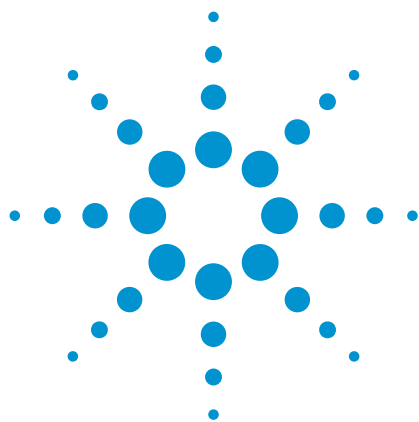




Determinação multirresíduo de pesticidas em maçãs, peras e uvas usando QuEChERS modificado e análise por LC-QTOF MS

Nota de aplicação

Autores

Renato Zanella, Juliana S. Munaretto
e Manoel L. Martins

Universidade Federal de Santa Maria,
Departamento de Química,
Laboratório de análise de resíduos
de pesticidas
LARP, 97105-900, Santa Maria
RS, Brasil

Daniela Daniel
Agilent Technologies, Inc.

Resumo

Esta nota de aplicação descreve um método analítico para determinar resíduos de pesticidas em frutas usando um método QuEChERS modificado para a extração e análise com um sistema de espectrometria de massas híbrido quadrupolo-tempo de voo para cromatografia líquida (LC-QTOF MS) operando em modo varredura completa com identificação automática baseada no uso de bancos de dados de massa exata. Ao todo, foram analisados 96 pesticidas em três matrizes diferentes: maçã, pera e uva. O método foi validado em termos de recuperação e reprodutibilidade e mostrou uma boa linearidade ($R^2 > 0,99$) em uma faixa de concentração de 1,0 a 100 $\mu\text{g/L}$ para as curvas analíticas preparadas em solvente e no respectivo extrato da matriz. Os níveis de adição para os experimentos de recuperação foram de 0,01, 0,04 e 0,1 mg/kg. As recuperações médias ficaram na faixa entre 66,2% e 121,7% (média de 93,1%), com RSD abaixo de 15,7% (média de 5,1%). O desvio médio de exatidão de massa foi de 0,87 ppm.



Agilent Technologies

Introdução

A análise de resíduos de pesticidas é muito importante para a proteção da saúde humana e para fins comerciais e de controle oficial. Muitos compostos têm sido usados na agricultura e a maioria destas substâncias possui diretrizes regulatórias definidas, por exemplo, os níveis máximos de resíduo (MRLs) em métodos alimentares e analíticos normalmente baseados em GC/MS ou em LC/MS/MS [1]. Entretanto, devido à necessidade de detectar compostos ilegais ou usados incorretamente, é necessário ampliar o escopo dos métodos disponíveis. Considerando a diversidade de pesticidas em uso na agricultura moderna, o uso de LC/QTOF/MS é muito útil para avaliar rapidamente o grau de contaminação das amostras, seja diretamente ou como um exame inicial para quantificação adicional [2,3].

Esta nota de aplicação apresenta uma estratégia para a análise simultânea de 96 pesticidas baseada no uso de LC/ESI/TOF/MS com varredura completa e detecção automática por busca em banco de dados de massa exata.

Experimento

Condições de LC

Instrumento	LC quaternário Agilent 1260 Infinity	
Fases móveis	(A) H ₂ O/metanol 98:2 (v/v)	
	(B) metanol	
	Ambas as soluções com ácido fórmico a 0,1% e 5 mmol/L de formiato de amônia	
Gradiente	Tempo (min)	%B
	0,00	20
	0,25	20
	4,00	80
	9,00	80
	10,0	20
	15,0	20
Taxa de fluxo	0,3 mL/min.	
Coluna	Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18, 2,1 × 100 mm, 1,8 µm	
Temperatura	35 °C	
Injeção	5 µL	

Condições de MS

Instrumento	Agilent 6530 LC/MS/TOF
Modo de íons	ESI/Agilent Jet Stream, ionização positiva
Voltagem capilar	3.500 V
Gás de secagem (nitrogênio)	10 L/min.
Temperatura do gás de secagem	300 °C
Voltagem do nozzle	1.000 V
Fragmentador	175 V
Skimmer	65 V

Extração de amostras

A extração de pesticidas de maçãs, peras e uvas foi executada usando o método QuEChERS modificado no qual 10 g de amostra foram colocados em um tubo PP de 50 mL seguida da extração usando 10 mL de acetonitrila (contendo 1% v/v de ácido acético). A etapa de partição foi executada através da adição de 4 g de sulfato de magnésio anidro (MgSO_4) e 1,7 g de acetato de sódio anidro (NaAc) seguida de agitação manual por 1 minuto e centrifugação por 8 minutos a 3.400 rpm. Para a etapa de limpeza, 4 mL da solução sobrenadante foram transferidos para um tubo PP de 15 mL contendo 200 mg de PSA e 600 mg de MgSO_4 , agitados em vortex por 1 minuto e centrifugados por 8 minutos a 3.500 rpm. Depois, 0,5 mL do extrato foram transferidos para um vial e diluídos em 0,5 mL de fase móvel (1:1, v/v).

Resultados e discussão

A massa exata de cada composto foi calculada e registrada em uma planilha do Excel, que foi utilizada pelo software MassHunter como biblioteca. Após o exame inicial dos pesticidas em extratos de branco de amostra, o próximo passo foi adicionar uma concentração conhecida de padrões de pesticida para medir o tempo de retenção e encontrar a massa experimental, que são os parâmetros usados na pesquisa automática. A Tabela 1 mostra a lista dos 96 pesticidas usados no banco de dados para a pesquisa de pesticidas nos extratos de frutas.

Tabela 1. Método qualitativo para 96 pesticidas com os respectivos tempos de retenção (em minutos), fórmula molecular e massa calculada

Composto	Tempo de retenção (min)	Fórmula molecular	Íon selecionado	m/z calculada
Acrinatrina	9,6	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{F}_6$	$[\text{M}+\text{NH}_4]^+$	559,1660
Aldicarbe	6,2	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	213,0670
Aletrina	9	$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_3$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	303,1955
Ametryn	7,4	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_5\text{S}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	228,1277
Aramite	8,9	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{SCI}$	$[\text{M}+\text{NH}_4]^+$	352,1340
Atrazina	7,3	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_5\text{Cl}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	216,1011
Azaconazol	7,4	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	300,0301
Azametifos	6,6	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{PSCl}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	324,9809
Azimsulfurom	7,3	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_{10}\text{O}_5\text{S}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	425,1099
Azoxistrobina	7,5	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	404,1241
Benfuracarb	8,7	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	411,1948
Boscalide	7,7	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OCl}_2$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	343,0399
Buprofezina	8,4	$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{OS}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	306,1635
Carbendazim	3,2	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	192,0768
Carbophenothion	9,3	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{PS}_3\text{Cl}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	342,9811
Carbofuran	6,8	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	222,1125
Carbofuran-3-hidroxi	5,4	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_4$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	238,1074
Carboxin	7	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	236,0740
Cianazina	6,5	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_6\text{Cl}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	241,0963
Clomazone	7,5	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{Cl}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	240,0786
Clotianidina	5	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_5\text{O}_2\text{SCI}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	250,0160
Deltametrina	9,5	$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{Br}_2$	$[\text{M}+\text{NH}_4]^+$	521,0070
Desmedifame	7,4	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$	$[\text{M}+\text{NH}_4]^+$	318,1450
Diazinon	8,3	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	305,1083
Dicrotophos	4,7	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NO}_5\text{P}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	238,0839
Difenoconazole	8,4	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_2$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	406,0720

Tabela 1. Método qualitativo para 96 pesticidas com os respectivos tempos de retenção (em minutos), fórmula molecular e massa calculada (continuação)

Composto	Tempo de retenção (min)	Fórmula molecular	Íon selecionado	m/z calculada
Diuron	7,4	C ₉ H ₁₀ N ₂ OCl ₂	[M+H] ⁺	233,0243
Dodemorfe	7,3	C ₁₈ H ₃₅ NO	[M+H] ⁺	282,2791
Epoxiconazole	8,0	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ OCIF	[M+H] ⁺	330,0804
Ethion	9,0	C ₉ H ₂₂ O ₄ P ₂ S ₄	[M+H] ⁺	384,9949
Etofemprox	10,6	C ₂₅ H ₂₈ O ₃	[M+NH ₄] ⁺	394,2380
Fenpiroximato-(E)	9,5	C ₂₄ H ₂₇ N ₃ O ₄	[M+H] ⁺	422,2074
Fenpropimorf	7,5	C ₂₀ H ₃₃ NO	[M+H] ⁺	304,2635
Fenamidona	8,4	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ OS	[M+NH ₄] ⁺	329,1430
Fenazaquina	9,9	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O	[M+H] ⁺	307,1805
Fenthion-sulfóxido	6,9	C ₁₀ H ₁₅ O ₄ PS ₂	[M+H] ⁺	295,0222
Fluazifop-p-butil	8,7	C ₁₉ H ₂₀ NO ₄ F ₃	[M+H] ⁺	384,1417
Flutolanil	7,7	C ₁₇ H ₁₆ NO ₂ F ₃	[M+H] ⁺	324,1206
Fosmete	7,5	C ₁₁ H ₁₂ NO ₄ PS ₂	[M+H] ⁺	318,0018
Fostiazato	7,1	C ₉ H ₁₈ NO ₃ PS ₂	[M+H] ⁺	284,0538
Furatiocarbe	8,8	C ₁₈ H ₂₆ N ₂ O ₅ S	[M+H] ⁺	383,1635
Hexythiazox	9,1	C ₁₇ H ₂₁ N ₂ O ₂ SCI	[M+H] ⁺	353,1085
Imazalil	7,1	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ OCl ₂	[M+H] ⁺	297,0556
Imidacloprid	5,0	C ₉ H ₁₀ N ₅ O ₂ Cl	[M+H] ⁺	256,0596
Indoxacarbe	8,4	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₇ ClF ₃	[M+H] ⁺	528,0780
Linurom	7,6	C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₂ Cl ₂	[M+H] ⁺	249,0192
Malathion	7,8	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	[M+H] ⁺	331,0433
Mecarbame	7,9	C ₁₀ H ₂₀ NO ₅ PS ₂	[M+Na] ⁺	352,0410
Mephosfolan	6,6	C ₈ H ₁₆ NO ₃ PS ₂	[M+H] ⁺	270,0382
Metalaxil	7,3	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	[M+H] ⁺	280,1543
Metidation	7,4	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ PS ₃	[M+H] ⁺	302,9691
Metiocarbe sulfona	4,8	C ₁₁ H ₁₅ NO ₄ S	[M+H] ⁺	258,0795
Metiocarbe sulfóxido	5,2	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃ S	[M+H] ⁺	242,0845
Metobromuron	7,2	C ₉ H ₁₁ N ₂ O ₂ Br	[M+H] ⁺	259,0077
Methomil	7,0	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	[M+H] ⁺	163,0536
Metoxuron	6,3	C ₁₀ H ₁₃ N ₂ O ₂ Cl	[M+H] ⁺	229,0738
Monesine	10,5	C ₃₆ H ₆₁ O ₁₁	[M+H] ⁺	693,4184
Monocrotofos	4,1	C ₇ H ₁₄ NO ₅ P	[M+H] ⁺	224,0682
Monolinuron	7,1	C ₉ H ₁₁ N ₂ O ₂ Cl	[M+H] ⁺	215,0582
Ometoato	1,4	C ₅ H ₁₂ NO ₄ PS	[M+H] ⁺	214,0297
Oxadixil	6,4	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄	[M+H] ⁺	279,1339

Tabela 1. Método qualitativo para 96 pesticidas com os respectivos tempos de retenção (em minutos), fórmula molecular e massa calculada (continuação)

Composto	Tempo de retenção (min)	Fórmula molecular	Íon selecionado	m/z calculada
Oxamil	2,1	$C_7H_{13}N_3O_3S$	$[M+Na]^+$	242,0570
Oxyfluorfen	8,7	$C_{15}H_{11}NO_4ClF_3$	$[M+H]^+$	362,0401
Paraoxon	7,2	$C_{10}H_{14}NO_6P$	$[M+H]^+$	276,0632
Pencycuron	8,4	$C_{19}H_{21}N_2OCl$	$[M+H]^+$	329,1415
Butóxido de piperonila	9,0	$C_{19}H_{30}O_5$	$[M+NH_4]^+$	356,2430
Piraclostrobina	8,3	$C_{19}H_{18}N_3O_4Cl$	$[M+H]^+$	388,1059
Pirazofos	8,4	$C_{14}H_{20}N_3O_5PS$	$[M+H]^+$	374,0934
Pyrazosulfuron-ethyl	7,7	$C_{14}H_{18}N_6O_7S$	$[M+H]^+$	415,1030
Pyridan	9,8	$C_{19}H_{25}N_2OSCl$	$[M+H]^+$	365,1449
Pyridaphenthion	7,8	$C_{14}H_{17}N_2O_4PS$	$[M+H]^+$	341,0719
Piridate	10,2	$C_{19}H_{23}N_2O_2SCl$	$[M+H]^+$	379,1242
Pirimetanil	7,5	$C_{12}H_{13}N_3$	$[M+H]^+$	200,1182
Pyrimicarbe	6,4	$C_{11}H_{18}N_4O_2$	$[M+H]^+$	239,1503
Pirimifos-etila	8,9	$C_{13}H_{24}N_3O_3PS$	$[M+H]^+$	334,1349
Profenofos	8,8	$C_{11}H_{15}O_3PSClBr$	$[M+H]^+$	372,9424
Profoxidime	8,6	$C_{24}H_{32}NO_4SCl$	$[M+H]^+$	466,1813
Propanil	7,6	$C_9H_9NOCl_2$	$[M+H]^+$	218,0134
Propargite	9,3	$C_{19}H_{26}O_4S$	$[M+NH_4]^+$	368,1890
Prothiofos	9,9	$C_{11}H_{15}O_2PS_2Cl_2$	$[M+H]^+$	344,9701
Quinoxifena	9,1	$C_{15}H_8NOCl_2F$	$[M+H]^+$	308,0040
Simazina	6,8	$C_7H_{12}N_5Cl$	$[M+H]^+$	202,0854
Spinosad	8,2	$C_{41}H_{65}NO_{10}$	$[M+H]^+$	732,4681
Tebufenepirade	8,8	$C_{18}H_{24}N_3OCl$	$[M+H]^+$	334,1681
Terbutilazina	7,7	$C_9H_{16}N_5Cl$	$[M+H]^+$	230,1167
Tiabendazol	4,7	$C_{10}H_7N_3S$	$[M+H]^+$	202,0433
Tiaclopride	5,9	$C_{10}H_9N_4SCl$	$[M+H]^+$	253,0309
Tiametoxam	3,2	$C_8H_{10}N_5O_3SCl$	$[M+H]^+$	292,0266
Tiodicarbe	7,0	$C_{10}H_{18}N_4O_4S_3$	$[M+H]^+$	355,0563
Tiofanato-metil	6,7	$C_{12}H_{14}N_4O_4S_2$	$[M+H]^+$	343,0529
Triasulfuron	6,6	$C_{14}H_{16}N_5O_5SCl$	$[M+H]^+$	402,0633
Triciclazol	6,1	$C_9H_7N_3S$	$[M+H]^+$	190,0433
Triclorfon	5,3	$C_4H_8O_4PCl_3$	$[M+H]^+$	256,9299
Trifloxistrobina	8,5	$C_{20}H_{19}N_2O_4F_3$	$[M+H]^+$	409,1370
Triflumuron	8,3	$C_{15}H_{10}N_2O_3ClF_3$	$[M+H]^+$	359,0405
Vamidotion	5,4	$C_8H_{18}NO_4PS_2$	$[M+H]^+$	288,0488

A determinação quantitativa foi executada pelo software quantitativo MassHunter B.05.01 para todos os 96 compostos no modo de varredura completa. A linearidade da curva analítica foi estudada usando soluções padrão de pesticida

A

Counts $\times 10^5$

9.612

Deltamethrin

Br

CH₃

C≡N

Acquisition time (min)

B

Counts (%)

521.0071 (M+NH₄)⁺

522.0106 (M+NH₄)⁺

523.0054 (M+NH₄)⁺

524.0087 (M+NH₄)⁺

525.0040 (M+NH₄)⁺

526.0014 (M+NH₄)⁺

526.9986 (M+NH₄)⁺

Mass-to-charge (*m/z*)

6

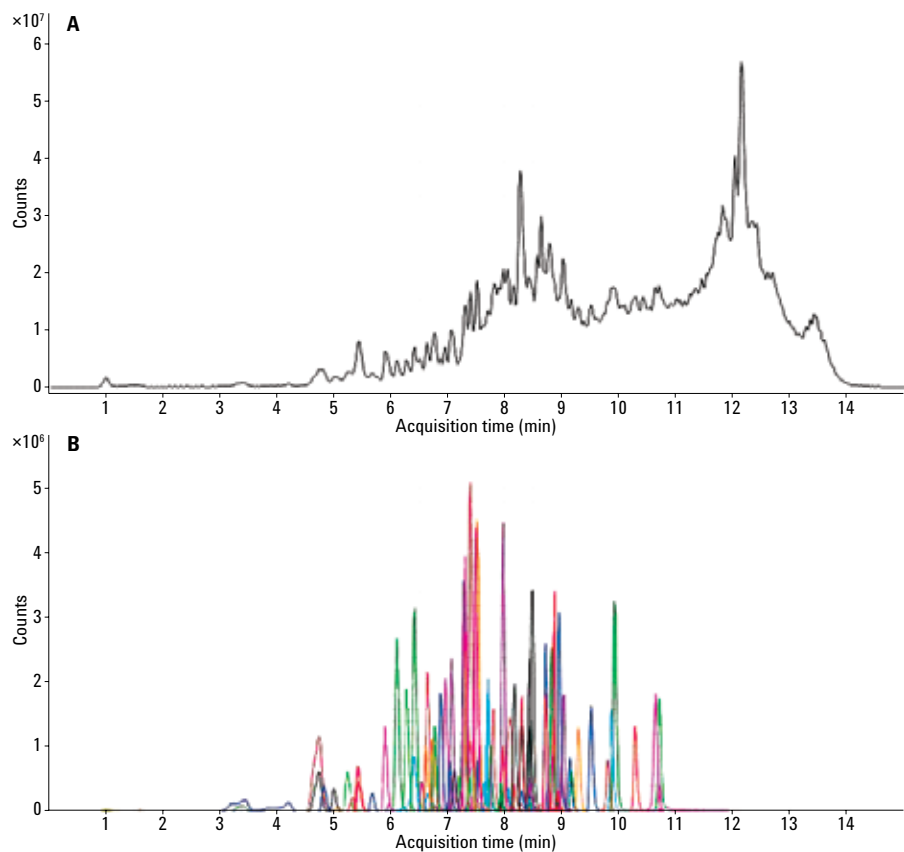


Figura 2. (A) Cromatograma total de íons no LC/QTOF/MS dos 96 compostos em solução de acetonitrila (B) cromatograma de todos os compostos identificados usando o software MassHunter qualitativo.

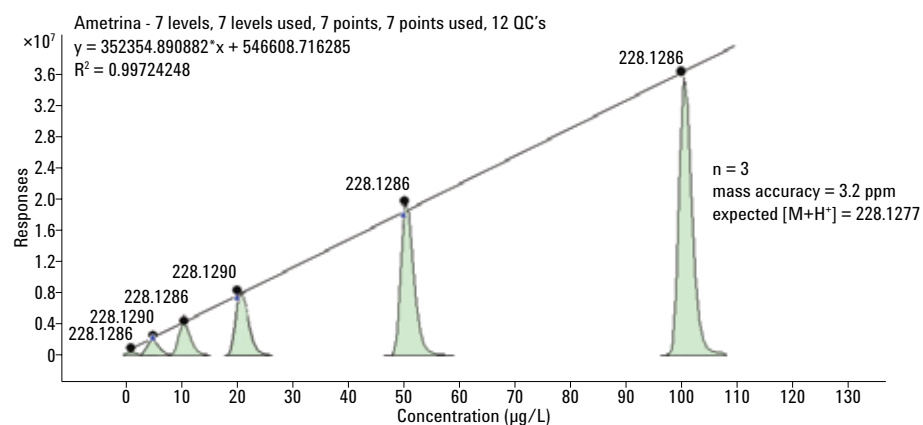


Figura 3. Linearidade da resposta para ametryn em peras usando soluções de padrão preparadas em matriz

A exatidão e a precisão do método foram avaliadas por spike de padrão de todos os pesticidas nas concentrações de 0,01, 0,04 e 0,1 mg/kg em amostras de maçã, pera e uva. A Tabela 2 resume a faixa linear no solvente e no extrato da matriz, os limites de quantificação do método (LOQ) e as médias dos resultados.

O desvio médio de exatidão de massa foi de 0,87 ppm. O LOQ foi considerado o menor nível de concentração adicionada, com recuperação e precisão aceitável de cada composto, em cada matriz, com valores entre 0,01 e 0,04 mg/kg. Os valores dos limites de detecção (LOD) foram calculados dividindo o valor LOQ por 3,33, resultando em concentrações entre 0,03 e 0,012 mg/kg. Os valores obtidos foram apropriados, já que estão em conformidade com a legislação internacional para limites máximos de resíduos (MRL).

Tabela 2. Faixa linear em solvente e no extrato da matriz, LOQ e médias (n=3) de recuperação (%), desvios padrão relativos - RSD (%), precisão de massa obtida pela análise LC-QTOF-MS de peras, maçãs e uvas

Pesticidas	Maçã						Pera						Uva					
	Faixa linear (solvente)	Faixa linear (matriz)	LOQ do método	Recupe-ção	RSD (%)	Exatidão de massa (ppm)	Faixa linear (matriz)	LOQ do método	Recupe-ção	RSD (%)	Exatidão de massa (ppm)	Faixa linear (matriz)	LOQ do método	Recupe-ção	RSD (%)	Exatidão de massa (ppm)		
	µg/L	µg/L	mg/kg	(%)	(%)	(ppm)	µg/L	mg/kg	(%)	(%)	(ppm)	µg/L	mg/kg	(%)	(%)	(ppm)		
Acrinatrina	1 – 100	5 - 100	0,04	98,1	12,6	1,7	1 - 50	0,04	72,4	15,7	1,5	1 - 50	0,04	104,4	21,9	1,3		
Aldicarbe	1 – 100	1 - 100	0,01	92,8	2,2	2,3	1 - 100	0,01	93,0	4,0	1,2	2 - 100	0,01	93,6	4,8	3,9		
Aletrina	1 – 100	5 - 100	0,01	99,0	6,6	3,3	1 - 100	0,01	97,1	10,2	2,0	1 - 100	0,01	95,5	11,2	0,8		
Ametryn	1 – 100	2 - 100	0,01	95,0	1,4	1,8	1 - 100	0,01	93,9	3,3	1,4	1 - 100	0,01	92,8	3,3	0,7		
Aramite	1 – 100	1 - 100	0,01	94,6	7,9	1,9	1 - 100	0,01	91,7	9,8	2,6	1 - 100	0,01	89,6	11,7	2,3		
Atrazina	2 – 50	2 - 50	0,01	98,2	1,7	3,1	2 - 50	0,01	97,9	2,1	3,5	2 - 50	0,01	97,8	1,6	5,0		
Azaconazol	1 – 50	1 - 50	0,01	96,3	2,4	1,9	1 - 50	0,01	98,3	2,5	1,3	1 - 50	0,01	106,8	2,7	0,9		
Azametifos	1 – 100	1 - 100	0,01	93,5	2,8	-1,5	1 - 100	0,01	91,6	8,4	-3,6	1 - 100	0,01	92,2	3,6	-1,5		
Azimsulfurom	1 – 100	2 - 100	0,04	66,8	1,3	-0,6	1 - 100	0,01	66,2	3,6	-3,8	1 - 100	0,01	93,1	5,6	-3,2		
Azoxistrobina	1 – 100	1 - 100	0,01	97,0	2,4	-0,7	1 - 100	0,01	98,9	3,3	0,2	1 - 100	0,01	94,7	3,6	-0,2		
Benfuracarb	1 – 100	1 - 100	0,01	77,5	2,0	2,4	1 - 100	0,01	76,3	2,8	2,6	1 - 100	0,01	76,6	12,7	3,5		
Boscalide	1 – 100	2 - 100	0,01	94,7	1,7	0,9	1 - 100	0,01	96,1	5,2	2,5	1 - 100	0,01	94,3	4,5	2,8		
Buprofezina	1 – 50	1 - 100	0,01	90,7	2,5	-0,4	1 - 100	0,01	91,4	5,1	-0,5	1 - 100	0,01	89,0	4,1	-0,6		
Carbendazim	2 – 100	1 - 100	0,01	96,6	3,8	-0,8	1 - 50	0,04	106,3	3,1	-1,0	1 - 100	-----	-----	-----	-----		
Carbophenothion	1 – 100	1 - 100	0,01	93,2	4,5	-0,1	1 - 100	0,01	89,0	14,4	0,3	1 - 50	0,01	81,3	6,3	0,7		
Carbofuran	1 – 100	1 - 100	0,01	100,6	2,0	-0,3	1 - 100	0,01	96,0	4,6	-2,8	1 - 100	0,01	91,9	3,2	-0,4		
Carbofuran-3-hidroxi	1 – 100	1 - 100	0,01	96,0	6,3	-0,6	1 - 100	0,01	96,5	11,4	-3,9	1 - 100	0,01	84,1	3,2	0,6		
Carboxin	1 – 100	1 - 100	0,01	91,3	2,9	0,6	1 - 100	0,01	89,5	2,2	0,6	1 - 100	0,01	83,9	6,1	0,7		
Cianazina	1 – 100	1 - 100	0,01	100,5	0,6	1,9	1 - 100	0,01	105,2	4,4	-1,2	1 - 100	0,01	121,7	3,0	1,7		
Clomazone	1 – 50	1 - 50	0,01	95,5	1,9	1,1	1 - 100	0,01	97,3	3,8	2,8	1 - 50	0,01	92,9	3,5	2,1		
Clotianidina	1 – 100	1 - 100	0,01	96,6	2,3	-0,3	1 - 100	0,01	98,8	2,5	-1,5	1 - 100	0,01	98,0	4,1	-0,6		
Deltametrina	1 – 100	1 - 50	0,01	94,9	17,4	0,8	1 - 50	-----	-----	-----	-----	1 - 100	0,01	91,1	19,5	2,2		
Desmedifame	1 – 100	1 - 100	0,01	93,5	2,8	2,7	1 - 100	0,01	91,3	2,6	0,4	1 - 100	0,01	96,1	4,0	1,3		
Diazinon	1 – 100	2 - 100	0,04	102,7	11,1	4,8	2 - 100	0,01	87,2	13,6	4,3	1 - 100	0,04	99,4	9,4	3,5		
Diclotophos	1 – 100	1 - 100	0,01	93,4	1,2	0,7	1 - 100	0,01	77,7	14,6	0,3	1 - 100	0,01	93,6	3,2	2,3		
Difenoconazole	1 – 100	1 - 50	0,04	91,0	7,7	2,7	1 - 100	0,01	111,3	5,3	4,3	1 - 50	0,01	89,5	7,1	5,7		
Diuron	1 – 50	1 - 50	0,01	95,5	2,5	-0,5	1 - 50	0,01	93,1	3,1	-0,8	1 - 50	0,01	96,0	2,7	-1,3		
Dodemorfe	1 – 100	1 - 100	0,01	94,8	2,8	0,9	1 - 100	0,01	90,3	2,0	0,5	1 - 100	0,01	94,0	3,8	0,6		

Tabela 2. Faixa linear em solvente e no extrato da matriz, LOQ e médias (n=3) de recuperação (%), desvios padrão relativos - RSD (%), precisão de massa obtida pela análise LC-QTOF-MS de peras, maçãs e uvas (continuação)

Pesticidas	Maçã						Pera					Uva				
	Faixa	Faixa	LOQ do método mg/kg	Recupe- ração (%)	RSD (%)	Exatidão de massa (ppm)	Faixa	LOQ do método mg/kg	Recupe- ração (%)	Exatidão de massa (ppm)	Faixa	LOQ do método mg/kg	Recupe- ração (%)	RSD (%)	Exatidão de massa (ppm)	
	linear (solvente) µg/L	linear (matriz) µg/L					linear (matriz) µg/L									
Epoxiconazole	1 – 100	1 - 50	0,01	94,7	8,3	-2,7	1 - 50	0,01	92,4	5,3	-2,3	1 - 50	0,01	98,7	4,0	-2,3
Ethion	1 – 100	1 - 100	0,01	95,7	2,6	1,0	1 - 100	0,01	88,4	4,0	0,9	1 - 100	0,01	89,8	4,7	0,8
Etofemprox	1 – 100	1 - 100	0,01	91,1	2,7	2,4	1 - 100	0,01	91,1	4,6	2,5	1 - 100	0,01	89,3	4,6	2,5
Fenpiroximato-(E)	1 – 100	2 - 100	0,01	98,1	2,4	4,3	1 - 100	0,01	91,9	1,7	3,8	1 - 100	0,01	95,0	2,8	3,7
Fenpropimorf	1 – 100	1 - 100	0,01	95,2	2,1	0,4	1 - 100	0,01	90,5	1,9	0,8	1 - 100	0,01	92,9	3,8	0,5
Fenamidona	1 – 50	1 - 50	0,04	92,5	7,7	-2,3	1 - 100	0,01	109,6	7,7	1,2	1 - 50	0,01	85,8	10,5	3,1
Fenazaquina	1 – 100	1 - 100	0,01	91,0	3,3	-1,3	1 - 100	0,01	87,5	3,9	0,3	1 - 100	0,01	88,0	4,5	0,1
Fenthion-sulfóxido	1 – 100	1 - 100	0,01	95,4	1,4	-1,0	1 - 100	0,01	93,7	2,5	-1,3	1 - 100	0,01	100,2	2,2	-1,0
Fluazifop-p-butil	1 – 100	1 - 100	0,01	97,4	5,2	-0,8	1 - 100	0,01	85,2	4,4	-1,2	1 - 100	0,01	90,7	5,4	-0,9
Flutolanil	1 – 100	1 - 50	0,01	98,3	1,3	1,5	1 - 50	0,01	92,5	2,1	1,7	1 - 100	0,01	94,3	3,3	1,2
Fosmete	1 – 100	1 - 50	0,01	95,1	2,4	2,2	1 - 50	0,01	92,0	4,3	3,8	1 - 50	0,01	94,5	4,4	3,7
Fostiazato	1 – 100	1 - 100	0,01	96,4	1,8	1,5	1 - 100	0,01	91,9	1,3	2,3	1 - 100	0,01	95,5	4,2	1,8
Furatiocarbe	1 – 100	1 - 100	0,01	95,3	2,6	-0,1	1 - 100	0,01	87,6	3,1	-0,1	1 - 100	0,01	89,8	3,0	0,0
Hexythiazox	1 – 100	2 - 100	0,01	93,0	3,7	3,3	2 - 100	0,01	93,7	5,6	3,9	1 - 100	0,01	91,0	3,5	3,3
Imazalil	1 – 100	1 - 100	0,01	99,0	4,0	-0,4	1 - 100	0,01	87,7	7,1	0,3	1 - 100	0,01	92,3	3,5	0,0
Imidacloprid	1 – 100	1 - 100	0,01	97,7	3,6	0,0	1 - 100	0,01	95,1	3,9	-0,9	1 - 100	0,01	97,7	3,2	-0,1
Indoxacarbe	1 – 100	1 - 100	0,01	98,6	5,2	2,8	1 - 100	0,01	94,6	5,6	3,5	1 - 100	0,01	99,1	3,2	4,1
Linurom	1 – 100	1 - 50	-----	-----	-----	-----	1 - 100	0,01	93,3	13,4	4,2	1 - 50	0,04	89,4	11,5	4,2
Malathion	1 – 50	1 - 50	0,01	96,6	3,0	3,8	1 - 50	0,01	98,6	9,8	2,6	1 - 100	0,01	95,1	4,8	-0,1
Mecarbame	1 – 50	1 - 50	-----	-----	-----	-----	1 - 50	0,01	86,4	5,0	2,1	1 - 50	0,01	82,8	6,7	1,5
Mephosfolan	1 – 100	1 - 100	0,01	93,1	4,5	-0,9	1 - 100	0,01	83,3	12,3	-3,5	1 - 100	0,01	87,9	3,7	-1,1
Metalaxil	1 – 100	1 - 50	0,01	97,1	2,5	2,7	1 - 50	0,01	95,7	6,2	3,2	1 - 100	0,01	96,8	3,5	2,9
Metidation	1 – 100	1 - 50	0,01	86,2	4,0	2,3	1 - 50	0,01	93,1	8,3	1,6	1 - 100	0,01	94,7	5,3	1,3
Metiocarbe sulfona	1 – 100	1 - 100	0,01	93,6	1,7	-0,2	1 - 100	0,01	89,9	1,1	-0,4	1 - 100	0,01	94,4	2,9	0,5
Metiocarbe sulfóxido	1 – 100	1 - 100	0,01	92,8	2,3	-0,6	1 - 100	0,01	90,7	3,8	-3,5	1 - 100	0,01	93,5	2,7	-0,4
Metobromuron	1 – 100	1 - 100	0,01	91,6	3,0	1,6	1 - 100	0,01	93,2	5,6	1,5	1 - 100	0,01	96,3	4,3	1,2
Methomil	2 – 100	5 - 100	0,04	105,48	2,76	2,52	1 - 100	0,01	100,4	4,6	2,2	1 - 100	0,01	105,3	3,6	2,2
Metoxuron	1 – 100	1 - 100	0,01	95,0	3,0	-2,8	1 - 100	0,01	92,5	4,3	-3,9	1 - 100	0,01	95,2	2,9	-1,0
Monesine	1 – 100	1 - 100	0,01	93,4	2,9	2,5	1 - 100	0,01	90,1	3,7	3,3	1 - 100	0,01	91,3	4,6	3,2
Monocrotofos	1 - 50	1 - 50	0,04	113,9	12,6	1,2	1 - 50	-----	-----	-----	-----	1 - 100	0,01	91,8	7,5	1,9
Monolinuron	1 – 100	1 - 50	0,01	99,0	3,0	1,6	1 - 50	0,01	94,7	5,3	1,6	1 - 100	0,01	96,0	2,7	1,1
Ometoato	1 – 100	1 - 100	0,01	95,3	2,8	-1,3	1 - 50	-----	-----	-----	-----	1 - 100	0,01	78,1	3,5	2,0
Oxadixil	1 – 50	1 - 50	0,01	95,8	2,7	2,1	1 - 50	0,01	93,8	4,0	3,4	1 - 100	0,01	96,2	4,0	3,0
Oxamil	1 – 100	1 - 100	0,04	96,0	3,4	0,3	1 - 100	0,01	91,6	5,9	3,1	1 - 100	0,01	83,7	6,7	3,0
Oxyfluorfen	5 – 50	20 - 100	0,04	117,5	8,5	-1,2	2 - 100	-----	-----	-----	-----	20 - 100	0,04	91,7	14,7	-1,4
Paraoxon	1 – 50	1 - 100	0,01	88,5	13,6	2,0	1 - 50	0,01	89,7	10,0	2,4	1 - 100	0,01	105,9	8,1	2,1
Pencycuron	1 – 50	1 - 50	0,01	92,0	11,9	1,5	1 - 100	0,01	109,5	7,9	4,6	1 - 50	0,01	85,9	10,5	6,0
Butóxido de piperonila	1 – 100	1 - 100	0,01	93,1	3,4	-0,1	1 - 100	0,01	91,1	7,0	0,0	1 - 100	0,01	89,8	3,8	0,1
Piraclostrobina	1 – 100	1 - 100	0,01	105,9	8,1	5,1	1 - 100	0,01	89,3	14,1	5,1	1 - 100	0,01	95,3	10,0	5,4

Tabela 2. Faixa linear em solvente e no extrato da matriz, LOQ e médias (n=3) de recuperação (%), desvios padrão relativos - RSD (%), precisão de massa obtida pela análise LC-QTOF-MS de peras, maçãs e uvas (continuação)

Pesticidas	Maçã						Pera					Uva				
	Faixa linear	Faixa linear	LOQ do	Recupe-	RSD	Exatidão	Faixa linear	LOQ do	Recupe-	Exatidão	Faixa linear	LOQ do	Recupe-	RSD	Exatidão	
	(solvente)	(matriz)	método	ração		de massa	(matriz)	método	ração	de massa	(matriz)	método	ração		de massa	
	µg/L	µg/L	mg/kg	(%)	(%)	(ppm)	µg/L	mg/kg	(%)	(%)	(ppm)	µg/L	mg/kg	(%)	(%)	(ppm)
Pirazofos	1 – 50	1 - 50	0,01	94,4	7,7	-0,6	1 - 100	0,01	100,1	6,1	1,2	1 - 50	0,01	88,6	9,0	2,2
Pyrazosulfuron-ethyl	1 – 100	1 - 100	0,01	65,7	2,7	5,9	1 - 100	0,01	66,0	5,8	5,3	1 - 100	0,01	71,1	4,8	5,2
Pyridan	1 – 100	1 - 100	0,01	94,3	1,5	0,6	1 - 100	0,01	90,6	2,9	0,4	1 - 100	0,01	90,7	2,4	0,4
Pyridaphenthion	1 – 100	1 - 50	0,01	97,9	2,2	3,7	1 - 50	0,01	96,6	3,7	3,3	1 - 100	0,01	93,8	4,0	2,9
Piridate	1 – 100	1 - 100	0,01	81,4	3,2	-1,3	1 - 100	0,01	81,3	3,1	-0,7	1 - 100	0,01	81,9	3,7	0,0
Pirimetanil	1 – 100	1 - 100	0,01	89,7	3,8	-0,5	1 - 100	0,01	90,1	3,9	3,5	1 - 100	0,01	90,4	5,9	3,4
Pyrimicarbe	1 – 50	1 - 50	0,01	98,8	1,4	-2,8	1 - 50	0,01	92,5	2,8	-5,4	1 - 50	0,01	94,4	6,0	-2,7
Pirimifos-etila	1 – 100	1 - 100	0,01	94,6	3,3	-0,3	1 - 100	0,01	87,7	4,1	0,0	1 - 100	0,01	89,1	4,3	-0,7
Profenofos	1 – 100	1 - 100	0,01	95,3	2,4	0,4	1 - 100	0,01	87,0	2,2	0,4	1 - 100	0,01	86,7	3,7	0,4
Profoxidime	1 – 100	1 - 100	0,01	94,5	3,2	-0,2	1 - 100	0,01	86,9	5,0	-0,3	1 - 100	0,01	86,9	3,0	0,4
Propanil	1 – 50	1 - 100	0,01	97,8	10,4	3,2	1 - 100	0,04	111,2	7,2	1,2	1 - 50	0,01	95,6	10,1	2,1
Propargite	1 – 100	1 - 100	0,01	93,8	2,5	-1,1	1 - 100	0,01	91,6	3,1	-1,0	1 - 100	0,01	89,3	4,8	-0,1
Prothiofos	1 – 100	1 - 100	0,01	94,6	8,8	0,7	1 - 100	0,01	89,6	12,4	0,2	1 - 100	0,04	96,6	4,8	0,1
Quinoxifena	1 – 100	1 - 100	0,01	90,3	4,4	1,5	1 - 100	0,01	92,5	3,7	1,6	1 - 100	0,01	89,8	3,4	1,5
Simazina	1 – 50	1 - 50	0,01	94,9	3,1	0,8	1 - 50	0,01	95,1	4,2	-2,8	1 - 50	0,01	99,0	4,1	1,2
Spinosad	1 – 100	1 - 100	0,01	93,1	2,0	0,5	1 - 100	0,01	91,0	1,2	0,0	1 - 100	0,01	94,5	3,9	0,3
Tebufenepirade	1 – 100	2 - 100	0,01	99,4	3,0	5,9	1 - 100	0,01	92,7	2,1	2,9	1 - 100	0,01	94,3	5,9	1,5
Terbutilazina	1 – 100	1 - 50	0,01	96,2	3,2	-2,4	1 - 100	0,01	93,1	2,7	-2,1	1 - 50	0,01	98,1	3,3	-2,5
Tiabendazol	1 – 100	20 - 100	-----	-----	-----	-----	1 - 100	0,01	80,1	3,8	-1,4	1 - 100	0,01	85,5	2,5	-0,7
Tiaclopride	1 – 100	1 - 100	0,01	96,3	3,0	-1,5	1 - 100	0,01	96,2	2,6	-3,2	1 - 100	0,01	98,6	3,8	-2,1
Tiametoxam	1 – 100	1 - 100	0,01	95,1	2,5	-0,1	1 - 100	0,01	87,6	7,1	0,0	1 - 100	0,01	96,0	4,5	-0,2
Tiodicarbe	1 – 100	1 - 100	0,01	95,9	2,4	1,8	1 - 100	0,01	94,1	2,5	1,8	1 - 100	0,01	96,4	2,7	1,7
Tiofanato-metil	1 – 50	1 - 50	0,01	83,4	4,6	-1,4	1 - 50	0,04	75,7	2,4	-3,0	1 - 50	-----	-----	-----	-----
Triasulfuron	1 – 100	1 - 100	0,01	82,7	4,2	1,0	1 - 100	0,01	81,6	7,4	-0,8	1 - 100	0,01	83,8	6,6	0,9
Triciclazol	1 – 100	1 - 100	0,01	92,8	3,0	-2,9	1 - 100	0,01	86,1	5,7	-4,2	1 - 100	0,01	89,6	5,0	-2,4
Triclorfon	1 – 100	1 - 100	0,01	91,4	3,1	-0,9	1 - 100	0,01	91,9	4,6	-4,1	1 - 100	0,01	96,3	2,6	-1,4
Trifloxistrobina	1 – 50	1 - 50	0,01	99,6	10,2	0,8	1 - 100	0,01	119,1	11,9	1,7	1 - 50	0,01	71,3	27,7	3,9
Triflumuron	1 – 100	1 - 100	0,04	102,1	16,6	5,3	1 - 50	0,01	87,9	25,7	4,9	1 - 100	0,04	118,9	14,8	3,6
Vamidotion	1 – 100	1 - 100	0,01	93,4	2,1	-1,8	1 - 100	0,01	91,2	1,6	-4,5	1 - 50	0,01	92,3	2,5	-1,8

Conclusão

A LC/QTOF/MS é uma ferramenta poderosa para o exame e a identificação de pesticidas em matrizes de alimentos. O método proposto provou-se adequado para a quantificação de pesticidas em maçãs, peras e uvas através de LC/QTOF/MS. Este sistema de detecção é muito útil, pois permite realizar uma determinação multirresíduo de uma ampla quantidade de analitos em pouco tempo. O estudo de validação demonstrou boa recuperação e precisão para um amplo número de compostos, alcançando valores de MRL normalmente estabelecidos por distintas legislações.

Referências

1. Lutz, A. *et al.* "Residue analysis of 500 high priority pesticides: Better by GC–MS or LC–MS/MS?", *Mass Spectrom. Rev.* (2006) 25: 838–865.
2. Garcá-Reyes, J. F. *et al.* "Comprehensive screening of target, non-target and unknown pesticides in food by LC-TOF-MS", *Trends in Analytical Chemistry.* (2007) 26:828-841.
3. Malato, O. *et al.* "Benefits and pitfalls of the application of screening methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables", *J. Chromatogr A.* (2011) 1218:7615-7626.

Mais informações

Estes dados representam os resultados típicos. Para obter mais informações sobre nossos produtos e serviços, acesse o site www.agilent.com/chem.

www.agilent.com/chem

A Agilent não é responsável por erros contidos neste documento ou por danos incidentais ou consequenciais em relação ao fornecimento, desempenho ou uso deste material.

As informações, descrições e especificações nesta publicação estão sujeitas a mudanças sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc., 2013
Impresso nos EUA
7 de fevereiro de 2013
5991-1872PTBR



Agilent Technologies