

Nº 179272

Análise multirresíduos de pesticidas em alimentos cítricos via técnicas cromatográficas: GC-ECD e GC-MS

Patrícia Léo

Palestra ministrada para IPEN, curso de Pós-Graduação, 2024. 31 slides

A série “Comunicação Técnica” compreende trabalhos elaborados por técnicos do IPT, apresentados em eventos, publicados em revistas especializadas ou quando seu conteúdo apresentar relevância pública.

PROIBIDO REPRODUÇÃO

**ANÁLISE MULTIRRESÍDUOS
DE PESTICIDAS EM
ALIMENTOS CÍTRICOS VIA
TÉCNICAS
CROMATOGRÁFICAS : GC-
ECD E GC-MS**

Aluna: Kelly Cristina Manhani

Orientador: Dr. Oscar Vega Bustillos

Abril/2024



Porque estudar alimentos Citros?



Alimentos cítricos: fonte de sais minerais, vitaminas, carotenoides e flavonoides



O Brasil é o maior produtor e exportador de alimentos cítricos



Condições climáticas favoráveis (23 a 32 °C)



Destaque : laranja e suco de laranja concentrado (75% produção Citros)



Safra 2024 de 15.330.746 Toneladas de laranja (IBGE)

Produção de laranja no Brasil

Mapa (BR) - Laranja - Valor da produção (Mil Reais)



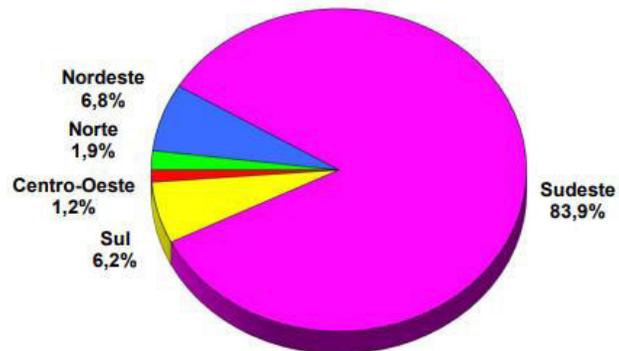
262 - 2.687 4.954 - 8.980 11.384 - 44.064 44.684 - 288.200 369.360 - 10.723.088 Sem informação

Fontes

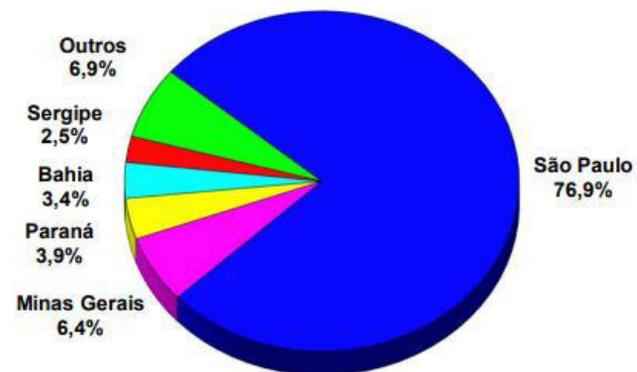
[PAM](#): Valor da produção, Quantidade produzida, Area colhida, Rendimento médio, Maior produtor

[Censo Agropecuário](#): Estabelecimentos, Número de pés

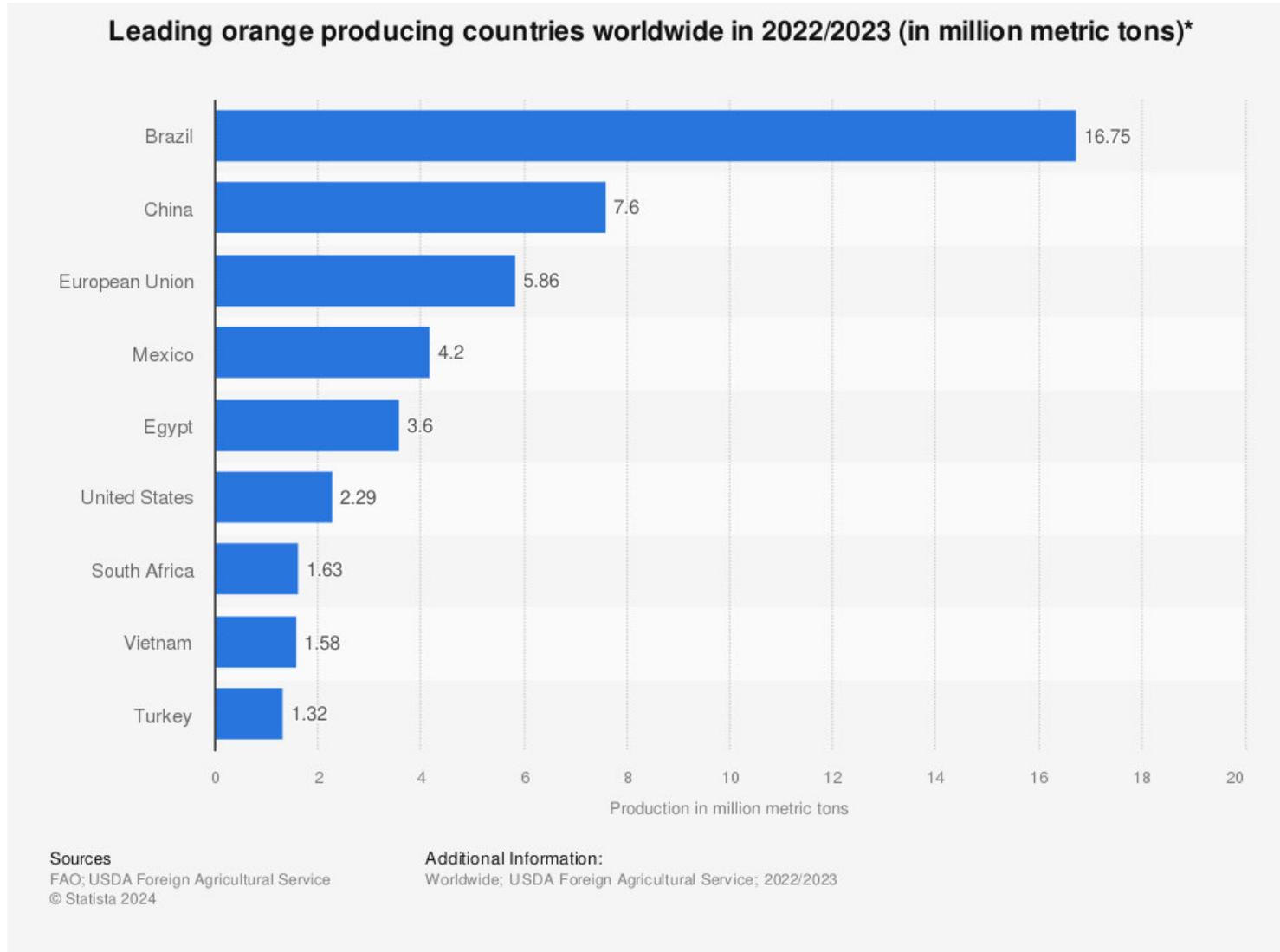
Produção brasileira de laranja por região fisiográfica em 2022



Principais estados produtores de laranja no Brasil em 2022



Ranking de produção mundial de laranja

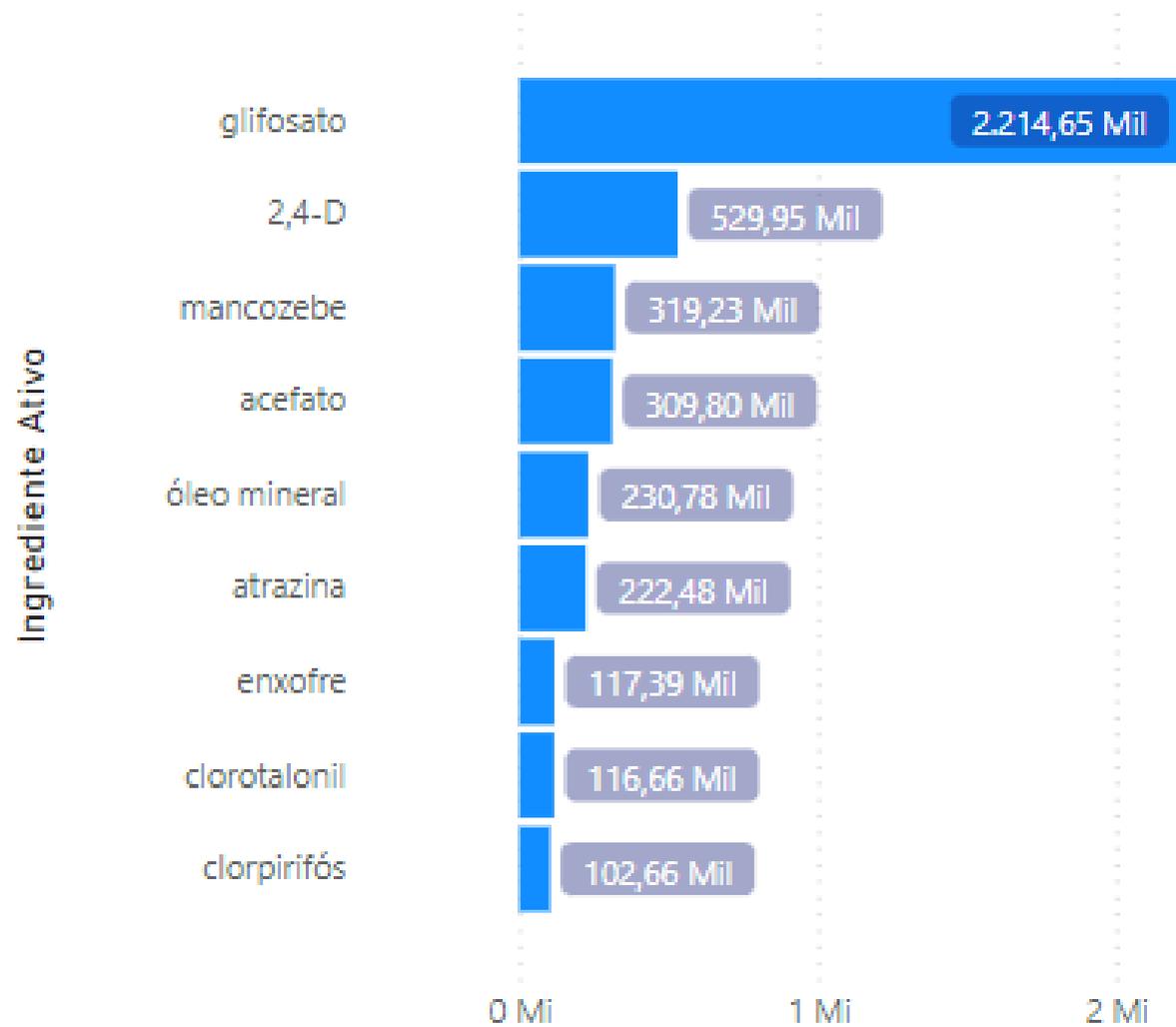


Principais tipos de doenças e pragas



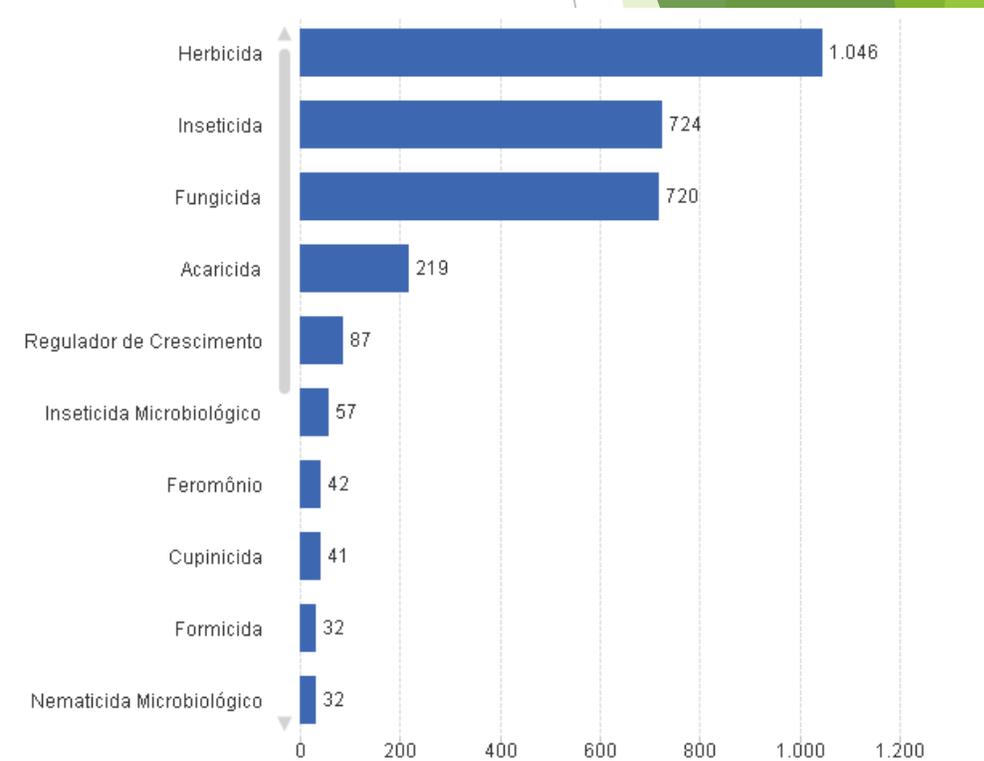
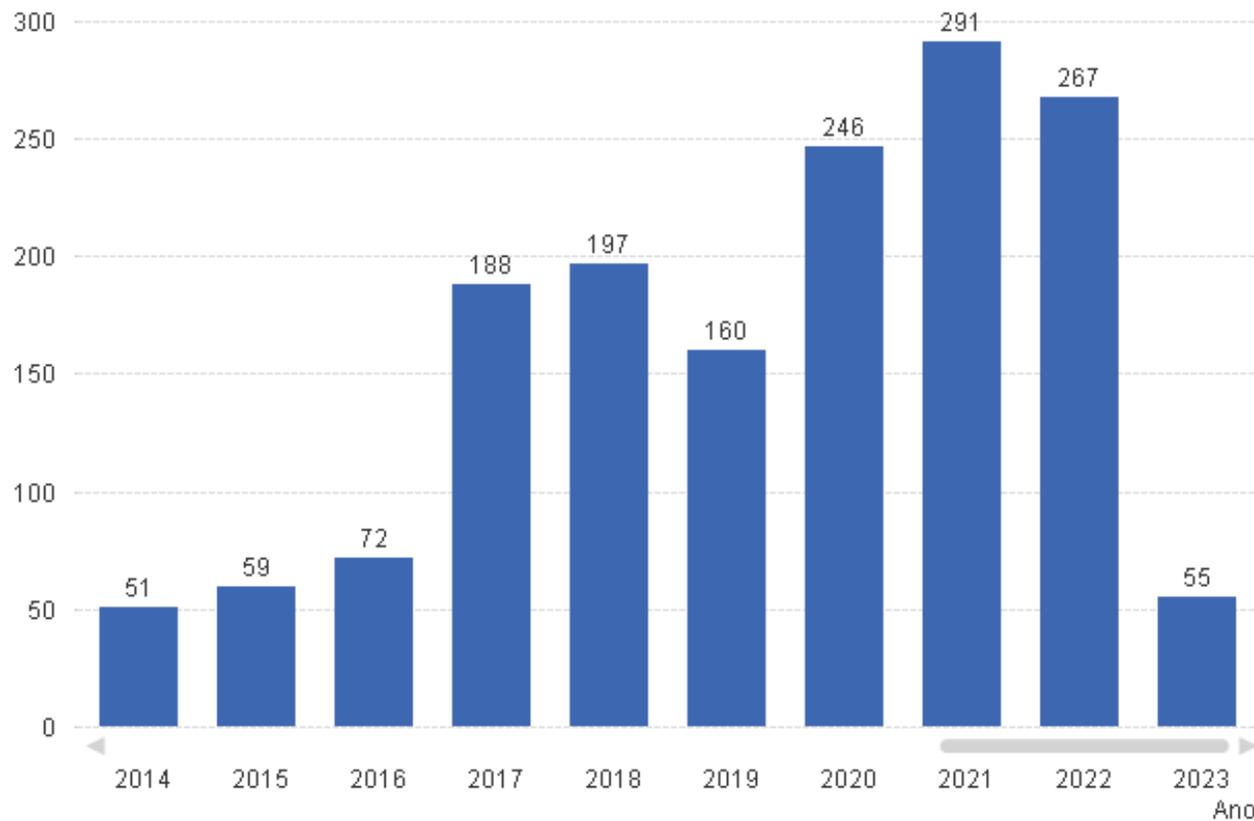
Consumo de agrotóxicos no Brasil

Os Ingredientes Ativos mais vendidos



Série histórica do registro de produtos formulados para citros

Registro de produtos formulados para citros



Saúde alimentar e meio ambiente

- ▶ Intoxicações e irritações cutâneas
- ▶ Estudos relacionando exposição a mutação genética e doenças oncológicas (INCA)
- ▶ Aumento da resistência das pragas aos agrodefensivos
- ▶ Contaminações do solo e água /contaminação cruzada com outros meios de cultura

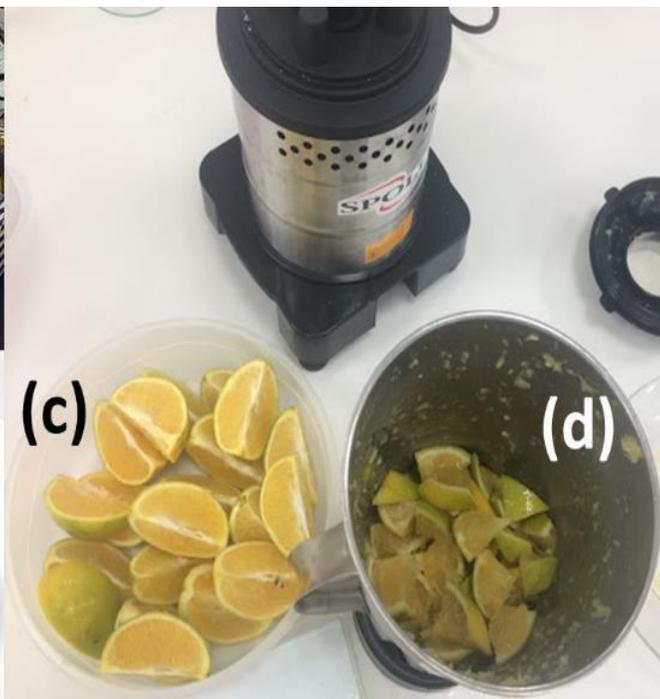




Importância da Química analítica

Análises nível traço de agrotóxicos

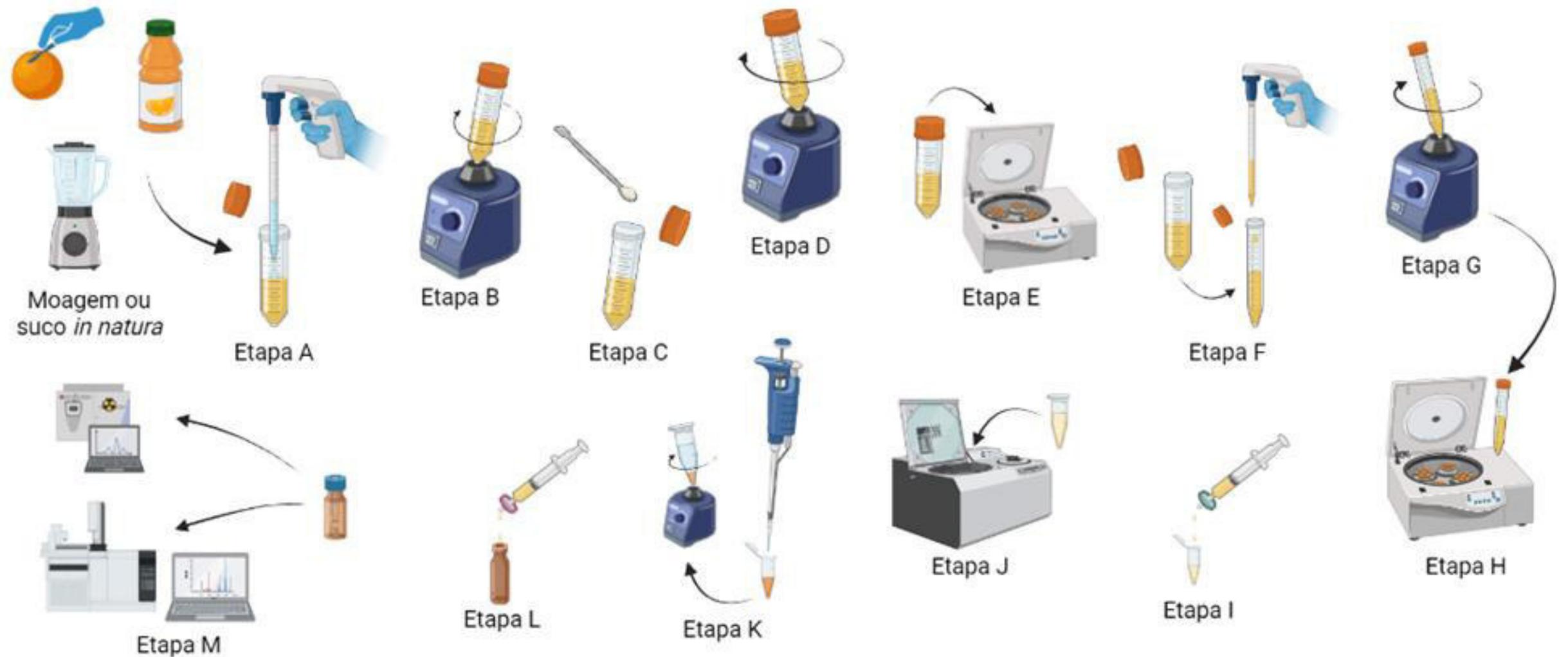
Coleta e preparo das amostras segundo *Codex Alimentarius* e ANVISA



- ▶ Legenda das figuras: (a) coleta de amostras em feiras livres e supermercados; (b) coleta de 10 unidades com massa \geq a 2kg; (c) e (d) quarteamento e moagem em processador; (f) material homogenizado; (g) material armazenado para análise. (fonte: autor, 2023)

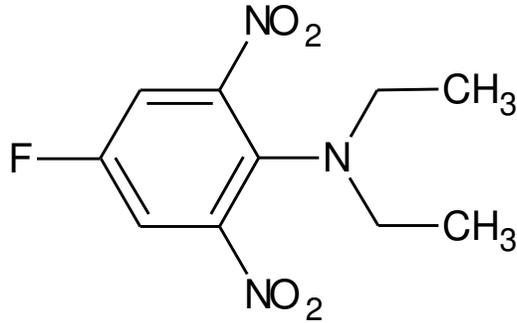
Extração QuEChERS modificado acetato

(Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and safe)
(Rápido, fácil, econômico, efetivo, robusto e seguro)

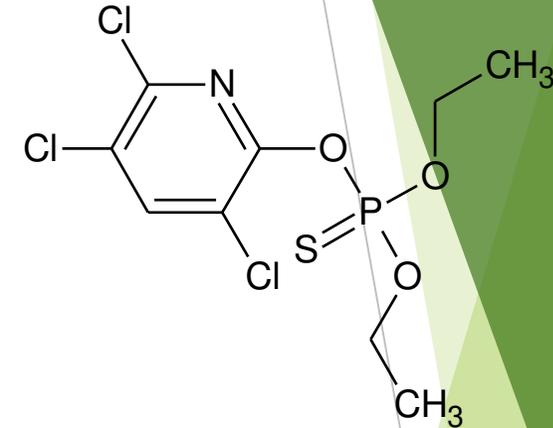


Agrotóxicos em estudo - Cinco moléculas

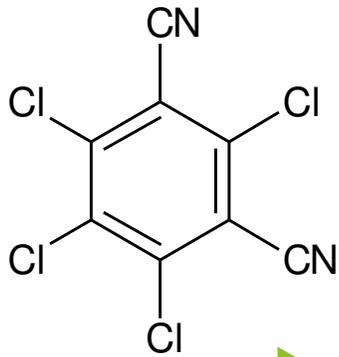
- ▶ Trifluralina - Dinitroanilina - Herbicida - LMR 0,05 mg kg⁻¹



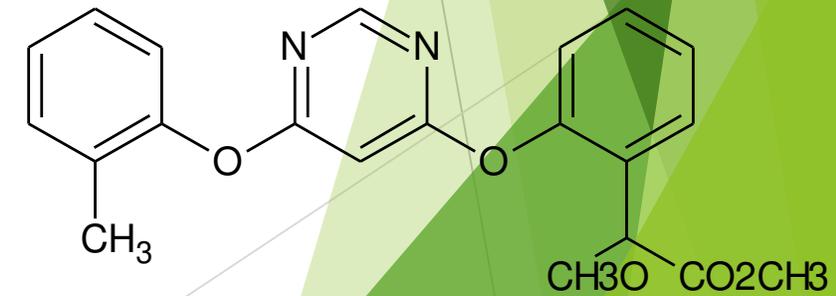
- ▶ Clorpirifós - Organofosforado - Inseticida, formicida e acaricida - LMR 2,0 mg kg⁻¹



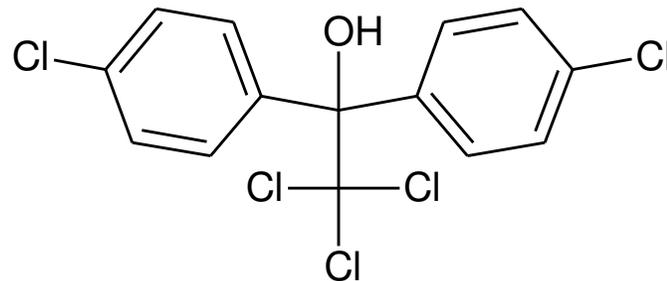
- ▶ Clorotalonil - Isoftalonitrila - Fungicida LMR 0,5 mg kg⁻¹



- ▶ Azoxistrobina - Estrobilurina - Fungicida - LMR 0,5 mg kg⁻¹

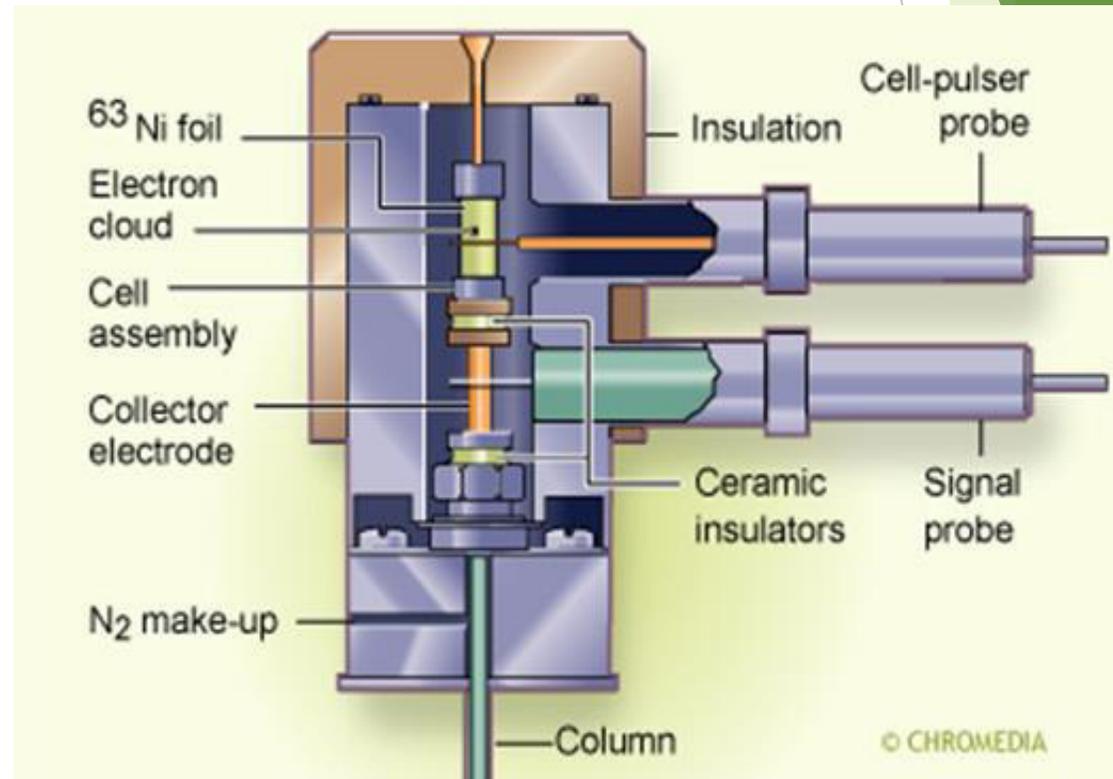
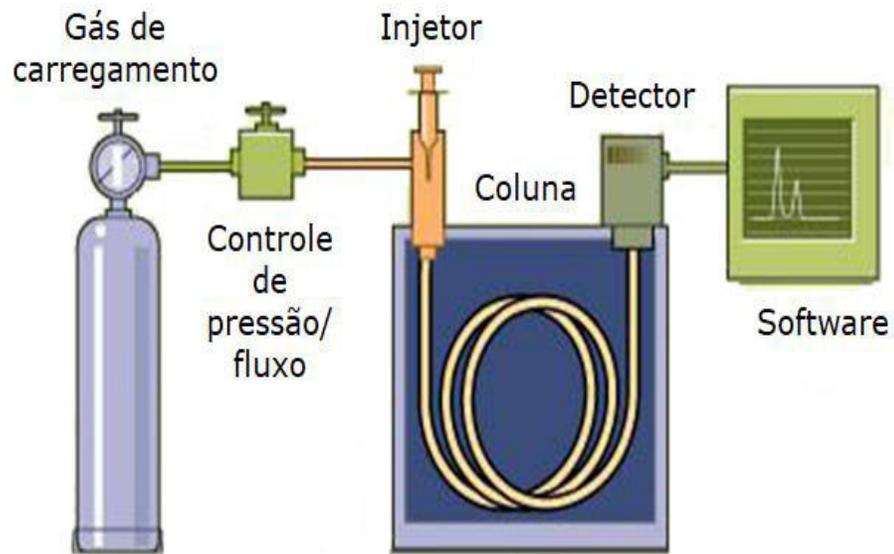


- ▶ Dicofol - Organoclorado - Acaricida - LMR: PROIBIDO

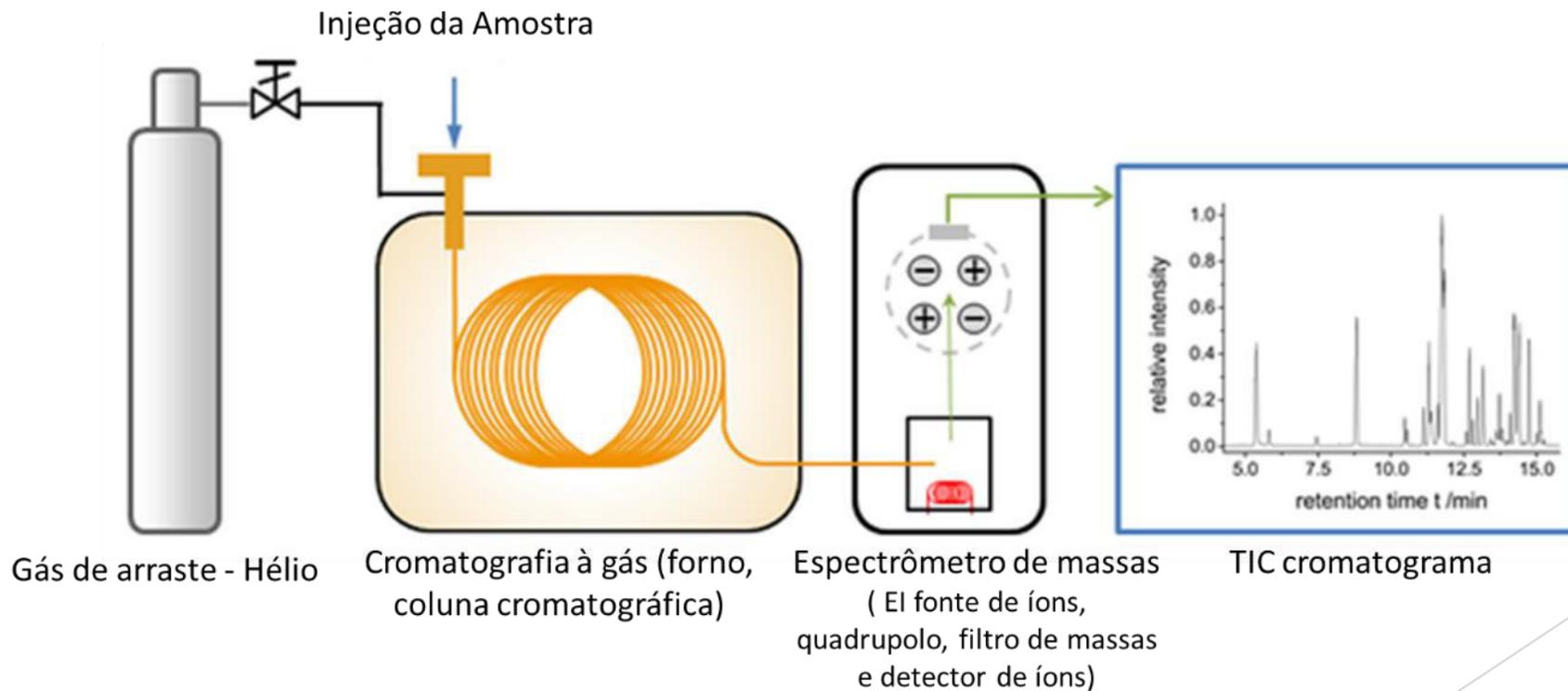


Técnicas analíticas - Cromatografia à gás com detector de captura de elétrons GC-ECD

- ▶ Fonte de Níquel 63 - emissão de partículas beta
- ▶ N_2 é ionizado

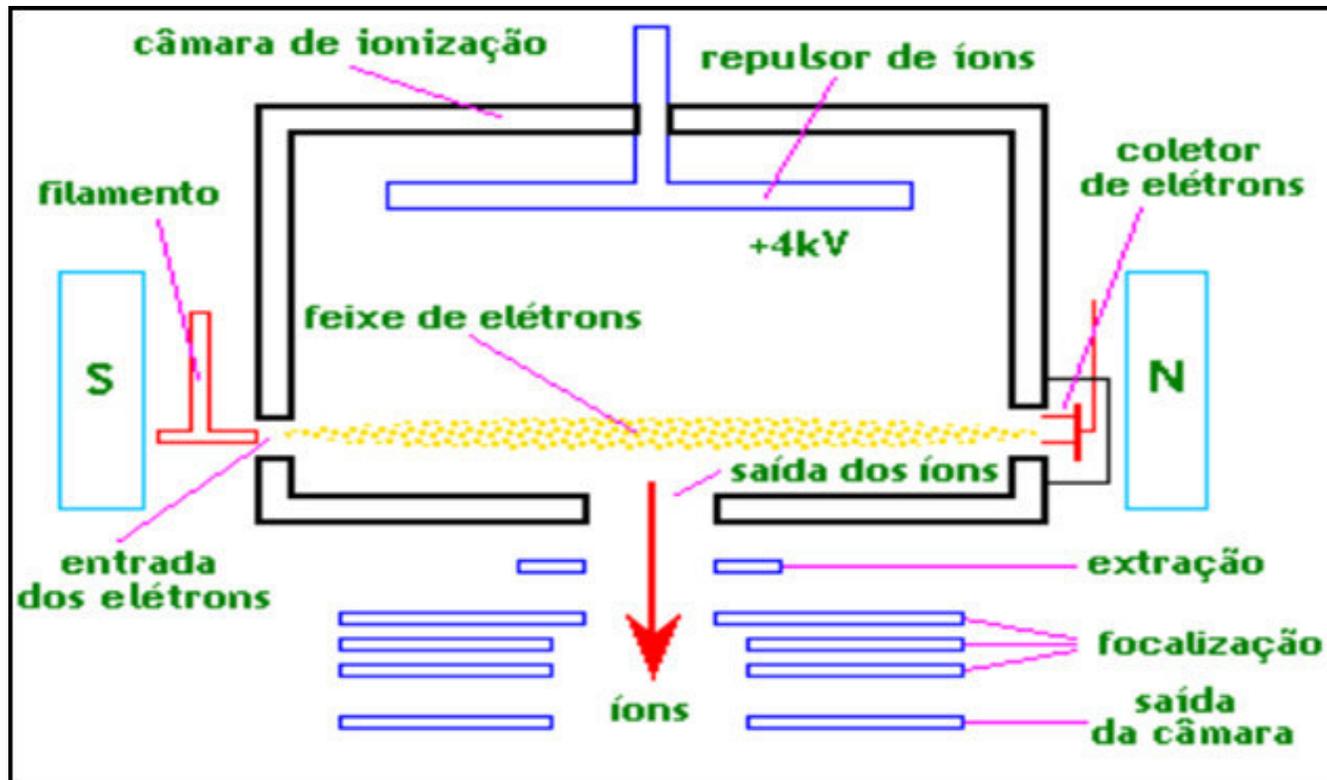


Técnicas analíticas - Cromatografia à gás com Espectrômetro de massas - GC-MS

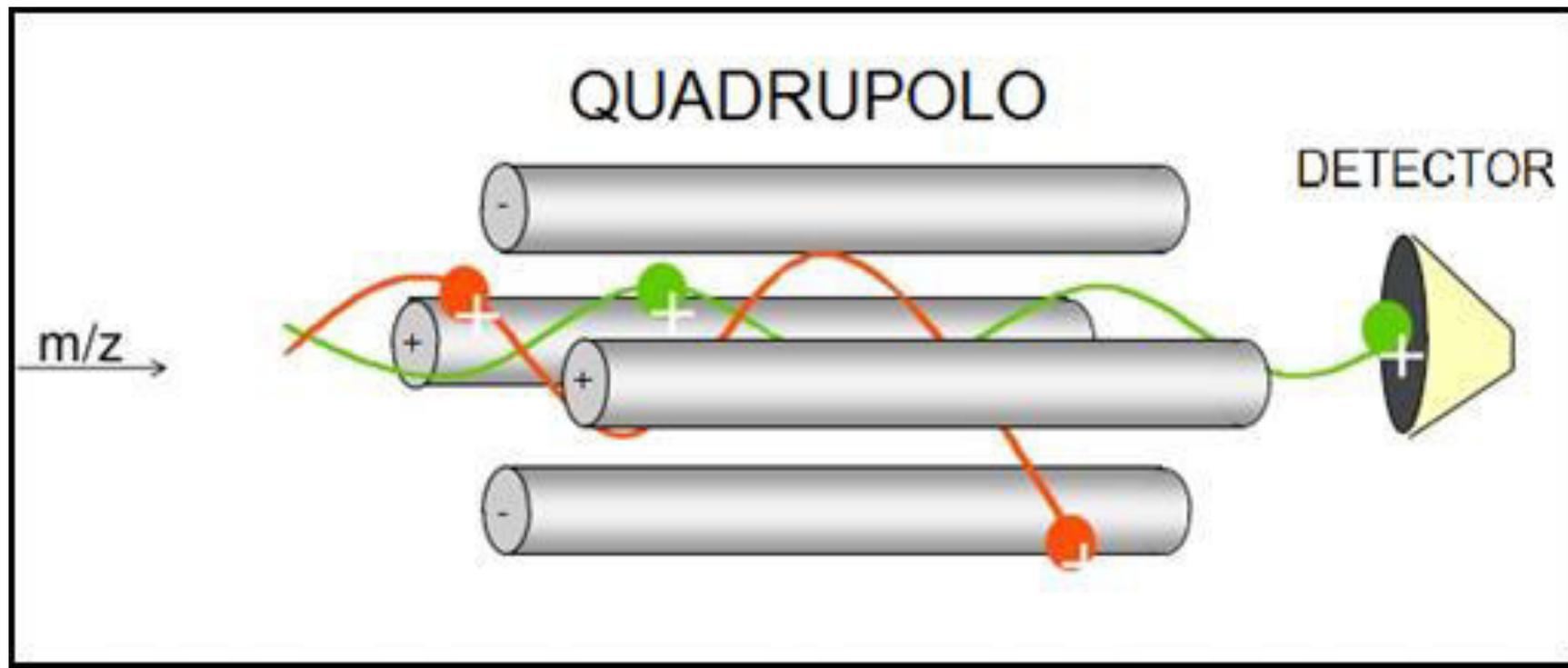


Técnicas analíticas - Cromatografia à gás com Espectrômetro de massas - GC-MS

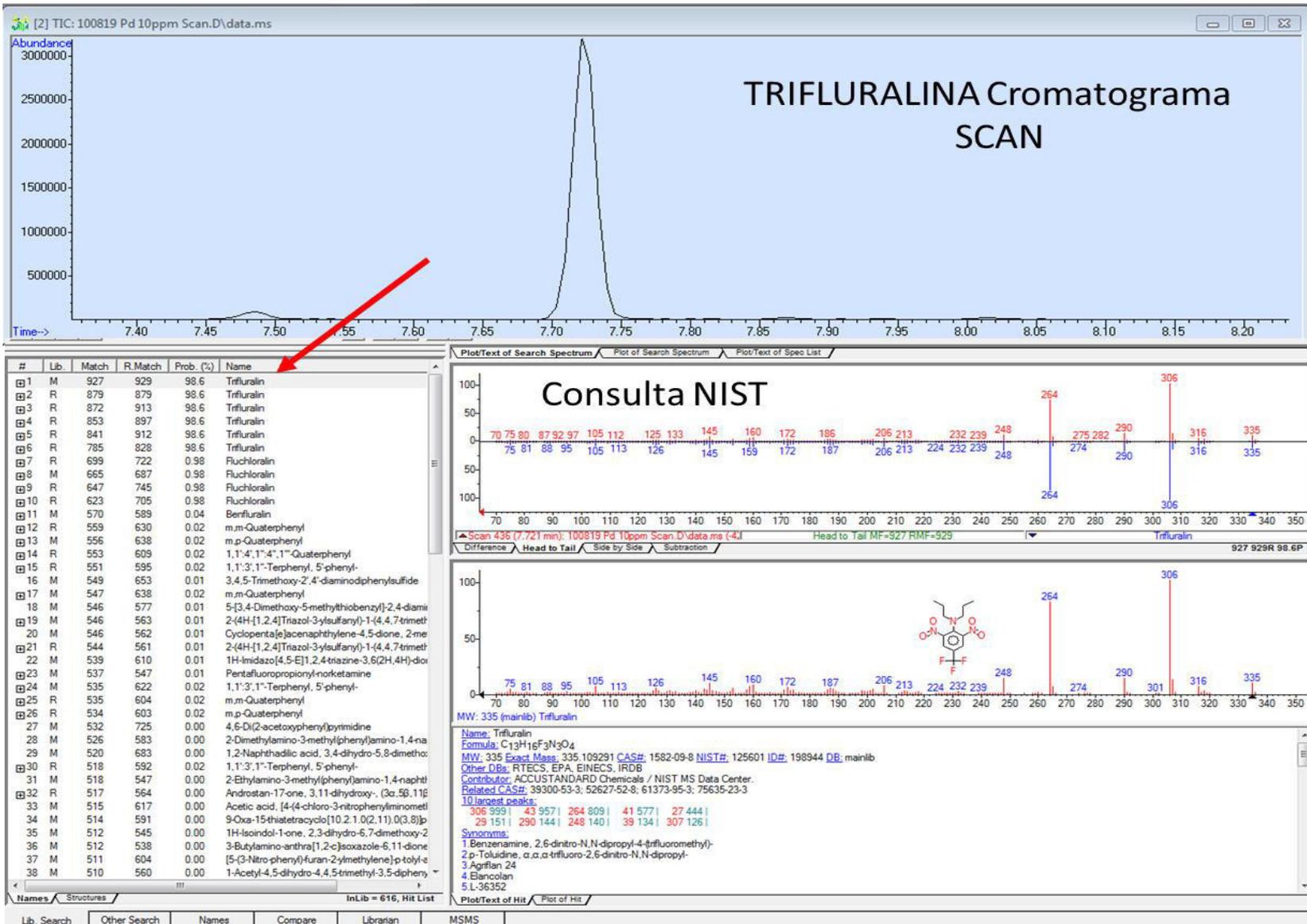
- ▶ Fonte de íons - ionização por impacto de elétrons - 70eV
 - ▶ Ion molecular > íons fragmento



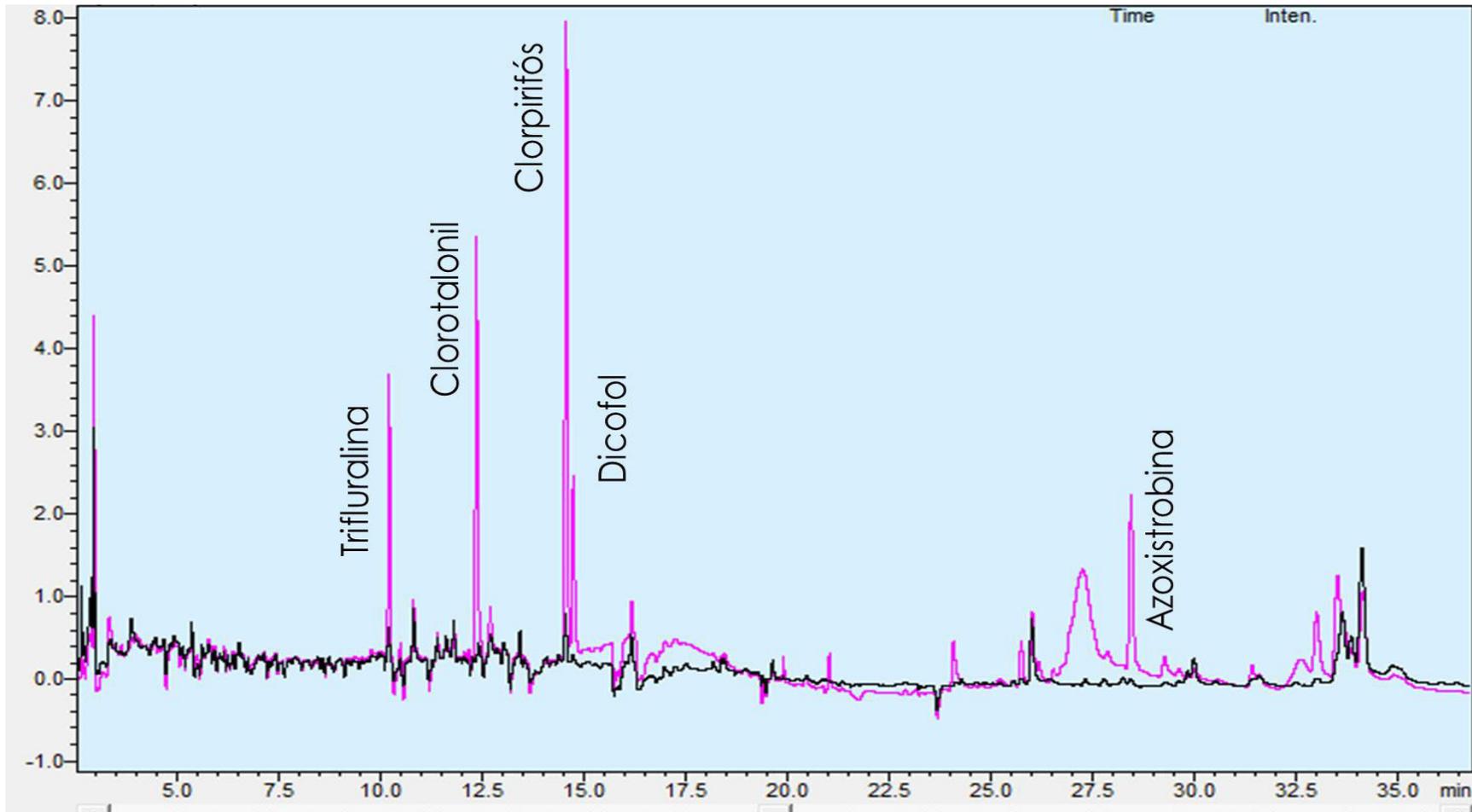
Técnicas analíticas - Cromatografia à gás acoplado a espectrometria de massas - GC-MS Método SIM e SCAN



GC-MS - Biblioteca NIST - método SCAN

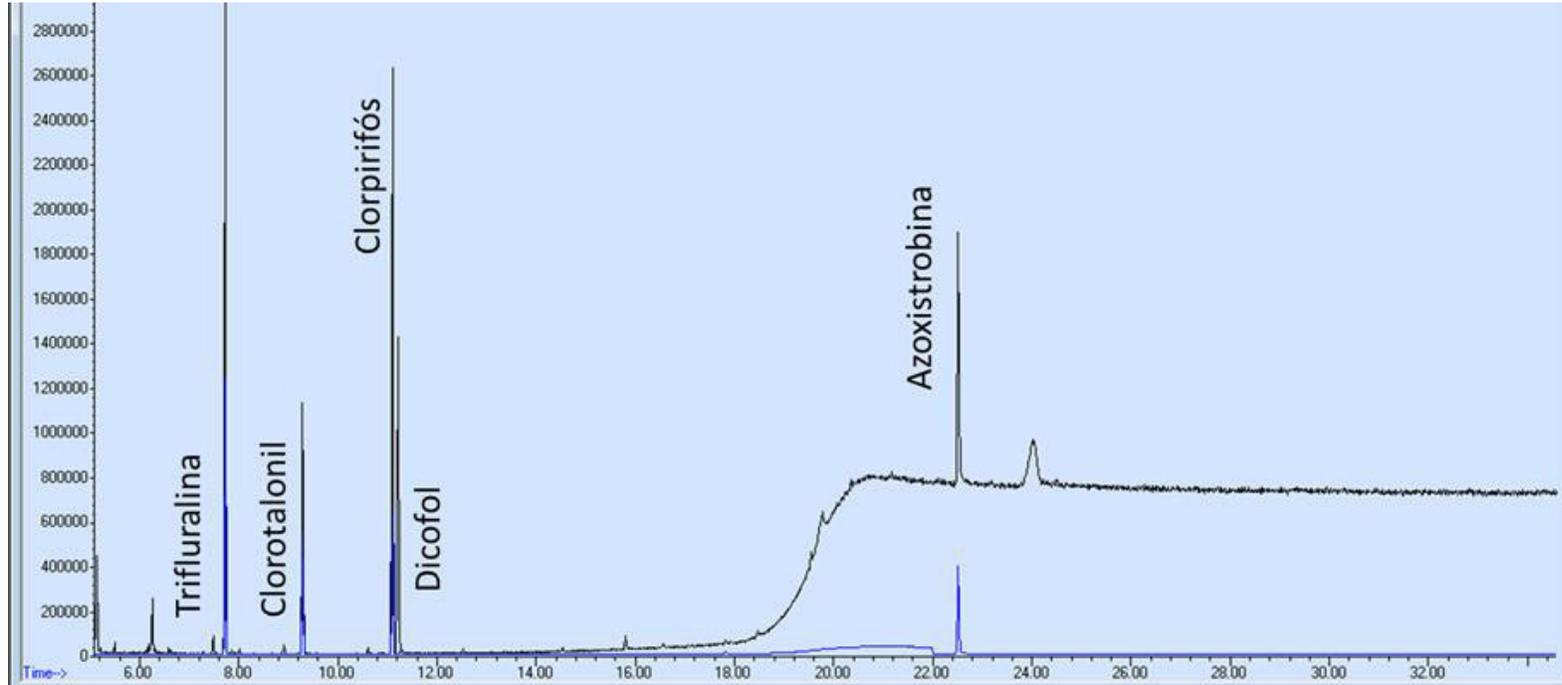


Método analítico - GC-ECD



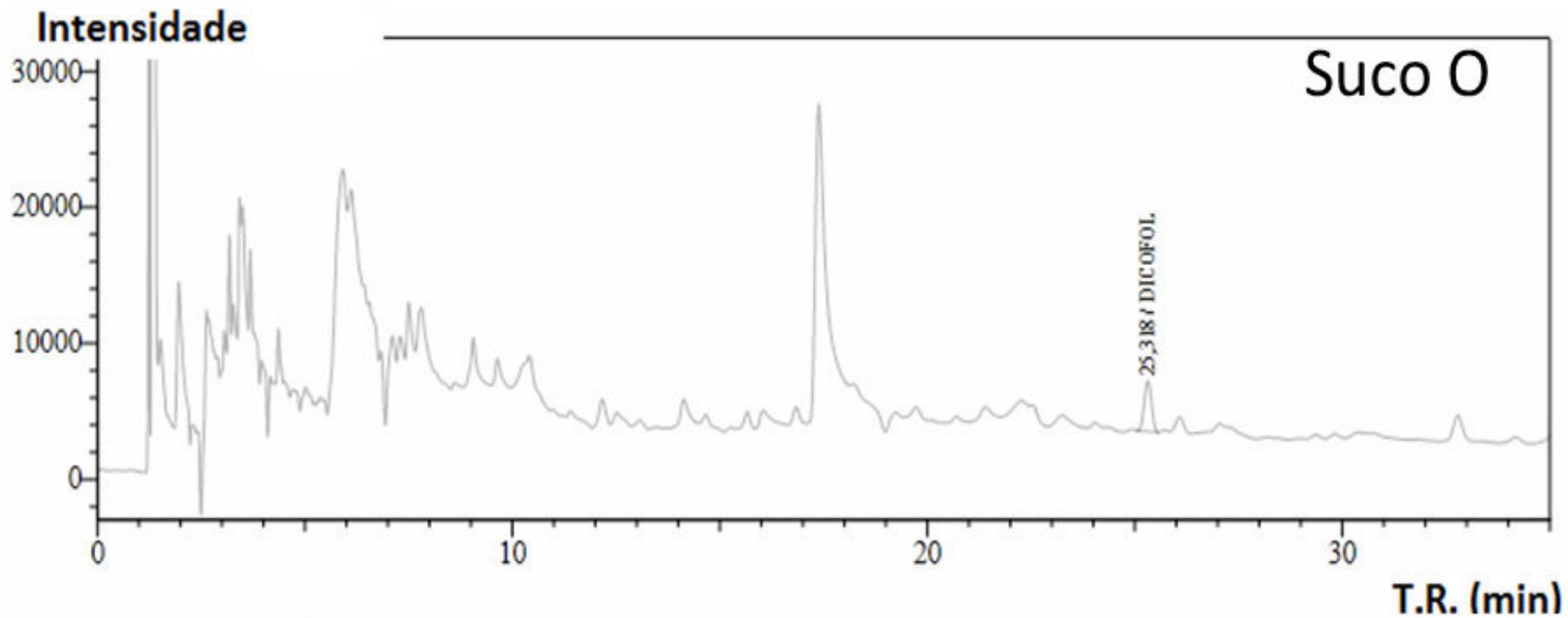
Método analítico - GC-MS

SIM (monitoreamento de íon selecionado)



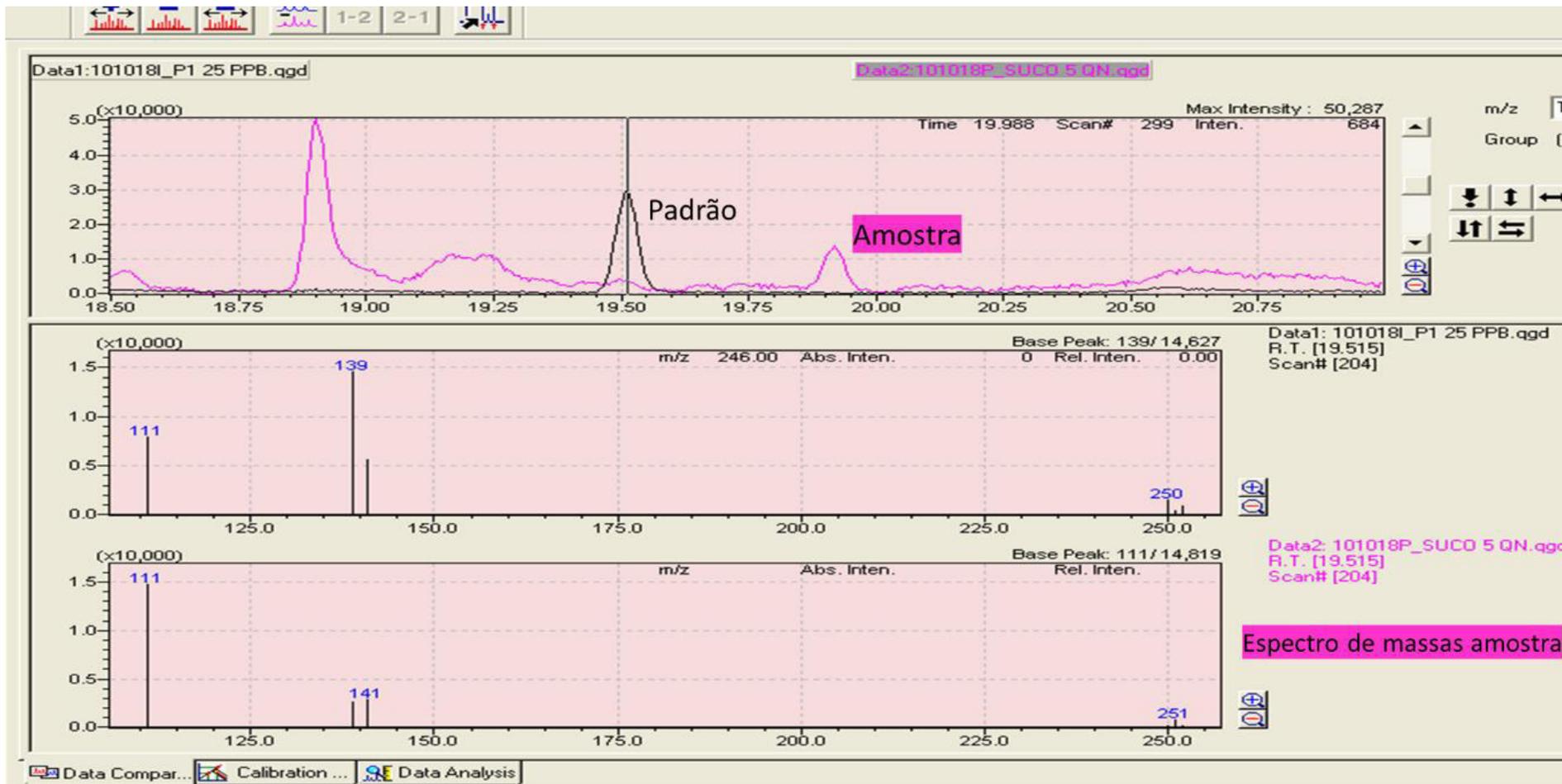
Resultados das análises - GC-ECD

Período de desenvolvimento do método analítico por GC-ECD
(LD $\geq 0,005$ mg.kg⁻¹ e LQ $\geq 0,025$ mg.kg⁻¹)



Suco orgânico - GC-MS

somente 2 fragmentos no espectro de massas



29 amostras cítricas

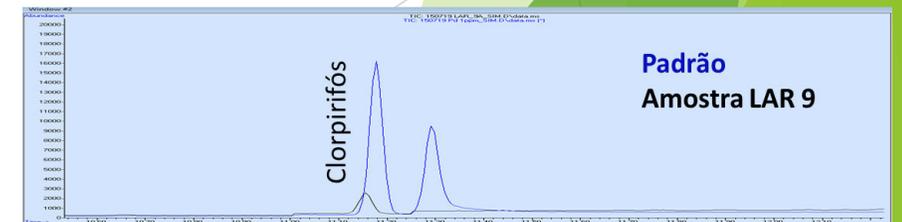
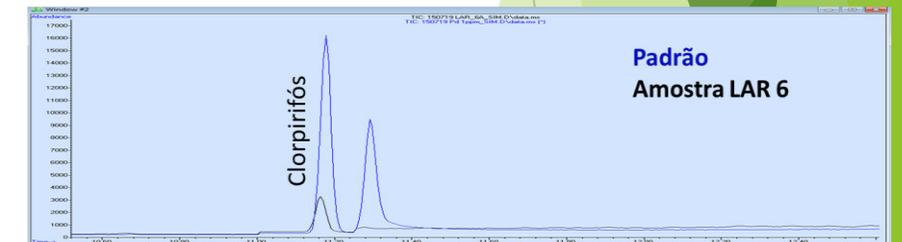
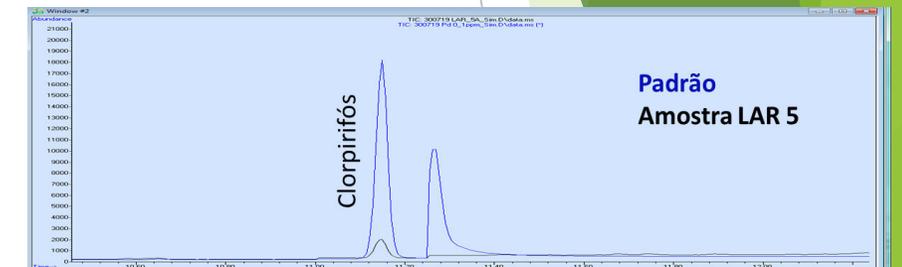
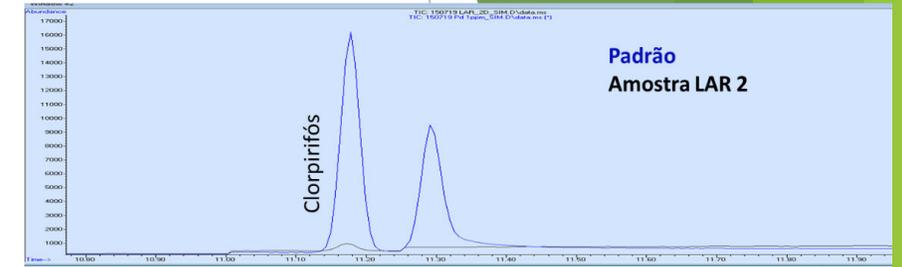
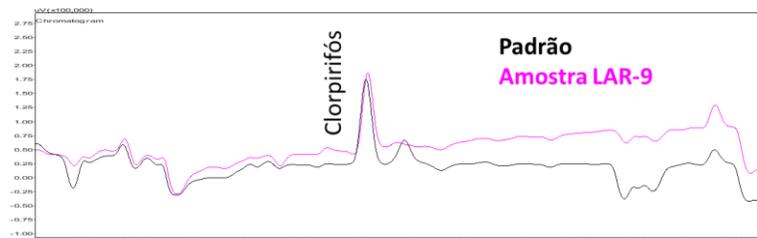
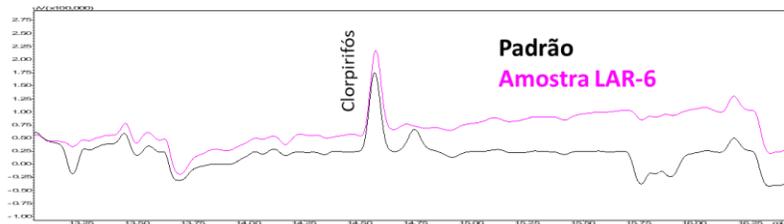
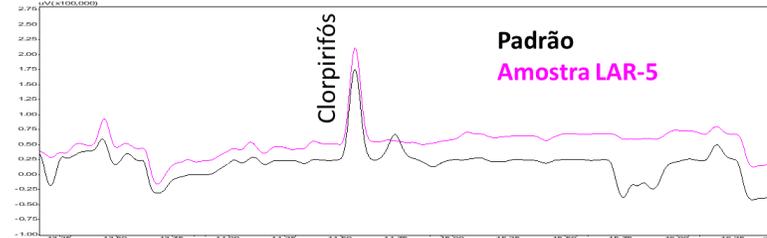
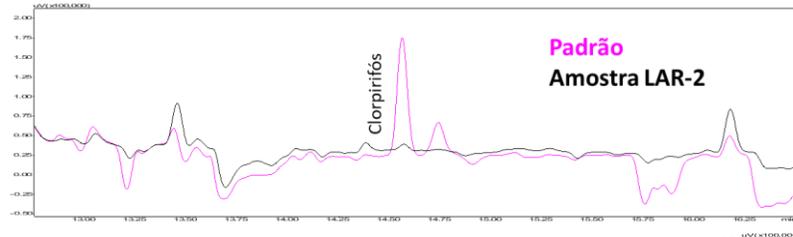
18 amostras de
suco laranja

11 amostras
de laranja



Amostras analisadas - Resultados

- ▶ 2 amostras apresentaram indícios de Dicofol (0,030 e 0,1 mg.kg⁻¹)
- ▶ 3 amostras de laranja apresentaram indícios de Clorpirifós



Importância do GC-MS

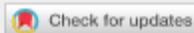
Research Article

Optimization and evaluation of four multi-residue methods for the determination of pesticide residues in orange oil using LC-MS/MS and GC-MS/MS: a comparative study

Mahmoud S. Elshabrawy , Mona A. Khorshid, Mahmoud Hamdy Abdelwahed  & Mohamed M. Abo-Aly

Received 18 Feb 2021, Accepted 13 Apr 2021, Published online: 07 May 2021

 Download citation  <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1921761>



Articles

High-throughput simultaneous analysis of multiple pesticides in grain, fruit, and vegetables by GC-MS/MS

Hye Soon Kang, MeeKyung Kim  & Eun Jeong Kim

Pages 963-972 | Received 03 Dec 2019, Accepted 11 Feb 2020, Published online: 20 Mar 2020

 Download citation  <https://doi.org/10.1080/19440049.2020.1732481>



Importância do GC-MS e outras técnicas hifenadas com espectrometria de massas



Indicativo de métodos analíticos para agrotóxicos



EURL-DataPool

EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides

[Logout](#) [My Profile](#) [About](#)

[Home](#) [Compound Data](#) [Regulatory](#) [myLab](#) [Reference Labs](#) [Tutorials](#)

[Compounds](#) [Accurate Mass Data](#) [Method Validation Data](#) [Stability of Compounds](#)

Compound Details

<https://www.eurl-pesticides-datapool.eu/Member/Compound>

Dicofol (sum) - Compound Details

General | Physicochemical Properties | LC Behaviour | GC Behaviour | Toxicity | Metabolites | Regulatory

GC-amenable	Difficult	
Remark	Degradation	
Matrix Effects	+	
Remark		
Tailing	No Data	
Remark		

GC-Decomposition

GC-Decomposition:	++
Remark:	

Amenability to Different Types of GC-Mass Analyzers/Detectors

	Mass Analyzer / Detector	Ionization Mode	Sensitivity	m/z or MS/MS-Transitions	Remark
	Triple Quad.	EI	++	139>111 139>75	
Spectrum	Single Quad.	EI	+++	139 251 253 111	for 4,4'; for 2,4': m/z=141

Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos -PARA - Plano Plurianual de 2017-2022

Principais Resultados

Avaliação do risco agudo ao consumidor



Risco agudo
M E N O R
do que no último
monitoramento

RISCO AGUDO:
exposição única,
numa refeição ou ao
longo de um dia, com
potencial de causar
dano



Em **21** amostras o potencial risco agudo ao consumidor foi identificado - **18** do ciclo 18-19 e **3** do ciclo 2022



Maior parte das excedências à DRfA foram relacionadas ao carbossulfano e seu metabólito carbofurano



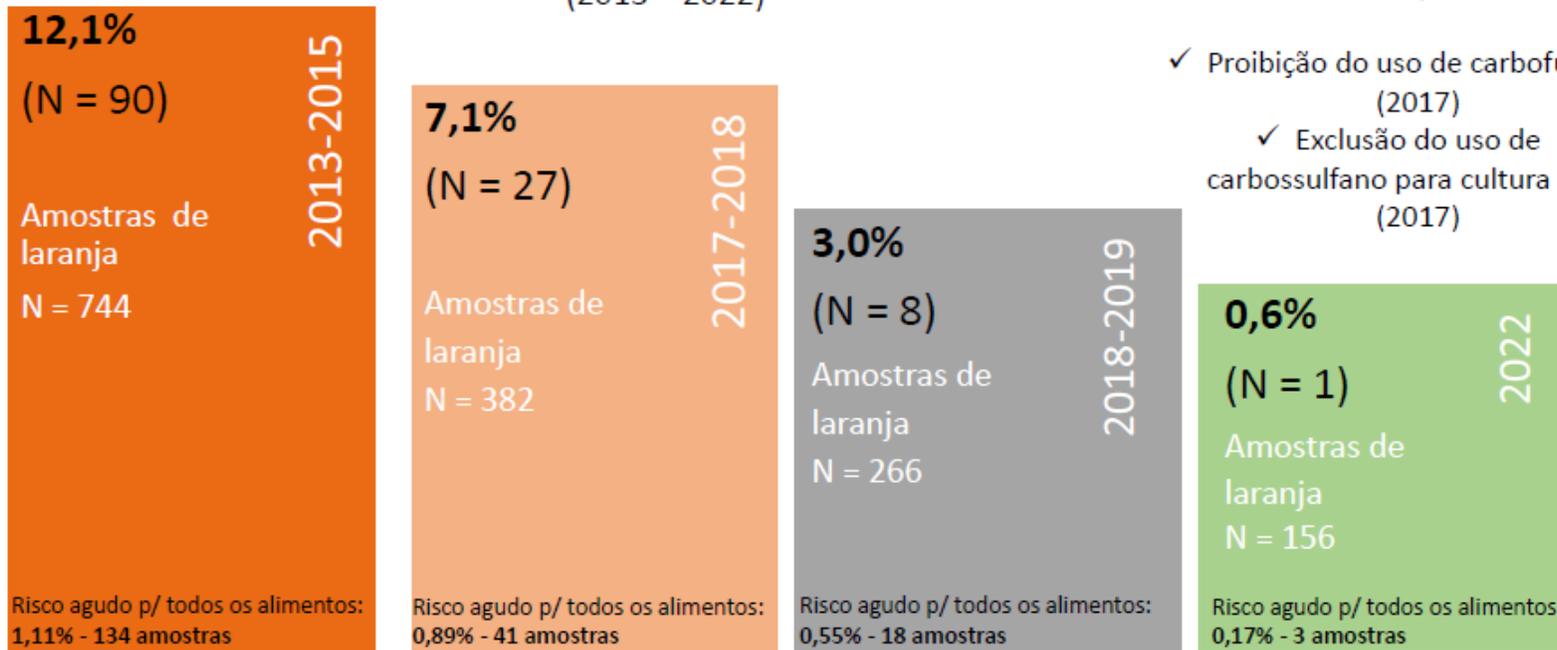
A laranja foi o produto que apresentou o maior percentual de excedências à DRfA

DRfA = Dose de Referência Aguda

Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos -PARA - Plano Plurianual de 2017-2022

Principais Resultados

Redução do percentual de amostras de laranja com situação de potencial risco agudo
(2013 – 2022)



Indicativo de métodos analíticos para agrotóxicos

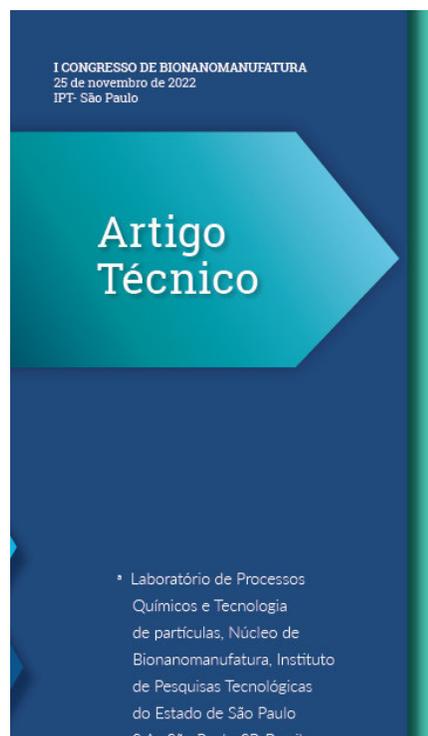
Governo de SP lança campanha de combate ao Greening, praga que atinge pomar de laranja

Postado Em: 26/12/2023 - 20:21 | Autor: Assessoria de Comunicação

Ações da gestão estadual para controle da doença incluem criação de um canal de denúncia para produtores e retirada de mudas infectadas



Publicações



Técnicas analíticas para o controle de resíduos de agrotóxicos em alimentos cítricos

Analytical techniques for pesticide residues control in citrus foodstuffs

Kelly Cristina Manhani^a, João Paulo Amorim de Lacerda^b, Viviane Emi Nakano^c, Lucas Monteiro Santa Cruz^c, Alan Roberto Costa^f, Jose Oscar William Vega Bustillos^d

https://www.linkedin.com/posts/iptsp_pesticidas-quimica-poluente-activity-7171135193720700929-MYtt?utm_source=share&utm_medium=member_desktop

<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/agrotoxicos/programa-de-analise-de-residuos-em-alimentos>

Contato

- ▶ Kelly Cristina Manhani 
- ▶ kmanhani@gmail.com / kellym@ipt.br



Obrigada!!!!