



Requisitos de Qualidade para Materiais de Referência de Agrotóxicos e Estudo de Estabilidade

*OLIVEIRA, A. C; BASTOS, L. H. P; SILVA, S. A; GOUVÊA, A. V; CARDOSO, M. H. W. M; NÓBREGA, A. W.

Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS) / Fiocruz, Departamento de Química, Laboratório de Resíduos de Agrotóxicos, Av. Brasil, 4365 – Manguinhos, Rio de Janeiro/RJ, Brasil, 21045-900, e-mail: lucia.bastos@incqs.fiocruz.br



1. INTRODUÇÃO

As análises de resíduos de agrotóxicos são dispendiosas particularmente devido a: técnicas analíticas sofisticadas requeridas para obtenção de limites cada vez menores, necessidade de pessoal técnico qualificado, alto custo dos materiais de referência (MR) e dificuldades nacionais na obtenção destes, quase sempre importados. Além disso, os MR de agrotóxicos possuem prazos de validade, especificados pelos fabricantes, que muitas vezes são inferiores a estabilidade observada na prática analítica.

Os órgãos certificadores avaliam os MR através dos seus prazos de validade especificados nos certificados. A comunidade europeia já demonstrou aos seus órgãos acreditadores a possibilidade de extensão destes prazos, entretanto no Brasil isto ainda não ocorreu, estando neste momento em estudo, sendo necessária a colaboração dos laboratórios nacionais na elaboração deste processo.

2. OBJETIVOS

Demonstrar que os MR de agrotóxicos, possuem um prazo de validade muito superior ao estipulado pelo fabricante.

Fornecer um estudo que possibilite o início de discussões no âmbito nacional quanto a extensão dos prazos de validade especificados nos certificados dos MR de agrotóxicos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Um detalhado procedimento de qualidade para preparação, estocagem e controle das soluções de agrotóxicos são recomendados na comunidade europeia (SANCO, 2007). Este procedimento está sendo utilizado no laboratório de resíduos de agrotóxicos do INCQS nas seguintes etapas: compra de MR com certificados de análise - onde são declaradas a pureza e a incerteza de medição, estocagem em ausência de luz sob baixa temperatura, controle de umidade relativa do ambiente onde são armazenados os MR e avaliação das soluções recém-preparadas. Esta avaliação é feita através da preparação em duplicata de soluções do mesmo agrotóxico por dois técnicos diferentes, sendo posteriormente avaliadas pela técnica analítica correspondente a especificidade de cada substância.

O estudo de estabilidade foi realizado utilizando a metodologia supracitada. Foram testados agrotóxicos de diferentes fabricantes e prazos de validade. Dois organofosforados: clorpirifós e parationa metílica, com prazos de validade vencidos variando entre 17 a 4 anos e 18 a 2 anos respectivamente; e cinco metilcarbamatos: aldicarbe, carbaril, carbofurano, etiofencarbe e propoxur, com prazos de validade vencidos em até 4 anos.

Os MR com prazos de validade vencidos foram avaliados comparativamente a MR dentro dos prazos de validade.

A determinação dos agrotóxicos da classe dos organofosforados foi realizada por cromatografia gasosa com detector fotométrico de chama, enquanto que os metilcarbamatos foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência com derivatização pós-coluna e detector de fluorescência.

O critério de aceitação aplicado aos resultados é que a média obtida através da análise das duas soluções não pode diferir de $\pm 5\%$, para moléculas sem dificuldades analíticas e até 10% para as demais (SANCO, 2007).

Entende-se por resultado a razão entre a concentração de cada analito, em $\mu\text{g/mL}$, e a média das áreas obtidas nas duplicatas de injeção de cada substância em análise.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizadas diversas análises para a avaliação dos agrotóxicos organofosforados e metilcarbamatos de interesse. Alguns dos resultados obtidos para cada substância avaliada são apresentados na Tabela 1.

Verificou-se que o coeficiente de variação (CV) das áreas das duplicatas de injeção foi inferior a 10% para todas as substâncias avaliadas, bem como o coeficiente de variação das razões das soluções de MR vencidos e das soluções de MR dentro do prazo de validade.

TABELA 1. Avaliação dos agrotóxicos organofosforados e metilcarbamatos analisados.

Agrotóxico	Validade (mês/ano)	Concentração ($\mu\text{g/mL}$)	Média das áreas	CV (%) das áreas	Razão conc./área	CV (%) das razões
Clorpirifós	nov/99	0,9949	59088	1	$2,0 \times 10^6$	3
	mar/07*	1,0214	63117	1	$2,0 \times 10^6$	
Parationa metílica	abr/89	1,2338	86284	1	$1,0 \times 10^6$	3
	set/08*	1,0195	67897	2	$2,0 \times 10^6$	
Aldicarbe	jul/08	1,0580	675120	4	$2,0 \times 10^6$	6
	out/09	1,3183	918150	5	$1,0 \times 10^6$	
Carbaril	nov/08	1,3290	711909	4	$2,0 \times 10^6$	2
	mai/11	1,2011	665372	5	$2,0 \times 10^6$	
Carbofurano	mar/08	1,0530	535801	3	$2,0 \times 10^6$	8
	nov/09	1,2536	712855	5	$2,0 \times 10^6$	
Etiofencarbe	jul/05	1,4790	687392	3	$2,0 \times 10^6$	3
	abr/10	1,2492	555749	3	$2,0 \times 10^6$	
Propoxur	jan/09	1,0570	582417	2	$2,0 \times 10^6$	1
	out/11	1,2432	678977	8	$2,0 \times 10^6$	

* As análises foram realizadas dentro do prazo de validade desses MR.

Esses resultados demonstram que não houve diferença significativa entre as análises de MR vencidos e de MR dentro do prazo de validade, indicando que a estabilidade dessas substâncias pode ser superior aos prazos de validade especificados pelos fabricantes.

Sendo assim, foi demonstrado que há a possibilidade de extensão dos prazos de validade especificados nos certificados dos MR de agrotóxicos, através da realização de estudos de estabilidade e avaliação de tais substâncias contra MR dentro do prazo de validade.

5. CONCLUSÃO

Concluiu-se que os agrotóxicos avaliados apresentaram uma performance adequada, demonstrando estarem ainda aptos ao uso, embora seus prazos de validade estejam vencidos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AVRAMIDES, E. J. Long-term stability of pure standards and stock standard solutions for the determination of pesticide residues using gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1080, 166-176, 2005.

CODEX Alimentarius Commission. **Guidelines on Good Laboratory Practice in Residue Analysis**: CAC/GL 40-1993, Rev. 1-2003. Rome: FAO/WHO Joint Publications, 2003. Vol. 2A.

DG-SANCO, EUROPEAN COMMISSION, **Method Validation and Quality Control Procedures For Pesticide Residues Analysis in Food and Feed**. Document No. SANCO/2007/3131, Brussels, 31 Oct 2007.

7. APOIO

