

# OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS DO LC-MS/MS PARA ANÁLISE DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ALIMENTOS



Adherlene V. Gouvêa<sup>1</sup>, Lucia H. P. Bastos<sup>1</sup>, Maria Helena W. M. Cardoso<sup>1</sup>, Nina D. Ortiz<sup>1</sup>, Débora da S. Carneiro<sup>1</sup>, Wilson N. de A. Guerra<sup>1</sup>, Silvana do C. Jacob<sup>1</sup>, Armi W. Nóbrega<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS)/FIOCRUZ – Departamento de Química – Laboratório de Resíduos de Agrotóxicos  
Av. Brasil 4365 – Manginhos, Rio de Janeiro, Brasil, CEP: 21.045-900  
e-mail: adherlene.gouvea@incqs.fiocruz.br; lucia.bastos@incqs.fiocruz.br

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e posterior aprimoramento das técnicas de cromatografia líquida e espectrometria de massas sequencial representam um grande avanço da tecnologia e inovação na área da química analítica.<sup>1</sup> Os métodos empregados para a análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos devem ser capazes de detectar níveis muito baixos e também fornecer evidências inequívocas da confirmação da identidade dos resíduos analisados.<sup>2</sup> A espectrometria de massas surgiu como uma técnica de identificação positiva de picos cromatográficos sobrepondo limitações de detectores convencionais.<sup>3</sup> Uma das aplicações dessa técnica envolve o monitoramento de reações múltiplas – “Multiple Reaction Monitoring”, MRM que é uma análise de substâncias alvo. A otimização de alguns parâmetros como voltagem de cone e energia de colisão no método MRM são importantes para garantir a eficiência de análise das substâncias de interesse. Para a otimização dos parâmetros de cone e colisão para o equipamento da Waters Corporation do modelo ACQUITY ULPC system™ com o Quattro Premier XE™ é indicado o processo de infusão da substância de interesse. Em uma análise multirresíduo essa etapa demanda tempo e disponibilidade de padrões individuais em concentrações mais altas.

## 2. OBJETIVO

O objetivo desse trabalho foi realizar um experimento para determinar as voltagens de cone e energias de colisão mais adequadas para a análise de 150 agrotóxicos por MRM.

## 3. METODOLOGIA

Foram construídos 49 métodos MRM com um íon precursor e dois íons fragmentos selecionados na literatura para cada um dos 150 agrotóxicos do estudo. Na tabela 1 encontram-se os íons dos agrotóxicos selecionados para o estudo. Na figura 1 estão as voltagens de cone e energias de colisão avaliadas na combinação total de 49 métodos MRM.

Figura 1 Combinação dos 49 métodos MRM para 150 agrotóxicos.

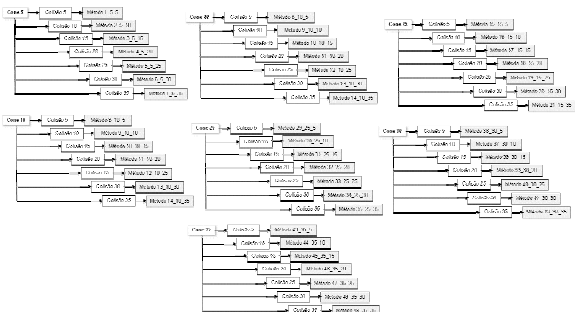


Tabela 1 Íons dos 150 agrotóxicos selecionados para o estudo

N°	Agrotóxico	Espécie	Transição MRM				N°	Agrotóxico	Espécie	Transição MRM				N°	Agrotóxico	Espécie	Transição MRM			
			Íon Precursor	Íon Precursor	Íon Qualificação	Íon Qualificação				Íon Precursor	Íon Precursor	Íon Qualificação	Íon Qualificação				Íon Precursor	Íon Precursor	Íon Qualificação	Íon Qualificação
1	3-Hidroxi-clorfenol	[M+H] <sup>+</sup>	238	163	161	51	Espinosad	[M+H] <sup>+</sup>	330	121	123	191	Metacarbal-sulfato	[M+H] <sup>+</sup>	217	122	121	122	201	
2	Aldicarb	[M+H] <sup>+</sup>	266	267	265	58	Espinosad	[M+H] <sup>+</sup>	330	124	123	192	Metacarbal-sulfato	[M+H] <sup>+</sup>	217	123	122	121	202	
3	Acefato	[M+H] <sup>+</sup>	184	143	95	13	Etosproprinato	[M+H] <sup>+</sup>	146	142	95	13	Metolachlor	[M+H] <sup>+</sup>	219	148	170	170	181	
4	Acefato	[M+H] <sup>+</sup>	223	126	76	34	Espinosad	[M+H] <sup>+</sup>	236	144	140	34	Metolachlor	[M+H] <sup>+</sup>	219	149	181	181		
5	Aldicarb	[M+H] <sup>+</sup>	181	116	61	15	Espinosad	[M+H] <sup>+</sup>	236	145	147	35	Metolachlor	[M+H] <sup>+</sup>	219	150	182	182		
6	Aldicarb	[M+H] <sup>+</sup>	223	76	76	35	Espinosad	[M+H] <sup>+</sup>	236	146	148	36	Metolachlor	[M+H] <sup>+</sup>	219	151	183	183		
7	Aldicarb	[M+H] <sup>+</sup>	207	69	52	17	Etosproprinato	[M+H] <sup>+</sup>	146	149	153	17	Metolachlor	[M+H] <sup>+</sup>	219	152	184	184		
8	Amfenol	[M+H] <sup>+</sup>	228	196	16	56	Espino	[M+H] <sup>+</sup>	144	144	151	19	Metolachlor	[M+H] <sup>+</sup>	219	153	185	185		
9	Acetamiprid	[M+H] <sup>+</sup>	206	109	231	69	Espino	[M+H] <sup>+</sup>	210	98	140	119	Diuron	[M+H] <sup>+</sup>	214	125	163	163		
10	Acetamiprid	[M+H] <sup>+</sup>	206	109	231	70	Espino	[M+H] <sup>+</sup>	210	99	141	120	Diuron	[M+H] <sup>+</sup>	214	126	164	164		
11	Bendiálio	[M+H] <sup>+</sup>	235	148	263	63	Feenoxaprop	[M+H] <sup>+</sup>	312	206	113	Prozinol	[M+H] <sup>+</sup>	329	105	218	218			
12	Bendiálio	[M+H] <sup>+</sup>	282	76	81	64	Feenoxaprop	[M+H] <sup>+</sup>	314	217	202	114	Prozinol	[M+H] <sup>+</sup>	329	106	219	219		
13	Bendiálio	[M+H] <sup>+</sup>	343	307	271	66	Feenoxaprop	[M+H] <sup>+</sup>	313	208	115	Prozinol	[M+H] <sup>+</sup>	329	107	220	220			
14	Bendiálio	[M+H] <sup>+</sup>	326	79	108	66	Feenoxaprop	[M+H] <sup>+</sup>	317	211	198	Prozinol	[M+H] <sup>+</sup>	329	108	221	221			
15	Bendiálio	[M+H] <sup>+</sup>	307	272	67	Feenoxaprop	[M+H] <sup>+</sup>	317	212	199	Prozinol	[M+H] <sup>+</sup>	329	109	222	222				
16	Bendiálio	[M+H] <sup>+</sup>	306	271	116	68	Feenoxaprop	[M+H] <sup>+</sup>	317	213	200	Prozinol	[M+H] <sup>+</sup>	329	110	223	223			
17	Bendiálio	[M+H] <sup>+</sup>	207	68	68	69	Feenoxaprop	[M+H] <sup>+</sup>	317	214	201	Prozinol	[M+H] <sup>+</sup>	329	111	224	224			
18	Bendiálio	[M+H] <sup>+</sup>	275	275	275	71	Feenoxaprop	[M+H] <sup>+</sup>	317	215	202	Prozinol	[M+H] <sup>+</sup>	329	112	225	225			
19	Bendiálio	[M+H] <sup>+</sup>	279	142	127	71	Feenoxaprop	[M+H] <sup>+</sup>	317	216	203	Prozinol	[M+H] <sup>+</sup>	329	113	226	226			
20	Carbendazim	[M+H] <sup>+</sup>	192	160	122	72	Fenitrothion	[M+H] <sup>+</sup>	279	169	132	Pirantel	[M+H] <sup>+</sup>	268	107	242	242			
21	Carbendazim	[M+H] <sup>+</sup>	227	123	155	74	Fenitrothion	[M+H] <sup>+</sup>	280	170	133	Pirantel	[M+H] <sup>+</sup>	269	108	243	243			
22	Carbendazim	[M+H] <sup>+</sup>	342	166	116	74	Fluazifentol	[M+H] <sup>+</sup>	344	242	134	Prinotol	[M+H] <sup>+</sup>	344	198	308	308			
23	Carbendazim	[M+H] <sup>+</sup>	238	150	116	75	Fluazifentol	[M+H] <sup>+</sup>	344	243	135	Prinotol	[M+H] <sup>+</sup>	344	199	309	309			
24	Carbendazim	[M+H] <sup>+</sup>	305	201	176	76	Fluazifentol	[M+H] <sup>+</sup>	344	244	136	Prinotol	[M+H] <sup>+</sup>	344	200	310	310			
25	Carbendazim	[M+H] <sup>+</sup>	189	120	111	77	Fluazifentol	[M+H] <sup>+</sup>	344	245	137	Prinotol	[M+H] <sup>+</sup>	344	201	311	311			
26	Carbendazim	[M+H] <sup>+</sup>	282	123	115	78	Fluazifentol	[M+H] <sup>+</sup>	344	246	138	Prinotol	[M+H] <sup>+</sup>	344	202	312	312			
27	Carbendazim	[M+H] <sup>+</sup>	225	63	108	79	Fluazifentol	[M+H] <sup>+</sup>	344	247	139	Prinotol	[M+H] <sup>+</sup>	344	203	313	313			
28	Carbendazim	[M+H] <sup>+</sup>	187	61	106	80	Fluazifentol	[M+H] <sup>+</sup>	344	248	140	Prinotol	[M+H] <sup>+</sup>	344	204	314	314			
29	Ciprodifol	[M+H] <sup>+</sup>	225	63	108	79	Fenoxaprop	[M+H] <sup>+</sup>	368	182	111	Prozinol	[M+H] <sup>+</sup>	368	221	175	175			
30	Ciprodifol	[M+H] <sup>+</sup>	225	63	108	80	Fenoxaprop	[M+H] <sup>+</sup>	368	183	112	Prozinol	[M+H] <sup>+</sup>	368	222	176	176			
31	Clodanopir	[M+H] <sup>+</sup>	158	102	81	Feenoxaprop	[M+H] <sup>+</sup>	284	136	228	131	Prozinol	[M+H] <sup>+</sup>	268	100	173	173			
32	Clodanopir	[M+H] <sup>+</sup>	187	61	106	82	Feenoxaprop	[M+H] <sup>+</sup>	284	137	229	132	Prozinol	[M+H] <sup>+</sup>	268	101	174	174		
33	Clodanopir	[M+H] <sup>+</sup>	259	99	127	83	Feenoxaprop	[M+H] <sup>+</sup>	283	138	230	133	Prozinol	[M+H] <sup>+</sup>	268	102	175	175		
34	Clodanopir	[M+H] <sup>+</sup>	292	96	130	84	Feenoxaprop	[M+H] <sup>+</sup>	283	139	231	134	Prozinol	[M+H] <sup>+</sup>	268	103	176	176		
35	Clodanopir	[M+H] <sup>+</sup>	329	109	157	85	Feenoxaprop	[M+H] <sup>+</sup>	283	140	232	135	Prozinol	[M+H] <sup>+</sup>	268	104	177	177		
36	Clodanopir	[M+H] <sup>+</sup>	369	123	171	86	Feenoxaprop	[M+H] <sup>+</sup>	283	141	233	136	Prozinol	[M+H] <sup>+</sup>	268	105	178	178		
37	Clodanopir	[M+H] <sup>+</sup>	409	137	215	87	Feenoxaprop	[M+H] <sup>+</sup>	283	142	234	137	Prozinol	[M+H] <sup>+</sup>	268	106	179	179		
38	Clodanopir	[M+H] <sup>+</sup>	307	307	269	88	Metolachlor	[M+H] <sup>+</sup>	228	203	216	138	Talcipirato	[M+H] <sup>+</sup>	264	117	145	145		
39	Clodanopir	[M+H] <sup>+</sup>	314	307	276	89	Metolachlor	[M+H] <sup>+</sup>	228	204	217	139	Talcipirato	[M+H] <sup>+</sup>	264	118	146	146		
40	Clodanopir	[M+H] <sup>+</sup>	351	315	315	90	Metolachlor	[M+H] <sup>+</sup>	228	205	218	140	Talcipirato	[M+H] <sup>+</sup>	264	119	147	147		
41	Clodanopir	[M+H] <sup>+</sup>	351	315	315	91	Metolachlor	[M+H] <sup>+</sup>	228	206	219	141	Talcipirato	[M+H] <sup>+</sup>	264	120	148	148		
42	Clodanopir	[M+H] <sup>+</sup>	321	321	321	92	Metolachlor	[M+H] <sup>+</sup>	228	207	220	142	Talcipirato	[M+H] <sup>+</sup>	264	121	149	149		
43	Clodanopir	[M+H] <sup>+</sup>	408	351	351	93	Metolachlor	[M+H] <sup>+</sup>	228	208	221	143	Talcipirato	[M+H] <sup>+</sup>	264	122	150	150		
44	Clodanopir	[M+H] <sup>+</sup>	408	351	351	94	Metolachlor	[M+H] <sup>+</sup>	228	209	222	144	Talcipirato	[M+H] <sup>+</sup>	264	123	151	151		
45	Clodanopir	[M+H] <sup>+</sup>	381	361	361	95	Metolachlor	[M+H] <sup>+</sup>	228	210	223	145	Talcipirato	[M+H] <sup>+</sup>	264	124	152	152		
46	Clodanopir	[M+H] <sup>+</sup>	375	361	361	96	Metolachlor	[M+H] <sup>+</sup>	228	211	224	146	Talcipirato	[M+H] <sup>+</sup>	264	125	153	153		
47	Clodanopir	[M+H] <sup>+</sup>	339	371	371	97	Metolachlor	[M+H] <sup>+</sup>	228	212	225	147	Talcipirato	[M+H] <sup>+</sup>	264	126	154	154		
48	Clodanopir	[M+H] <sup>+</sup>	339	371	371	98	Metolachlor	[M+H] <sup>+</sup>	228	213	226	148	Talcipirato	[M+H] <sup>+</sup>	264	127	155	155		
49	Clodanopir	[M+H] <sup>+</sup>	384	396	396	99	Metolachlor	[M+H] <sup>+</sup>	228	214	227	149	Talcipirato	[M+H] <sup>+</sup>	264	128	156	156		
50	Clodanopir	[M+H] <sup>+</sup>	384	396	396	100	Metolachlor	[M+H] <sup>+</sup>	228	215	228	150	Talcipirato	[M+H] <sup>+</sup>	264	129	157	157		

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores adequados de cone e energia de colisão para os agrotóxicos avaliados foram selecionados de acordo com as intensidades dos íons nas diferentes combinações. Na figura 2 estão representadas as intensidades dos íons de quantificação do metamidofós e do acefato, na figura 3 a frequência de voltagens de cone dos diferentes íons precursores e energias de colisão dos íons fragmentos. Na tabela 2 encontram-se as voltagens de cone adequadas para os íons precursores e as energias de colisão para os íons fragmentos para cada agrotóxico selecionado para o estudo.

Figura 2 Resultados do estudo para o acefato e metamidofós (íons de quantificação).

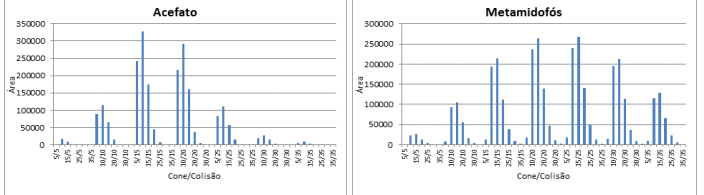


Figura 3 Frequências de utilização das voltagens de cone e energias de colisão (íons de quantificação).

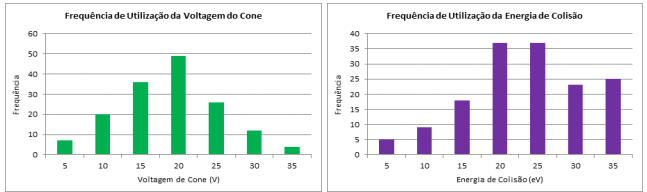


Tabela 2 Voltagens de cone e energias de colisão adequadas para todos os 150 agrotóxicos estudados.

N°	Agrotóxico	Espécie	Transição				N°	Agrotóxico	Espécie	Transição				N°	Agrotóxico	Espécie	Transição			
			Íon Precursor	Íon Precursor	Íon Qualificação	Íon Qualificação				Íon Precursor	Íon Precursor	Íon Qualificação	Íon Qualificação				Íon Precursor	Íon Precursor	Íon Qualificação	Íon Qualificação
1	3-Hidroxi-clorfenol	[M+H] <sup>+</sup>	238	163	161	51	Espinosad	[M+H] <sup>+</sup>	330	121	123	191	Metacarbal-sulfato	[M+H] <sup>+</sup>	217	122	121	122	201	
2	Aldicarb	[M+H] <sup>+</sup>	266	267	265	58	Espinosad	[M+H] <sup>+</sup>	330	124	123	192	Metacarbal-sulfato	[M+H] <sup>+</sup>	217	123	122	121	202	
3	Acefato	[M+H] <sup>+</sup>	184																	