

## Avaliação de resíduos de agrotóxicos em caqui por espectrometria de massas

Pedron, C.N. <sup>1</sup>; Costa, A.R. <sup>1</sup>; Santa Cruz, L.M. <sup>1</sup>; Nakano, V.E. <sup>1</sup>; Ferigolo, E.F. <sup>1</sup>; Silva, M.J.A. <sup>1</sup>; Pinheiro, S.J.C. <sup>1</sup>; Kimura, I.A. <sup>1</sup>; Alaburda, J. <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Adolfo Lutz

### RESUMO

A presença de resíduos de agrotóxicos gera uma preocupação constante em relação à segurança alimentar. O caqui é um fruto que possui vitaminas A, B, C e fibras, geralmente consumido in natura. No Brasil são permitidos 22 ingredientes ativos (i.a.) para a cultura, destacando-se os inseticidas e fungicidas, que correspondem a mais de 80 % de sua utilização no campo. Nesse estudo, foram avaliados resíduos de agrotóxicos em 17 amostras de caqui coletadas pelas vigilâncias sanitárias municipais (VISA) do estado de São Paulo, entre abril e maio de 2022. As análises foram realizadas por QuEChERS modificado e UHPLC-HRMS e GC-MS/MS para identificação e quantificação. Em 11 das amostras analisadas foram detectados 12 i.a., destes, 8 não permitidos para a cultura, como: acefato, carbendazim, dimetoato, fenitrotona, imidacloprido, metomil, ometoato e procimidona. A presença desses contaminantes indica a necessidade da continuidade dos programas de monitoramento, bem como medidas educativas para adoção das Boas Práticas Agrícolas (BPA) para evitar possíveis efeitos prejudiciais à saúde da população e ao meio ambiente.

Palavras-chave. Caqui, resíduos de agrotóxicos, Espectrometria de Massas.

### INTRODUÇÃO

O caqui (*Diospyros kaki* L.) é um fruto de origem asiática que se adaptou bem em nosso país pelo clima favorável ao seu desenvolvimento. É uma excelente fonte de vitaminas A, B, C e fibras<sup>1</sup>. O Brasil é o quinto maior produtor mundial com uma área colhida de 7 909 ha, concentrada nas regiões sudeste, sul e nordeste, com uma produtividade média de 21,5 t ha<sup>-1</sup> e o estado de São Paulo é o principal produtor<sup>2</sup>.

O caquizeiro é muito suscetível a doenças, como mancha das folhas, além de pragas, tais como mosca-das-frutas, lagartas, tripses e cochonilhas que culminam na redução e qualidade da produtividade desta cultura<sup>1</sup>. Para manter o caquizeiro saudável, a utilização de agrotóxicos foi intensificada. No Brasil são autorizados 22 i.a. para a cultura do caqui, destacando-se os inseticidas e fungicidas que correspondem a mais de 80 % de sua utilização no campo<sup>3</sup>.

Devido à crescente preocupação em relação à contaminação por resíduos de agrotóxicos, pesquisas na área são cada vez mais frequentes. Segundo a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO/UN), o país utilizou mais de 370 mil toneladas em produtos formulados na agricultura, correspondente a US\$ 12,5 milhões. Desse valor, 11 % foram destinados para aplicação no estado de São Paulo<sup>4,5</sup>. O monitoramento desses resíduos em alimentos é muito importante de modo a garantir a segurança alimentar, uma vez que estes compostos podem acarretar impactos negativos à saúde humana (e.g. dores de cabeça, teratogenia, câncer), além de poder contaminar o ambiente, acumulando-se na cadeia trófica.

Desta forma, são realizados programas de monitoramento promovidos por agências reguladoras, como o programa nacional (PARA/ANVISA), cuja cultura do caqui ainda não foi selecionada para análise e programas estaduais que a incluíram entre as matrizes avaliadas.

## OBJETIVO

Avaliar a presença de resíduos de agrotóxicos em amostras de caqui (*minor crop*).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados materiais de referência certificados de agrotóxicos, solventes grau resíduo (acetato de etila - AcEt, ácido acético glacial, acetonitrila, ácido fórmico e metanol), água ultrapura, reagentes QuEChERS e formiato de amônio.

Amostras de caqui (n= 17) foram coletadas (10 unidades e 1 kg)<sup>6</sup> em pontos comerciais do estado de São Paulo pelas vigilâncias sanitárias municipais (VISA), entre abril e maio de 2022. Após o recebimento no laboratório, as amostras foram trituradas, homogeneizadas, pesadas (15,0 g) em tubos de centrífuga de 50 mL e acondicionadas em freezer a temperatura de -18 °C até o momento da análise.

Para a extração, utilizou-se o QuEChERS modificado<sup>7,8</sup>. Foram adicionados 15 mL de solução de acetonitrila acidificada com 1 % de ácido acético nos tubos de centrífuga de 50 mL e agitou-se por um minuto. Adicionou-se os sais de extração, agitou-se novamente por um minuto e centrifugou-se por 10 minutos a 2 500 RPM. Para a etapa de limpeza, transferiu-se 8 mL do sobrenadante para o tubo contendo dSPE, agitou-se por um minuto, centrifugou-se nas mesmas condições anteriores. Em seguida, filtrou-se o sobrenadante em membrana de PTFE (0,22 µm), transferindo-se duas alíquotas de 500 µL para vials e procedeu-se à secagem a vácuo. Após a secagem, uma das alíquotas foi reconstituída em 500 µL de acetato de etila para análise por cromatografia gasosa e a outra em 100 µL de metanol e 400 µL de solução aquosa de formiato de amônio 5 mM e ácido fórmico 0,1 % para análise por cromatografia líquida.

Foram utilizados cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas triplo quadrupolo [GC-MS/MS (*Trace GC Ultra - TSQ Quantum XLS*)] com coluna TR-*Pesticide-II* Thermo Scientific e cromatógrafo a líquido acoplado ao analisador de massas de alta resolução [UHPLC-HRMS (*UHPLC Ultimate 3000 Dionex - Exactive Plus Orbitrap™*)], coluna C18 *Hypersil Gold aQ*, Thermo Scientific.

Para a validação do método, foi utilizada uma solução contendo 171 i.a. de agrotóxicos e os parâmetros verificados foram: seletividade, faixa linear de trabalho, limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), precisão e exatidão, seguindo as normas da Comunidade Europeia SANTE n° 12682/2019<sup>9</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dos 171 i.a. testados na validação, 129 atenderam aos critérios mínimos estabelecidos no protocolo utilizado, com recuperações médias de 61,82 a 114,44 % para três níveis de concentrações (0,010; 0,020 e 0,030 mg kg<sup>-1</sup>) com intervalo de confiança de 95% (z=2), desvio padrão relativo de 1,17 a 14,56 % e limites de detecção e quantificação de 0,005 e 0,010 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Foram analisadas 17 amostras que indicaram a presença de 12 resíduos de agrotóxicos em 11 delas, com o total de 34 detecções (Figura 1).

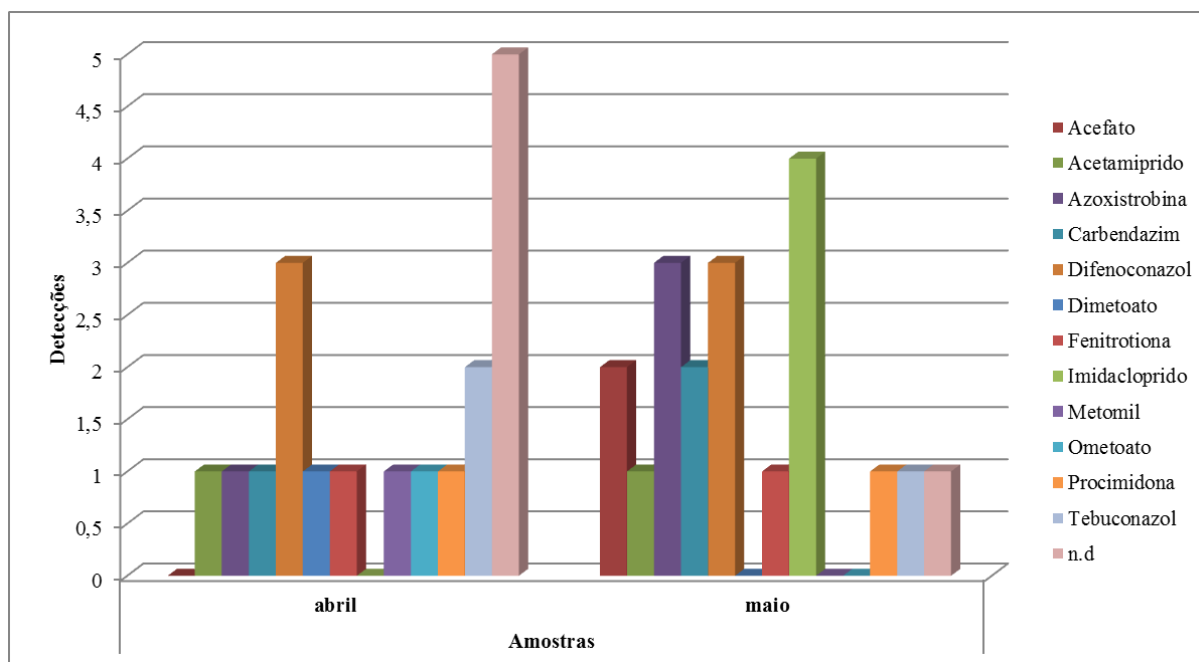


Figura 1. Número de detecções dos agrotóxicos por amostras analisadas no período de abril a maio. (n.d= não detectado).

A figura 2 mostra que do total das amostras analisadas, 8 foram consideradas impróprias ao consumo devido à presença de i.a. não autorizados para a cultura: acefato (0,041; 0,186 mg kg<sup>-1</sup>), carbendazim (0,048 a 0,195 mg kg<sup>-1</sup>), dimetoato (0,130 mg kg<sup>-1</sup>), fenitrotiona (0,026; 0,141 mg kg<sup>-1</sup>), imidacloprido (<LQ a 0,020 mg kg<sup>-1</sup>), metomil (0,062 mg kg<sup>-1</sup>), ometoato (0,085 mg kg<sup>-1</sup>) e procimidona (<LQ a 0,011 mg kg<sup>-1</sup>).

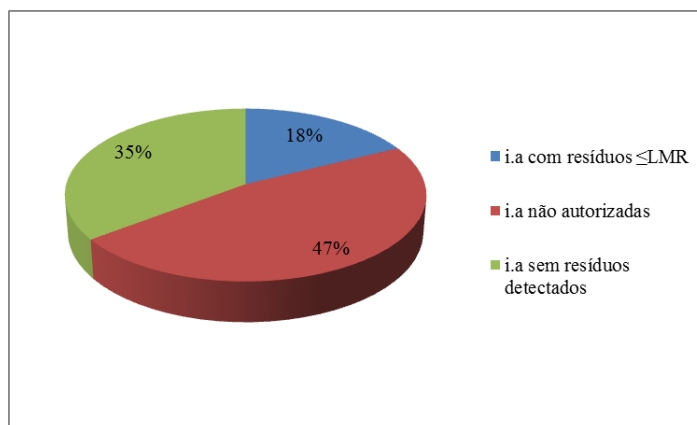


Figura 2. Distribuição das amostras analisadas segundo o tipo de ocorrência de resíduos de agrotóxicos em %. (i.a = ingredientes ativos)

Por ser considerado cultura minoritária (*minor crop*, Culturas de Suporte Fitossanitário Insuficiente), mundialmente há poucos relatos disponíveis envolvendo a análise de resíduos de agrotóxicos em caqui. Em nosso estudo, com a utilização das técnicas de GC-MS/MS e UHPLC-HRMS foram detectados i.a. não permitidos para a cultura. Outros estudos utilizando técnicas seletivas GC-FPD e GC-ECD verificaram a presença de resíduos de agrotóxicos, tais como: piretróides (i.e. fenpropatrina, cipermetrina, cialotrina e fenvalerato), aldrin e quintozeno acima dos valores permitidos para a cultura<sup>10</sup>.

## CONCLUSÕES

A alta prevalência de ingredientes ativos nas amostras analisadas mostraram a importância de incluir o caqui em programas de monitoramento de resíduos de agrotóxicos nacionais e regionais. Somando a isso, verifica-se a necessidade de melhoria das Boas Práticas Agrícolas (BPA), a adoção de medidas educativas, visando a observância das recomendações técnicas do receituário agrônomo para manipulação e aplicação de produtos agrotóxicos; a utilização de agrotóxicos registrados para cultura e com menor toxicidade priorizando assim o Manejo Integrado de Pragas (MIP). Com isso, espera-se a redução destes contaminantes em toda a cadeia produtiva.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PIO, R. **A cultura do caqui**. Série Produtor Rural, n.23. Piracicaba: USP/ESALQ, 2003. 35p.
2. IBGE. **Panorama da Produção Agropecuária no Brasil**. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/caqui/br>. Acesso em: 11 out. 2022
3. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Monografia de Agrotóxicos. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acessoinformacao/dadosabertos/informacoes-analiticas/monografias-de-agrototoxicos>. Acesso em: 14 set. 2022.
4. FAO. Food and Agriculture Organization of The United Nations. World Health Organization, 2020. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>. Acesso em: 27 jan. 2020
5. SINDIVEG. Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para defesa vegetal, 2021. Disponível em: <https://sindiveg.org.br/mercado-total/>. Acesso em: 27 jan. 2022
6. Codex Alimentarius Commission. (1999). *Recommended methods of sampling for the determination of pesticide residues for compliance with MRLs CAC/GL 33-199*. Disponível em: <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/thematic-areas/pesticides/en/>.
7. ANASTASSIADES, M.; LEHOTAY, S. J. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce. **Journal Of AOAC International**, v. 86, n. 2, p. 412-431, 2003.
8. PRESTES, O. D.; FRIGGI, C. A.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R.. QuEChERS: um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1620-1634, 2009.
9. EC/EURL. **European Commission. EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides - EURL. Document No SANTE/12682/2019 - Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed**, 1 jan. 2020. Disponível em: [https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlALL/AqcGuidance\\_SANTE\\_2019\\_12682.pdf](https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlALL/AqcGuidance_SANTE_2019_12682.pdf).
10. LIU, Y.; LI, S.; NI, Z.; QU, M.; ZHONG, D.; YE, C.; TANG, F.. Pesticides in persimmons, jujubes and soil from China: residue levels, risk assessment and relationship between fruits and soils. **Science Of The Total Environment**, v. 542, p. 620-628, 2016.