

Validação de método para determinação de diclorvos em grãos de café

Tereza Atsuko KUSSUMI; Irani Cristiane da SILVA; Heloísa H. C. BARRETTO
Instituto Adolfo Lutz, Divisão de Bromatologia e Química, Seção de Aditivos e Pesticidas Residuais

O Brasil é um dos maiores produtores de grãos de café do mundo atingindo em 2003 (IBGE) a produção de 1.987.074 toneladas de café beneficiado. Somente a região Sudeste produziu 77,5%, e os demais estão distribuídos na região Norte, Nordeste, Sul e Centro Oeste⁴. Parte desta produção é destinada para o consumo interno e outra parte é exportada para diferentes países. Uma das exigências dos países importadores é que os resíduos de pesticidas que possam estar presentes estejam com valores dentro dos Limites Máximos de Resíduos (LMR) estabelecidos com intuito de verificar e controlar o diclorvos em grãos de café. No Brasil a legislação não permite o uso de diclorvos em grãos de café¹.

O diclorvos é um pesticida do grupo de organofosforados de ação inseticida e acaricida utilizado largamente em grãos, frutas, vinhos, vegetais, chá, arroz, algodão, etc. Em animais mamíferos, uma administração oral degrada rapidamente no fígado sofrendo hidrólise com a meia vida de aproximadamente de 25 minutos. Em plantas o diclorvos se decompõe rapidamente e não é persistente no meio ambiente com rápida degradação na atmosfera⁶. Em 2003, café exportado para o Japão, revelou a presença de diclorvos em café em alguns lotes, em níveis maiores que os permitidos no Japão (0,2 mg/Kg).

Com intuito de controlar a presença do diclorvos em grãos de café, um método simples e rápido que produz dados analíticos em baixos níveis com elevada exatidão e precisão do pesticida foi validado do método para grãos de café. Após a trituração do café em grão é retirado uma

alíquota para análise. O pesticida é extraído com solventes orgânicos (acetona, hexano e diclorometano) e após concentração é injetado em cromatógrafo a gás⁵ com detector FPD, nas seguintes condições: temperatura do detector: 250°C; temperatura do injetor: 240 °C; temperatura do forno: 80-130°C (10°C/min), 130-160°C (4°C/min), 160-240°C (20 °C/min) e 240°C (15 min); gás de arraste: nitrogênio (Pureza 99,999%), fluxo: 15mL/min; hidrogênio: 75mL/min; ar sintético: 100mL/min; injeção: splitless e coluna capilar: DB 1701 (30m x 0,25mm x 0,25µm de filme).

Analisar previamente o branco de reagentes para certificar a ausência de interferentes no tempo de retenção de interesse.

Para a curva de calibração utilizou-se padrão de diclorvos de alta pureza (90,0%). Foram preparadas soluções de trabalho nas concentrações de 10, 20, 50, 100, 200, 500 e 1000 pg/mL em isooctano:tolueno (9:1).

Na Figura 1 pode-se observar a linearidade, o coeficiente de correlação da curva da calibração e a equação da reta obtida para efetuar as análises quantitativas.

Para a avaliação do método³ é necessário analisar previamente o branco de reagentes para certificar-se da ausência de interferentes no tempo de retenção de interesse. Fortificou-se a amostra controle (isenta de diclorvos), numa repetição de cinco vezes, adicionando-se padrão de diclorvos no nível de 0,02mg/kg.

As amostras foram homogeneizadas e as análises foram realizadas de acordo com o método descrito. Os resultados estão apresentados na Tabela 1.

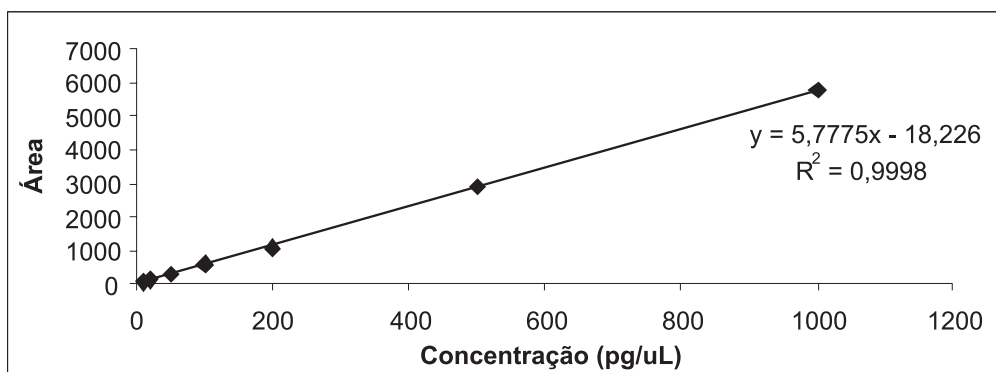


Figura 1. Curva de calibração de diclorvos

Tabela 1. Resultados da recuperação de diclorvos para o nível de fortificação de 0,02 mg/Kg em amostras de café

Valor encontrado mg/Kg	Recuperação (%)	Recuperação média (%)	Desvio padrão relativo (%)	Coefficiente de variação (%)
0,017	86	90	5	6
0,017	85			
0,018	90			
0,019	95			
0,019	97			

Dpve (desvio padrão do valor encontrado) = 0,001

Limite de Quantificação (LQ) e Limite de detecção (LD) do método

LQ estatístico : $10 \times Dpve = 0,01$

Se	então
LQ estatístico < LQ alvo	Método qualificado no LQ alvo

Limite de detecção (LD) do método

LD estatístico : $3 \times Dpve = 0,003$

LD instrumental = 0,005

Se	então
LD estatístico \geq LD instrumental alvo	LD método = LD estatístico
LD estatístico \leq LD instrumental.	LD método = LD instrumental

Limite de Detecção do método (LD) = 0,01 mg/Kg

Limite de Quantificação (LQ) = 0,02 mg/kg

Desta forma a validação do método está de acordo com os parâmetros estabelecidos para resíduos de pesticidas². A avaliação no limite de quantificação, 0,02mg/Kg do método apresentou resultados satisfatórios cumprindo alguns critérios mínimos de validação tais como recuperação, recuperação média, desvio padrão e coeficiente de variação no nível de quantificação. O intervalo de aceitabilidade para os valores individuais de recuperação foi de 70 a 110% e o coeficiente de variação percentual em relação à média para cada nível de fortificação foi de até 15%. O limite de quantificação para o qual este método foi validado atende a exigência de vários países importadores, tais como o Japão, onde o LMR para diclorvos em café é de 0,2mg/kg. O método por ser de fácil execução, pode ser utilizado com rapidez, para avaliar baixos níveis de diclorvos que por ventura possam existir em grãos de café, tanto no âmbito nacional e internacional.

REFERÊNCIAS

1. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Toxicologia. [http://www.anvisa.gov.br]. 06 de maio de 2005.
2. Associação GARP Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas –. Critérios mínimos para a condução de estudos de resíduos, julho, 2002.
3. Keith, L.H. et al. Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry”, **Anal. Chem.** 55: 2210-8, 1983.
4. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Sistema IBGE de Recuperação Automática – SIDRA. [http://www.sidra.ibge.gov.br]. 06 de maio de 2005.
5. Ministry of Public Health. Welfare and Sport. The Netherlands. **Analytical Methods for Pesticide Residue in Foodstuffs**, 6th ed., P. van Zoonen; 1996.
6. Tomlin C. **The pesticide manual**, 10th ed., Cambridge: British Crop. Protection Council: 1995, p.314-5.