTEL e NETO, 1996; ICH, 1995).

A homocedasticidade é característica de um modelo cuja variância seja constante, ou homogênea, o que pode ser avaliado pelos testes de Cochran, Bartlett e Levene, sendo o primeiro adequado para dados de distribuição normal (PIMENTEL e NETO, 1996; OLIVEIRA, 2021). Caso os dados sejam heterocedásticos, pode-se utilizar o método dos mínimos quadrados ponderados (PIMENTEL e NETO, 1996).

A significância do modelo é avaliada pela comparação da variação da abundância do sinal, explicada pela relação linear prevista, ou seja, em função da concentração analisada, com a variação explicada pelos resíduos (PIMENTEL e NETO, 1996; GONDIM, 2015).

O coeficiente de determinação é um indicativo desta significância, uma vez que estima a influência da soma quadrática decorrente da regressão ( $SQ_{reg}$ ) na soma quadrática total ( $SQ_t$ ), que é a somatória de  $SQ_{re}$  e  $SQ_{reg}$  (PIMENTEL e NETO, 1996). No entanto, este não deve ser conclusivo, sendo ideal realizar a Análise de Variância (ANOVA), na qual as médias quadráticas da regressão e dos resíduos são submetidas ao teste  $F$  de Snedecor, para determinar se a regressão é estatisticamente significativa (PIMENTEL e NETO, 1996; NETO, SCARMINIO, BRUNS, 2001; GONDIM, 2015)

A exatidão é o grau de concordância entre concentração experimental e a concentração real e pode ser avaliada por ensaio de recuperação (INMETRO, 2018). A precisão é a capacidade de um método de demonstrar o mesmo resultado para diferentes análises de uma mesma amostra, e pode ser avaliada por ensaio de repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade (ICH, 1995; INMETRO, 2018).

O limite de quantificação é a menor concentração em que o analito pode ser quantificado na amostra com precisão e exatidão e pode ser determinado de forma visual ou matemática (INMETRO, 2018). Esta avaliação pondera a mínima concentração em que um sinal pode ser diferenciado do ruído do branco (INMETRO, 2018).



A razão de íons e o  $t_R$  são parâmetros de identificação que devem ser observados para garantir a validade dos resultados (SANTE, 2022). A razão de íons é a razão entre as áreas dos picos de quantificação e confirmação (SANTE, 2022).

No INCQS, a validação é realizada segundo o protocolo do Procedimento Operacional Padrão (POP) de nº 65.3120.082: Parâmetros Estatísticos para Validação de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (INCQS, 2020) que inclui todos estes parâmetros.

#### **1.4 JUSTIFICATIVA**

A utilização de agrotóxicos está amplamente difundida no modelo de produção agropecuário brasileiro. Sabendo-se dos possíveis efeitos agudos e crônicos da exposição a essas substâncias, faz-se necessário avaliar o risco relacionado a isto e implementar medidas de controle e mitigação do mesmo.

A exposição da população brasileira a agrotóxicos através da alimentação é um tema em constante construção e é uma das prioridades da ANVISA, segundo a Agenda Regulatória 2021-2023. Logo, é relevante avaliar se os ovos, que são produzidos e consumidos no Brasil contém resíduos de agrotóxicos, de forma a fornecer dados que embasem as ações das entidades competentes.

A utilização do método avaliado neste trabalho obteve sucesso em um ensaio prévio realizado no Setor de Agrotóxicos do INCQS. No entanto, para a implantação de um método em um laboratório regulado pela NBR ISO/IEC 17025 é necessária a validação desta metodologia a fim de garantir a confiabilidade dos resultados obtidos.

A obtenção do método validado para a determinação de agrotóxicos em ovos e implementação no Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, permite a colaboração com os programas de monitoramento de resíduos de agrotóxicos e contribui para o acesso da população a alimentos seguros.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Otimizar e validar um método multirresíduos para determinação de agrotóxicos em ovos.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Avaliar o método conforme os critérios estabelecidos para validação
- Obter um método validado para determinação de agrotóxicos de interesse para a matriz ovo
- Aplicar o método validado na análise de resíduos de agrotóxicos em amostras de ovo oriundas do estado do Rio de Janeiro.

### **3 METODOLOGIA**

#### **3.1 Solventes, reagentes e materiais de referência**

Todos os solventes utilizados foram grau HPLC ou CG. O formiato de amônio, ácido fórmico, acetato de sódio, ácido acético, sulfato de magnésio anidro e o EDTA utilizados são grau P.A. (para análise).

##### **3.1.1 Material de Referência de Agrotóxicos**

Os materiais de referência de agrotóxicos (MRA) utilizados são certificados e apresentam pureza maior que 95%. Os MRAs foram obtidos comercialmente de forma individual ou em mistura. As soluções-estoque de MRA foram preparadas por dissolução, no caso de sólidos, e diluição, em caso de líquidos, em solvente adequado, e posteriormente, estas foram utilizadas para o preparo das soluções intermediárias de MRA utilizadas neste trabalho.

A partir das soluções estoques individuais e de misturas, foram preparadas duas misturas intermediárias distintas contendo todos os IAs de interesse avaliados na validação, chamadas de misturas finais. Estas foram preparadas em metanol acidificado (1% de ácido fórmico) na concentração de  $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ . As duas misturas finais e suas diluições foram utilizadas, respectivamente, para fortificação e quantificação das amostras.

Os IAs presentes nas mistura finais e sua situação legal quanto à presença em ovos estão descritos no APÊNDICE B.

#### **3.2 Amostras**

As amostras 1 e 2 foram utilizadas como branco, respectivamente, na validação e na análise de amostras comerciais. As amostras 3 a 18 foram obtidas comercialmente em estabelecimentos do município do Rio de Janeiro, sendo provenientes de diferentes locais (Quadro 2). As amostras foram processadas, extraídas e analisadas conforme os métodos descritos neste trabalho.

**Quadro 2** - Identificação, tipo de produção, meio de obtenção e local de produção das amostras de ovos avaliadas pelo método validado

Código da amostra	Descrição	Sistema de produção	Meio de obtenção	Local de Produção
1	Ovos vermelhos	Agricultura familiar	Doação	Nova Friburgo - RJ
2	Ovos vermelhos	Orgânica	Comercial	Itirapina - SP
3	Ovos vermelhos enriquecidos com ômega 3, vitamina E e selênio	Convencional	Comercial	Itanhandu - MG
4	Ovos brancos com gemas especiais de coloração mais intensa	Convencional	Comercial	Itanhandu - MG
5	Ovos brancos	Convencional	Comercial	Sem informação
6	Ovos vermelhos	<i>Cage-free</i>	Comercial	Itanhandu - MG
7	Ovos vermelhos	<i>Cage-free</i>	Comercial	Itanhandu - MG
8	Ovos vermelhos, enriquecidos com omêga 3, vitamina E e selênio.	Convencional	Comercial	Itanhandu - MG
9	Ovos vermelhos	Convencional	Comercial	São José do Vale do Rio Preto – RJ
10	Ovos vermelhos	Convencional	Comercial	Porto Feliz - SP
11	Ovos brancos	Convencional	Comercial	Passa Quatro - MG
12	Ovos caipiras	Orgânica	Comercial	Teresópolis - RJ
13	Ovos brancos	Convencional	Comercial	Santa Maria de Jetibá – ES
14	Ovos caipiras	Agricultura familiar	Comercial	Nova Friburgo - RJ
15	Ovos vermelhos	Convencional	Comercial	São Manuel - SP
16	Ovos brancos	<i>Cage-free</i>	Comercial	Itanhandu - MG
17	Ovos vermelhos	Convencional	Comercial	São Manuel - SP
18	Ovos brancos	Convencional	Comercial	Sem informação

Fonte: O autor.

### 3.3 Preparo de amostras

As amostras foram processadas seguindo as orientações *Codex Alimentarius* (1999). Para cada amostra, foram utilizados 4 ovos, dos quais a casca foi removida, e o conteúdo (gema e clara) homogeneizado em liquidificador industrial. As amostras foram armazenadas em recipientes plásticos (Figura 12c) e refrigeração (-10 a -25°C) até o momento da extração.

**Figura 12** - Processamento de amostras de ovos.

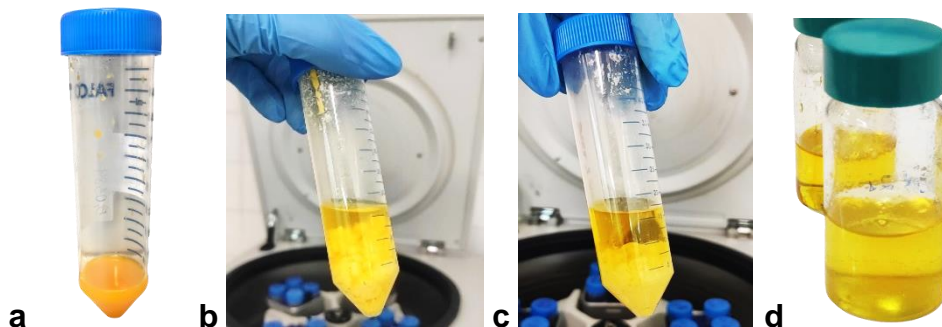


Fonte: o autor.

Legenda: a – Exemplo de amostra de ovos (4 unidades); b – Homogeneização do conteúdo em liquidificador industrial; c – Acondicionamento em recipiente plástico.

A extração foi realizada de acordo com o método QuEChERS (ANASTASSIADES et al, 2003). Foram pesados 5 g de cada amostra em tubo de polipropileno de 50 mL. Ao tubo, foram adicionados 1 mL de uma solução EDTA dissódico 0,1 mM ou 0,1 M e 10 mL de acetonitrila acidificada (1% de ácido acético). Foi realizada agitação em vórtex durante 30 segundos. Adicionou-se 1 g de acetato de sódio e 4 g de sulfato de magnésio anidro. Foi realizada agitação em vórtex durante 30 segundos. Em seguida, o tubo foi submetido a centrifugação durante 7 min, a 3500 rpm em 20°C. O sobrenadante foi separado e armazenado em frasco de vidro.

**Figura 13** - Extração de amostras de ovos pelo método QuEChERS.

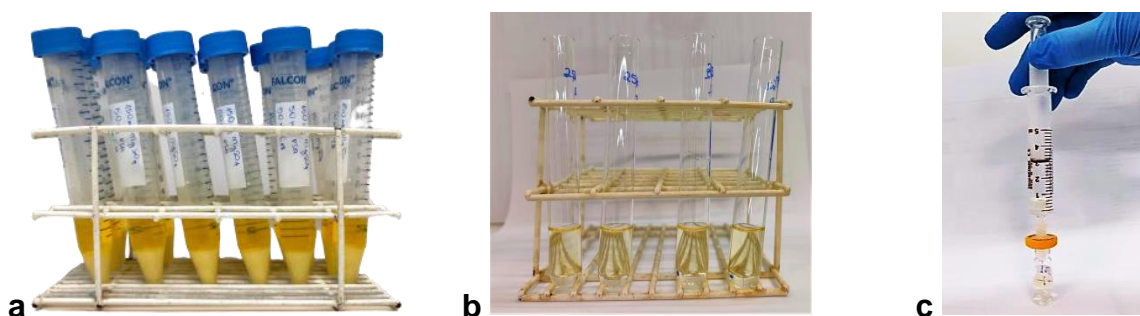


Fonte: o autor.

Legenda: a - Tubos de polipropileno de 50 mL contendo 5 g da amostra; b – Amostra após adição de sais de extração; c - Amostra após centrifugação; d – Sobrenadante (Extrato).

Para a limpeza, 3 mL do sobrenadante foram transferidos para um tubo de polipropileno contendo 50 mg de octadecilsilano, 50 mg de amina primária-secundária, e 150 mg de sulfato de magnésio anidro. O tubo foi agitado em vórtex durante 30 segundos. O tubo foi submetido a centrifugação durante 7 min, a 3500 rpm em 20°C. O sobrenadante foi diluído em proporção 1:1 com metanol e filtrado em membrana de porosidade de 0,22 µm para um vial.

**Figura 14** - Etapa de limpeza, diluição e filtração do extrato



Fonte: o autor.

Legenda: a – Tubos de polipropileno de 15 mL contendo o sobrenadante e sais de clean-up; b – Tubos de ensaio para diluição do extrato; c – Solução amostra filtrada em vial para análise por CLUE-EM/EM.

Para análises da amostra branco e das amostras comerciais, antes da extração, foi realizada a fortificação com 0,5 mL de uma solução de fenurom a 0,38 µg mL<sup>-1</sup>. Agitou-se o tubo em vórtex por 30 segundos, aguardou-se 15 minutos, e prosseguiu-se com a extração conforme descrito.

### 3.4 Análise por CLUE-EM/EM

Um cromatógrafo ACQUITY UPLC™ (Waters, USA) acoplado a um espectrômetro de massas Quattro Premier XE™ (Waters, EUA), operando no modo positivo, com sistema de aquisição de dados pelo software MassLynx™ e Target Lynx™ versão 4.1, foi utilizado para análise nas seguintes condições:

**Quadro 3** - Condições utilizadas no método analítico por CLUE-EM/EM

CLUE		
Método	UPLC_Agrotóxicos_2022	
Coluna analítica ACQUITY UPLC™	BEH C <sub>18</sub> , 1,7 µm, 100 x 2,1 mm	
Pré - coluna VanGuard™	BEH C <sub>18</sub> , 1,7 µm	
Temperatura da coluna	35°C	
Vazão da Fase Móvel	0,3 mL/min	
Volume de injeção	5 µL	
Fase móvel A1	5 mmol/L formato de amônio em água (10% metanol) + 0,1% ácido fórmico	
Fase móvel B1	MeOH 100%	
EM/EM	Modo Positivo	Modo Negativo
Método	UPLC_Agrotóxicos_2022_positivo	UPLC_Agrotóxicos_2022_negativo
Fonte	ES <sup>+</sup>	ES <sup>-</sup>
Voltagem do capilar	0,98 kV	3,00 kV
Temperatura da fonte	100°C	
Tipo de interface	Electrospray (Z-Spray™)	
Fluxo do gás do cone	50L/h de Nitrogênio	
Temperatura de dessolvatação	400°C	
Gás de dessolvatação/fluxo	Nitrogênio ultra puro/ 800 L/h	
Gás de colisão/ pressão	Argônio/ 3,5 x 10 <sup>-3</sup> mbar	

Fonte: Adaptado de INCQS, 2022.

Cada injeção durou 25 minutos, sendo adotado, inicialmente, a eluição em gradiente linear, iniciando em 82,5% (0 min) da fase móvel A1 e finalizando em 5,5% (17,0 min) da mesma, mantendo-se esta condição até 20,0 min, e em seguida, retornando-se a 82,5% da fase móvel A1 e mantendo-se esta condição até o final da injeção. Todas as amostras foram injetadas em duplicata.

A detecção por espectrometria de massas sequencial foi realizada utilizando ionização por electrospray, nos modos positivo e negativo, e monitoramento de reações múltiplas (MRM) agrupadas em janelas de  $t_R$ . As transições de MRM,

tempos de retenção, janelas de  $t_R$ , energias do cone e de colisão foram otimizadas individualmente para cada IA por infusão direta e estão descritas no APÊNDICE C.

A quantificação dos analitos em  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de solvente foi realizada utilizando a interpolação, por regressão linear, das áreas dos picos cromatográficos dos pontos de curva de calibração em matriz, preparada conforme o ensaio de linearidade descrito no tópico 3.6.2, gerando a seguinte equação (eq.):

$$Y = bX + a \leftrightarrow X = \frac{(Y + a)}{b} \text{ (eq. 1)}$$

onde:

- $X$  é a concentração encontrada do analito em  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de solvente;
- $Y$  é a área média dos picos cromatográficos;
- $a$  é o coeficiente linear;
- $b$  é o coeficiente angular obtidos pela curva analítica.

Em seguida, para determinação da concentração de agrotóxicos em  $\text{mg kg}^{-1}$  de cada amostra, a equação utilizada foi:

$$\text{Concentração (mg kg}^{-1}\text{)} = \frac{\text{CE} \times \text{VD}_f \times \text{VET} \times \text{F}}{\frac{\text{VD}_i}{M}} \text{ (eq. 2)}$$

onde

- CE: concentração encontrada em  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ;
- $\text{VD}_f$ : volume de diluição final em mL;
- VET: volume de extração total em mL;
- $\text{VD}_i$ : volume de diluição inicial em mL;
- F: fator de diluição utilizado quando existente;
- M: massa pesada da amostra em g.

### 3.5 Ensaio pré-validação

Dois tubos contendo 5 g da amostra branco foram fortificados com 0,5 mL da mistura de ingrediente ativos a  $0,01 \mu\text{g mL}^{-1}$ . O tubo foi agitado em vórtex durante 30 segundos, aguardou-se 15 minutos, e então, realizou-se a extração utilizando EDTA dissódico 0,1 mM para um tubo e EDTA dissódico 0,1 M para o outro tubo, conforme descrito no tópico 3.2.1. Em seguida, amostras foram submetidas a análise por CLUE-EM/EM. Foi calculada a média das recuperações de cada IA presente na mistura individualmente.



### 3.6 Validação analítica

O método foi validado segundo o protocolo do POP nº 65.3120.082 (INCQS, 2020), que inclui a avaliação de seletividade, intervalo de trabalho, linearidade, precisão, exatidão e limite de quantificação (LQM). Os critérios adotados para cada parâmetro estão descritos no quadro 4. Os parâmetros foram avaliados individualmente quanto ao critério para cada analito presente na mistura de ingredientes ativos de interesse.

A avaliação de resíduos de regressão, significância da regressão e os parâmetros citados anteriormente foram obtidos utilizando planilhas do programa Excel®, desenvolvidas pelo laboratório especificamente para a validação de metodologias analíticas.

**Quadro 4** - Parâmetros avaliados para validação do método analítico e seus respectivos critérios de aceitação

Parâmetro	Critério
Tempo de retenção	$\pm 0,1$ min
Seletividade	Ausência de picos no mesmo t <sub>R</sub> e razão de íons do analito
Linearidade	Regressão significativa
Precisão	$\leq 20\%$
Recuperação	70 - 120%
Limite de quantificação	$\leq$ LMR

Fonte: Adaptado de INCQS (2020).

#### 3.6.1 Seletividade

A seletividade do método foi avaliada pela análise da amostra branco por CLUE-EM/EM e pesquisa de interferentes que apresentassem picos com características similares às utilizadas para identificar os analitos (t<sub>R</sub> e razão entre as áreas dos picos de quantificação e confirmação).

#### 3.6.2 Linearidade e Intervalo de trabalho

A linearidade foi avaliada através de uma curva analítica em matriz construída no intervalo de trabalho definido (0,0025 a 0,200  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , ou, 0,01 a 0,08  $\text{mg/kg}^{-1}$ ). Os pontos da curva foram preparados diluindo 5 concentrações diferentes da mistura de ingredientes ativos na proporção 1:1 com o extrato branco da matriz. As

concentrações das soluções utilizadas e suas respectivas concentrações após a diluição estão dispostas no quadro 5. Cada ponto da curva foi filtrado em membrana de porosidade de 0,22  $\mu\text{m}$  para um vial e analisado por CLUE-EM/EM.

**Quadro 5** - Concentrações da curva analítica utilizada para avaliação da linearidade do intervalo de trabalho

Ponto da curva analítica	Concentração da mistura ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Concentração após diluição 1:1 com branco ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )
P1	0,005	0,0025
P2	0,010	0,0050
P3	0,020	0,0100
P4	0,032	0,0160
P5	0,040	0,0200

Fonte: O autor.

A curva analítica foi avaliada utilizando o MMQO, sendo considerada a relação linear expressa pela eq. 1. Foram calculados os coeficientes de correlação ( $r$ ) e determinação ( $R^2$ ). Os resíduos da regressão foram plotados em gráfico para verificação da ausência de valores aberrantes e foi avaliada a homogeneidade da variância dos resíduos, pelo Teste de Cochran. A significância da regressão foi avaliada por ANOVA, utilizando o teste F-Snedecor.

### 3.6.3 Precisão e Exatidão

A amostra branco foi fortificada com 0,5 mL de duas concentrações da mistura de ingredientes ativos, a 0,12 e 0,20  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , para atingir as concentrações teóricas de 0,012 (nível 1) e 0,020  $\text{mg kg}^{-1}$  (nível 2). Após a adição da solução, agitou-se o tubo em vórtex durante 30 segundos, aguardou-se 15 minutos, e prosseguiu-se a extração conforme descrito no tópico 3.2.1. Esse procedimento foi realizado em 5 replicatas para cada concentração de fortificação.

As amostras foram analisadas por CLUE-EM/EM, sendo realizadas duas injeções para cada amostra, totalizando 10 injeções para cada nível. A concentração real foi calculada utilizando a curva de calibração analítica preparada para avaliação da linearidade.

Para avaliação da exatidão, foi considerada a média das recuperações das 10 injeções de cada nível. A recuperação foi calculada para cada injeção utilizando a seguinte equação:

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\text{concentração média experimental}}{\text{concentração média teórica}} \times 100 \quad (\text{eq. 3})$$

A precisão foi avaliada pelo cálculo do desvio padrão relativo (DPR%), ou coeficiente de variação (CV%), entre as concentrações calculadas das replicatas de cada nível. Para este fim, a equação utilizada foi:

$$\text{DPR (\%)} \text{ ou } \text{CV (\%)} = \frac{s_j}{y} \times 100 \quad (\text{eq. 4})$$

onde

- $s_j$  : desvio padrão das leituras para cada concentração estudada
- $y$ : média dos resultados obtidos.

#### 3.6.4 Limite de Quantificação do Método

Para definir o limite de quantificação do método, a razão sinal-ruído foi avaliada individualmente para cada IA na menor concentração estudada nos ensaios de exatidão e precisão. Este procedimento foi realizado apenas para os IAs cujos resultados obtidos previamente nos ensaios de linearidade, precisão e exatidão foram considerados satisfatórios.

A razão sinal-ruído foi mensurada utilizando o software MassLynx™, na função *Signal to Noise*, onde foi selecionado o pico cromatográfico do IA (*signal*) e 0.1 minutos ou mais do maior ruído observado (*noise*).

### 3.7 Aplicação do método validado em amostras de ovos

As amostras 3 a 18 foram submetidas a extração e análise por CLUE-EM/EM conforme descrito anteriormente. A calibração pontual, quando necessária, foi utilizada considerando um ponto da curva cuja resposta fosse não mais que 30% distante da resposta observada na amostra. O cálculo de concentração, em  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , se deu pela seguinte equação:

$$\text{Concentração } (\mu\text{g mL}^{-1}) = \frac{C_p \times A_a}{A_p} \quad (\text{eq. 5})$$

onde:

- $C_p$  é a concentração teórica do ponto da curva;
- $A_a$  é a média das áreas do pico de quantificação observado na amostra;

- $A_p$  é a média das áreas do pico de quantificação observado no ponto da curva.

A concentração do analito na amostra em  $\text{mg kg}^{-1}$  foi calculada utilizando a equação 2.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Obtenção de amostra branco**

O branco é uma amostra conhecidamente livre de analitos de interesse (SANTE, 2022). As amostras 1 e 2 foram provenientes, respectivamente, de agricultura familiar e sistema orgânico. Embora menos comum que em sistema convencionais, estudos demonstram que ovos provenientes desses sistemas podem conter resíduos de agrotóxicos (VAN OVERMEIRE et al, 2006; WINDAL, 2009; PARENTE et al, 2017).

O método oficial da AOAC (2007) sugere que o branco seja uma amostra que, em teste prévio, não apresente analitos acima do limite de detecção. As amostras 1 e 2 não apresentaram resíduos que pudessem ser identificados qualitativa ou quantitativamente utilizando o método avaliado, e foram consideradas adequadas para serem utilizadas como branco na validação, e na análise das amostras comerciais, respectivamente.

### **4.2 Ensaio pré-validação**

Não foi observada diferença discrepante entre as taxas de recuperação obtidas utilizando diferentes concentrações de EDTA dissódico na extração (APÊNDICE A). A somatória de agrotóxicos cuja recuperações foram consideradas adequadas (entre 70 e 120%) utilizando as concentrações 0,1 mM e 0,1 M foram, respectivamente, 274 e 275 dos IA avaliados.

Optou-se por utilizar a concentração de 0,1 M na validação, devido a taxa de recuperação do fipronil, que é um agrotóxico de alto interesse para a matriz ovos, apresentar menor desvio, em relação a 100%, nesta concentração.

### **4.3 Validação analítica**

#### **4.3.1 Seletividade**

Não foi encontrado nenhum interferente com características que pudessem ocasionar um resultado falso-positivo. Desta forma, o método mostrou-se capaz de determinar qualitativamente os analitos, mesmo na presença de outros componentes da matriz ovo.

De acordo com os trabalhos de Lehotay, Mastovska e Yun (2005) e Song e colaboradores (2019), alguns agrotóxicos podem sofrer supressão ou amplificação

do sinal em uma matriz gordurosa como ovo. A utilização da curva analítica em matriz e de amostra controle, como descrito neste trabalho, foi uma forma de mitigar este efeito, reduzindo o viés na análise dos dados (SANTE, 2022).

#### 4.3.2 Linearidade e Intervalo de Trabalho

O intervalo de trabalho definido foi de 0,01 a 0,08 mg kg<sup>-1</sup>, considerando os LMRs de agrotóxicos para a matriz ovo (vide apêndice A). Neste intervalo, todas as substâncias apresentaram linearidade significativa, exceto o bromofós etílico, o carbosulfano, ipconazol (no modo negativo), o metopreno e propacloro.

O bromofós etílico, o metopreno e o propacloro apresentaram resultados melhores de linearidade utilizando outros métodos de extração e análise por CG-EM/EM ou equipamentos de CLUE-EM/EM mais sensíveis (HILDMANN et al, 2011; CHOI et al, 2015; GOLGE; LIMAN; KABAK, 2021).

Ferreira e colaboradores (2016) relataram que, ao avaliar o carbosulfano na matriz coco, ocorreu a degradação para seus metabólitos, o que pode explicar a baixa linearidade e a recuperação levemente acentuada do carbofurano. O ipconazol pode ser analisado por ionização por electrospray nos modos negativo e positivo, no entanto, uma resposta adequada foi observada apenas no modo positivo.

Em relação aos resíduos, não foi considerado nenhum valor como aberrante, após a análise dos gráficos plotados.

Quanto à homogeneidade das variâncias, todas as substâncias analisadas apresentaram um comportamento homocedástico no intervalo de trabalho determinado, exceto: 3-hidroxicarbofurano, acetocloro, azaconazol, cletodim (no modo negativo), cumilum, diflubenzum (no modo negativo), dodemorfe, fenum, foxim, isocarbofós, metamidofós, mevinfós, ometoato, pirifenoxi, pirimifós metílico, propanil, protioconazol, terbufós e terbumetom.

Para avaliação destes ingredientes ativos, pode ser realizada a regressão pelo método do mínimos quadrados ponderados, ou a restrição da faixa de trabalho para um intervalo em que as variâncias sejam constantes (PIMENTEL e NETO, 1996).

Para as substâncias que apresentaram comportamento heterocedástico no intervalo de trabalho determinado, por exceção, foi realizada a restrição para o

intervalo de 0,01 a 0,06 mg kg<sup>-1</sup>, onde todas estas apresentaram comportamento homocedástico.

#### 4.3.3 Precisão

Os coeficientes de variação observado para cada agrotóxico avaliado estão dispostos no APÊNDICE D.

As seguintes substâncias apresentaram coeficiente de variação maior que 20% em pelo menos um dos dois níveis avaliados: 2,4-D, 2,6-diclorobenzamida, abamectina, alacloro, alanicarbe, azadiractina, benfuracarbe, bifenazate, bitertanol, bromofós etílico, bromofós metílico, butóxido de piperonila, carbosulfano, cihexatina, cletodim, clorimurum etílico, clorpirifós metílico, deltametrina, diclofluanida, diflubenzurom (no modo negativo), dinotefuram, esfenvalerato, espirotetramate, fenvalerato, flubendiamida, fluquinconazol, flusulfamida, furatiocarbe, imazapique, imibenconazol, ipconazol (no modo negativo), isocarbofós, ivermectina, mesotriona, metoprene, pirimifós metílico, propacloro, proquinazida, tiofanato metílico, triforina, triflumurum (no modo negativo) e uniconazol.

#### 4.3.4 Exatidão

As taxas de recuperação obtidas para cada agrotóxico avaliado estão dispostas no APÊNDICE E.

Os agrotóxicos que não se enquadraram no critério de aceitação para a taxa de recuperação (70 % a 120 %), não sendo considerados validados foram: 2,4-D, 2,6-diclorobenzamida, abamectina, alanicarbe, azociclotina, benfuracarbe, bentazona, bifenazate, bromofós etílico, butóxido de piperonila, carbofurano, carbosulfano, cihexatina, ciromazina, clordimeforme, clofentezina, cumilurum, deltametrina, diafentiurom, diclorvós, dinotefuram, DMSA, DMST, dodemorfe, dodina, eprinomectina, espinetoram, espirotetramate, fenvalerato, fluazinam, flubendiamida, flusulfamida, flutiaceto metílico, fomesafem (no modo positivo), formetanato, furatiocarbe, imazapique, imazapir, imazaquim, imazetapir, ioxinil, ipconazol (no modo negativo), mesotriona, metiocarbe sulfona, metomil, metopreno, permetrina, propacloro, protioconazol, tiodicarbe, tiofanato metílico, tolifuanida tridemorfe e uniconazol.

De 324 agrotóxicos avaliados, 271 (84%) apresentaram recuperações adequadas de acordo com o SANTE (2022). A recuperação adequada é um

parâmetro importante quando se trata da análise de resíduos. Os métodos multirresíduos objetivam avaliar o maior número de analitos possível com taxas de recuperação adequadas, entre outros critérios, no entanto podem não ser adequados a todos os analitos avaliados (MOL et al, 2008; PRZYBYLSKI e SEGARD, 2009).

Métodos utilizando associação entre técnicas podem melhorar este parâmetro, como em Golge, Liman e Kabak (2021), onde foram validados mais de 500 agrotóxicos, utilizando a análise por CLUE-EM/EM e CG-EM/EM para 365 e 142 destes, respectivamente, sendo a taxa de recuperação adequada para 92,9 e 86,6%.

Trabalhos utilizando mais etapas de limpeza do extrato, a cromatografia de permeação em gel ou a utilização de carbono grafitizado para a análise de resíduos de agrotóxicos em ovos também apresentaram recuperações melhores para alguns dos IAs citados neste tópico (HILDMANN et al, 2011; CHOI et al, 2015).

#### 4.3.5 Limite de Quantificação do Método

A razão sinal-ruído e o LQM determinado para cada agrotóxicos estão dispostos no APÊNDICE F.

Dos 324 agrotóxicos avaliados neste trabalho, 257 apresentaram linearidade, precisão e exatidão adequadas aos critérios estabelecidos, e foram avaliados quanto ao LQM no nível 1 de fortificação utilizado nas avaliações de precisão e exatidão. Os agrotóxicos aldicarbe sulfona, ciflutrina, cipermetrina, dimetomorfe, doramectina, fenazaquina, mevinfós, moxidectina, ometoato e triadimenol apresentaram razão sinal-ruído abaixo de 10 para este nível e não foram considerados validados.

O MAPA estabeleceu o LMR de 173 substâncias para ovos (BRASIL, 2019a). Destas 133 foram avaliadas neste trabalho, e 116 foram validadas, sendo o LQM menor que o LMR para todas.

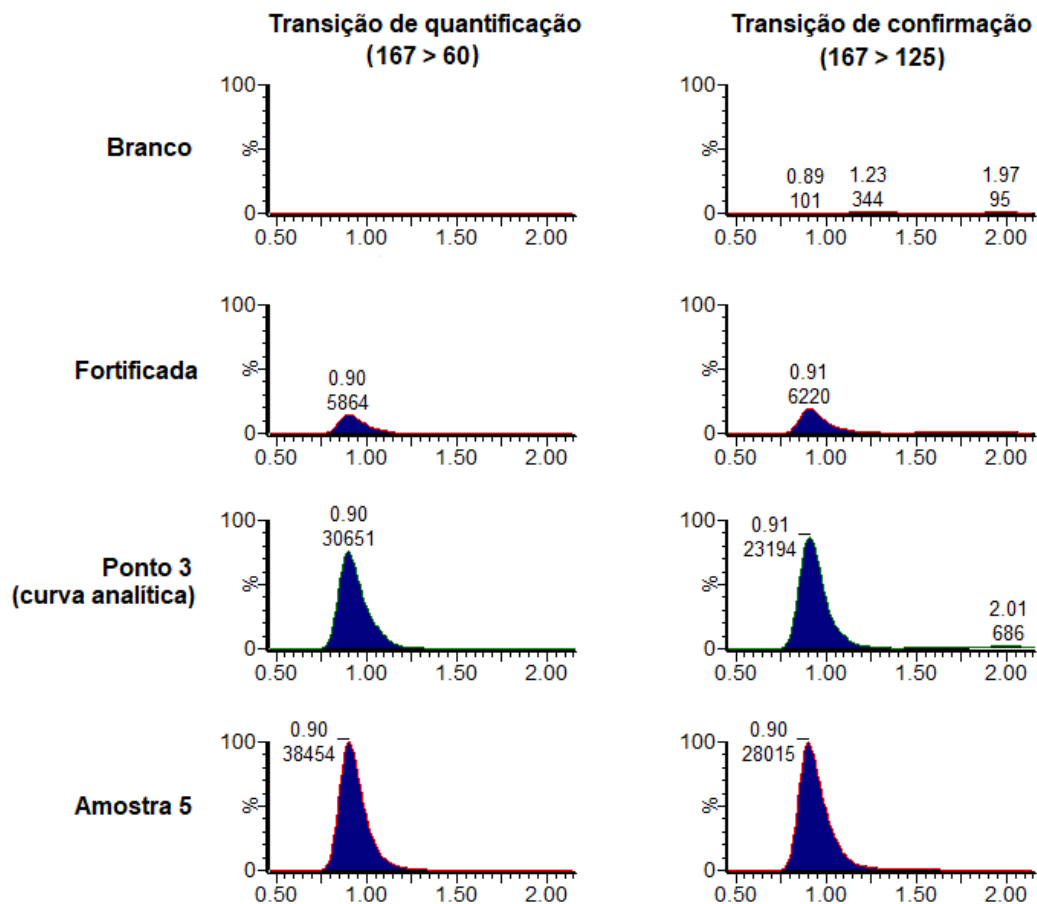
#### 4.4 Aplicação do método validado em amostras de ovos

Nenhuma amostra apresentou resíduos dos agrotóxicos validados neste trabalho. Na amostra 5, foi identificada a ciromazina, cujo pico observado apresentou tempo de retenção e razão de transições correspondentes às do MRA, e razão sinal-ruído maior que 3 (Figura 15).



A ciromazina não atendeu aos critérios estipulados para a validação devido ter apresentado recuperação média de 50,8% e 56,9%, respectivamente, nos níveis 1 e 2 avaliados. No entanto, o SANTE (2022) especifica que, em casos excepcionais, recuperações de 30 a 140% podem ser aceitas caso a precisão seja adequada (coeficiente de variação abaixo de 20%), que foi o caso da ciromazina (APÊNDICE D).

**Figura 15** - Cromatograma das amostras branco, fortificada, ponto da curva analítica e amostra comercial para o agrotóxico ciromazina



Fonte: o autor.

Nota: O eixo x (horizontal) corresponde ao tempo de corrida e o eixo y (vertical) à abundância. O tempo apresentado corresponde à janela de monitoramento utilizada para a ciromazina. As concentrações teóricas da amostra fortificada e o ponto 3 da curva analítica são, respectivamente, 0,01 e 0,04 mg kg<sup>-1</sup>.

Legenda: à esquerda, cromatogramas para a transição de quantificação, e à direita, para a transição de confirmação. Os cromatogramas são referentes às primeiras leituras da amostra branco, fortificada, ponto 3 da curva analítica e amostra 5 (de cima para baixo). Os picos observados estão identificados com tempo de retenção e abundância.

A ciromazina é um inseticida da classe triazinamina, cujo uso agrícola, domissanitário e veterinário é autorizado no Brasil (BRASIL, 2003c; BRASIL, 2003d; BRASIL, 2022g). Este produto é administrado por via oral, através da alimentação,

em galinhas para evitar a eclosão de larvas da mosca *Lyriomyza huidobrensis* em suas excretas (WANG et al, 2012).

Wang e colaboradores (2012) e Ji e colaboradores (2020) demonstraram que em galinhas que recebem administração oral de ciromazina, ocorre a transferência deste IA e seu metabólito principal, a melamina, para a carne e os ovos de galinha, chegando a concentrações de até 1,281 mg kg<sup>-1</sup>.

A concentração encontrada na amostra, calculada por calibração pontual utilizando o ponto 3 da curva analítica, foi de 0,05 mg kg<sup>-1</sup>. Não há LMR estabelecido para este ingrediente ativo em ovos ou outros produtos provenientes de aves pelo MAPA ou ANVISA (BRASIL, 2019). No entanto, a Instrução Normativa SDA/MAPA Nº 42, de 20 de dezembro de 1999 (BRASIL, 1999b), prevê que neste caso seja utilizado o LMR estabelecido pelo MERCOSUL, o Codex Alimentarius, na União Europeia ou pelo FDA/USA. O Codex Alimentarius estabelece o LMR de 0,3 mg kg<sup>-1</sup> de ciromazina para ovos (FAO, 2022b), sendo assim, a concentração presente na amostra 5 está abaixo do LMR.

## 5 CONCLUSÃO

Foi realizada a validação de um método multirresíduos para determinação de agrotóxicos na matriz ovo, utilizando extração QuEChERS e cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas, métodos comumente aplicados para este fim. O estudo comprovou que o método é confiável para a determinação de 247 agrotóxicos que apresentaram parâmetros adequados aos critérios estabelecidos pelo INCQS, em concordância com o SANTE e o INMETRO.

O método validado foi aplicado na determinação de resíduos de agrotóxicos em 16 amostras de ovos obtidas comercialmente. Em uma amostra foi identificada a ciromazina, um inseticida de uso agrícola, domissanitário e veterinário, em concentração abaixo do Limite Máximo de Resíduos estabelecido pelo *Codex Alimentarius*. Sendo assim, destaca-se a necessidade de fiscalização e regularização do uso deste ingrediente ativo em galinhas poedeiras.

A obtenção do método validado, em associação com outras ferramentas de gestão da qualidade aplicadas pelo Setor de Resíduos de Agrotóxicos do INCQS, atende aos critérios da NBR ISO/IEC 17025 e permite a sua implementação no escopo do laboratório e colaboração com programas nacionais de monitoramento.

## REFERÊNCIAS

ABREU, Paulo Giovanni. **Projeto Bem-estar na produção de aves poedeiras**. 1 fotografia. 3000 x 1687 pixels. Concórdia, SC: Embrapa Suínos e Aves. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-imagens/-/midia/4076001/projeto-bem-estar-na-producao-de-aves-poedeiras>>. Acesso em: 15 dez. 2022.

AHMAD, Rafat; SALEM, Nida' M.; ESTAITIEH, Hussein. Occurrence of organochlorine pesticide residues in eggs, chicken and meat in Jordan. **Chemosphere**, v. 78, n. 6, p. 667–671, 2010.

ALVARENGA, André Luís Bonnet. **Proposta de sistema para a gestão da qualidade e da segurança de vegetais minimamente processados**. Tese de Doutorado. São Carlos: UFSCAR, 2011.

ANASTASSIADES, Michelangelo; LEHOTAY, Steven J.; STAJNBAHER, Darinka; *et al.* Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of AOAC International**, v. 86, n. 2, p. 412–431, 2003.

ARNO, Alessandra. **Percepção do bem-estar animal na produção de ovos no Brasil**. Tese de Doutorado, Piracicaba: Universidade de São Paulo, 2022. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11152/tde-11072022-180608/en.php>>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ABNT NBR ISO/IEC 17025: Requisitos Gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração**. Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PROTEÍNA ANIMAL (ABPA). **Relatório Anual 2022**. São Paulo: Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA), 2022. Disponível em: <<https://abpa-br.org/wp-content/uploads/2022/05/Relatorio-Anual-ABPA-2022-1.pdf>>. Acesso em: 15 dez. 2022.

ASSOCIAÇÃO DOS QUÍMICOS AGRÍCOLAS OFICIAIS (AOAC). AOAC Official Method 2007.01, **Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate**. 2007.

AUTORIDADE EUROPEIA PARA A SEGURANÇA DOS ALIMENTOS (EFSA); REICH, Hermine; TRIACCHINI, Giuseppe Antonio. **Occurrence of residues of fipronil and other acaricides in chicken eggs and poultry muscle/fat**. Parma, Itália: EFSA, 2018.

BANERJEE, Shibdas; MAZUMDAR, Shyamalava. Electrospray ionization mass spectrometry: a technique to access the information beyond the molecular weight of the analyte. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2012, p. 282574, 2012.

BOGDANSKI, Fátima Auler. **Parâmetros genéticos de características de produção e qualidade de ovos em linhagens nacionais de galinhas caipiras**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2019. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11139/tde-03092019-150543/en.php>>.

BOUWMAN, Hindrik; BORNMAN, Riana; VAN DYK, Cobus; *et al.* First report of the concentrations and implications of DDT residues in chicken eggs from a malaria-controlled area. **Chemosphere**, v. 137, p. 174–177, 2015.

BRAIBANTE, Mara Elisa Fortes; ZAPPE, Janessa Aline. A química dos agrotóxicos. **Química nova na escola**, v. 34, n. 1, p. 10–15, 2012.

BRASIL. Lei Nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, 12 jul. 1989.

BRASIL. Lei Nº 9.782, de 26 de fevereiro de 1999. Define o Sistema Nacional de Vigilância Sanitária, cria a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, 27 jan. 1999a.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Instrução Normativa nº 42, de 20 de dezembro de 1999. Altera o Plano Nacional de Controle de Resíduos em Produtos de Origem Animal - PNCR e os Programas de Controle de Resíduos em Carne - PCRC, Mel – PCRM, Leite – PCRL e Pescado – PCRP. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, p. 213, 22 dez. 1999b.

BRASIL. Decreto Nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei no 7802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, 8 jan. 2002a.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada Nº 347, de 16 de dezembro de 2002. Determina a publicação da “Relação de monografias dos ingredientes ativos de agrotóxicos e preservantes de madeira”, cujo emprego encontra-se autorizado conforme descrito, de acordo com anexos. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, p. 8, 31 dez. 2002b.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Departamento de Inspeção de Produtos de Origem Animal (DIPOA). Resolução Conjunta Nº 1, de 09 de janeiro de 2003. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, p. 2, 10 jan. 2003a.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Coordenação-Geral de Agrotóxicos e Afins. **Sistemas de Agrotóxicos Fitossanitários – AGROFIT**. Brasília, DF, 2003d. Disponível em: <[https://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](https://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons)>. Acesso em: 27 dez. 2022.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada Nº 119, de 19 de maio de 2003. Cria o PROGRAMA DE

ANÁLISE DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ALIMENTOS - PARA. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, p. 39, 22 mai. 2003b.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografia de Agrotóxico: C37 – Ciromazina**. Brasília, DF, ANVISA: 2003c. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/c/4236json-file-1>>. Acesso em: 26 dez. 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Instrução Normativa nº 46, de 06 de outubro de 2011. Estabelece o Regulamento Técnico para os Sistemas Orgânicos de Produção Animal e Vegetal, bem como as listas de Substâncias Permitidas para uso nos Sistemas Orgânicos de Produção Animal e Vegetal. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, p. 4, 07 out. 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada Nº 04, 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**: seção 1, Brasília, DF, p. 40, 23 jan. 2012b.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Coordenação Geral de Agrotóxicos e Afins. **Manual de Procedimentos para Registro de Agrotóxicos**. Brasília, DF, p. 12, 2012a.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. **Guia alimentar para a população brasileira**. 2ª edição. Brasília: Ministério da Saúde, 2014.

BRASIL. Decreto Nº 9.013, de 29 de março de 2017. Regulamenta a Lei nº 1.283, de 18 de dezembro de 1950, e a Lei nº 7.889, de 23 de novembro de 1989, que dispõem sobre a inspeção industrial e sanitária de produtos de origem animal. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, p. 3, 30 mar. 2017a.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Resultados do Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes – PNCRC 2017**. Brasília, DF, 2017b. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-animal/plano-de-nacional-de-controle-de-residuos-e-contaminantes/documentos-da-pncrc/ResultadosPNCRC2017Detalhado.pdf>>. Acesso em: 24/12/2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Resultados do Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes – PNCRC 2018**. Brasília, DF, 2018. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-animal/plano-de-nacional-de-controle-de-residuos-e-contaminantes/ResultadosPNCRC2018.pdf>>. Acesso em: 24/12/2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa Nº 5, de 23 de abril de 2019. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, p. 4, 25 abr. 2019a.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Resultados do Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes – PNCRC 2019**. Brasília, DF, 2019c. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-animal/plano-de-nacional-de-controle-de-residuos-e-contaminantes/documentos-da-pncrc/ResultadosPNCRC2019Detalhado.pdf>>. Acesso em: 24/12/2022.

br/assuntos/inspecao/produtos-animal/plano-de-nacional-de-controle-de-residuos-e-contaminantes/pdf-2019-consolidado-pncrc-portugues.pdf>. Acesso em: 24/12/2022.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Gerência Geral de Toxicologia. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos. Relatório de Amostras no período 2017-2018**. Brasília, DF, p. 5, 10 de dezembro de 2019b.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Resultados do Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes – PNCRC 2020**. Brasília, DF, 2020a. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-animal/plano-de-nacional-de-controle-de-residuos-e-contaminantes/pdf-2020-consolidado-pncrc-portugues.pdf>>. Acesso em: 24/12/2022.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Agenda Regulatória 2017-2020. Temas da agenda. Agrotóxicos: TEMA 3.6 - Critérios para a realização de estudos de resíduos e estabelecimento de limites máximos de resíduos (LMR) de agrotóxicos para fins de registro de agrotóxicos**. Brasília, DF, 2020b. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/regulamentacao/agenda-regulatoria/2017-2020/temas/agrotoxicos/arquivos/tema-3-6.pdf>. Acesso em: 23 dez. 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Resultados do Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes – PNCRC 2021**. Brasília, DF, 2021b. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-animal/plano-de-nacional-de-controle-de-residuos-e-contaminantes/pdf-2021-consolidado-pncrc-portugues.pdf>>. Acesso em: 24/12/2022.

BRASIL. Ministério da Saúde. Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva (INCA). **Ambiente, Trabalho e Câncer: Aspectos Epidemiológicos, Toxicológicos e Regulatórios**. Rio de Janeiro: INCA, 2021a.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). **Produção de ovos de galinha (POV). Séries históricas: Quantidade de ovos produzidos (Mil dúzias), 1º trimestre 1987 - 3º trimestre 2022**. Rio de Janeiro: IBGE, 2022a. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9216-pesquisa-trimestral-da-producao-de-ovos-de-galinha.html?=&t=series-historicas>>. Acesso em: 22 dez. 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Secretaria de Defesa Agropecuária (SDA). Portaria Nº 612, 06 de julho de 2022. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, 11 jul. 2022b.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Informações Técnicas: Registros concedidos até novembro de 2022**. Brasília, DF, 2022c. Disponível em: <[https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/copy2\\_of\\_RegistrosConcedidos20002022.xlsx](https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/copy2_of_RegistrosConcedidos20002022.xlsx)> Acesso em 15 dez. 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Plano de Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes PNCRC / Animal**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasília, DF: MAPA, 2022 f. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-animal/plano-de->

nacional-de-controle-de-residuos-e-contaminantes/plano-de-nacional-de-controle-de-residuos-e-contaminantes>. Acesso em: 23 dez. 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Painél de Produtos Veterinários Farmacêuticos Registrados no Brasil**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasília, DF: MAPA, 2022g. Disponível em: <<https://mapa-indicadores.agricultura.gov.br/publico/single/?appid=a3e9ce67-d63b-43ff-a295-20123996ead7&sheet=4c2ec12f-be27-47f2-8136-e2fd18cbb54a&lang=pt-BR&opt=ctxmenu&select=clearall>>. Acesso em: 27 dez. 2022.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada Nº 200, de 24 de março de 2022e. Dispõe sobre a instituição do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos - PARA. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, p. 289, 30 mar. 2022e.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Acesso a Informação. Dados abertos. Painéis: Monografia de Agrotóxicos**. Brasília, DF, 24 dez. 2022d. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acessoainformacao/dadosabertos/informacoes-analiticas/monografias-de-agrotoxicos>>. Acesso em 24 dez. 2022.

BUENO, Sarah Gabrielle Sousa. **INDICADORES DA CADEIA DE AGROTÓXICOS NO BRASIL ENTRE OS ANOS DE 2015 E 2019**. Dissertação de Mestrado, Rio Verde: Instituto Federal Goiano, 2021. Disponível em: <<https://repositorio.ifgoiano.edu.br/handle/prefix/2442>>. Acesso em: 15 dez. 2022.

BUSTILLOS, Oscar V. Analisadores de íons por quadrupolo na espectrometria de massas. **Revista Analytica**, v. 17, n. 102, p. 32–34, 2019.

CHOI, B. K.; HERCULES, D. M.; GUSEV, A. I. LC-MS/MS signal suppression effects in the analysis of pesticides in complex environmental matrices. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 369, n. 3–4, p. 370–377, 2001.

CHOI, S; KIM, Sooyeon; SHIN, Jin Young; KIM, MeeKyung; KIM, Jeonh-Han. Development and verification for analysis of pesticides in eggs and egg products using QuEChERS and LC–MS/MS. **Food Chemistry**, v. 173, p. 1236–1242, 15 abr. 2015.

CISCATO, Cláudia Helena Pastor. **Resíduos de praguicidas em amostras de ovo comercializadas na cidade de São Paulo**. Tese de Doutorado, São Paulo: Universidade de São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/10/10133/tde-13072009-093046/>>. Acesso em: 23 dez. 2022.

CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA (CE). Directiva 1999/74/CE do Conselho.

CONSELHO INTERNACIONAL SOBRE HARMONIZAÇÃO DE REQUISITOS TÉCNICOS PARA O REGISTO DE PRODUTOS FARMACÊUTICOS PARA USO HUMANO (ICH). **Validation of analytical procedures: text and methodology Q2 (R1)**. 1995. Disponível em: <[https://www.ema.europa.eu/documents/scientific-guideline/ich-q-2-r1-validation-analytical-procedures-text-methodology-step-5\\_en.pdf](https://www.ema.europa.eu/documents/scientific-guideline/ich-q-2-r1-validation-analytical-procedures-text-methodology-step-5_en.pdf)>. Acesso em: 20 dez. 2022.



COSTA, Letícia Fancelli; PIRES, Gabriel Lino de Paula. ANÁLISE HISTÓRICA SOBRE A AGRICULTURA E O ADVENTO DO USO DE AGROTÓXICOS NO BRASIL. **ETIC - ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - ISSN 21-76-8498**, v. 12, n. 12, 2016. Disponível em:

<<http://intertemas.toledoprudente.edu.br/index.php/ETIC/article/view/5433>>. Acesso em: 23 dez. 2022.

CROSBY, Philip. **Qualidade é investimento**. Rio de Janeiro: José Olympio, 1984.

DA SILVA, Emanuel Isaque Cordeiro. Avicultura: Formação do Ovo. **PhilArchive**, 2020. Disponível em: <<https://philarchive.org/rec/DASAFD-8>>. Acesso em: 15 dez. 2022.

DE MORAES, Rodrigo Fracalossi. **Agrotóxicos no Brasil: padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória**. Brasília, DF: Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, 2019.

DEGANI, A L; CASS, Q B; VIEIRA, P C. Cromatografia: Um breve ensaio. **Química nova na escola**, v. 7, p. 23, 1998.

DEMING, William Edwards. **Qualidade: a revolução na administração**. Rio de Janeiro: Marquês, 1990.

DIREÇÃO-GERAL DA SAÚDE E SEGURANÇA ALIMENTAR DA UNIÃO EUROPEIA. SANTE/11312/2021. **Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed**. 2022. Disponível em: [https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlALL/SANTE\\_11312\\_2021.pdf](https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlALL/SANTE_11312_2021.pdf). Acesso em: 18 dez. 2022.

DRUMOND, Leo. Criação de galinhas em sistema cage-free. 1 fotografia. 299x168 pixels. Globo Rural, 2021. Disponível em: <<https://globo.rural.globo.com/Noticias/Criacao/noticia/2021/11/mesmo-exportando-mais-brasil-deve-ter-mais-de-50-kg-de-frango-e-15-kg-de-carne-suina-por-habitante-em-2021.html>>. Acesso em: 15 dez. 2022.

DUARTE, Raoni Fonseca. A POLÍTICA BRASILEIRA DE AGROTÓXICOS: evolução e desafios. **Anais do Encontro Internacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente**. 2020. Disponível em:

<[http://engemausp.submissao.com.br/22/anais/resumo.php?cod\\_trabalho=330](http://engemausp.submissao.com.br/22/anais/resumo.php?cod_trabalho=330)>. Acesso em: 23 dez. 2022.

FERREIRA, Jordana Alves; FERREIRA, Joana Maria; TALAMINI, Viviane; FACCO, Janice de Fátima; RIZZETTI, Tiele Medianeira; PRESTES, Ocar Damian; ADAIME, Martha Bohrer; ZANELLA, Renato; BOTTOLI, Carla Beatriz Grespan. Determination of pesticides in coconut (Cocos nucifera Linn.) water and pulp using modified QuEChERS and LC-MS/MS. **Food Chemistry**, v. 213, p. 616–624, 15 dez. 2016.

FISHER SCIENTIFIC. **The Evolution of Chemical Pesticides**. Fisher Scientific. Lab Reporter, n. 4, 2016. Disponível em: <<https://www.fishersci.com/us/en/scientific-products/publications/lab-reporter/2016/issue-4/the-evolution-chemical-pesticides.html>>. Acesso em: 23 dez. 2022.

FLINT, Mary Louise; VAN DEN BOSCH, Robert. **Introduction to Integrated Pest Management**. Boston, MA: Springer US, 1981. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-1-4615-9212-9>>. Acesso em: 23 dez. 2022.

FRENICH, Antonia Garrido; AGUILERA-LUIZ, María del Mar; MARTÍNEZ VIDAL, Jose Luis; ROMERO-GONZÁLEZ, Roberto. Comparison of several extraction techniques for multiclass analysis of veterinary drugs in eggs using ultra-high pressure liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 661, n. 2, p. 150–160, 2010.

GERLETTI, Pietro; VON KLEIST, Max; MIELKE, Hans; KUHL, Thomas; PIEPER, Robert; LAHRSEN-WIEDERHOLT, Monika; NUMATA, Jorge. Transfer kinetics of fipronil into chicken (*Gallus gallus domesticus*) eggs. **Computational Toxicology**, v. 15, p. 100131, 2020.

GIGER, Walter. Hydrophilic and amphiphilic water pollutants: using advanced analytical methods for classic and emerging contaminants. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 393, n. 1, p. 37–44, 2009.

GOLGE, Ozgur; LIMAN, Turan; KABAK, Bulent. Determination of more than 500 Pesticide Residues in Hen Eggs by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS) and Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (GC/MS/MS). **Food Science of Animal Resources**, v. 41, n. 5, p. 816–825, 2021.

GONDIM, Tamyris de Aquino. **Desenvolvimento de Procedimento Analítico para Extração e Pré-Concentração de Ferro em Amostras de Água de Produção Usando Extração em Ponto Nuvem e Espectrometria de Absorção Atômica com Chama**. Dissertação de Mestrado, Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2015. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/16934>>. Acesso em: 24 dez. 2022.

GU, Christine. LC/MS: Fundamentals, Perspectives, and Applications. **HPLC and UHPLC for Practicing Scientists**. John Wiley & Sons Ltd, 2019, p. 147–175. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781119313786.ch6>>. Acesso em: 24 dez. 2022.

HASHEMY-TONKABONY, S. E.; MOSSTOFIAN, B. Chlorinated Pesticide Residues in Chicken Egg. **Poultry Science**, v. 58, n. 6, p. 1432–1434, 1979.

HERNÁNDEZ-MESA, Maykel; MORENO-GONZÁLEZ, David. Current Role of Mass Spectrometry in the Determination of Pesticide Residues in Food. **Separations**, v. 9, n. 6, p. 148, 2022.

HILDMANN, Fanny; GOTTERT, Christina; FRENZEL, Thomas; KEMPE, Guenther; SPERR, Karl. Pesticide residues in chicken eggs – A sample preparation methodology for analysis by gas and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1403, p. 1–20, 17 jul. 2015.

IBÁÑEZ, María. Multiresidue methods for pesticides and related contaminants in food. **Liquid Chromatography**. Elsevier, 2017, p. 381–400. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978012805392800013X>>. Acesso em: 24 dez. 2022.

INICIATIVA MIRA. Sistema Caipira e Orgânico. 1 fotografia. 1000 x 600 pixels. Disponível em: <<https://mira.org.br/caipiras-e-organicos/>>. Acesso em: 15 dez. 2022.

INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE DE QUALIDADE EM SAÚDE (INCQS). **POP 65.3120.081: Determinação de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos por Cromatografia.** Rev. 14. Rio de Janeiro, 17 mai. 2022, 25 p.

INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE DE QUALIDADE EM SAÚDE (INCQS). **POP 65.3120.082: Parâmetros estatísticos para validação de resíduos de agrotóxicos em alimentos.** Rev. 9. Rio de Janeiro, 30 abr. 2020, 28 p.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA (INMETRO). **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. DOQ-CGCRE-008. Revisão 09: junho 2020.** Documento de caráter orientativo, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia.

JI, Xiaofeng; YANG, Hua; LYU, Wentao; WANG, Xinquan; WANG, Jainmei; WANG, Xiaoli; QIAN, Mingrong. Evaluation of cyromazine transferred from feed to chicken products and subsequent assessment of dietary risks to Chinese consumers. **Journal of Food Science**, v. 85, n. 12, p. 4396–4406, dez. 2020.

JONDREVILLE, C.; FOURNIER, A.; FEIDT, C. 4 - Chemical residues and contaminants in eggs. Em: IMMERSEEL, F. V.; NYS, Y.; BAIN, M. Improving the Safety and Quality of Eggs and Egg Products. Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, **Woodhead Publishing**, p. 62–80, 2011.

JURAN, Joseph Moses. **Controle de qualidade: conceitos, políticas, e filosofia da qualidade.** São Paulo: McGraw Hill, 1992.

LALAH, Joseph O.; OTIENO, Peter O.; ODIRA, Zedekiah; OGUNAH, Joanne A. Pesticides: Chemistry, Manufacturing, Regulation, Usage and Impacts on Population in Kenya. **Pesticides: Chemistry, Manufacturing, Regulation, Usage and Impacts on Population in Kenya.** IntechOpen, 2022. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/state.item.id>>. Acesso em: 23 dez. 2022.

LEHOTAY, Steven J.; MASTOVSKÁ, Katerina; LIGHTFIELD, Alan R. Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticides in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetables. **Journal of AOAC International**, v. 88, n. 2, p. 615–629, 2005.

LEHOTAY, S.; MASTOVSKA, K.; YUN, S. Evaluation of Two Fast and Easy Methods for Pesticide Residue Analysis in Fatty Food Matrixes. **Journal of AOAC International**, v. 88, p. 630–8, 1 mar. 2005.

LOPES, Carla Vanessa Alves; ALBUQUERQUE, Guilherme Souza Cavalcanti de. Desafios e avanços no controle de resíduos de agrotóxicos no Brasil: 15 anos do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 37, n. 2, p. e00116219, 2021.

LUCHESE, Geraldo. Agrotóxicos - construção da legislação. Disponível em: <<http://bd.camara.leg.br/bd/handle/bdcamara/2227>>. Acesso em: 23 dez. 2022.

MALDANER, Liane; JARDIM, Isabel Cristina Sales Fontes. O estado da arte da cromatografia líquida de ultra eficiência. **Química Nova**, v. 32, p. 214–222, 2009.

MAZZUCO, Helenice. Ovo: alimento funcional, perfeito à saúde. **Revista Avicultura Industrial**, v. 2, p. 12–16, 2008.

MAZZUCO, HELENICE; HENN, JOAO DIONISIO; JAENISCH, FATIMA REGINA FERREIRA; de ABREU, Paulo Giovanni; MATTHIENSEN, A.; NICOLOSO, Rodrigo da Silveira; DUARTE, Sabrina Castilho; de AVILA, Valdir Silveira; ROSA, Paulo Sergio; KLEIN, Claudete Hara; KUNZ, Airton; HIGARASHI, Martha Mayumi. **Boas práticas na produção de ovos comerciais para poedeiras alojadas em gaiolas**. Concórdia, SC: Embrapa Suínos e Aves, 2016. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/159258/1/final8255.pdf>>. Acesso em: 15 dez. 2022.

MERTZIG, K.; HARDEBUSCH, B.; OBRECHT, K.; *et al.* Comparison of 3 different MRM methods for analysing pesticide residues in eggs. **EPRW 2012. Proceedings of the 9 th European Pesticide Residue Workshop**. Viena, Áustria: EPRW, 2012, p. 25–28.

MOITA, Graziella Ciaramella; NETO, José Machado Moita. **Estatística Aplicada a Química**. 1. ed. Teresina: EDUFPI, 2010.

MOL, H. G. J. et al. Toward a Generic Extraction Method for Simultaneous Determination of Pesticides, Mycotoxins, Plant Toxins, and Veterinary Drugs in Feed and Food Matrixes. **Analytical Chemistry**, v. 80, n. 24, p. 9450–9459, 15 dez. 2008.

MORAES, Maria Carolina B.; LAGO, Claudimir Lucio do. Espectrometria de massas com ionização por “electrospray” aplicada ao estudo de espécies inorgânicas e organometálicas. **Química Nova**, v. 26, p. 556–563, 2003.

NETO, Benício de Barros; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2001.

OLIVEIRA, Eliana de Mello. **ANÁLISE DE CONSISTÊNCIA DE RESULTADOS DE COMPARAÇÃO INTERLABORATORIAL: UM ESTUDO DE CASO DE DADOS AGRUPADOS PARA ENSAIOS DE GASOLINA E ÓLEO DIESEL**. Dissertação de Mestrado, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, Rio de Janeiro, Brazil, 2011. Disponível em: <[http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/Busca\\_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=55898@1](http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=55898@1)>. Acesso em: 24 dez. 2022.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A ALIMENTAÇÃO E A AGRICULTURA (FAO). Organização Mundial de Saúde (OMS). **Codex Alimentarius. Recommended Methods of Sampling for the Determination of Pesticide Residues for Compliance with MRLs (CAC/GL 33-1999)**. Roma, Itália: FAO, 1999.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A ALIMENTAÇÃO E A AGRICULTURA (FAO). **Pesticides use, pesticides trade and pesticides indicators**. 2022a. Disponível em: <<http://www.fao.org/documents/card/en/c/cc0918en>>. Acesso em: 23 dez. 2022.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A ALIMENTAÇÃO E A AGRICULTURA (FAO). Pesticides Database: 169 – Cyromazine. 2022b. Disponível em: <[https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/commodities-detail/en/?c\\_id=229](https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/commodities-detail/en/?c_id=229)>. Acesso em: 26 dez. 2022.

PARENTE, Cláudio E. T.; LESTAYO, Julliana; GUIDA, Yago S.; *et al.* Pyrethroids in chicken eggs from commercial farms and home production in Rio de Janeiro: Estimated daily intake and diastereomeric selectivity. **Chemosphere**, v. 184, p. 1261–1269, 2017.

PEREIRA, Mararlene Ulberg; CÂNDIDO, Felipe Stanislaw; DE OLIVEIRA, Angélica Castanheira; de MENDONÇA, Rafaela Amaral Furtado.; FERREIRA, R. G.; CARDOSO, Maria Helena Wohlers Morelli; BASTOS, Lucia Helena Pinto; SPISSO, Bernadete Ferraz. A preliminary study of simultaneous veterinary drug and pesticide residues in eggs produced in organic and cage-free alternative systems using LC–MS/MS. **Journal of Food Science and Technology**, v. 57, n. 5, p. 1719–1730, 2020.

PEREIRA, Cecília Mariany Fernandes; LIRA, Ingrid Rayanny Correia; BRAZ, Pedro Vinícios Almeida; BESSA, Nara Julianny de Lima; MACHADO, Adalva Lopes; OLIVEIRA; Gleison Silva. A cadeia produtiva dos ovos e sua qualidade: uma revisão da produção à venda. **Brazilian Journal of Food Research**, v. 12, n. 1, p. 45–68, 2021.

PERES, Frederico; MOREIRA, Josino Costa; DUBOIS, Gaetan Serge. Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema. **É veneno ou é remédio**, p. 21–41, 2003.

PETRLIK, Jindrich; BELL, Lee; DIGANGI, Joe; *et al.* Monitoring dioxins and PCBs in eggs as sensitive indicators for environmental pollution and global contaminated sites and recommendations for reducing and controlling releases and exposure. **Emerging Contaminants**, v. 8, p. 254–279, 2022.

PIMENTEL, Maria Fernanda; NETO, B. Barros. Calibração: uma revisão para químicos analíticos. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 268–277, 1996.

PRESTES, Osmar D.; FRIGGI, Caroline A.; ADAIME, Martha B.; *et al.* QuEChERS: um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 32, p. 1620–1634, 2009.

PRZYBYLSKI, C.; SEGARD, C. Method for routine screening of pesticides and metabolites in meat based baby-food using extraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Separation Science**, v. 32, n. 11, p. 1858–1867, 2009.

RÉHAULT-GODBERT, Sophie; GUYOT, Nicolas; NYS, Yves. The golden egg: nutritional value, bioactivities, and emerging benefits for human health. **Nutrients**, v. 11, n. 3, p. 684, 2019.

dos REIS, Silvio Rodrigo. **Análise dos sistemas industriais de produção de ovos: Um comparativo dos custos de produção entre métodos convencional e alternativos**. Dissertação de Mestrado, Jaboticabal: Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2022. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/237374>>. Acesso em: 15 dez. 2022.

SARAVI, Seyed Soheil Saeedi; SHOKRZADEH, Mohammad. Role of pesticides in human life in the modern age: a review. **Pesticides in the modern world-risks and benefits**, v. 5, p. 3–12, 2011.

SERRA, Letícia Silva; MENDES, Marcela Ruy Félix; SOARES, MV de A.; *et al.* Revolução Verde: reflexões acerca da questão dos agrotóxicos. **Revista Científica do Centro de Estudos em Desenvolvimento Sustentável da UNDB**, v. 1, n. 4, p. 2–25, 2016.

SHARMA, Ajay; DUBEY, Jatiender Kumar; KATNA, Sapna; *et al.* Validation of Analytical Methods Used for Pesticide Residue Detection in Fruits and Vegetables. **Food Analytical Methods**, v. 14, n. 9, p. 1919–1926, 2021.

SILVA, Carla Grazieli Azevedo da; COLLINS, Carol H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, p. 665–676, 2011.

SILVA, José Agenor Alvares da; COSTA, Ediná Alves; LUCCHESE, Geraldo. SUS 30 anos: Vigilância Sanitária. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 23, n. 6, p. 1953–1961, 2018.

SILVA, IRAN JOSÉ DE OLIVEIRA; DE ABREU, PAULO GIOVANNI; MAZZUCO, HELENICE. **Manual de boas práticas para o bem-estar de galinhas poedeiras criadas livres de gaiola**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2020. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1127416/manual-de-boas-praticas-para-o-bem-estar-de-galinhas-poedeiras-criadas-livres-de-gaiola>>. Acesso em: 14 dez. 2022.

SONG, Nho-Eul; LEE, Jun Young; MANSUR, Ahmad Rois; *et al.* Determination of 60 pesticides in hen eggs using the QuEChERS procedure followed by LC-MS/MS and GC-MS/MS. **Food Chemistry**, v. 298, p. 125050, 2019.

SOUZA-SILVA, Érica A.; GIONFRIDDO, Emanuela; PAWLISZYN, Janusz. A critical review of the state of the art of solid-phase microextraction of complex matrices II. Food analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 71, p. 236–248, 2015. (Green Extraction Techniques).

STEPHENSON, G A; SOLOMON, K R. **Pesticides and the environment**. Guelph, Ontario: Departamento de Biologia Ambiental, Universidade de Guelph, 1993.

UNIVERSIDADE DE TU DELFT. **High-performance liquid chromatography (HPLC)**. 2022. Disponível em: <<https://www.tudelft.nl/citg/over-faculteit/afdelingen/watermanagement/onderzoek/waterlab/equipment/high-performance-liquid-chromatography-hplc>>. Acesso em: 24 dez. 2022.

VAN OVERMEIRE, I.; PUSEMIER, L.; HANOT, V.; DE TEMMERMAN, L.; HOENIG, M.; GOEYENS, L. Chemical contamination of free-range eggs from Belgium. **Food Additives and Contaminants**, v. 23, n. 11, p. 1109–1122, nov. 2006.

WAHAB, Shadma; MUZAMMIL, Khursheed; NASIR, Nazim; *et al.* Advancement and New Trends in Analysis of Pesticide Residues in Food: A Comprehensive Review. **Plants (Basel, Switzerland)**, v. 11, n. 9, p. 1106, 2022.

WANG, Pei-Chei; LEE, Ren-Jye; CHEN, Chung-Yu; CHOU, Chi-Chung; LEE, Maw-Rong. Determination of cyromazine and melamine in chicken eggs using quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) extraction coupled with liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 752, p. 78–86, 8 nov. 2012.

WANG, Yifan; SHEN, Lin; GONG, Zhanyang; *et al.* Analytical methods to analyze pesticides and herbicides. **Water Environment Research**, v. 91, n. 10, p. 1009–1024, 2019.

WARE, George W. BHC Contamination of Chicken Eggs from Treated Litter1. **Journal of Economic Entomology**, v. 54, n. 4, p. 802–803, 1961.

WINDAL, I.; HANOT, V.; MARCHI, J.; HUYSMAN, G.; VAN OVERMEIRE, I; WAEGENEERS, N.; GOEYENS, L. PCB and organochlorine pesticides in home-produced eggs in Belgium. **Science of The Total Environment**, Thematic Papers: Assessment of the chemical contamination in home-produced eggs in Belgium: general overview of the contegg study. v. 407, n. 15, p. 4430–4437, 15 jul. 2009.

**APÊNDICE A – TAXAS DE RECUPERAÇÃO OBTIDAS NO ENSAIO PRÉ-VALIDAÇÃO (CONTINUA)**

**MODO POSITIVO**

Substância	Recuperação (%)		Substância	Recuperação (%)	
	Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 M	Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 mM		Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 M	Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 M
<b>2,6-Diclorobenzamida</b>	-	-	Butacloro	99	104
3-Hidroxicarbofurano	108	110	Butocarboxim	112	145
<b>Abamectina</b>	59	79	Butocarboxim sulfóxido	90	101
Acefato	91	98	Cadusafós	102	104
Acetamiprido	103	110	Carbaril	100	106
Acetocloro	94	99	Carbendazim	97	99
Acibenzolar-s-metílico	82	81	Carbetamida	97	103
<b>Alacloro</b>	84	91	Carbofurano	168	155
<b>Alanicarbe</b>	-	-	<b>Carbosulfano</b>	16	22
Aldicarbe	118	104	Carboxina	95	97
Aldicarbe sulfona	107	107	Carfentrazona etílica	95	89
Aldicarbe sulfóxido	105	108	Carpropamida	92	107
Ametrina	96	100	Ciazofamida	93	110
Amicarbazona	-	-	Cicloxiclina	72	138
Aminocarbe	98	115	Ciflufenamida	95	130
Atrazina	103	99	Ciflutrina	77	98
Azaconazol	99	105	<b>Cihexatina</b>	16	27
<b>Azadiractina</b>	68	99	Cimoxanil	93	102
Azametifós	93	107	Cipermetrina	88	98
Azinfós etílico	93	122	Ciproconazol	87	100
Azinfós metílico	107	109	Ciprodinil	84	90
Azociclotina	-	-	Ciromazina	72	66
Azoxistrobina	96	106	<b>Cletodim</b>	0	0
Benalaxil	93	89	Clordimeforme	76	111
Bendiocarbe	103	106	Clofentezina	97	115
<b>Benfuracarbe</b>	151	191	Clomazona	102	104
Benzoato de emamectina	104	89	Clorantraniliprole	106	114
<b>Bifenazate</b>	0	0	Clorbromurom	98	103
<b>Bitertanol</b>	82	92	Clorfenvinfós	93	105
Boscalida	99	106	Clorfluazurom	83	95
<b>Bromofós metílico</b>	74	49	<b>Clorimurom etílico</b>	142	85
Bromuconazol	74	97	Cloroxurom	80	95
Bupirimato	100	103	Clorpirifós	75	107
Buprofezina	89	110	<b>Clorpirifós metílico</b>	102	53



**APÊNDICE A – TAXAS DE RECUPERAÇÃO OBTIDAS NO ENSAIO PRÉ-VALIDAÇÃO (CONTINUAÇÃO)**

Substância	Recuperação (%)		Substância	Recuperação (%)	
	Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 M	Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 mM		Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 M	Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 mM
Clotianidina	98	93	<b>Espirotetramate</b>	46	80
Coumafós	81	71	Espiroxamina	99	98
Cresoxim metílico	95	104	Esprocarbe	89	98
Cumiluirom	100	80	Etidimuirom	108	111
Daimuirom	106	101	Etiofencarbe	105	112
Demeton-S-metílico	107	101	Etiofencarbe sulfona	101	111
Desmedifam	101	102	Etiofencarbe sulfóxido	94	109
<b>Deltametrina</b>	92	100	Etiona	95	97
Diafentuirom	83	97	Etiprole	100	152
Diazinona	75	105	Etirimol	88	82
<b>Diclofluianida</b>	0	0	Etobenzanida	112	79
Diclorvós	69	81	Etofenproxi	76	85
Dicrotofós	103	110	Etofumesato	98	105
Dietofencarbe	99	108	Etoprofós	97	107
Difenoconazol	107	100	Etoxazol	93	101
Difenoxirom	102	108	Etrinós	109	94
Diflubenzurom	99	126	Famoxadona	74	91
Dimetenamida	94	106	Fenamidona	97	125
Dimetoato	100	108	Fenamifós	93	117
Dimetomorfe	98	96	Fenarimol	96	115
Dimoxistrobina	97	109	Fenazaquina	86	94
Diniconazol	140	99	Fenbuconazol	88	102
<b>Dinotefuram</b>	0	0	Fenhexamida	106	85
Dioxacarbe	98	107	Fenitrotiona	97	63
Dissulfotom	105	99	Fenmedifam	99	102
Diuirom	95	106	Fenobucarbe	103	106
DMSA	144	159	Fenoxicarbe	106	108
DMST	149	151	Fenpiroximato	85	95
Dodemorfe	65	72	Fenpropatrina	71	93
Dodina	75	80	Fenpropidina	95	104
Doramectina	88	94	Fenpropimorfe	83	85
Epoxiconazol	97	105	Fentiona	78	106
Eprinomectina	106	119	Fentiona sulfóxido	97	102
EPTC	85	104	Fentoato	101	108
<b>Esfenvalerato</b>	70	104	Fenurom	103	101
Espinetoram	102	108	<b>Fenvalerato</b>	106	73
Espinosade	96	120	Flonicamida	102	112
Espirodiclofeno	81	109	Fluasifope-P-butílico	96	104
Espiromesifeno	91	104	Flufenacete	98	105

**APÊNDICE A – TAXAS DE RECUPERAÇÃO OBTIDAS NO ENSAIO PRÉ-VALIDAÇÃO (CONTINUAÇÃO)**

Substância	Recuperação (%)		Substância	Recuperação (%)	
	Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 M	Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 mM		Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 M	Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 mM
Flufenoxurom	80	97	Isoproturom	103	109
Fluoxastrobina	107	113	Isoxaflutol	83	98
<b>Fluquinconazol</b>	103	93	Isoxationa	85	111
Flusilazol	95	103	<b>Ivermectina</b>	-	21
<b>Flusulfamida</b>	0	0	Lactofem	106	85
Flutiaceto metílico	73	112	Lambda-cialotrina	80	87
Flutolanil	103	108	Linurom	100	105
Flutriafol	104	101	Malationa	91	93
Fluxaproxade	101	110	Mandipropamida	113	133
Fomesafem	0	0	Mefenacete	97	107
Forclorfenurom	103	92	Mefosfolam	106	103
Formetanato	65	79	Mepanipirim	101	99
Fosalona	96	110	Mepronil	97	108
Fosfamidona	106	110	<b>Mesotriona</b>	46	41
Fosmete	99	116	Metalaxil M	98	108
Foxim	83	83	Metamidofós	91	94
Fuberidazol	89	104	Metconazol	82	108
Furalaxil	103	107	Metfuroxam	95	104
<b>Furatiocarbe</b>	6	39	Metidationa	102	109
Halofenozida	100	108	Metiocarbe	97	111
Heptenofós	86	91	Metiocarbe sulfona	39	101
Hexaconazol	67	103	Metiocarbe sulfóxido	91	104
Hexitiazoxii	77	98	Metobromurom	98	98
Imazalil	95	86	Metomil	200	216
<b>Imazapique</b>	35	34	<b>Metopreno</b>	151	172
Imazapir	11	14	Metoxifenoazida	97	103
Imazaquim	42	41	Metoxurom	101	108
Imazetapir	45	48	Metrafenona	86	93
Imzasulfurom	68	76	Metribuzim	110	102
<b>Imibenconazol</b>	80	106	Metoprotrina	99	103
Imidacloprido	113	123	Metsulfurom metílico	85	97
Indoxacarbe	94	96	Mevinfós	96	108
Iloxinil	0	0	Miclobutanil	97	96
Iponazol	87	109	Molinato	95	114
Iprovalicarbe	90	103	Monalida	97	97
Isocarbamida	100	108	Monocrotofós	94	117
<b>Isocarbofós</b>	127	112	Monolinurom	100	107
Isofenfós	90	153	Moxidectina	60	73
Isoprocabe	102	102	Neburom	101	107
Isoprotiolona	99	114	Nitenpiram	102	121

**APÊNDICE A – TAXAS DE RECUPERAÇÃO OBTIDAS NO ENSAIO PRÉ-VALIDAÇÃO (CONTINUAÇÃO)**

Substância	Recuperação (%)		Substância	Recuperação (%)	
	Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 M	Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 mM		Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 M	Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 mM
Norflurazona	99	105	<b>Proquinazida</b>	-	113
Novalurom	72	101	Protioconazol	165	83
Nuarimol	107	87	Quinalfós	93	89
Ometoato	95	144	Quinoxifem	81	87
Oxadiargil	124	111	Quizalofope-P- etilico	89	113
Oxadixil	101	109	Rotenona	88	113
Oxamil	104	116	Sebutilazina	99	104
Oxamil oxima	106	106	Sidurom	100	109
Oxicarboxina	99	105	Simazina	100	97
Paclobutrazol	93	101	Simetrina	97	109
Pencicurorom	98	110	Sulfentrazona	115	77
Penconazol	110	100	Tebuconazol	97	108
Pendimetalina	84	85	Tebufenozida	85	128
Permetrina	80	84	Tebufenpirada	94	107
Picoxistrobina	134	105	Tebupirinfos	91	97
Pimetrozina	49	91	Tebutiurorom	99	102
<b>Butóxido de piperonila</b>	94	107	Temefós	79	87
Piraclostrobina	98	104	Tepraloxidim	85	95
Pirazofós	101	125	Terbufós	79	90
Piridabem	86	98	Terbumetom	102	100
Piridafentiona	92	100	Terbutrina	94	100
Pirifenoxi	93	96	Tetraconazol	101	101
Pirimetanil	98	93	Tiabendazol	97	108
Pirimicarbe	103	102	Tiacloprido	103	105
Pirimicarbe desmetil	99	102	Tiametoxam	110	115
Pirimifós etílico	96	89	Tiobencarbe	98	97
<b>Pirimifós metílico</b>	79	88	Tiodicarbe	0	0
Piriproxifem	96	97	<b>Tiofanato metílico</b>	98	103
Procloraz	109	112	Tiofanoxi	108	117
Profenofós	97	101	Tiofanoxi sulfona	113	111
Prometom	92	107	Tiofanoxi sulfóxido	103	121
Prometrina	95	100	Tolclofós metílico	82	89
Propanil	97	98	Tolifluanida	0	0
Propargito	98	115	Triadimefom	100	103
Propazina	95	108	Triadimenol	119	102
Propiconazol	135	74	Triazofós	97	94
Propizamida	102	119	Triciclazol	102	96
Propoxur	106	107	Triclorfom	101	106

**APÊNDICE A – TAXAS DE RECUPERAÇÃO OBTIDAS NO ENSAIO PRÉ-VALIDAÇÃO (CONCLUSÃO)**

Substância	Recuperação (%)		Substância	Recuperação (%)	
	Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 M	Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 mM		Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 M	Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 mM
Tridemorfe	87	86	Triflusuflurom metílico	117	94
Trifenmorfe	81	96	<b>Triforina</b>	75	95
Trifloxistrobina	99	106	Triticonazol	96	103
Triflumizol	97	104	Vamidotiona	97	110
Triflumurom	95	125	Zoxamida	85	99

**MODO NEGATIVO**

Substância	Recuperação (%)		Substância	Recuperação (%)	
	Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 M	Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 mM		Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 M	Na <sub>2</sub> EDTA 0,1 mM
Bentazona	83	84	Fomesafem	94	106
Carbutilato	99	114	<b>Ipconazol</b>	94	100
Cletodim	110	117	Lufenurom	85	115
<b>Diflubenzurom</b>	114	111	Teflubenzurom	94	121
Fipronil	131	96	<b>Triflumurom</b>	157	182
Fluazinam	50	63	-	-	-

**APÊNDICE B – LMRS DE AGROTÓXICOS AVALIADOS NA VALIDAÇÃO PARA  
MATRIZ OVOS (CONTINUA)**

<b>Substância</b>	<b>LMR (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Substância</b>	<b>LMR (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Substância</b>	<b>LMR (mg kg<sup>-1</sup>)</b>
2,4-D	NA	Butocarboxim	E/NR	Demeton-S-metílico	E/NR
2,6-Diclorobenzamida	E/NR	Butocarboxim sulfóxido	E/NR	Desmedifam	0,05
3-Hidroxicarbofurano	E/NR	Cadusafós	NA	Deltametrina	0,03
Abamectina	NA	Carbaril	0,05	Diafentiurom	NA
Acefato	0,01	Carbendazim	0,05	Diazinona	0,02
Acetamiprido	0,01	Carbetamida	E/NR	Diclofluanida	E/NR
Acetocloro	NA	Carbofurano	0,01	Diclorvós	0,01
Acibenzolar-s-metílico	NA	Carbosulfano	0,05	Dicrotofós	0,01
Alacloro	0,01	Carboxina	NA	Dietofencarbe	E/NR
Alanicarbe	NA	Carbutilato	E/NR	Difenoconazol	0,03
Aldicarbe	0,01 (Soma)	Carfentrazona etílica	NA	Difenoxiurom	E/NR
Aldicarbe sulfona		Carpropamida	E/NR	Diflubenzurom	0,05
Aldicarbe sulfóxido	E/NR	Ciazofamida	0,01	Dimetenamida	E/NR
Ametrina	NA	Cicloxadina	E/NR	Dimetoato	0,05
Amicarbazona	NA	Ciflufenamida	E/NR	Dimetomorfe	0,01
Aminocarbe	E/NR	Ciflutrina	0,01	Dimoxistrobina	0,02
Atrazina	NA	Cihexatina	E/NR	Diniconazol	E/NR
Azaconazol	E/NR	Cimoxanil	0,05	Dinotefuram	NA
Azadiractina	NA	Cipermetrina	0,01	Dioxacarbe	E/NR
Azametifós	NA	Ciproconazol	0,01	Dissulfotom	0,02
Azinfós etílico	0,01	Ciprodinil	NA	Diurum	0,05
Azinfós metílico	0,01	Ciromazina	NA	DMSA	E/NR
Azociclotina	E/NR	Cletodim	NA	DMST	E/NR
Azoxistrobina	0,01	Clordimeforme	E/NR	Dodemorfe	0,01
Benalaxil	NA	Clofentezina	E/NR	Dodina	NA
Bendiocarbe	NA	Clomazona	NA	Doramectina	E/NR
Benfuracarbe	0,01	Clorantiranilprole	NA	Epoconazol	0,02
Benomil	E/NR	Clorbromurom	0,01	Eprinomectina	E/NR
Bentazona	0,01	Clorfenvinfós	0,01	EPTC	E/NR
Benzoato de emamectina	NA	Clorfluazurom	NA	Esfenvalerato	NA
Bifenazate	E/NR	Clorimurom etílico	0,01	Espinetoram	NA
Bitertanol	0,01	Cloroxurom	E/NR	Espinosade	NA
Boscalida	0,02	Clorpirifós	0,01	Espirodiclofeno	NA
Bromofós etílico	E/NR	Clorpirifós metílico	0,01	Espiromesifeno	NA
Bromofós metílico	E/NR	Clotianidina	NA	Espirotetramate	E/NR
Bromuconazol	0,05	Coumafós	E/NR	Espiroxamina	E/NR
Bupirimato	0,05	Cresoxim metílico	0,05	Esprocarbe	E/NR
Buprofezina	NA	Cumilurom	E/NR	Etidimurom	E/NR
Butacloro	E/NR	Daimurom	E/NR	Etiofencarbe	E/NR

**APÊNDICE B – LMRS DE AGROTÓXICOS AVALIADOS NA VALIDAÇÃO PARA  
MATRIZ OVOS (CONTINUAÇÃO)**

<b>Substância</b>	<b>LMR (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Substância</b>	<b>LMR (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Substância</b>	<b>LMR (mg kg<sup>-1</sup>)</b>
Etiofencarbe sulfona	0,01	Flusulfamida	E/NR	Lambda-cialotrina	0,02
Etiofencarbe sulfóxido	0,01	Flutiaceto metílico	E/NR	Linurom	0,05
Etiona	0,01	Flutolanil	NA	Lufenurom	NA
Etiprole	0,01	Flutriafol	0,01	Malationa	0,02
Etirimol	0,05	Fluxapiroxade	NA	Mandipropamida	NA
Etobenzanida	E/NR	Fomesafem	NA	Mefenacete	E/NR
Etofenproxi	0,01	Forclorfeniurom	E/NR	Mefosfolam	0,01
Etofumesato	E/NR	Formetanato	NA	Mepanipirim	E/NR
Etoprofós	0,01	Fosalona	0,01	Mepronil	E/NR
Etoxazol	NA	Fosfamidona	0,01	Mesotriona	0,01
Etrinós	0,01	Fosmete	0,05	Metalaxil	0,01
Famoxadona	NA	Foxim	NA	Metamidofós	0,01
Fenamidona	NA	Fuberidazol	E/NR	Metconazol	0,02
Fenamifós	0,01	Furalaxil	E/NR	Metfuroxam	E/NR
Fenarimol	0,02	Furatiocarbe	0,05	Metidationa	0,02
Fenazaquina	E/NR	Halofenozida	E/NR	Metiocarbe	E/NR
Fenbuconazol	E/NR	Heptenofós	E/NR	Metiocarbe sulfona	0,05 (Soma)
Fenhexamida	E/NR	Hexaconazol	0,01	Metiocarbe sulfóxido	
Fenitrotona	0,05	Hexitiazoxi	0,05	Metobromurom	E/NR
Fenmedifam	E/NR	Imazalil	0,05	Metomil	0,02 (Soma com Tiodicarbe)
Fenobucarbe	0,01	Imazapique	NA	Metopreno	NA
Fenoxicarbe	0,05	Imazapir	NA	Metoxifenoazida	0,01
Fenpiroximato	NA	Imazaquim	NA	Metoxurom	0,01
Fenpropatrina	0,01	Imazetapir	NA	Metrafenona	E/NR
Fenpropidina	E/NR	Imazosulfurom	E/NR	Metribuzim	NA
Fenpropimorfe	NA	Imibenconazol	0,01	Metoprotrina	E/NR
Fentiona	0,01 (Soma)	Imidacloprido	0,02	Metsulfurom metílico	0,01
Fentiona sulfóxido		Indoxacarbe	NA	Mevinfós	0,01
Fentoato	0,01	Ioxinil	NA	Miclobutanil	0,01
Fenurom	E/NR	Ipconazol	NA	Molinato	E/NR
Fenvalerato	0,02	Iprovalicarbe	0,05	Monalida	E/NR
Fipronil	0,02	Isocarbamida	E/NR	Monocrotofós	0,01
Flonicamida	NA	Isocarbofós	0,01	Monolinurom	E/NR
Flusifope-P-butílico	0,05	Isofenfós	E/NR	Moxidectina	E/NR
Fluazinam	NA	Isoprocarbe	E/NR	Neburom	E/NR
Flubendiamida	NA	Isoprotiolona	E/NR	Nitenpiram	E/NR
Flufenacete	0,05	Isoproturom	0,01	Norflurazom	0,01
Flufenoxurom	0,05	Isoxaflutol	NA	Novalurom	NA
Fluoxastrobina	E/NR	Isoxationa	E/NR	Nuarimol	0,01
Fluquinconazol	NA	Ivermectina	E/NR	Ometoato	0,01
Flusilazol	0,10	Lactofem	NA	Oxadiargil	E/NR

**APÊNDICE B – LMRS DE AGROTÓXICOS AVALIADOS NA VALIDAÇÃO PARA  
MATRIZ OVOS (CONCLUSÃO)**

<b>Substância</b>	<b>LMR (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Substância</b>	<b>LMR (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Substância</b>	<b>LMR (mg kg<sup>-1</sup>)</b>
Oxadixil	E/NR	Propanil	0,01	Tetraconazol	NA
Oxamil	0,02	Propargito	0,10	Tiabendazol	0,10
Oxamil oxima	E/NR	Propazina	E/NR	Tiacloprido	0,02
Oxicarboxina	0,01	Propiconazol	0,01	Tiametoxam	0,01
Paclobutrazol	0,02	Propizamida	E/NR	Tiobencarbe	0,01
Pencicurom	0,05	Propoxur	0,05	Tiodicarbe	0,02 (Soma com Metomil)
Penconazol	0,05	Proquinazida	E/NR	Tiofanato metílico	0,05
Pendimetalina	NA	Protioconazol	NA	Tiofanoxi	E/NR
Permetrina	0,10	Quinalfós	E/NR	Tiofanoxi sulfona	E/NR
Picoxistrobina	NA	Quinoxifem	E/NR	Tiofanoxi sulfóxido	E/NR
Pimetrozina	NA	Quizalofope-P-etílico	NA	Tolclofós metílico	E/NR
Butóxido de piperonila	E/NR	Rotenona	E/NR	Tolifluanida	0,01
Piraclostrobina	0,05	Sebutilazina	E/NR	Triadimefom	0,01 (Soma)
Pirazofós	E/NR	Sidurom	E/NR	Triadimenol	
Piridabem	0,01	Simazina	0,01	Triazofós	0,01
Piridafentiona	0,02	Simetrina	E/NR	Triciclazol	0,05
Pirifenoxi	0,01	Sulfentrazona	NA	Triclorfom	0,01
Pirimetanil	NA	Tebuconazol	0,05	Tridemorfe	0,01
Pirimicarbe	0,01	Tebufenozida	E/NR	Trifenmorfe	E/NR
Pirimicarbe desmetil	E/NR	Tebufenpirada	0,05	Trifloxistrobina	0,04
Pirimifós etílico	0,01	Tebupirinfos	E/NR	Triflumizol	NA
Pirimifós metílico	0,01	Tebutiurum	NA	Triflumurom	0,01
Piriproxifem	0,05	Teflubenzurom	NA	Triflusulfurom metílico	E/NR
Procloraz	0,10	Temefós	NA	Triforina	0,05
Profenofós	0,02	Tepraloxidim	NA	Triticonazol	NA
Prometom	E/NR	Terbufós	0,01	Uniconazol	E/NR
Prometrina	0,01	Terbumetom	E/NR	Vamidotiona	E/NR
Propacloro	E/NR	Terbutrina	E/NR	Zoxamida	NA

Legenda: E/NR = Excluído ou não registrado; NA: Não autorizado. Nota: Consulta a Instrução Normativa nº 5, de 23 de abril de 2019 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento e ao Painel de Monografias de Agrotóxicos da ANVISA em 31/08/2022.

## APÊNDICE C – PARÂMETROS DE MRM UTILIZADOS PARA ANÁLISE POR CL-EM/EM (CONTINUA)

### MODO POSITIVO

Substância	t <sub>R</sub>	Janela de tempo de retenção	Transição de quantificação				Transição de confirmação			
			Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão	Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão
2,6-Diclorobenzamida	2,29	1,2 - 3,5	190	109	5	32	190	145	5	24
3-Hidroxycarbofurano	3,27	2,2 - 4,0	238	163	18	15	238	181	18	10
Abamectina	16,94	16,0 - 20,0	891	305	20	20	891	567	20	15
Acefato	1,18	0,3 - 2,2	184	143	20	10	184	95	20	25
Acetamiprido	3,47	2,8 - 5,6	223	126	35	22	223	90	35	35
Acetocloro	11,45	10,8 - 12,1	270	224	30	10	270	148	30	20
Acibenzolar-S-metílico	9,82	9,2 - 10,6	211	136	35	30	211	140	35	25
Alacloro	14,65 e 11,5	10,8 - 12,1 e 13,9 - 15,5	270	238	19	12	270	162	19	23
Alanicarbe	12,55	12,0 - 13,6	400	238	15	15	400	91	15	5
Aldicarbe	4,90	2,8 - 5,6	191	116	12	5	191	89	12	14
Aldicarbe sulfona	1,50	0,3 - 2,2	223	86	25	14	223	76	25	10
Aldicarbe sulfóxido	1,27	0,3 - 2,2	207	132	20	10	207	89	20	14
Ametrina	8,60	7,8 - 9,5	228	186	30	20	228	96	30	25
Amicarbazona	6,09	4,7 - 6,8	242	143	23	20	242	85	23	20
Aminocarbe	1,28	0,3 - 2,2	209	137	30	25	209	152	30	15
Atrazina	8,13	6,7 - 8,8	216	174	39	18	216	96	39	23
Azaconazol	8,90	7,8 - 9,5	300	159	30	25	300	231	30	16
Azadiractina	7,92	6,7 - 8,8	743	725	45	30	743	625	45	40
Azametifós	6,06	4,7 - 6,8	325	112	25	35	325	139	25	24
Azinfós etílico	11,33	10,8 - 12,1	345	132	15	18	345	160	15	10
Azinfós metílico	9,29	8,4 - 10,2	318	132	15	16	318	104	15	24
Azociclotina	14,35	13,2 - 14,9	369	205	25	15	369	287	25	10
Azoxistrobina	10,02	9,2 - 10,6	404	372	15	16	404	329	15	30
Benalaxil	12,60	12,0 - 13,6	326	148	20	20	326	294	20	20
Bendiocarbe	6,57	5,8 - 7,7	224	167	25	10	224	109	25	15
Benfuracarbe	14,10	13,2 - 14,9	411	252	18	15	411	158	18	13
Benzoato de emamectina	15,12	14,4 - 16,3	886	126	40	40	886	302	40	30
Bifenazate	11,17	10,3 - 11,8	301	170	80	20	301	198	80	5



## APÊNDICE C – PARÂMETROS DE MRM UTILIZADOS PARA ANÁLISE POR CL-EM/EM (CONTINUAÇÃO)

Substância	t <sub>R</sub>	Janela de tempo de retenção	Transição de quantificação				Transição de confirmação			
			Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão	Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão
Bitertanol	13,17	12,6 - 14,3	338	99	15	15	338	70	15	10
Boscalida	10,41	9,6 - 11,1	343	307	30	20	343	271	30	30
Bromofós metílico	15,62	14,4 - 16,3	366	125	30	25	369	125	25	20
Bromuconazol	10,46	10,3 - 11,8	376	159	35	35	376	70	35	25
Bupirinato	11,39	10,8 - 12,1	317	108	35	25	317	272	35	20
Buprofezina	14,36	13,2 - 14,9	306	201	20	12	306	116	20	16
Butacloro	14,60	13,9 - 15,5	312	238	20	16	312	162	20	21
Butocarboxim	4,7	2,8 - 5,6	213	75	25	15	213	116	25	10
Butocarboxim sulfóxido	1,28	0,3 - 2,2	207	132	20	5	207	75	20	15
Butóxido de piperonila	14,57	13,9 - 15,5	356	177	20	11	356	119	20	37
Cadusafós	13,41	12,6 - 14,3	271	159	25	15	271	215	25	10
Carbaril	7,21	6,7 - 8,8	219	145	10	16	219	127	10	35
Carbendazim	2,17	1,2 - 3,5	192	160	25	16	192	132	25	30
Carbetamida	5,69	4,7 - 6,8	237	192	20	10	237	118	20	15
Carbofurano	6,53	5,8 - 7,7	222	165	25	12	222	123	25	25
Carbosulfano	16,77	15,3 - 17,1	381	118	30	20	381	160	30	15
Carboxina	6,98	5,8 - 7,7	236	143	30	15	236	87	30	25
Carfentrazona etílica	12,23	11,6 - 13,1	412	346	40	24	412	366	40	18
Carpropamida	12,52	11,6 - 13,1	334	139	25	20	334	196	25	10
Ciazofamida	11,75	11,1 - 12,7	325	108	20	15	325	261	20	10
Cicloxidina	13,68	12,6 - 14,3	326	280	34	16	326	180	34	22
Ciflufenamida	13,05	12,4 - 13,7	413	203	36	35	413	295	36	15
Ciflutrina	15,86	15,3 - 17,1	451	191	20	15	451	127	20	35
Cihexatina	14,30	13,2 - 14,9	369	205	10	14	369	287	10	8
Cimoxanil	3,89	2,8 - 5,6	199	128	20	10	199	111	20	18
Cipermetrina	15,91	15,3 - 17,1	433	191	20	15	433	416	20	10
Ciproconazol	11,22	10,3 - 11,8	292	70	25	18	292	125	25	30
Ciprodinil	11,68	11,1 - 12,7	226	93	45	35	226	108	45	25
Ciromazina	0,91	0,3 - 2,2	167	60	30	18	167	125	30	18
Clofentezina	13,10	12,4 - 13,7	303	138	20	14	303	102	20	35

## APÊNDICE C – PARÂMETROS DE MRM UTILIZADOS PARA ANÁLISE POR CL-EM/EM (CONTINUAÇÃO)

Substância	t <sub>R</sub>	Janela de tempo de retenção	Transição de quantificação				Transição de confirmação			
			Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão	Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão
Clomazona	9,38	8,4 - 10,2	240	125	30	20	240	89	30	45
Clorantraniliprole	9,43	8,4 - 10,2	484	453	25	15	484	286	25	15
Clorbromurom	10,27	9,6 - 11,1	294	206	25	20	294	182	25	20
Clordimeforme	2,75	2,2 - 4,0	197	46	7	17	197	117	7	24
Clorfenvinfós	12,75	12,0 - 13,6	359	99	25	24	359	127	25	22
Clorfluazurom	16,00	15,3 - 17,1	540	383	42	20	540	158	42	15
Clorimurom etílico	10,59	10,0 - 11,4	415	186	46	15	415	83	46	40
Cloroxurom	11,24	10,3 - 11,8	291	72	35	20	291	164	35	15
Clorpirifós	14,95	13,9 - 15,5	350	198	20	21	350	97	20	30
Clorpirifós metílico	13,01	12,6 - 14,3	322	290	40	19	322	125	40	19
Clotianidina	2,93	2,2 - 4,0	250	169	20	14	250	132	20	14
Coumafós	12,63	12,0 - 13,6	363	307	26	16	363	289	26	24
Cresoxim metílico	12,24	11,6 - 13,1	314	116	15	15	314	267	15	5
Cumilurom	10,96	10,3 - 11,8	303	185	46	15	303	125	46	30
Daimurom	10,73	10,0 - 11,4	269	151	6	14	269	91	6	45
Deltametrina	16,09	15,3 - 17,1	523	281	20	15	523	506	20	10
Demeton-S-metílico	6,62	5,8 - 7,7	231	89	12	10	231	61	12	30
Desmedifam	9,19	8,4 - 10,2	318	182	20	14	318	136	20	30
Diafentiurom	15,67	14,4 - 16,3	385	329	30	20	385	278	30	35
Diazinona	12,60	12,0 - 13,6	305	169	25	22	305	97	25	35
Diclofluanida	11,33	10,8 - 12,1	350	123	10	30	350	224	10	18
Diclorvós	6,29	4,7 - 6,8	221	109	25	18	221	127	25	18
Dicrotofós	2,29	1,2 - 3,5	238	112	25	14	238	72	25	25
Dietofencarbe	9,76	9,2 - 10,6	268	226	15	10	268	124	15	35
Difenoconazol	13,55	12,6 - 14,3	406	251	35	25	406	188	35	40
DifenoXurom	8,87	7,8 - 9,5	287	122	40	20	287	71	40	25
Diflubenzurom	12,06	11,1 - 12,7	311	158	25	15	311	141	25	35
Dimetenamida	10,05	9,2 - 10,6	276	244	26	14	276	168	26	26
Dimetoato	3,42	2,2 - 4,0	230	199	20	10	230	125	20	22
Dimetomorfe	10,80	10,0 - 11,4	388	301	35	20	388	165	35	30
Dimoxistrobina	12,20	11,6 - 13,1	327	116	20	24	327	89	20	40

## APÊNDICE C – PARÂMETROS DE MRM UTILIZADOS PARA ANÁLISE POR CL-EM/EM (CONTINUAÇÃO)

Substância	t <sub>R</sub>	Janela de tempo de retenção	Transição de quantificação				Transição de confirmação			
			Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão	Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão
Diniconazol	13,50	12,6 - 14,3	326	70	35	25	326	159	35	30
Dinotefuram	1,38	0,3 - 2,2	203	129	38	20	203	123	38	20
Dioxacarbe	3,44	2,8 - 5,6	224	167	20	10	224	123	20	15
Dissulfotom	13,29	12,6 - 14,3	275	89	12	10	275	61	12	35
Diurum	8,64	7,8 - 9,5	233	72	25	18	233	160	25	25
DMSA	5,21	4,7 - 6,8	201	92	25	17	201	137	25	9
DMST	6,97	5,8 - 7,7	215	106	20	15	215	79	20	29
Dodemorfe	9,19	8,4 10,2	282	116	40	21	282	98	40	29
Dodina	13,54	12,6 - 14,3	228	57	40	25	228	60	40	25
Doramectina	17,29	16,0 - 20,0	917	331	20	23	917	593	20	14
Epoxiconazol	11,60	10,8 - 12,1	330	121	35	25	330	123	35	20
Eprinomectina	16,45	15,3 - 17,1	915	186	20	35	915	144	20	41
EPTC	11,97	11,1 - 12,7	190	128	26	11	190	86	25	15
Esfenvalerato	16,23	15,3 - 17,1	437	167	20	15	439	169	20	20
Espinetoram	14,06	13,2 - 14,9	749	142	25	30	749	98	25	35
Espinosade A	13,33	12,6 - 14,3	733	142	50	31	733	98	50	59
Espinosade D	14,02	13,2 - 14,9	747	142	45	31	747	98	45	55
Espirodiclofeno	15,69	14,4 - 16,3	411	71	25	13	411	313	25	13
Espimesifeno	15,26	14,4 - 16,3	371	273	20	5	371	255	20	25
Espirotetramate	11,35	10,8 - 12,1	374	330	35	15	374	302	35	30
Espiroxamina	10,53	9,6 - 11,1	298	144	30	20	298	100	30	30
Esprocarbe	14,39	13,9 - 15,5	266	91	30	22	266	71	30	16
Etidimurom	2,88	2,2 - 4,0	265	208	34	14	265	114	34	20
Etiofencarbe	7,59	6,7 - 8,8	226	107	15	15	226	169	15	5
Etiofencarbe sulfona	2,58	1,2 - 3,5	275	107	15	22	275	201	15	10
Etiofencarbe sulfóxido	2,98	1,2 - 3,5	242	107	15	25	242	185	15	10
Etiona	14,75	13,9 - 15,5	385	199	20	10	385	143	20	25
Etiprole	10,40	9,6 - 11,1 e 10,8 -12,1	414	351	15	25	414	255	15	40
Etirimol	5,21	4,7 - 6,8	210	140	40	22	210	98	40	25
Etobenzanida	12,60	12,0 - 13,6	340	179	21	23	340	149	21	31
Etopenproxi	17,01	16,0 - 20,0	394	107	25	43	394	177	20	15

## APÊNDICE C – PARÂMETROS DE MRM UTILIZADOS PARA ANÁLISE POR CL-EM/EM (CONTINUAÇÃO)

Substância	t <sub>R</sub>	Janela de tempo de retenção	Transição de quantificação				Transição de confirmação			
			Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão	Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão
Etofumesato	9,90	9,2 - 10,6	287	121	35	15	287	259	35	10
Etoprofós (Etoprop)	11,46	10,8 - 12,1	243	131	25	20	243	97	25	30
Etoazol	15,38	14,4 - 16,3	360	141	31	25	360	57	31	25
Etrinfós	12,38	11,6 - 13,1	293	125	35	25	293	265	35	15
Famoxadona	12,94	12,4 - 13,7	392	331	15	10	392	238	15	18
Fenamidona	3,12	9,6 - 11,1	312	92	25	25	312	236	25	14
Fenamifós	9,93	11,1 - 12,7	304	217	30	24	304	202	30	35
Fenarimol	14,29	10,8 - 12,1	331	268	30	25	331	81	30	25
Fenazaquina	10,19	15,3 - 17,1	307	57	30	25	307	161	30	19
Fenbuconazol	8,99	11,1 - 12,7	337	125	30	25	337	70	30	20
Fenhexamida	13,01	10,8 - 12,1	302	97	35	25	302	55	35	40
Fenitrotiona	15,02	6,7 - 8,8	278	84	35	20	278	125	35	20
Fenmedifam	8,36	8,4 - 10,2	301	168	30	10	301	136	30	20
Fenobucarbe	4,10	9,2 - 10,6	208	95	25	15	208	152	25	10
Fenoxicarbe	2,70	11,6 - 13,1	302	88	20	18	302	116	20	12
Fenpiroximato	6,57	14,4 - 16,3	422	366	25	15	422	138	25	30
Fenpropatrina	5,57	14,4 - 16,3	367	125	15	15	367	250	15	10
Fenpropidina	10,42	8,4 - 10,2	274	147	45	30	274	86	45	25
Fenpropimorfe	14,79	9,2 - 10,6	304	147	45	31	304	130	45	25
Fentiona	2,74	12,0 - 13,6	279	169	25	18	279	5	25	25
Fentiona sulfóxido	13,74	5,8 - 7,7	295	109	40	30	295	79	40	40
Fentoato	12,37	11,6 - 13,1	321	247	20	10	321	163	20	10
Fenurom	13,88	2,2 - 4,0	165	72	30	15	165	46	30	15
Fenvalerato	11,03	15,3 - 17,1	437	167	20	15	437	125	20	40
Flonicamida	4,27	1,2 - 3,5	230	203	40	15	230	148	40	25
Fluasifope-P-butílico	14,29	13,2 - 14,9	384	282	25	25	384	28	25	20
Flubendiamida	12,32	11,6 - 13,1	683	274	40	40	683	408	40	15
Flufenacete	11,40	10,8 - 12,1	364	194	20	10	364	52	20	18
Flufenoxurom	15,57	14,4 - 16,3	489	158	30	20	489	141	30	45
Fluoxastrobina	11,46	10,8 - 12,1	459	427	35	15	459	188	35	35
Fluquinconazol	11,23	10,3 - 11,8	376	349	35	20	376	108	35	40

## APÊNDICE C – PARÂMETROS DE MRM UTILIZADOS PARA ANÁLISE POR CL-EM/EM (CONTINUAÇÃO)

Substância	t <sub>R</sub>	Janela de tempo de retenção	Transição de quantificação				Transição de confirmação			
			Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão	Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão
Flusilazol	12,08	11,1 - 12,7	316	247	35	18	316	165	35	25
Flusulfamida	12,40	11,6 - 13,1	413	171	61	46	413	79	61	44
Flutiaceto metílico	12,31	11,6 - 13,1	404	274	66	35	404	215	66	51
Flutolanil	10,69	10,0 - 11,4	324	262	35	20	324	65	35	35
Flutriafol	8,46	7,8 - 9,5	302	70	25	16	302	123	25	30
Fluxapiroxade	10,8	10,3 - 11,8	382	342	25	25	382	314	25	25
Forclorfenurum	8,38	7,8 - 9,5	248	129	30	15	248	93	30	35
Formetanato	1,09	0,3 - 2,2	222	165	30	20	222	93	30	35
Fosalona	13,11	12,4 - 13,7	368	182	25	15	368	111	25	45
Fosfamidona	5,74	4,7 - 6,8	300	174	30	15	300	127	30	25
Fosmete	9,44	8,4 - 10,2	318	160	20	20	318	133	20	40
Foxim	8,90	12,4 - 13,7	299	129	15	11	299	125	15	12
Fuberidazol	13,07	2,2 - 4,0	185	157	45	20	185	156	45	25
Furalaxil	8,27	9,2 - 10,6	302	95	25	25	302	242	25	15
Furatiocarbe	10,61	13,2 - 14,9	383	195	25	18	383	252	25	12
Halofenozida	10,19	9,6 - 11,1	331	275	13	5	331	105	10	20
Heptenofós	8,69	7,8 - 9,5	251	127	20	15	251	109	20	15
Hexaconazol	13,01	12,4 - 13,7	314	70	30	20	314	159	30	40
Hexitiazoxi	15,02	14,4 - 16,3	353	228	20	15	353	168	20	25
Imazalil	14,58	7,8 - 9,5	297	159	35	24	297	69	35	18
Imazapique	15,82	2,8 - 5,6	276	231	30	20	276	163	30	25
Imazapir	9,87	1,2 - 3,5	262	69	38	26	262	86	38	26
Imazaquim	16,35	5,8 - 7,7	312	266	35	20	312	86	35	25
Imazetapir	10,61	4,7 - 6,8	290	245	46	21	290	86	46	41
Imazosulfurom	10,58	9,6 - 11,1	413	153	30	12	413	156	30	18
Imibenconazol	10,97	13,9 - 15,5	411	125	5	36	411	171	5	21
Imidacloprido	6,26	2,2 - 4,0	256	175	25	20	256	209	25	12
Indoxacarbe	11,09	12,6 - 14,3	528	203	30	40	528	218	30	25
Ioxinil	10,64	11,6 - 13,1	370	127	46	36	370	243	46	26
Ipconazol	13,88	13,2 - 14,9	334	125	35	40	334	70	35	30
Iprovalicarbe	11,03	10,3 - 11,8	321	119	20	18	321	203	20	10

## APÊNDICE C – PARÂMETROS DE MRM UTILIZADOS PARA ANÁLISE POR CL-EM/EM (CONTINUAÇÃO)

Substância	t <sub>R</sub>	Janela de tempo de retenção	Transição de quantificação				Transição de confirmação			
			Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão	Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão
Isocarbamida	4,27	2,8 - 5,6	186	87	27	16	186	130	27	12
Isocarbofós	8,90	7,8 - 9,5	291	231	20	15	291	121	20	30
Isofenfós	13,07	12,4 - 13,7	346	245	16	12	346	217	16	22
Isoprocarbe	8,27	6,7 - 8,8	194	95	25	15	194	137	25	10
Isoprotiiona	10,61	10,0 - 11,4	291	231	20	12	291	189	20	22
Isoproturom	8,53	7,8 - 9,5	207	72	35	15	207	46	35	15
Isoxaflutol	8,69	7,8 - 9,5	359	251	20	15	359	220	20	35
Isoxationa	13,01	12,4 - 13,7	314	105	20	15	314	286	20	10
Ivermectina	17,70	16,0 - 20,0	893	307	15	25	893	569	15	20
Lactofem	14,58	13,9 - 15,5	479	344	20	15	479	462	20	5
Lambda-cialotrina	15,82	15,3 - 17,1	467	225	20	15	467	450	20	10
Linurom	9,87	9,2 - 10,6	249	160	20	20	249	182	20	16
Malationa	10,61	10,0 - 11,4	331	127	20	10	331	285	20	10
Mandipropamida	10,58	10,0 - 11,4	412	328	25	15	412	125	25	35
Mefenacete	10,97	10,3 - 11,8	299	148	20	16	299	120	20	25
Mefosfolam	6,26	4,7 - 6,8	270	140	35	25	270	196	35	14
Mepanipirim	11,09	10,3 - 11,8	224	106	40	25	224	77	40	40
Mepronil	10,64	10,0 - 11,4	270	119	30	25	270	91	30	40
Mesotriona	4,19	2,8 - 5,6	340	228	35	15	340	104	35	30
Metalaxil-M	8,63	7,8 - 9,5	280	220	25	15	280	192	25	20
Metamidofós	1,15	0,3 - 2,2	142	94	30	12	142	125	30	14
Metconazol	13,05	12,4 - 13,7	320	70	35	18	320	125	35	40
Metfuroxam	9,18	8,4 - 10,2	230	137	36	20	230	111	36	15
Metidationa	8,97	8,4 - 10,2	303	145	20	12	303	85	20	22
Metiocarbe	10,14	9,6 - 11,1	226	169	20	10	226	121	20	20
Metiocarbe sulfona	3,78	2,8 - 5,6	275	122	15	24	275	201	15	14
Metiocarbe sulfóxido	2,98	2,2 - 4,0	242	185	25	14	242	122	25	30
Metobromurom	7,98	6,7 - 8,8	259	170	25	20	259	148	20	15
Metomil	1,87	1,2 - 3,5	163	88	15	10	163	106	15	10
Metopreno	16,68	16,0 - 20,0	311	279	15	5	311	191	15	15
Metoprotrina	8,83	7,8 - 9,5	272	198	40	22	272	170	40	28

## APÊNDICE C – PARÂMETROS DE MRM UTILIZADOS PARA ANÁLISE POR CL-EM/EM (CONTINUAÇÃO)

Substância	t <sub>R</sub>	Janela de tempo de retenção	Transição de quantificação				Transição de confirmação			
			Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão	Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão
Metoxifenoazida	10,75	10,0 - 11,4	369	149	15	15	369	313	15	10
Metoxurom	5,00	2,8 - 5,6	229	72	20	18	229	156	20	25
Metrafenona	13,20	12,6 - 14,3	409	209	28	14	409	227	28	16
Metribuzim	6,27	4,7 - 6,8	215	131	35	20	215	89	35	20
Metsulfurom metílico	6,62	5,8 - 7,7	382	167	28	16	382	199	28	22
Mevinfós	4,41	2,8 - 5,6	225	127	20	15	225	193	20	18
Miclobutanil	11,03	10,3 - 11,8	289	70	30	18	289	125	30	30
Molinato	10,64	10,0 - 11,4	188	126	20	15	188	55	20	25
Monalida	11,60	11,1 - 12,7	240	85	20	20	240	128	20	20
Monocrotofós	2,11	1,2 - 3,5	224	127	20	16	224	98	20	14
Monolinurom	7,35	6,7 - 8,8	215	148	25	15	215	99	25	35
Moxidectina	17,42	16,0 - 20,0	641	528	22	10	641	498	22	10
Neburom	12,20	11,6 - 13,1	275	88	35	15	275	57	35	20
Nitenpiram	1,67	1,2 - 3,5	271	225	20	10	271	126	20	25
Norflurazom	8,91	8,4 - 10,2	304	284	30	32	304	160	30	40
Novalurom	14,13	13,2 - 14,9	493	158	30	15	493	141	30	30
Nuarimol	10,09	9,2 - 10,6	315	252	35	22	315	81	35	25
Ometoato	1,27	0,3 - 2,2	214	183	25	10	214	125	25	22
Oxadiargil	13,09	12,4 - 13,7	341	230	35	15	341	151	35	30
Oxadixil	5,62	4,7 - 6,8	279	219	20	12	279	132	20	25
Oxamil	1,53	0,3 - 2,2	237	72	15	10	237	90	15	10
Oxamil oxima	1,31	0,3 - 2,2	163	72	20	12	163	90	20	16
Oxicarboxina	4,10	2,8 - 5,6	268	175	20	16	268	147	20	25
Paclobutrazol	10,53	9,6 - 11,1	294	70	30	18	294	125	30	35
Pencicurom	13,36	12,6 - 14,3	329	125	30	30	329	218	30	16
Penconazol	12,45	11,6 - 13,1	284	70	30	16	284	159	30	30
Pendimetalina	15,15	14,4 - 16,3	282	212	20	15	282	194	20	20
Permetrina	16,97	16,0 - 20,0	408	183	15	20	408	355	15	10
Picoxistrobina	12,08	11,1 - 12,7	368	205	15	10	368	145	15	25
Pimetrozina	1,18	0,3 - 2,2	218	105	30	18	218	78	30	35
Piraclostrobina	12,97	12,4 - 13,7	388	194	25	12	388	163	25	25

## APÊNDICE C – PARÂMETROS DE MRM UTILIZADOS PARA ANÁLISE POR CL-EM/EM (CONTINUAÇÃO)

Substância	t <sub>R</sub>	Janela de tempo de retenção	Transição de quantificação				Transição de confirmação			
			Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão	Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão
Pirazofós	13,04	12,4 - 13,7	374	222	40	20	374	194	40	35
Piridabem	16,17	15,3 - 17,1	365	147	25	27	365	309	25	13
Piridafentiona	11,00	10,3 - 11,8	341	189	35	25	341	92	35	40
Pirifenoxi	10,61	10,0 - 11,4	295	93	35	22	295	66	35	40
Pirimetanil	8,98	8,4 - 10,2	200	107	45	25	200	82	45	25
Pirimicarbe	5,45	4,7 - 6,8	239	72	30	20	239	182	30	16
Pirimicarbe desmetil	2,86	2,2 - 4,0	225	72	25	20	225	168	25	16
Pirimifós etílico	14,41	13,9 - 15,5	334	198	40	20	334	182	40	20
Pirimifós metílico	12,85	12,0 - 13,6	306	108	30	30	306	67	30	40
Piriproxifem	14,76	13,9 - 15,5	322	96	25	15	322	185	25	23
Procloraz	12,81	12,0 - 13,6	376	308	20	15	376	266	20	15
Profenofós	14,17	13,2 - 14,9	375	305	25	20	375	347	25	15
Prometom	7,62	6,7 - 8,8	226	184	40	20	226	86	40	30
Prometrina	10,23	9,6 - 11,1	242	158	40	25	242	200	40	20
Propanil	10,05	9,2 - 10,6	218	162	35	15	218	127	35	30
Propargito	15,38	14,4 - 16,3	368	231	20	11	368	175	20	15
Propazina	9,77	9,2 - 10,6	230	146	40	24	230	188	40	18
Propiconazol	12,75	12,0 - 13,6	342	69	35	20	342	159	35	30
Propizamida (Pronamida)	10,53	10,0 - 11,4	256	190	25	15	256	173	25	25
Propoxur	6,34	5,8 - 7,7	210	111	15	12	210	93	15	25
Proquinazida	15,79	14,4 - 16,3	373	289	100	31	373	331	100	19
Protioconazol	12,90	12,0 - 13,6	344	189	25	20	344	326	25	10
Quinalfós	12,12	11,1 - 12,7	299	163	25	25	299	147	25	20
Quinoxifem	14,98	14,4 - 16,3	308	197	61	30	308	162	61	35
Quizalofope-P-etílico	15,55	14,4 - 16,3	379	211	41	25	379	115	41	45
Rotenona	11,99	11,1 - 12,7	395	213	46	25	395	192	46	20
Sebutilazina	9,68	8,4 - 10,2	230	174	36	18	230	96	36	26
Siduum	9,90	9,2 - 10,6	233	94	35	20	233	137	35	15
Simazina	6,30	4,7 - 6,8	202	132	30	20	202	124	30	15
Simetrina	6,81	5,8 - 7,7	214	124	40	20	214	96	40	25



## APÊNDICE C – PARÂMETROS DE MRM UTILIZADOS PARA ANÁLISE POR CL-EM/EM (CONTINUAÇÃO)

Substância	t <sub>R</sub>	Janela de tempo de retenção	Transição de quantificação				Transição de confirmação			
			Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão	Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão
Sulfentrazona	7,20	5,8 - 7,7	387	146	50	35	387	307	50	30
Tebuconazol	12,56	12,0 - 13,6	308	70	30	20	308	125	30	35
Tebufenozida	12,08	11,1 - 12,7	353	133	10	20	353	297	10	10
Tebufenpirada	14,43	13,9 - 15,5	334	117	45	35	334	145	45	25
Tebupirinfós	14,46	13,9 - 15,5	319	277	25	15	319	153	25	25
Tebutiurrom	6,80	5,8 - 7,7	229	172	35	15	229	116	35	25
Temefós	14,75	13,9 - 15,5	467	419	40	20	467	125	40	30
Tepraloxidim	7,41 e 11,11	6,7 - 8,8 e 10,3 - 11,8	342	250	26	12	342	166	26	20
Terbufós	14,34	13,2 - 14,9	289	103	10	10	289	57	10	10
Terbumetom	7,86	6,7 - 8,8	226	170	35	15	226	114	35	25
Terbutrina	10,44	9,6 - 11,1	242	186	40	20	242	91	40	28
Tetraconazol	11,64	11,1 - 12,7	372	159	35	35	372	70	35	22
Tiabendazol	2,70	2,2 - 4,0	202	175	45	25	202	131	45	30
Tiacloprido	4,30	2,8 - 5,6	253	126	35	20	253	90	35	40
Tiametoxam	2,02	1,2 - 3,5	292	211	20	12	292	181	20	22
Tiobencarbe	13,19	12,6 - 14,3	257	124	20	18	257	100	20	10
Tiodicarbe	7,79	6,7 - 8,8	355	88	20	16	355	108	20	16
Tiofanato metílico	6,44	5,8 - 7,7	343	151	25	18	343	93	25	40
Tiofanoxi	7,68	6,7 - 8,8	219	57	10	5	219	76	10	5
Tiofanoxi sulfona	3,05	2,2 - 4,0	268	57	10	12	268	76	10	10
Tiofanoxi sulfóxido	2,69	1,2 - 3,5	252	235	10	5	252	178	10	10
Tolclofós metílico	13,10	12,4 - 13,7	301	125	30	15	301	175	30	25
Tolifluanida	12,45	11,6 - 13,1	363	238	10	15	363	137	15	25
Triadimefom	10,71	10,0 - 11,4	294	197	30	16	294	69	30	20
Triadimenol	11,26	10,3 - 11,8	296	70	15	10	296	99	15	14
Triazofós	11,11	10,3 - 11,8	314	162	25	18	314	119	25	35
Triciclazol	4,68	2,8 - 5,6	190	163	40	20	190	136	40	25
Triclorfom	3,39	2,2 - 4,0	257	109	25	20	257	127	25	18
Tridemorfe	12,80	12,0 - 13,6	298	57	52	28	298	98	52	34
Trifenmorfe	15,42	14,4 - 16,3	243	165	30	25	243	228	30	25
Trifloxistrobina	13,74	13,2 - 14,9	409	186	25	14	409	145	25	40

## APÊNDICE C – PARÂMETROS DE MRM UTILIZADOS PARA ANÁLISE POR CL-EM/EM (CONCLUSÃO)

Substância	t <sub>R</sub>	Janela de tempo de retenção	Transição de quantificação				Transição de confirmação			
			Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão	Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão
Triflumizol	13,89	13,2 - 14,9	346	278	15	10	346	73	15	18
Triflumurom	13,25	12,6 - 14,3	359	139	25	30	359	156	25	15
Triflusuflurom metílico	13,1	9,6 - 11,1	493	264	34	18	493	96	34	45
Triforina	9,52	9,2 - 10,6	435	390	17	5	435	215	17	25
Triticonazol	11,47	10,8 - 12,1	318	70	20	20	318	125	20	35
Vamidotiona	3,27	2,2 - 4,0	288	146	20	12	288	118	20	25
Zoxamida	12,75	12,0 - 13,6	336	187	30	25	336	159	30	40

### MODO NEGATIVO

Substância	t <sub>R</sub>	Janela de tempo de retenção	Transição de quantificação				Transição de confirmação			
			Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão	Íon precursor	Íon produto	Energia do cone	Energia de colisão
2,4-D	8,38	7,4 – 9,4	219	161	15	15	221	163	15	15
2,4-DB	11,47	10,0 – 12,0	247	161	15	15	247	125	15	25
Bentazona	6,04	5,0 – 7,0	239	132	30	25	239	197	30	20
Carbutilato	6,71	5,7 – 8,0	278	179	20	10	278	134	20	15
Cletodim	11,01	10,0 – 12,0	358	238	30	25	358	268	30	20
Diflubenzurom	12,0	11,3 – 13,3	309	289	25	10	309	156	25	10
Fipronil	12,28	11,3 – 13,3	435	330	30	15	435	250	30	30
Fluazinam	14,87	14,0 – 16,0	463	416	30	20	463	398	30	15
Fomesafem	10,30	9,0 - 11,5	437	195	45	35	437	286	45	20
Ipconazol	14,01	13,0 – 15,0	333	265	25	15	333	97	25	30
Lufenurom	15,03	14,0 – 16,0	509	326	20	20	509	339	20	10
Teflubenzurom	14,95	14,0 – 16,0	379	339	20	10	379	196	20	20
Triflumurom	13,3	12,0 – 14,0	358	154	25	15	358	85	25	35

**APÊNDICE D – COEFICIENTES DE VARIAÇÃO OBSERVADOS NA AVALIAÇÃO  
DE PRECISÃO (CONTINUA)**

**MODO POSITIVO**

Substância	Coeficiente de Variação (%)		Substância	Coeficiente de Variação (%)	
	Nível 1	Nível 2		Nível 1	Nível 2
<b>2,6-Diclorobenzamida</b>	40	24	Buprofezina	7	6
3-Hidroxicarbofurano	5	4	Butacloro	12	7
<b>Abamectina</b>	-	-	Butocarboxim	13	10
Acefato	3	3	Butocarboxim sulfóxido	6	3
Acetamiprido	7	5	Cadusafós	9	7
Acetocloro	13	16	Carbaril	5	4
Acibenzolar-s-metílico	15	14	Carbendazim	4	4
<b>Alacloro</b>	22	15	Carbetamida	4	5
<b>Alanicarbe</b>	29	15	Carbofurano	5	3
Aldicarbe	6	4	<b>Carbosulfano</b>	25	31
Aldicarbe sulfona	4	5	Carboxina	3	4
Aldicarbe sulfóxido	3	3	Carfentrazona etílica	6	4
Ametrina	6	3	Carpropamida	9	5
Amicarbazona	6	5	Ciazofamida	5	8
Aminocarbe	5	2	Cicloxidine	6	5
Atrazina	3	4	Ciflufenamida	11	8
Azaconazol	5	5	Ciflutrina	16	15
<b>Azadiractina</b>	34	29	<b>Cihexatina</b>	29	21
Azametifós	4	5	Cimoxanil	7	5
Azinfós etílico	10	5	Cipermetrina	20	19
Azinfós metílico	6	4	Ciproconazol	6	6
Azociclotina	8	16	Ciprodinil	9	5
Azoxistrobina	4	4	Ciromazina	7	6
Benalaxil	8	6	<b>Cletodim</b>	12	22
Bendiocarbe	4	4	Clordimeforme	14	12
<b>Benfuracarbe</b>	20	35	Clofentezina	18	16
Benomil	4	3	Clomazona	4	5
Benzoato de emamectina	15	7	Clorantraniliprole	10	10
<b>Bifenazate</b>	68	17	Clorbromurom	8	5
<b>Bitertanol</b>	21	16	Clorfenvinfós	6	4
Boscalida	8	11	Clorfluazurom	10	15
<b>Bromofós etílico</b>	33	95	<b>Clorimurom etílico</b>	17	21
<b>Bromofós metílico</b>	30	22	Cloroxurom	8	7
Bromuconazol	14	12	Clorpirifós	9	11
Bupirimato	4	5	<b>Clorpirifós metílico</b>	33	15

**APÊNDICE D – COEFICIENTES DE VARIAÇÃO OBTIDOS NA AVALIAÇÃO DE  
PRECISÃO (CONTINUAÇÃO)**

Substância	Coeficiente de Variação (%)		Substância	Coeficiente de Variação (%)	
	Nível 1	Nível 2		Nível 1	Nível 2
Clotianidina	13	8	<b>Espirotetramate</b>	26	15
Coumafós	10	9	Espiroxamina	4	6
Cresoxim metílico	6	6	Esprocarbe	7	6
Cumilurum	14	20	Etidimurum	6	7
Daimurum	3	3	Etiofencarbe	4	4
Demeton-S-metílico	13	6	Etiofencarbe sulfona	5	5
Desmedifam	6	3	Etiofencarbe sulfóxido	3	6
<b>Deltametrina</b>	35	15	Etiona	15	8
Diafentiurom	6	6	Etiprole	12	8
Diazinona	7	4	Etirimol	5	5
<b>Diclofluanida</b>	0	53	Etobenzanida	15	12
Diclorvós	7	7	Etofenproxi	11	8
Dicrotofós	5	4	Etofumesato	4	5
Dietofencarbe	5	5	Etoprop (Etoprofós)	5	4
Difenoconazol	7	5	Etoxazol	6	3
DifenoXurom	7	11	Etrinfós	15	14
Diflubenzurum	9	8	Famoxadona	16	8
Dimetenamida	3	4	Fenamidona	5	5
Dimetoato	5	5	Fenamifós	3	5
Dimetomorfe	6	5	Fenarimol	18	14
Dimoxistrobina	5	4	Fenazaquina	4	5
Diniconazol	19	11	Fenbuconazol	9	8
<b>Dinotefuram</b>	18	27	Fenhexamida	6	8
Dioxacarbe	7	4	Fenitrotiona	13	7
Dissulfotom	6	9	Fenmedifam	6	6
Diurum	4	5	Fenobucarbe	5	3
DMSA	4	5	Fenoxicarbe	5	8
DMST	6	3	Fenpiroximato	5	4
Dodemorfe	5	5	Fenpropatrina	13	9
Dodina	10	10	Fenpropidina	4	3
Doramectina	16	12	Fenpropimorfe	7	5
Epoxiconazol	8	4	Fentiona	11	12
Eprinomectina	17	16	Fentiona sulfóxido	4	4
EPTC	15	9	Fentoato	8	4
<b>Esfenvalerato</b>	34	21	Fenurom	7	5
Espinetoram	6	6	<b>Fenvalerato</b>	38	21
Espinosade	6	6	Flonicamida	19	11
Espiroticlofeno	9	5	Fluasifope-P-butílico	8	5
Espiromesifeno	5	4	<b>Flubendiamida</b>	138	98

**APÊNDICE D – COEFICIENTES DE VARIAÇÃO OBTIDOS NA AVALIAÇÃO DE  
PRECISÃO (CONTINUAÇÃO)**

Substância	Coeficiente de Variação (%)		Substância	Coeficiente de Variação (%)	
	Nível 1	Nível 2		Nível 1	Nível 2
Flufenacete	5	5	Isoprotilona	5	4
Flufenoxurom	7	7	Isoproturom	5	5
Fluoxastrobina	7	3	Isoxaflutol	10	12
<b>Fluquinconazol</b>	22	11	Isoxationa	6	9
Flusilazol	8	7	<b>Ivermectina</b>	26	18
<b>Flusulfamida</b>	28	11	Lactofem	7	7
Flutiaceto metílico	14	18	Lambda-cialotrina	9	9
Flutolanil	4	4	Linurom	9	4
Flutriafol	9	7	Malationa	7	4
Fluxaproxade	9	7	Mandipropamida	5	5
Fomesafem	0	9	Mefenacete	6	7
Forclorfenurom	8	5	Mefosfolam	5	6
Formetanato	5	7	Mepanipirim	9	4
Fosalona	7	4	Mepronil	3	4
Fosfamidona	5	3	<b>Mesotriona</b>	20	7
Fosmete	4	5	Metalaxil	6	4
Foxim	9	9	Metamidofós	2	3
Fuberidazol	4	6	Metconazol	6	8
Furalaxil	4	7	Metfuroxam	2	5
<b>Furatiocarbe</b>	27	27	Metidationa	5	4
Halofenozida	8	3	Metiocarbe	5	5
Heptenofós	9	7	Metiocarbe sulfona	16	11
Hexaconazol	12	11	Metiocarbe sulfóxido	7	4
Hexitiazoxi	7	10	Metobromurom	7	3
Imazalil	7	7	Metomil	4	3
<b>Imazapique</b>	21	12	<b>Metopreno</b>	17	29
Imazapir	13	16	Metoxifenoazida	3	3
Imazaquim	16	17	Metoxurom	4	6
Imazetapir	10	9	Metrafenona	6	8
Imazosulfurom	19	20	Metribuzim	13	7
<b>Imibenconazol</b>	24	23	Metoprotrina	3	3
Imidacloprido	11	7	Metsulfurom metílico	9	6
Indoxacarbe	18	15	Mevinfós	4	3
Ioxinil	0	0	Miclobutanil	4	8
Ipconazol	6	7	Molinato	9	8
Iprovalicarbe	3	4	Monalida	7	5
Isocarbamida	3	3	Monocrotofós	3	6
<b>Isocarbofós</b>	37	25	Monolinurom	3	5
Isufenfós	8	10	Moxidectina	17	11
Isoprocarbe	4	3	Neburom	5	7

**APÊNDICE D – COEFICIENTES DE VARIAÇÃO OBTIDOS NA AVALIAÇÃO DE  
PRECISÃO (CONTINUAÇÃO)**

Substância	Coeficiente de Variação (%)		Substância	Coeficiente de Variação (%)	
	Nível 1	Nível 2		Nível 1	Nível 2
Nitenpiram	10	6	Propizamida (Pronamida)	7	8
Norflurazom	8	5	Propoxur	3	2
Novalurom	13	14	<b>Proquinazida</b>	20	11
Nuarimol	19	12	Protioconazol	14	16
Ometoato	4	5	Quinalfós	8	6
Oxadiargil	13	12	Quinoxifem	6	6
Oxadixil	3	3	Quizalofope-P-etílico	13	14
Oxamil	4	8	Rotenona	12	10
Oxamil oxima	3	6	Sebutilazina	5	4
Oxicarboxina	6	3	Sidurom	3	4
Paclobutrazol	5	7	Simazina	7	6
Pencicuirom	8	8	Simetrina	3	3
Penconazol	10	8	Sulfentrazone	20	17
Pendimetalina	13	10	Tebuconazol	8	6
Permetrina	19	11	Tebufenozida	5	4
Picoxistrobina	6	4	Tebufenpirada	8	7
Pimetrozina	5	6	Tebupirinfos	6	6
<b>Butóxido de piperonila</b>	99	9	Tebutiurum	4	5
Piraclostrobina	10	6	Temefós	15	7
Pirazofós	8	7	Tepraloxidim	14	15
Piridabem	4	6	Terbufós	6	9
Piridafentiona	7	6	Terbumetom	8	3
Pirifenox	6	4	Terbutrina	4	2
Pirimetanil	5	5	Tetraconazol	9	7
Pirimicarbe	4	3	Tiabendazol	5	5
Pirimicarbe desmetil	8	3	Tiacloprido	4	3
Pirimifós etílico	9	5	Tiametoxam	3	1
<b>Pirimifós metílico</b>	34	5	Tiobencarbe	11	19
Piriproxifem	7	7	Tiodicarbe	0	0
Procloraz	8	3	<b>Tiofanato metílico</b>	-	3
Profenofós	13	9	Tiofanoxi	9	9
Prometom	5	4	Tiofanoxi sulfona	8	5
Prometrina	3	6	Tiofanoxi sulfóxido	5	5
<b>Propacloro</b>	77	90	Tolclofós metílico	13	9
Propanil	10	8	Tolifluanida	0	0
Propargito	5	5	Triadimefom	8	8
Propazina	4	2	Triadimenol	12	17
Propiconazol	11	9	Triazofós	4	4

**APÊNDICE D – COEFICIENTES DE VARIAÇÃO OBTIDOS NA AVALIAÇÃO DE  
PRECISÃO (CONCLUSÃO)**

Substância	Coeficiente de Variação (%)		Substância	Coeficiente de Variação (%)	
	Nível 1	Nível 2		Nível 1	Nível 2
Triciclazol	5	3	Triflusulfurom metílico	6	9
Triclorfom	9	7	<b>Triforina</b>	21	36
Tridomorfe	11	11	Triticonazol	8	10
Trifenmorfe	7	3	<b>Uniconazol</b>	20	12
Trifloxistrobina	9	7	Vamidotiona	6	4
Triflumizol	4	5	Zoxamida	7	4
Triflumurom	17	14	-	-	-

**MODO NEGATIVO**

Substância	Coeficiente de Variação (%)		Substância	Coeficiente de Variação (%)	
	Nível 1	Nível 2		Nível 1	Nível 2
<b>2,4-D</b>	29	44	Fluazinam	8	8
Bentazona	10	3	Fomesafem	18	16
Carbutilato	14	12	<b>Ipconazol</b>	97	48
Cletodim	8	8	Lufenurom	12	8
<b>Diflubenzurom</b>	28	15	Teflubenzurom	18	15
Fipronil	5	5	<b>Triflumurom</b>	25	18

**APÊNDICE E – TAXAS DE RECUPERAÇÃO OBTIDA NA AVALIAÇÃO DE  
EXATIDÃO (CONTINUA)**

**MODO POSITIVO**

Substância	N1		N2	
	Conc. (mg kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Conc. (mg kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)
<b>2,6-Diclorobenzamida</b>	0,017	151	0,026	131
3-Hidroxycarbofurano	0,012	99	0,018	88
<b>Abamectina</b>	0,000	0	0	0
Acefato	0,010	83	0,017	82
Acetamiprido	0,011	91	0,018	89
Acetocloro	0,012	97	0,019	95
Acibenzolar-s-metílico	0,009	74	0,016	81
Alacloro	0,010	79	0,015	76
<b>Alanicarbe</b>	0,003	21	0,006	27
Aldicarbe	0,011	94	0,019	92
Aldicarbe sulfona	0,011	92	0,019	95
Aldicarbe sulfóxido	0,010	84	0,017	84
Ametrina	0,010	85	0,018	88
Amicarbazona	0,012	96	0,018	91
Aminocarbe	0,011	89	0,018	90
Atrazina	0,011	91	0,019	92
Azaconazol	0,011	92	0,018	92
Azadiractina	0,009	72	0,015	74
Azametifós	0,011	90	0,018	87
Azinfós etílico	0,010	83	0,018	88
Azinfós metílico	0,012	97	0,018	88
<b>Azociclotina</b>	0,002	-	0,009	-
Azoxistrobina	0,012	98	0,02	99
Benalaxil	0,011	94	0,019	94
Bendiocarbe	0,011	87	0,018	88
<b>Benfuracarbe</b>	0,011	104	0,011	54
Benomil	0,014	116	0,018	88
Benzoato de emamectina	0,011	87	0,016	80
<b>Bifenazate</b>	0,001	66	0,018	92
Bitertanol	0,011	91	0,018	89
Boscalida	0,011	94	0,018	91
<b>Bromofós etílico</b>	0,102	846	0,035	244
Bromofós metílico	0,010	85	0,017	82
Bromuconazol	0,009	76	0,015	76
Bupirimato	0,011	93	0,019	96
Buprofezina	0,011	90	0,017	84
Butacloro	0,012	103	0,019	92
Butocarboxim	0,011	87	0,017	84
Butocarboxim sulfóxido	0,011	89	0,017	85
<b>Butóxido de piperonila</b>	0,026	216	0,018	90
Cadusafós	0,010	84	0,018	87
Carbaril	0,011	91	0,018	88
Carbendazim	0,013	106	0,017	83
Carbetamida	0,011	93	0,018	89
<b>Carbofurano</b>	0,017	139	0,029	143



**APÊNDICE E – RECUPERAÇÃO OBTIDA NA AVALIAÇÃO DE EXATIDÃO  
(CONTINUAÇÃO)**

Substância	N1		N2	
	Conc. (mg/kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Conc. (mg/kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)
<b>Carbosulfano</b>	0,230	1886	0,285	1415
Carboxina	0,011	93	0,018	89
Carfentrazona etílica	0,011	90	0,018	89
Carpropamida	0,010	86	0,018	88
Ciazofamida	0,013	108	0,02	97
Cicloxidine	0,012	98	0,018	88
Ciflufenamida	0,012	97	0,019	93
Ciflutrina	0,014	119	0,018	90
<b>Cihexatina</b>	0,003	28	0,006	29
Cimoxanil	0,010	82	0,016	78
Cipermetrina	0,009	76	0,015	74
Ciproconazol	0,011	90	0,018	90
Ciprodinil	0,011	93	0,018	87
<b>Ciromazina</b>	0,006	51	0,011	57
Cletodim	0,007	109	0,019	103
<b>Clordimeforme</b>	0,008	67	0,015	76
<b>Clofentezina</b>	0,006	48	0,011	54
Clomazona	0,011	87	0,018	88
Clorantraniliprole	0,012	99	0,019	92
Clorbromurom	0,011	89	0,018	89
Clorfenvinfós	0,011	90	0,018	89
Clorfluazurom	0,011	87	0,017	82
Clorimurom etílico	0,004	105	0,011	96
Cloroxurom	0,011	89	0,018	89
Clorpirifós	0,011	86	0,017	83
Clorpirifós metílico	0,011	93	0,018	90
Clotianidina	0,010	79	0,016	80
Coumafós	0,012	96	0,02	98
Cresoxim metílico	0,012	98	0,019	97
<b>Cumilurom</b>	0,015	126	0,019	93
Daimurom	0,011	93	0,019	93
Demeton-S-metílico	0,010	86	0,018	90
Desmedifam	0,011	90	0,018	89
<b>Deltametrina</b>	0,007	60	0,014	71
<b>Diafentiurom</b>	0,008	63	0,017	83
Diazinona	0,011	94	0,018	92
Diclofluanida	0,000	100	0	80
<b>Diclorvós</b>	0,006	51	0,013	63
Dicrotofós	0,011	93	0,018	88
Dietofencarbe	0,011	89	0,018	90
Difenoconazol	0,011	93	0,019	93
Difenoxyurom	0,011	86	0,016	79
Diflubenzurom	0,012	97	0,019	93
Dimetenamida	0,011	94	0,019	93

**APÊNDICE E – RECUPERAÇÃO OBTIDA NA AVALIAÇÃO DE EXATIDÃO  
(CONTINUAÇÃO)**

Substância	N1		N2	
	Conc. (mg/kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Conc. (mg/kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)
Dimetoato	0,011	94	0,018	89
Dimetomorfe	0,011	86	0,019	96
Dimoxistrobina	0,012	99	0,019	96
Diniconazol	0,012	96	0,019	95
<b>Dinotefuram</b>	0,177	1450	0,162	806
Dioxacarbe	0,011	94	0,018	91
Dissulfotom	0,011	91	0,017	86
Diurum	0,012	96	0,018	90
<b>DMSA</b>	0,017	141	0,028	138
<b>DMST</b>	0,017	136	0,027	132
<b>Dodemorfe</b>	0,008	64	0,012	59
<b>Dodina</b>	0,007	54	0,01	50
Doramectina	0,012	103	0,019	93
Epoxiconazol	0,012	102	0,02	99
<b>Eprinomectina</b>	0,016	135	0,025	123
EPTC	0,012	95	0,02	97
Esfenvalerato	0,010	78	0,017	87
<b>Espinetoram</b>	0,008	69	0,014	69
Espinosade	0,010	78	0,015	73
Espirodiclofeno	0,009	75	0,016	77
Espiromesifeno	0,011	90	0,018	88
<b>Espirotetramate</b>	0,003	25	0,004	20
Espiroxamina	0,009	77	0,015	72
Esprocarbe	0,012	99	0,018	91
Etidimurom	0,010	86	0,017	85
Etiofencarbe	0,012	95	0,019	93
Etiofencarbe sulfona	0,011	94	0,018	88
Etiofencarbe sulfóxido	0,011	94	0,018	89
Etiona	0,010	82	0,016	80
Etiprole	0,012	96	0,019	93
Etirimol	0,010	80	0,016	79
Etobenzanida	0,012	102	0,019	96
<b>Etofenproxi</b>	0,009	72	0,014	70
Etofumesato	0,011	88	0,018	91
Etoprofós	0,012	97	0,018	91
Etoxazol	0,011	88	0,018	89
Etrinfós	0,010	83	0,015	72
Famoxadona	0,012	96	0,019	93
Fenamidona	0,011	88	0,018	88
Fenamifós	0,011	93	0,019	93
Fenarimol	0,011	88	0,017	85
Fenazaquina	0,011	92	0,017	84
Fenbuconazol	0,014	115	0,021	103
Fenhexamida	0,011	92	0,018	90
Fenitrotiona	0,010	80	0,017	84

**APÊNDICE E – RECUPERAÇÃO OBTIDA NA AVALIAÇÃO DE EXATIDÃO  
(CONTINUAÇÃO)**

Substância	N1		N2	
	Conc. (mg/kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Conc. (mg/kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)
Fenmedifam	0,012	96	0,019	92
Fenobucarbe	0,011	91	0,018	91
Fenoxicarbe	0,013	108	0,02	99
Fenpiroximato	0,011	91	0,017	86
Fenpropatrina	0,010	79	0,016	80
Fenpropidina	0,010	84	0,016	77
Fenpropimorfe	0,010	83	0,016	77
Fentiona	0,012	95	0,02	98
Fentiona sulfóxido	0,012	98	0,019	93
Fentoato	0,012	95	0,019	96
Fenurom	0,011	89	0,018	88
<b>Fenvalerato</b>	0,015	122	0,023	112
Fonicamida	0,011	87	0,018	88
Fluasifope-P- butílico	0,011	90	0,018	87
<b>Flubendiamida</b>	0,002	48	0,028	151
Flufenacete	0,011	92	0,018	91
Flufenoxurom	0,012	100	0,018	90
Fluoxastrobina	0,012	99	0,02	98
Fluquinconazol	0,009	73	0,017	83
Flusilazol	0,011	89	0,019	93
<b>Flusulfamida</b>	0,002	-	0,003	-
<b>Flutiaceto metílico</b>	0,015	120	0,021	106
Flutolanil	0,011	91	0,018	91
Flutriafol	0,009	74	0,016	82
Fluxaproxade	0,011	93	0,019	94
<b>Fomesafem</b>	0,000	-	0,003	96
Forclorfeniurom	0,011	86	0,018	87
<b>Formetanato</b>	0,006	50	0,011	55
Fosalona	0,011	90	0,019	93
Fosfamidona	0,012	96	0,018	90
Fosmete	0,011	87	0,017	86
Foxim	0,011	91	0,019	94
Fuberidazol	0,011	91	0,018	90
Furalaxil	0,012	96	0,018	91
<b>Furatiocarbe</b>	0,002	17	0,004	19
Halofenozida	0,011	94	0,018	91
Heptenofós	0,010	82	0,017	85
Hexaconazol	0,011	91	0,017	85
Hexitiazoxi	0,009	72	0,016	78
Imazalil	0,011	89	0,018	89
<b>Imazapique</b>	0,002	15	0,004	21
<b>Imazapir</b>	0,003	21	0,004	18

**APÊNDICE E – RECUPERAÇÃO OBTIDA NA AVALIAÇÃO DE EXATIDÃO  
(CONTINUAÇÃO)**

Substância	N1		N2	
	Conc. (mg/kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Conc. (mg/kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)
<b>Imazaquim</b>	0,003	28	0,007	33
<b>Imzetapir</b>	0,005	40	0,008	40
Imazosulfurom	0,012	99	0,019	95
Imibenconazol	0,010	81	0,016	80
Imidacloprido	0,012	98	0,019	94
Indoxacarbe	0,011	92	0,019	94
<b>Ioxinil</b>	0,000	-	0	-
Ipconazol	0,012	97	0,018	87
Iprovalicarbe	0,012	97	0,019	93
Isocarbamida	0,011	92	0,018	90
Isocarbofós	0,011	91	0,019	93
Isofenfós	0,011	91	0,018	89
Isoprocarbe	0,011	93	0,018	90
Isoprotiolona	0,011	94	0,018	90
Isoproturom	0,011	90	0,018	87
Isoxaflutol	0,009	74	0,015	76
Isoxationa	0,011	87	0,018	89
Ivermectina	0,011	88	0,018	89
Lactofem	0,012	95	0,019	92
Lambda-cialotrina	0,013	110	0,02	100
Linurom	0,011	93	0,019	92
Malationa	0,009	77	0,016	78
Mandipropamida	0,011	94	0,019	95
Mefenacete	0,010	85	0,017	86
Mefosfolam	0,011	91	0,018	87
Mepanipirim	0,012	96	0,019	92
Mepronil	0,011	89	0,018	88
<b>Mesotriona</b>	0,006	48	0,008	41
Metalaxil	0,012	98	0,019	93
Metamidofós	0,010	83	0,016	81
Metconazol	0,011	88	0,017	83
Metfuroxam	0,011	92	0,018	89
Metidationa	0,010	85	0,018	89
Metiocarbe	0,010	86	0,017	87
<b>Metiocarbe sulfona</b>	0,003	23	0,005	26
Metiocarbe sulfóxido	0,010	72	0,016	74
Metobromurom	0,011	93	0,018	90
<b>Metomil</b>	0,023	192	0,038	190
<b>Metopreno</b>	0,021	169	0,033	161
Metoxifenoziata	0,012	98	0,019	92
Metoxurom	0,011	91	0,018	88
Metrafenona	0,011	89	0,018	90
Metribuzim	0,010	81	0,018	89

**APÊNDICE E – RECUPERAÇÃO OBTIDA NA AVALIAÇÃO DE EXATIDÃO  
(CONTINUAÇÃO)**

Substância	N1		N2	
	Conc. (mg/kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Conc. (mg/kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)
Metoprotrina	0,011	89	0,018	87
Metsulfurom metílico	0,011	92	0,016	81
Mevinfós	0,011	93	0,018	90
Miclobutanil	0,012	99	0,018	91
Molinato	0,010	86	0,018	87
Monalida	0,011	91	0,019	92
Monocrotofós	0,011	90	0,018	88
Monolinurom	0,012	98	0,018	89
Moxidectina	0,009	75	0,016	78
Neburom	0,012	99	0,019	95
Nitenpiram	0,011	87	0,017	84
Norflurazom	0,011	92	0,019	92
Novalurom	0,014	113	0,022	107
Nuarimol	0,009	74	0,016	81
Ometoato	0,010	82	0,017	85
Oxadiargil	0,011	88	0,018	89
Oxadixil	0,012	95	0,018	91
Oxamil	0,011	90	0,017	86
Oxamil oxima	0,013	103	0,019	96
Oxicarboxina	0,011	86	0,017	85
Paclobutrazol	0,011	90	0,018	92
Pencicurom	0,012	97	0,019	95
Penconazol	0,012	96	0,018	90
Pendimetalina	0,009	76	0,016	79
<b>Permetrina</b>	0,008	66	0,014	69
Picoxistrobina	0,011	93	0,018	90
Pimetrozina	0,009	70	0,015	76
Piraclostrobina	0,010	79	0,018	89
Pirazofós	0,011	92	0,019	93
Piridabem	0,012	97	0,018	88
Piridafentiona	0,011	93	0,018	89
Pirifenox	0,012	97	0,018	91
Pirimetanil	0,011	87	0,017	86
Pirimicarbe	0,011	87	0,018	90
Pirimicarbe desmetil	0,010	80	0,017	84
Pirimifós etílico	0,012	99	0,018	89
Pirimifós metílico	0,011	91	0,017	82
Piriproxifem	0,011	94	0,017	84
Procloraz	0,012	99	0,018	89
Profenofós	0,010	78	0,016	81
Prometom	0,011	93	0,018	91

**APÊNDICE E – RECUPERAÇÃO OBTIDA NA AVALIAÇÃO DE EXATIDÃO  
(CONTINUAÇÃO)**

Substância	N1		N2	
	Conc. (mg/kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Conc. (mg/kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)
Prometrina	0,011	91	0,018	88
<b>Propacloro</b>	0,065	550	0,04	228
Propanil	0,011	88	0,017	85
Propargito	0,011	87	0,017	86
Propazina	0,011	88	0,018	89
Propiconazol	0,010	85	0,017	86
Propizamida	0,012	99	0,018	89
Propoxur	0,012	103	0,019	95
Proquinazida	0,009	76	0,016	78
<b>Protioconazol</b>	0,016	130	0,024	117
Quinalfós	0,012	99	0,019	92
Quinoxifem	0,011	89	0,017	82
Quizalofope-P- etilico	0,011	88	0,017	83
Rotenona	0,013	105	0,019	93
Sebutilazina	0,010	85	0,018	90
Sidurom	0,012	97	0,018	91
Simazina	0,010	78	0,017	84
Simetrina	0,011	88	0,018	88
Sulfentrazona	0,010	83	0,017	84
Tebuconazol	0,011	91	0,018	89
Tebufenozida	0,012	102	0,019	94
Tebufenpirada	0,010	85	0,017	86
Tebupirinfos	0,010	83	0,017	83
Tebutiurum	0,011	91	0,018	89
Temefós	0,010	85	0,017	87
Tepraloxidim	0,010	79	0,017	83
Terbufós	0,011	90	0,018	90
Terbumetom	0,011	92	0,018	91
Terbutrina	0,011	91	0,018	91
Tetraconazol	0,012	94	0,019	95
Tiabendazol	0,009	74	0,017	84
Tiacloprido	0,011	93	0,018	90
Tiametoxam	0,011	93	0,019	93
Tiobencarbe	0,011	91	0,015	74
Tiodicarbe	0,000	100	0	100
<b>Tiofanato metílico</b>	0,000	0	0,017	85
Tiofanoxi	0,011	92	0,018	89
Tiofanoxi sulfona	0,010	85	0,018	89
Tiofanoxi sulfóxido	0,012	98	0,018	90
Tolclofós metílico	0,011	94	0,018	90
Tolifluanida	0,000	100	0	100
Triadimefom	0,011	88	0,019	92
Triadimenol	0,012	99	0,019	97

**APÊNDICE E – RECUPERAÇÃO OBTIDA NA AVALIAÇÃO DE EXATIDÃO  
(CONTINUAÇÃO)**

Substância	N1		N2	
	Conc. (mg/kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Conc. (mg/kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)
Triazofós	0,012	99	0,019	93
Triciclazol	0,010	85	0,017	85
Triclorfom	0,009	77	0,016	79
<b>Tridemorfe</b>	0,007	60	0,012	59
Trifenmorfe	0,011	88	0,017	83
Trifloxistrobina	0,011	87	0,018	88
Triflumizol	0,012	95	0,018	89
Triflumurom	0,011	90	0,017	84
Triflusuflurom metílico	0,012	98	0,017	86
Triforina	0,009	73	0,015	75
Triticonazol	0,013	103	0,02	98
<b>Uniconazol</b>	0,011	-	0,018	-
Vamidotiona	0,011	88	0,018	89
Zoxamida	0,011	88	0,018	90

**MODO NEGATIVO**

Substância	N1		N2	
	Conc. (mg/kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)	Conc. (mg/kg <sup>-1</sup> )	Rec. (%)
<b>2,4-D</b>	0,001	11	0,003	13
<b>Bentazona</b>	0,009	70	0,016	74
Carbutilato	0,012	93	0,019	93
Cletodim	0,013	112	0,019	98
Diflubenzurom	0,012	98	0,017	86
Fipronil	0,012	95	0,018	89
<b>Fluazinam</b>	0,010	79	0,014	70
Fomesafem	0,010	80	0,016	77
<b>Ipconazol</b>	0,126	559	0,741	1457
Lufenurom	0,014	111	0,022	107
Teflubenzurom	0,012	94	0,02	99
Triflumurom	0,014	117	0,022	110

**APÊNDICE F – LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO DETERMINADOS PARA OS  
AGROTÓXICOS AVALIADOS (CONTINUA)**

**MODO POSITIVO**

Substância	LQM	S/N	Substância	LQM	S/N
3-Hidroxicarbofurano	0,01	8063	Cloroxurom	0,01	476
Acefato	0,01	684	Clorpirifós	0,01	141
Acetamiprido	0,01	1265	Clotianidina	0,01	1341
Acetocloro	0,01	70	Coumafós	0,01	2656
Acibenzolar-s-metílico	0,01	676	Cresoxim metílico	0,01	60
Aldicarbe	0,01	71	Daimurom	0,01	1064
Aldicarbe sulfona	0,01	8	Demeton-S-metílico	0,01	236
Aldicarbe sulfóxido	0,01	168	Desmedifam	0,01	1357
Ametrina	0,01	648	Diazinona	0,01	1215
Amicarbazona	0,01	239	Dicrotofós	0,01	340
Aminocarbe	0,01	475	Dietofencarbe	0,01	1227
Atrazina	0,01	179	Difenoconazol	0,01	30
Azaconazol	0,01	44	DifenoXurom	0,01	435
Azametifós	0,01	1355	Diflubenzurom	0,01	133
Azinfós etílico	0,01	7961	Dimetenamida	0,01	752
Azinfós metílico	0,01	633	Dimetoato	0,01	1320
Azoxistrobina	0,01	1086	<b>Dimetomorfe</b>	0,01	3
Benalaxil	0,01	1441	Dimoxistrobina	0,01	3190
Bendiocarbe	0,01	474	Diniconazol	0,01	3709
Benomil	0,01	2108	Dioxacarbe	0,01	605
Benzoato de emamectina	0,01	1673	Dissulfotom	0,01	392
Boscalida	0,01	32	Diurom	0,01	668
Bromuconazol	0,01	5106	Doramectina	0,01	3
Bupirimato	0,01	902	Epoxiconazol	0,01	89
Buprofeszina	0,01	2573	EPTC	0,01	429
Butacloro	0,01	137	Espinosade	0,01	2326
Butocarboxim	0,01	841	Espirodiclofeno	0,01	603
Butocarboxim sulfóxido	0,01	167	Espiromesifeno	0,01	146
Cadusafós	0,01	130	Espiroxamina	0,01	526
Carbaril	0,01	112	Esprocarbe	0,01	845
Carbendazim	0,01	613	Etidimurom	0,01	254
Carbetamida	0,01	1286	Etiofencarbe	0,01	204
Carboxina	0,01	822	Etiofencarbe sulfona	0,01	1421
Carfentrazona etílica	0,01	281	Etiofencarbe sulfóxido	0,01	197
Carpropamida	0,01	161	Etiona	0,01	379
Ciazofamida	0,01	740	Etiprole	0,01	99
Cicloxidine	0,01	977	Etirimol	0,01	449
Ciflufenamida	0,01	37	Etobenzanida	0,01	26
<b>Ciflutrina</b>	0,01	1	Etofenproxi	0,01	25
Cimoxanil	0,01	804	Etofumesato	0,01	193
Cipermetrina	0,01	4	Etoprofós	0,01	182
Ciproconazol	0,01	32	Etoxazol	0,01	1674
Ciprodinil	0,01	92	Etrinfós	0,01	102
Clomazona	0,01	363	Famoxadona	0,01	1874
Clorantranilprole	0,01	158	Fenamidona	0,01	167
Clorbromurom	0,01	1776	Fenamifós	0,01	579
Clorfenvinfós	0,01	20	Fenarimol	0,01	76
Clorfluazurom	0,01	24	Fenazaquina	0,01	7



**APÊNDICE F – LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO DETERMINADOS PARA OS  
AGROTÓXICOS AVALIADOS (CONTINUAÇÃO)**

Substância	LQM	S/N	Substância	LQM	S/N
Fenbuconazol	0,01	205	Mefenacete	0,01	508
Fenhexamida	0,01	237	Mefosfolam	0,01	1289
Fenitrothiona	0,01	110	Mepanipirim	0,01	266
Fenmedifam	0,01	5927	Mepronil	0,01	677
Fenobucarbe	0,01	4882	Metalaxil	0,01	330
Fenoxicarbe	0,01	632	Metamidofós	0,01	28781
Fenpiroximato	0,01	5513	Metconazol	0,01	134
Fenproprina	0,01	138	Metfuroxam	0,01	978
Fenpropidina	0,01	722	Metidationa	0,01	966
Fenpropimorfe	0,01	518	Metiocarbe	0,01	647
Fentiona	0,01	82	Metiocarbe sulfóxido	0,01	448
Fentiona sulfóxido	0,01	246	Metobromurom	0,01	292
Fentoato	0,01	581	Metoxifenoazida	0,01	1861
Fenurom	0,01	295	Metoxurom	0,01	592
Flonicamida	0,01	532	Metrafenona	0,01	191
Fluasifope-P-butílico	0,01	1607	Metribuzim	0,01	42
Flufenacete	0,01	567	Metoprotrina	0,01	523
Flufenoxurom	0,01	120	Metsulfurom metílico	0,01	817
Fluoxastrobina	0,01	216	Mevinfós	0,01	5
Flusilazol	0,01	790	Miclobutanil	0,01	267
Flutolanil	0,01	947	Molinato	0,01	251
Flutriafol	0,01	49	Monalida	0,01	250
Fluxaproxade	0,01	72	Monocrotofós	0,01	13
Forclorfenurom	0,01	260	Monolinurom	0,01	28
Fosalona	0,01	434	Moxidectina	0,01	9
Fosfamidona	0,01	234	Neburom	0,01	710
Fosmete	0,01	589	Nitenpiram	0,01	46
Foxim	0,01	1855	Norflurazom	0,01	4498
Fuberidazol	0,01	124	Novalurom	0,01	3046
Furalaxil	0,01	344	Nuarimol	0,01	982
Halofenoazida	0,01	240	<b>Ometoato</b>	0,01	-1
Heptenofós	0,01	203	Oxadiargil	0,01	8098
Hexaconazol	0,01	566	Oxadixil	0,01	275
Hexitiazoxi	0,01	11	Oxamil	0,01	56
Imazalil	0,01	278	Oxamil oxima	0,01	249
Imazosulfurom	0,01	88	Oxicarboxina	0,01	365
Imidacloprido	0,01	101	Paclobutrazol	0,01	29
Indoxacarbe	0,01	103	Pencicurom	0,01	585
Ipconazol	0,01	368	Penconazol	0,01	6296
Iprovalicarbe	0,01	350	Pendimetalina	0,01	147
Isocarbamida	0,01	356	Picoxistrobina	0,01	1076
Isofenfós	0,01	342	Pimetrozina	0,01	2889
Isoprocarbe	0,01	1734	Piraclostrobina	0,01	57752
Isoprotiolona	0,01	570	Pirazofós	0,01	6535
Isoproturom	0,01	653	Piridabem	0,01	163
Isoxaflutol	0,01	127	Piridafentiona	0,01	2333
Isoxationa	0,01	541	Pirifenox	0,01	131
Lactofem	0,01	262	Pirimetanil	0,01	398
Lambda-cialotrina	0,01	20	Pirimicarbe	0,01	329
Linurom	0,01	470	Pirimicarbe desmetil	0,01	223
Malationa	0,01	657	Pirimifós etílico	0,01	1423
Mandipropamida	0,01	14144	Piriproxifem	0,01	328

**APÊNDICE F – LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO DETERMINADOS PARA OS AGROTÓXICOS AVALIADOS (CONCLUSÃO)**

Substância	LQM	S/N	Substância	LQM	S/N
Procloraz	0,01	168	Terbufós	0,01	161
Profenofós	0,01	356	Terbumetom	0,01	697
Prometom	0,01	235	Terbutrina	0,01	108
Prometrina	0,01	1169	Tetraconazol	0,01	187
Propanil	0,01	366	Tiabendazol	0,01	302
Propargito	0,01	107	Tiacloprido	0,01	97
Propazina	0,01	149	Tiametoxam	0,01	1304
Propiconazol	0,01	65	Tiobencarbe	0,01	119
Propizamida	0,01	2137	Tiofanoxi	0,01	945
Propoxur	0,01	349	Tiofanoxi sulfona	0,01	377
Quinalfós	0,01	124	Tiofanoxi sulfóxido	0,01	16
Quinoxifem	0,01	687	Tolclofós metílico	0,01	89
Quizalofope-P-etílico	0,01	107	Triadimefom	0,01	6965
Rotenona	0,01	69	Triadimenol	0,01	9
Sebutilazina	0,01	140	Triazofós	0,01	13747
Siduirom	0,01	293	Triciclazol	0,01	215
Simazina	0,01	5830	Triclorfom	0,01	95
Simetrina	0,01	273	Trifenmorfe	0,01	589
Sulfentrazona	0,01	144	Trifloxistrobina	0,01	2965
Tebuconazol	0,01	141	Triflumizol	0,01	395
Tebufenozida	0,01	301	Triflumurom	0,01	125
Tebufenpirada	0,01	2145	Triflusuflurom metílico	0,01	3921
Tebupirinfos	0,01	923	Triticonazol	0,01	503
Tebutiuirom	0,01	672	Vamidotiona	0,01	4673
Temefós	0,01	4140	Zoxamida	0,01	726
Tepraloxidim	0,01	99	-	-	-

**MODO NEGATIVO**

Substância	LQM	S/N	Substância	LQM	S/N
Carbutilato	0,01	179	Fomesafem	0,01	51
Cletodim	0,01	37	Lufenurom	0,01	177
Fipronil	0,01	883	Teflubenzurom	0,01	188