



ANÁLISE MULTIRRESÍDUO EM POLPAS DE GOIABA COMERCIALIZADAS NA REGIÃO DO JAGUARIBE- CE

J.V.M. Freitas¹, M.L.P. Uchoa², F.R.S. Costa³, V.P.A. Silva⁴, C.A. Nobre⁵, M.A.L. Milhome⁶

1- Discente do curso de Tecnologia em alimentos – IFCE campus Limoeiro do Norte, Instituto Federal de Ciência, Educação e Tecnologia, CEP: 62930-000, Limoeiro do Norte-CE, Brasil. vitormelofreitas01@gmail.com

2- Discente do curso de Nutrição – IFCE campus Limoeiro do Norte, Instituto Federal de Ciência, Educação e Tecnologia, CEP: 62930-000, Limoeiro do Norte-CE, Brasil. mlpuchoa@gmail.com

3 - Discente do curso de Mestrado em Tecnologia em alimentos – IFCE campus Limoeiro do Norte, Instituto Federal de Ciência, Educação e Tecnologia, CEP: 62930-000, Limoeiro do Norte-CE, Brasil. fatimarafaelasilva@gmail.com

4 – Analista de Laboratório – NUTEC, Núcleo de Tecnologia e Qualidade e Industrial do Ceará, CEP: 60440-552, Fortaleza-CE, Brasil. vitortvolt@hotmail.com

5- Coordenadora do Laboratório de Química Instrumental – LQI – NUTEC, Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará, CEP: 60440-552, Fortaleza-CE, Brasil, crisiana.nobre@nutec.ce.gov.br

6- Docente – IFCE campus Limoeiro do Norte, Instituto Federal de Ciência, Educação e Tecnologia, CEP: 62930-000, Limoeiro do Norte-CE, Brasil, Telefone: (84) 3401-2290 – Fax: (88) 3447-6405 – maria.milhome@ifce.edu.br

RESUMO – A goiaba (*Psidium guajava*) é apreciada no Brasil, dando origem a diversos produtos alimentícios. Há indícios que alguns tipos de resíduos podem permanecer no alimento mesmo após o processamento, com isso torna-se relevante o controle dos níveis desses compostos em polpas, garantindo a segurança alimentar. A Cromatografia acoplada a espectrometria de massa consiste em uma técnica eficaz para análise multirresíduo em alimentos. A pesquisa visa a investigação de 23 resíduos de agrotóxicos em polpas de goiaba comercializadas na região do Baixo Jaguaribe-CE. Amostras de polpas de goiaba (3) foram adquiridas em supermercados no interior do Ceará. Análise multirresíduo foi realizada utilizando método QuEChERS/ CG-MS. A exatidão variou entre 79% a 116% encontrando-se dentro do aceitável. Nenhum dos agrotóxicos analisados foi detectado nas amostras. O método QuEChERS/ GC-MS mostrou bom resultado para os parâmetros de validação, indicando confiabilidade na análise da amostra de polpa de goiaba.

ABSTRACT - Guava (*Psidium guajava*) is appreciated in Brazil, giving rise to several food products. There are indications that some types of residues may remain in the food even after processing, thus making the control of the levels of these compounds in pulps relevant, ensuring food safety. Chromatography coupled with mass spectrometry is an effective technique for multi-residue analysis in food. The research aims to investigate 23 pesticide residues in guava pulp marketed in the region of Baixo Jaguaribe-CE. Samples of guava pulp (3) were acquired in supermarkets in the interior of Ceará. Multiresidue analysis was performed using the QuEChERS / CG-MS method. The accuracy varied between 79% to 116% and is within the acceptable range. None of the pesticides analyzed in the samples were found. The QuEChERS / GC-MS method showed good results for the validation parameters, indicating reliability in the analysis of the guava pulp sample

PALAVRAS-CHAVE: Cromatografia, Espectrometria de massas, QuEChERS

KEYWORDS: Chromatography, Mass spectrometry, QuEChERS

27 A 29 DE OUTUBRO DE 2020



ON LINE

7º Simpósio de
Segurança Alimentar

Inovação com sustentabilidade

1. INTRODUÇÃO

A cultura da goiaba (*Psidium guajava*) no Brasil se destaca, sendo uma das principais frutas tropicais, com sabor e aroma agradável, podendo ser consumida in natura, ou passar por processos de industrialização para aumentar sua vida útil, podendo ser direcionada para produção de doces, compotas, geleias, polpas, e sucos concentrados. É uma grande fonte de vitamina C, mesmo entre as frutas cítricas, e também vitaminas do grupo B. (EMBRAPA, 2010).

A produção Brasileira é de cerca de 460,5 mil toneladas, com destaque para a produção mineira que chega a 8,5% da produção nacional, entre os anos de 2016 e 2017 ocupou a sexta posição no ranking nacional, com área cultivada de 0,9 mil hectares, cerca de 14,1 mil toneladas. Já em relação a área, no mesmo ano o Brasil chegou a cerca de 20,2 mil hectares, e com produtividade de 22.791 Kg/ha. A região Nordeste ocupa cerca de 46,6% da área de produção do país, seguida pelo Sudeste com 45,8%, sendo os primeiros no ranking nacional. O valor de produção médio chegou a 588,6 milhões em 2017. (GONÇALVES, 2019).

Diante de tal produção, é notável o uso de cada vez mais métodos de controle de pragas nas plantações, com o intuito de se aproveitar ao máximo os frutos, contudo isso pode causar riscos à saúde do consumidor, como é observado no Programa de Avaliação de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos feito pela ANVISA no período de 2017 a 2018, onde foram analisadas diversos tipos de frutos e hortaliças, com relação a cultura da goiaba onde foram analisadas 283 amostras de vários estados do Brasil, sendo destas, 115 com detecção de agrotóxicos não permitidos para a cultura. (ANVISA, 2019)

Diante da precisão necessária e sensibilidade a valores tão baixos pedidos pela lei, é necessária uma técnica que seja eficaz, em todos os aspectos de análise para monitorar tais substâncias, chegando assim na Cromatografia, Segundo Nascimento, et al, 2018 “A cromatografia é, antes de tudo, um método físico-químico de análise largamente empregado tanto na separação de compostos químicos como na identificação (análise qualitativa) e quantificação (análise quantitativa) das espécies separadas”. A cromatografia gasosa acoplada e espectrometria de massas é simples, porém combina o melhor dos dois processos, que são a alta seletividade e eficiência na separação de substâncias da cromatografia, com a obtenção de informação estrutural, massa molar, e aumento adicional da seletividade da espectrometria de massas. (CHIARADIA, 2008).

A validação do método analítico é de suma importância na cromatografia, neste processo é planejado, desenvolvido, e executado uma série de testes em laboratório usando amostras com matizes idênticas ou similares as amostras reais que serão utilizadas rotineiramente. Também existem parâmetros a serem seguidos para que se tenha confiabilidade no método, dentre estes principais são, a seletividade, linearidade, faixa de trabalho e faixa linear, limite de detecção, limite de quantificação, precisão, exatidão, robustez, incerteza de medição. (NASCIMENTO, 2008).

O método mais utilizado em matizes complexas como frutos e hortaliças é o QuEChERS, desenvolvido por Anastassiades e colaboradores em 2003, visando ser um procedimento possível de ser feito em qualquer laboratório, já que é considerado um método rápido, fácil, econômico, efetivo, robusto e seguro. É baseado e uma etapa de extração monofásica com acetonitrila, seguida por partição líquido-líquido dos agrotóxicos na presença de sulfato de magnésio anidro e cloreto de sódio, e como fase final uma limpeza feita por meio da extração em fase sólida, com sulfato de magnésio anidro, e PSA.

2. METODOLOGIA

Amostras de polpas de goiaba (3) de diferentes marcas foram adquiridas em março de 2020 nos supermercados do município de Quixeré, localizado no Baixo Jaguaribe, CE, Brasil. Realizou-se as etapas de recebimento, processamento e armazenamento, conforme o recomendado por SANTE/11813 Diretrizes (EC, 2017). Todas as amostras foram analisadas de acordo com o método de QuEChERS descrito por Anastassiades,

REALIZAÇÃO



ORGANIZAÇÃO



www.officeeventos.com.br

Lehotay, Tajnbaher, and Schenck. (2003). O material em análise foi homogeneizado e pesado em tubos de centrífuga PTFE 50,0 mL. Em seguida, efetuaram-se os procedimentos de extração, partição descritos pelo método QuEChERS

Na realização das análises multirresíduos utilizou-se um cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas quadrupolo, da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará - NUTEC. Os parâmetros de validação (linearidade, LOQs, Exatidão e Precisão) foram determinados de acordo com as instruções definidas pela SANTE/11813/2017 (EC, 2017).

Além disso, o teste F_{max} de Hartley foi realizado para avaliar a homoscedasticidade. A definição de homoscedasticidade é que o desvio padrão das intensidades do sinal em diferentes concentrações é constante. No caso de heterocedasticidade, a equação da curva de calibração e coeficiente de correlação (r) foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados ponderados (WLS), obtendo-se os coeficientes ponderados W_m e W_b (BARBOSA, 2017)

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Parâmetros para validação

O método usado se mostrou seletivo, sendo capaz de separar o analito dos interferentes presentes nas amostras, a linearidade foi observada através de curvas de calibração, sendo ajustadas quando necessário. A maioria dos compostos foi classificado como heteroscedástico (somente o tebuconazol foi considerado homoscedástico e não precisou de ajuste da linearidade). Valores do F_{calc} e dos coeficientes ponderados obtidos após o ajuste das curvas de cada agrotóxico, encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1- Parâmetros de validação do método de análise de 23 agrotóxicos em polpa de goiaba

Agrotóxico	Linearidade mg/Kg	Precisão (%)	Exatidão (%Rec)	LQ mg/Kg	LMR mg/K g	F calc	Coef. pond	
							W_m	W_b
Molinato*	0,05 – 2	3,4%	102%	0,05	0,1	41,78	2596756	-116129
Trifluralina	0,03 – 2	3,6%	105%	0,03	0,5	64,44	6016586	-138017
Lindano*	0,03 – 2	2,9%	96%	0,03	1,0	19,63	4919891	-88144
Atrazina	0,05 – 2	3,9%	99%	0,05	0,25	41,80	3011806	-135246
Alacloro	0,03 – 2	3,5%	102%	0,05	1,0	73,59	2454152	-35924
Metalaxil-M*	0,03 – 2	10,2%	116%	0,05	n.a	142,21	2223805	-80592
Ametrina	0,03 – 2	8,1%	91%	0,05	0,02	213,42	4875174	-132812
Heptacloro*	0,03 – 2	3%	91%	0,03	n.a	50,72	3223201	-59796
Malation	0,1 – 2	10,2%	98%	0,05	4,0	151,34	1001091	-113591
Clorpirifós	0,03 – 2	5,5%	99%	0,03	2,0	177,06	5432598	-184373
Endossulfan a*	0,03 – 2	4,2%	102%	0,05	0,05	40,48	2419548	-65651
Buprofenzim	0,03 – 2	7,8%	86%	0,05	0,3	157,33	1364267	-363444
Endrin*	0,03 – 2	4,4%	79%	0,05	n.a	26,48	1466333	-24399
Endossulfan b*	0,03 – 2	4,2%	106%	0,05	n.a	38,34	786042	-29713
Propiconazol	0,03 – 2	6,3%	108%	0,03	0,01	83,65	4658902	-269362
Tebuconazol	0,03 – 2	9,8%	104%	0,1	0,5	6,82	3017535	-1088417
Bifentrina	0,03 – 2	6,0%	107%	0,03	0,07	124,12	1156629	-371173

Cialotrina	0,05 – 2	4,9%	100%	0,05	1	220,61	599666	-14436
Piriproxifen	0,1 – 2	11,6%	98%	0,05	0,1	43,77	1905624	-181741
Permetrina	0,05 – 2	11,5%	98%	0,05	0,05	588,65	1549772	-51931
Cipermetrina	0,1 – 2	8,5%	100%	0,1	0,3	42,43	1037159	-84001
Deltametrina	0,1 – 2	9,1%	106%	0,1	0,1	22,15	1235154	-137378
Azoxistrombina	0,1 – 2	11,3%	101%	0,05	0,5	46,63	5025319	-534309

*Pesticidas proibidos no Brasil. n.a- Não se aplica

Fonte: Elaborado pelos autores

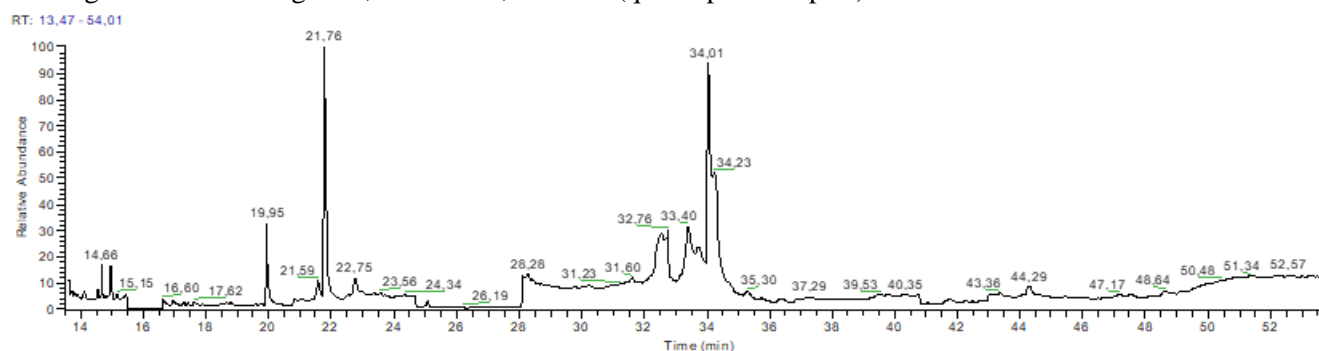
Os resultados dos valores encontrados dos parâmetros de validação encontram-se na Tabela 1. A precisão foi realizada com uma série de sete injeções de cada concentração (0,05, 0,1 e 0,5 mg.kg⁻¹) dentro dos padrões estabelecidos por SANTE/11813/2017.

A análise de exatidão (% de recuperação) do método foi realizada em três níveis de concentração, sendo eles 0,05, 0,1, e 0,5 mg.kg⁻¹, comparando-se a concentração de cada agrotóxico obtido após a extração com a concentração conhecida do padrão na matriz fortificada. Dos 23 princípios ativos estudados, a média das faixas de recuperação nas 3 concentrações foi entre 79 a 116% estando dentro do aceitável (Tabela 1). Os valores de Limites de quantificação (LQs) variaram de 0,03 a 0,1 mg.kg⁻¹ e estiveram abaixo dos LRMs estabelecidos pela ANVISA, sendo, portanto, aceitável.

3.2 Análise da polpa de goiaba comercial

O método validado foi utilizado para verificar a contaminação das amostras comerciais de polpa de goiaba. Dentre os 23 princípios ativos investigados, 7 tem seu uso proibido no Brasil, 15 podem ser usados em variedades de citros, e 3 destes encontram-se registrados como uso comum na cultura da goiaba (MAPA, 2020) A Figura 1 mostra o cromatograma de uma amostra de polpa de goiaba, a qual não apresentou nenhum dos resíduos analisados.

Figura 1 – Cromatograma, modo Sim, GC-MS (quadrupolo simples)



Fonte: Próprios autores

4. CONCLUSÃO

Concluiu-se, portanto, que o método QuEChERS juntamente com a quantificação por cromatografia gasosa acoplada e espectrometria de massas mostrou um bom resultado para os parâmetros de validação (seletividade, linearidade, limite de quantificação, limite de detecção, precisão e exatidão), indicando que seu uso é confiável no monitoramento de resíduos de pesticidas em polpa de goiaba comercial. O método pode auxiliar no controle da qualidade dos produtos derivados da goiaba, visando garantir a segurança alimentar.

27 A 29 DE OUTUBRO DE 2020



ON LINE

7º Simpósio de
Segurança Alimentar

Inovação com sustentabilidade

6.REFERÊNCIAS

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Programa de Análises de Resíduos de Alimentos-PARA: Relatório das amostras analisadas no período de 2017 – 2018, primeiro ciclo plurianual 2017-2020*. Brasília, dezembro de 2019.

Anastassiades, M.; Lehotay, S. J. S.; Tajnbaher, D.; Schenck, F. J. *Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning na “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce*. Journal of AOAC International. 2003, 86, 412–431

A cultura da goiaba. [Editores técnicos, Lima, M.F., Barbosa, F.R.] 2ª edição revista e ampliada – Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2010.180 p.: il. 16 cm – (Coleção Plantar, 66).

Barbosa, P.G.A., Martins, F.I.C.C., Lima, L.K., Milhome, M.A.L., Nascimento, R.F. *Statistical Analysis for Quality Adjustment of the Analytical Curve for Determination of Pesticide Multiresidue in Pineapple Samples*. Disponível em https://www.researchgate.net/publication/319241487_Statistical_Analysis_for_Quality_Adjustment_of_the_Analytical_Curve_for_Determination_of_Pesticide_Multiresidue_in_Pineapple_Samples

Chiaradia, M.C., Collins, C.H., Jardim, I.C.S.F. *O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos*. Scielo. Revista Química Nova. Vol 31, n.3, São Paulo, 2008. Disponível em https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000300030&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt

EC-European Commission Document n° SANTE/11813/2017. *Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed*. 2017. Disponível em http://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl_article.asp?CntID=727

Gonçalves, A.B.S., Azevedo, C.D.V; Oliveira, M.T., Romualdo, M.A.F., Fernandes, M.R.R. *Perfil da fruticultura 2019*. [Slides do PowerPoint]. Disponível em http://www.reformaagraria.mg.gov.br/images/documentos/Perfil_fruticultura_2019%5B1%5D.pdf

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Sistema de agrotóxicos fitossanitários (AGROFIT)*. 2020. Disponível em http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons

Nascimento, R.F., Lima, A.C.A., Barbosa, P.G.A., Silva, V.P.A. *Cromatografia gasosa: Aspectos teóricos e práticos*. Fortaleza – Imprensa Universitária, 2018.

REALIZAÇÃO



ORGANIZAÇÃO



www.officeeventos.com.br