

01 a 04 de outubro de 2018

Evento: Bolsistas de Iniciação Científica e Iniciação Tecnológica da Unijui

**DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM ALIMENTOS
EMPREGANDO QUECHERS E GC-MS/MS¹
DETERMINATION OF PESTICIDES RESIDUES IN FOODS USING
QUECHERS AND GC-MS/MS1**

**Liege Göergen Romero², Arthur Mateus Schreiber³, Larissa Vilma
Lohmann⁴, Alessandro Hermann⁵, Anagilda Bacarin Gobo⁶**

¹ Estudo vinculado a pesquisa Institucional "Agroindustrialização de hortaliças orgânicas produzidas no noroeste do RS", Grupo de pesquisa Alimentos e Nutrição da UNIJUI

² Aluna do curso de Graduação em Engenharia Química da UNIJUI, bolsista iniciação científica PIBIC/UNIJUI, liege.goergen@hotmail.com

³ Aluno do curso de Graduação em Engenharia Química da UNIJUI, bolsista iniciação científica PIBIC/UNIJUI, arthur.schreiber@hotmail.com

⁴ Aluna do curso de Engenharia Química da UNIJUI, bolsista PIBIC/UNIJUI, Larissa_lohmann@hotmail.com

⁵ Professor Mestre do Departamento de Ciências da Vida da UNIJUI, alessandro.h@unijui.edu.br

⁶ Professora Mestre do Departamento de Ciências da Vida da UNIJUI, Orientadora, agobo@unijui.edu.br

1. Introdução.

Com o aumento significativo da população mundial, ocorreu também a necessidade de crescimento na produção agrícola, levando assim a ter um uso significativo de agrotóxicos na produção de alimentos. Porém o uso indiscriminado pode causar efeitos adversos à saúde dos seres humanos se expostos por longos períodos, especialmente em crianças. (ARAUJO et al., 2000).

As técnicas cromatográficas acopladas à espectrometria de massas são consideradas muito sensíveis e seletivas, porém deve ser realizada uma etapa de preparo da amostra. Atualmente, um dos métodos de preparo de amostra para análise de resíduos mais empregados é o descrito por Anastassiades e colaboradores, conhecido como QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Robust and Safe). Consiste no preparo de amostra, envolvendo a extração dos analitos e a subsequente limpeza do extrato com a finalidade de isolar os compostos de interesse e remover interferentes da matriz (CABRERA et al., 2012; CHIARADIA; COLLINS; JARDIM; 2008; Anastassiades, et al 2003). Este trabalho tem como objetivo a determinação de resíduos de agrotóxicos em abobrinha e batata doce cultivadas na região Noroeste do estado do Rio Grande do

01 a 04 de outubro de 2018

Evento: Bolsistas de Iniciação Científica e Iniciação Tecnológica da Unijui

Sul.

2. Materiais e Métodos

2.1 - Seleção de agrotóxicos

Inicialmente foi realizada uma revisão bibliográfica referente aos agrotóxicos utilizados na cultura de batata doce, método de extração e determinação de resíduos de agrotóxicos, através da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

2.2 - Padrões e soluções analíticas dos agrotóxicos.

Os padrões de adrotóxicos foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich, com pureza acima de 98%. As soluções padrão estoque foram preparadas na concentração de 1000 mg.L⁻¹ em acetonitrila grau HPLC, armazenadas em frascos âmbar a uma temperatura de -18°C e a partir dessa concentração foram realizadas diluições de 100 mg.L⁻¹. A partir dessas soluções foi preparado uma mistura (Mix) com concentração 10,0 mg L⁻¹, na qual contém todos os compostos e através desta preparou-se as demais soluções analíticas para o desenvolvimento do trabalho.

2.3 - Preparo das amostras

A hortaliças utilizada foi a batata doce branca (Ipomoea batatas), variedade Cuia, esta orgânicos, fornecidos pela Cooperativa Central da Agricultura Familiar Ltda. As amostras foram trituradas com cascas, após foram pesadas e armazenadas em tubos falcon e congeladas a -40° em ultra congelador (modelo UCE -20, marca ECO) Para a batata-doce foi realizado o processo de hidratação adicionando 3,0 mL de água para cada 10,0g de amostra.

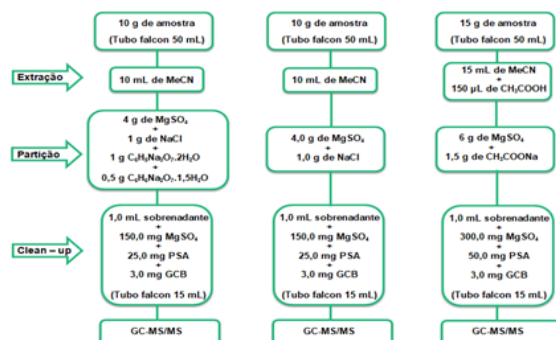
2.4 - Extração de resíduos de agrotóxicos empregando QuEChERS

As amostras branco de abobrinha e batata doce foram fortificadas nas concentrações de 50 µg kg⁻¹. Os testes foram realizados em triplicata com o objetivo de verificar qual seria o método que teria melhores valores de recuperação dos agrotóxicos das amostras fortificadas Foram realizados os três testes envolvendo o método de extração de QuEChERS (original, citrato e acetato) conforme dados representados na figura 1.

Figura 1: Método QuEChERS original, acetato e citrato

01 a 04 de outubro de 2018

Evento: Bolsistas de Iniciação Científica e Iniciação Tecnológica da Unijui



2.5- Planejamento experimental

Com os resultados obtidos verificando o método que teve maior recuperação para cada tipo de hortaliça, foi realizado o planejamento experimental visando melhorar os resultados de recuperações e limpeza do extrato da matriz. Foram gerados 27 ensaios para análise da superfície de resposta e escolha das condições ideais para extração e limpeza. Para a batata-doce foi desenvolvido um planejamento experimental, conforme a tabela 1.

Tabela 1: Ensaios gerados pelo planejamento fatorial 24 para a batata-doce

Ensaio	NaCl (mg)	PSA (mg)	GCB (mg)	C18 (mg)	Ensaio	NaCl (mg)	PSA (mg)	GCB (mg)
1	1,0	10,0	5,0	10,0	15	2,0	30,0	15,0
2	1,0	10,0	5,0	30,0	16	2,0	30,0	15,0
3	1,0	10,0	15,0	10,0	17	0,5	20,0	10,0
4	1,0	10,0	15,0	30,0	18	2,5	20,0	10,0
5	1,0	30,0	5,0	10,0	19	1,5	0,0	10,0
6	1,0	30,0	5,0	30,0	20	1,5	40,0	10,0
7	1,0	30,0	15,0	10,0	21	1,5	20,0	0,0
8	1,0	30,0	15,0	30,0	22	1,5	20,0	20,0
9	2,0	10,0	5,0	10,0	23	1,5	20,0	10,0
10	2,0	10,0	5,0	30,0	24	1,5	20,0	10,0
11	2,0	10,0	15,0	10,0	25 (C)	1,5	20,0	10,0
12	2,0	10,0	15,0	30,0	26 (C)	1,5	20,0	10,0
13	2,0	30,0	5,0	10,0	27 (C)	1,5	20,0	10,0
14	2,0	30,0	5,0	30,0				

2.3- Condições do sistema cromatográfico e do espectrômetro de massas.

A determinação dos resíduos de agrotóxicos foi utilizado cromatógrafo gilent *Technologies* 7890B/7000C, com amostrador automático modelo 7693. Os componentes foram separados em coluna capilar de sílica fundida HP-5MS com 30m de comprimento e diâmetro interno de 0,25 mm, bem como a espessura do filme de 0,25 µm, consistindo de fase estacionária de 5% fenil, 95% dimetilsiloxano. aquisição dos íons foi realizada através do modo de monitoramento de reações múltiplas (MRM).

As condições de análise para o sistema cromatográfico foram: temperatura do injetor de 280 °C, volume de injeção 1,0 µL (modo splitless), programação da temperatura do forno da coluna -

01 a 04 de outubro de 2018

Evento: Bolsistas de Iniciação Científica e Iniciação Tecnológica da Unijui

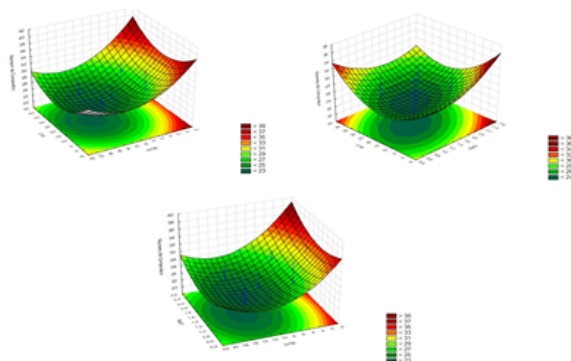
inicial 70 °C (1 min), aumento de temperatura de 8 °C min⁻¹ até 170 °C, logo após mais um aumento de 10 °C min⁻¹ até 270 °C (15 min), vazão do gás de arraste (Hélio) constante em 1,0 cm³ min⁻¹. As condições do espectrômetro de massas: temperatura de transferline de 280 °C, temperatura da fonte de ionização: 230 °C, fonte de ionização por impacto de elétrons (70 eV), gás de colisão Nitrogênio a pressão de 2 mTorr e velocidade 1,5 cm³ min⁻¹. O tempo total de análise de 28,95 min.

3. Resultados e Discussões

A partir da extração de multirresíduos de agrotóxicos em batata e abóbora através do método QuEChERS original, acetato e citrato, obtivemos os melhores resultados de recuperações dos agrotóxicos para o método QuEChERS citrato. Dentre os 48 compostos presentes no mix de padrões injetado somente 16,6% não tiveram recuperações entre 70% e 120% para o método citrato. Os compostos que não tiveram resultados satisfatórios foram o Clorotalonil e o Paraquat. Comparando o QuEChERS citrato com os outros dois QuEChERS, verifica-se uma grande diferença na quantidade de compostos recuperados entre o intervalo aceitável de recuperação para a análise de resíduos, que é entre 70 e 120% . Os valores obtidos de recuperação foram 75%, 83,33% e 2,08% para os QuEChERS original, citrato e acetato respectivamente, para os 48 compostos injetados na matriz.

Através do planejamento experimental foram encontradas as melhores condições experimentais para a execução da partição e para o clean-up. Os resultados indicados a partir da análise da superfície de resposta com a melhor proporção para o reagente utilizado na partição foi de: 1,10 mg (NaC□) e para os adsorventes utilizados na etapa de clean-up foram 24,60 mg (PSA), 12,5 mg (GCB) e 15,5 mg (C18). Avaliando a recuperação dos agrotóxicos e as variações de massas do reagente e de cada combinação dos sorventes analisados, gerou-se seis gráficos de superfícies de resposta com auxílio do programa estatística® 12.0, das quais, três destes se encontram na figura 2.

Figura 2: Superfícies de respostas geradas pelo planejamento 24, utilizando o programa estatística® 12.0.



01 a 04 de outubro de 2018

Evento: Bolsistas de Iniciação Científica e Iniciação Tecnológica da Unijui

4. Conclusões.

Com o estudo realizado foi possível encontrar resultados satisfatórios para os valores de recuperação dos compostos utilizados nas fortificações. A partir dos resultados conseguiu-se realizar planejamento experimental com 27 ensaios diferentes, que permitiu encontrar a melhor relação entre os fatores avaliados (NaC₂O₃, PSA, GCB, C18) permitindo maximizar a etapa de limpeza e recuperação dos agrotóxicos avaliados, dentro dos limites estabelecidos pela normatização. Através das recuperações encontradas, foi verificado a importância da realização dos testes iniciais, para tomada de decisão do método de extração, otimizando o processo e visando uma economia na quantidade de reagentes, solventes e sorventes utilizados. De acordo com os resultados obtidos e de acordo com as propriedades físico-químicas da batata e da abóbora, tais como a pigmentação, verifica-se que cada hortaliça possui características diferentes, que também interferem no método de extração. A próxima etapa a realizar, será desenvolver o planejamento experimental para a abóbora, realizando cada etapa conforme o trabalho efetuado com a batata-doce. A partir dos resultados encontrados para ambas as hortaliças, será realizado a validação dos métodos para cada matriz.

5. Palavras chaves

Cromatografia; Batata Doce; Pesticidas; Preparo de amostras; Espectrometria de massas.

6. Referências

ARAUJO, A C P; NOGUEIRA, D P; AUGUSTO, L G S. 2000 Impacto dos praguicidas na saúde: estuda da cultura do tomate. Revista da Saúde Pública, São Paulo, v. 34, n. 3, p. 309-313, 2000.

CABRERA, et al. Estudo do efeito matriz na determinação de agrotóxicos em diferentes tipos de arroz pelo método QuEChERS modificado e LC-MS/MS. [tese]. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria; 2012.

CHIARADIA, M C; COLLINS, C H; JARDIM, I C S F. O estado da arte da cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. Química Nova, v. 31, n. 3, p. 623-636, 2008.