

Análise de pesticidas em água potável – Portaria de Consolidação nº 05/2017

Autores: Julio César C. Silva,
Nova Analítica, Brasil,
Daniela Daniel, Thermo Fisher
Scientific, Brasil

Palavras chaves: Água, análise
multirresíduo de pesticida, portaria de
consolidação nº 05/2017, injeção direta de
amostra, triplo quadrupolo, monitoramento
de reação selecionada (SRM)

Objetivo

Determinar por método único LC-MS/MS o maior número possível de agrotóxicos listados na revisão da Consolidação da Portaria nº 05/2017 por meio de injeção direta de amostra.

Introdução

A água é um recurso natural indispensável para a manutenção da vida e para a sobrevivência do homem. O crescimento populacional, aliado à necessidade de produção de alimentos, deu início aos primeiros desequilíbrios que vêm alterando o meio ambiente.

O uso de agrotóxicos para controle ou eliminação de pragas que afetam a produção agrícola deixa resíduos no solo que, posteriormente, são transportados para corpos d'água, afetando sua qualidade. A presença dessas substâncias em ecossistemas aquáticos é um grande problema para o abastecimento público de água, pois a maioria dessas substâncias é persistente e resistente ao tratamento convencional da água para consumo.

Para garantir que a água fornecida atenda aos requisitos de qualidade, foi criada no Brasil a Portaria de Consolidação nº 05/2017 do Ministério da Saúde¹, que em seu Anexo XX fornece informações sobre o 'controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e sua norma de potabilidade'. Nesta portaria, diversas substâncias consideradas de risco à saúde, como os agrotóxicos, são listadas e apresentam valores máximos permitidos (VMP) estabelecidos. Com a abertura de uma consulta pública para a revisão da norma em fevereiro de 2020, novas substâncias foram incorporadas à lista original, enquanto outras tiveram seus VMP alterados, exigindo a atualização e ampliação dos métodos estabelecidos.

Estes novos analitos adicionados à portaria e seus correspondentes VMPs estão listados na Tabela 1. Para a lista completa consulte o Anexo XX da Portaria Consolidação nº 05/2017.

Tabela 1. Valores máximos permitidos (VMP) em µg/L para resíduos de pesticidas de acordo com a revisão do Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05/2017

Pesticidas	VMP (µg/L)
2,4 D	30,0
Aldicarbe + aldicarbesulfona + aldicarbesulfóxido	10,0
Ametrina	120,0
Atrazina + deetil-atrazina + deisopropil-atrazina + diaminoclorotriazina	3,0
Carbendazim	120,0
Carbofurano	7,0
Ciproconazol	60,0
Clorfenvinfos	3,0
Dimetoato + ometoato	2,40
Diuron	40,0
Epoxiconazol	120,0
Fipronil	1,20
Flutriafol	60,0
Hidroxi-atrazina	120,0
Mancozebe + ETU	8,0
Metamidofos + acefato	14,0
Metribuzim	50,0
Picloram	120,0
Propargito	60,0
Proticonazol + proticonazol destio	7,0
Simazina	2,0
Tebuconazol	180,0
Tiametoxam	72,0

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia LC-MS/MS sensível, rápida e robusta para identificar e quantificar os resíduos de agrotóxicos listados na revisão da Consolidação da Portaria nº 05/2017 por meio de injeção direta de amostra.

Experimental

As análises foram realizadas sem qualquer tratamento de amostra usando um sistema de cromatografia UHPLC binário Thermo Scientific™ Vanquish™ Horizon acoplado com um espectrômetro de massa de quadrupolo triplo Thermo Scientific™ TSQ Altis™. O sistema pode ser observado na Figura 1.



Figura 1. Sistema UHPLC-MS/MS

Os parâmetros instrumentais para a análise multirresíduo de pesticidas em amostras de água por LC-MS/MS estão apresentados abaixo:

Condições cromatográficas

Coluna	Thermo Scientific Hypersil GOLD™ aQ Polar Endcapped (2.1 x 100 mm, 1.9 µm)
Temperatura	40 °C
Volume de injeção	10 µL
Fase móvel	A: 0,1% ácido fórmico em água B: 0,1% ácido fórmico em metanol

Gradiente	Tempo (min)	B (%)	Vazão (mL/min)
	0,0	2	0,3
1,0	40	0,3	
6,0	100	0,3	
6,5	100	0,5	
7,5	100	0,5	
7,6	2	0,3	
9,0	2	0,3	

Condições de detecção usadas no TSQ Altis

Polaridade	Positiva/Negativa
Spray voltage	3,500 V/2,500 V
Sheath gas	50
Aux. gas	10
Sweep gas	1
Temperatura	350 °C
Capillary temp.	325 °C
Cycle time	0,4 s
Q1 resolution	0,7 (FWHM)
Q3 resolution	1,2 (FWHM)
CID gas	1,5 mntor

A aquisição de dados foi realizada usando o modo de monitoramento de reação selecionada (SRM). A infusão direta de padrões foi feita para determinar duas transições SRM para cada analito, as energias de colisão, bem como as razões de íons usadas para confirmação em todos os níveis de concentração. A transição mais intensa foi usada para quantificação, enquanto a outra foi usada para qualificação. A Tabela 2 lista os parâmetros SRM para os pesticidas analisados.

Tabela 2. Parâmetros de detecção no modo SRM

Composto	RT (min)	Ion precursor (m/z)	Ion Product (m/z)	Energia de colisão (V)	Ion Product (m/z)	Energia de colisão (V)	Polaridade
2,4-D	5.17	218,9	160,9	12	125,0	27	Neg
Aldicarbe	4.04	208,0	115,9	10	88,9	16	Pos
Aldicarbe sulfona	2.78	245,0	166,0	17	109,0	21	Pos
Aldicarbe sulfóxido	2.68	207,0	88,9	13	131,9	10	Pos
Ametrina	4.78	228,1	185,9	19	95,9	47	Pos
Atrazina	5.06	216,1	173,9	17	103,9	28	Pos
Deetil-atrazina	3.83	188,1	145,9	17	103,8	25	Pos
Deisopropil-atrazina	3.27	174,0	67,9	28	103,8	23	Pos
Diaminoclorotriazina	2.28	146,0	67,9	23	103,9	19	Pos
Carbendazim	2.95	192,1	159,9	18	131,9	30	Pos
Carbofurano	4.49	222,1	164,6	12	122,9	22	Pos
Ciproconazol	5.75	292,1	124,9	29	88,9	52	Pos
Clorfenvinfos	6.29	358,9	154,9	12	98,8	28	Pos
Diuron	5.24	233,0	187,7	19	132,8	40	Pos
Dimetoato	3.55	230,0	198,7	10	124,8	21	Pos
Ometoato	2.55	214,0	182,9	11	124,9	22	Pos
Epoxiconazol	5.97	330,1	120,9	21	100,9	43	Pos
Fipronil	6.06	434,9	329,8	15	277,7	27	Neg
Flutriafol	4.87	302,1	122,8	28	94,9	47	Pos
Hidroxi-atrazina	3.15	198,0	155,9	18	86,0	24	Pos
Mancozeb	7.15	267,0/269,0	165,0	20	167,0	20	Pos
Etilenotioureia (ETU)	1.00	103,0	43,9	21	85,9	18	Pos
Metamidofos	1.90	142	93,9	14	124,9	14	Pos
Acefato	2.42	184,0	142,9	10.2	124,9	17.7	Pos
Metribuzim	4.47	215,1	186,9	18	84,0	21	Pos
Picloram	3.19	240,9	222,9	13	194,9	22	Pos
Propargito	7.06	373,0	142,7	17	175,0	20	Pos
Protioconazol	6.32	344,0	325,9	10	153,9	28	Pos
Simazina	4.54	202,0	132,0	20	124,0	19	Pos
Tiametoxam	3.05	292,0	210,9	11	180,9	22	Pos
Tebuconazol	6.23	308,1	69,9	22	124,9	37	Pos

Resultados e discussão

As curvas de calibração foram construídas utilizando o software Thermo Scientific™ TraceFinder™ em uma faixa de concentração que variou de 0,5 a 200,0 µg/L. Todos os coeficientes de correlação (r^2) calculados por regressão linear foram maiores que 0,978.

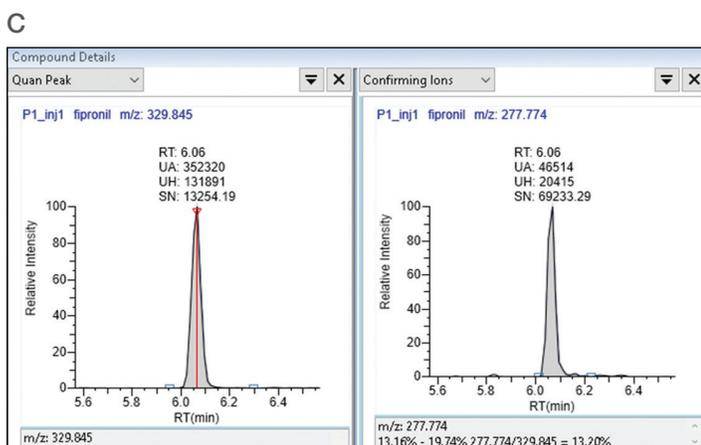
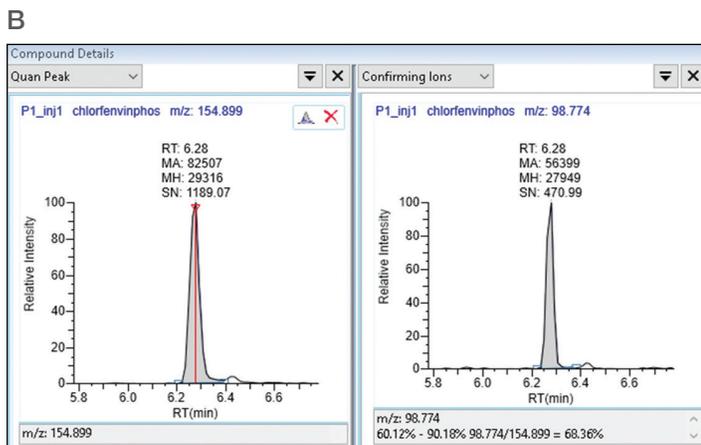
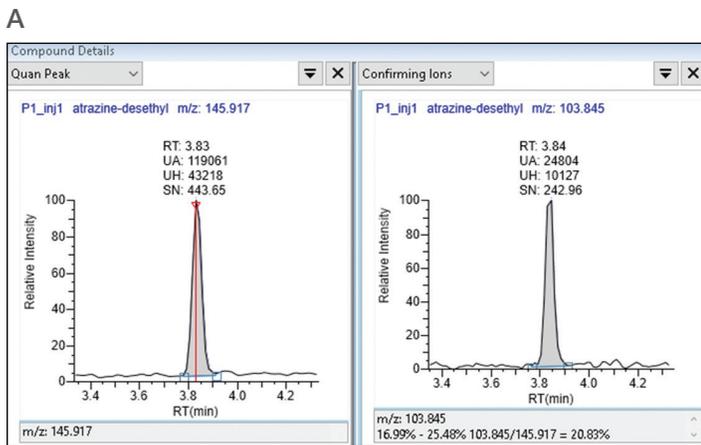


Figura 2. Cromatograma SRM para (A) deetil-atrazina, (B) clorfenvinphos e (C) fipronil, todos a concentração de 0,5 µg/L

Exemplos de resposta típica obtida para (A) deetil-atrazina, (B) clorfenvinphos e (C) fipronil, a uma concentração de 0,5 µg/L cada, podem ser vistos na Figura 2, enquanto suas respectivas curvas de calibração são mostradas na Figura 3. É importante notar que a razão de íons permaneceu constante em toda a faixa de trabalho.

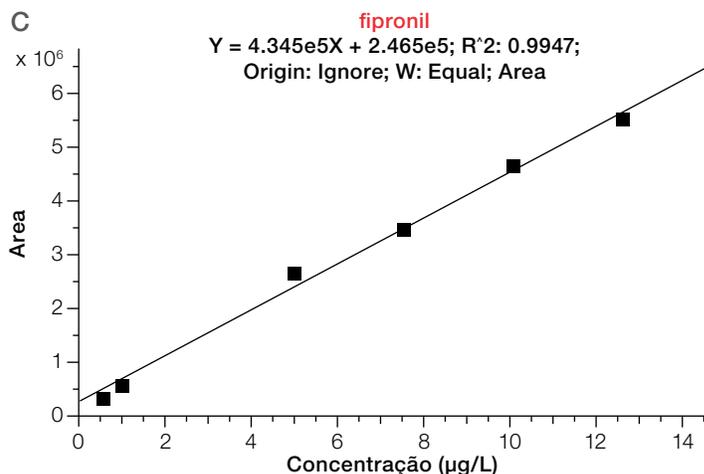
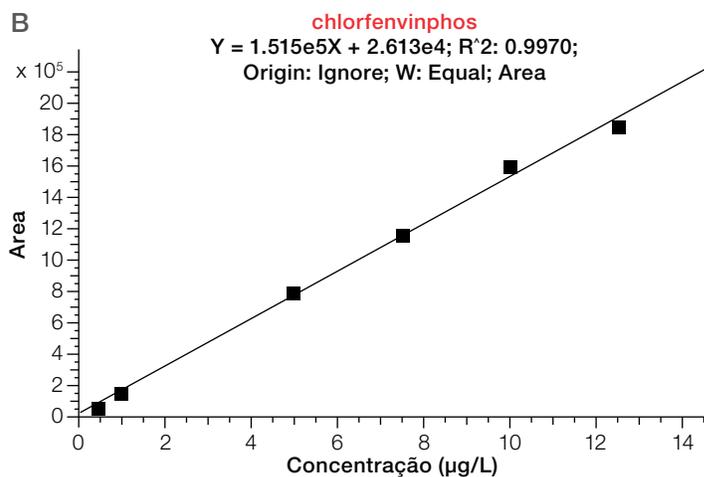
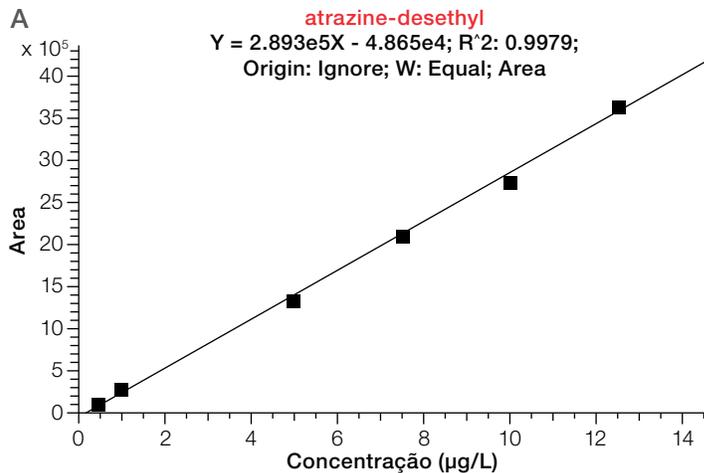


Figura 3. Curvas de calibração para (A) deetil-atrazina, (B) clorfenvinphos e (C) fipronil, com concentrações variando de 0,5 a 12,5 µg/L

A alta velocidade de aquisição no modo SRM é um atributo importante para espectrômetros de massa triplo quadrupolo para garantir alta qualidade dos dados quando acoplados à cromatografia líquida de alta pressão. Para detecção e quantificação confiáveis, com base na área abaixo do pico, é necessário um mínimo de 6 a 8 pontos de varredura, o que pode ser desafiador para métodos LC-MS/MS com um grande número de substâncias, especialmente sem utilizar a aquisição no modo SRM programada. A Figura 4 demonstra a eficácia do espectrômetro de massa Thermo Scientific™ TSQ Altis™ na detecção confiável de fipronil em um nível 2x abaixo do VMP exigido.

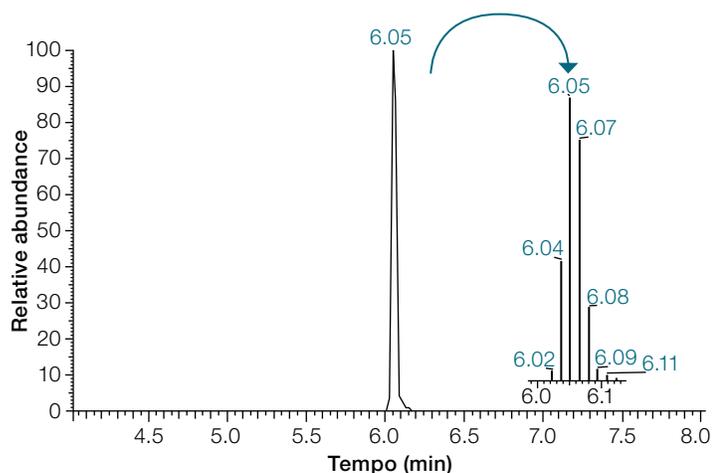


Figura 4. Cromatograma SRM de fipronil a 0,5 µg/L mostrando o número de varreduras através do pico cromatográfico

Os valores das faixas de concentração linear, bem como os valores dos coeficientes de correlação (r^2), são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Faixa linear e coeficiente de correlação

Composto	Faixa linear (µg/L)	r^2
2,4-D	1,0–30,0	0,991
Aldicarbe	1,0–30,0	0,900
Aldicarbe sulfona	1,0–30,0	0,978
Aldicarbe sulfóxido	1,0–30,0	0,990
Ametrina	10,0–150,0	0,991
Atrazina	1,0–30,0	0,993
Deetil-atrazina	0,5–12,5	0,998
Deisopropil-atrazina	0,5–12,5	0,996
Diaminoclorotriazina	0,5–12,5	0,998
Carbendazín	25,0–200,0	0,996
Carbofurano	1,0–30,0	0,987
Ciproconazol	10,0–150,0	0,995
Clorfenvinfos	0,5–12,5	0,997
Diuron	25,0–200,0	0,993
Dimetoato	0,5–12,5	0,997
Ometoato	0,5–12,5	0,999
Epoxiconazol	10,0–150,0	0,998
Fipronil	0,5–12,5	0,995
Flutriafol	10,0–150,0	0,997
Hidroxi-atrazina	10,0–150,0	0,999
Mancozeb	5,0–40,0	0,999
Etilenotiureia (ETU)	4,0–40,0	0,996
Metamidofós	1,0–30,0	0,998
Acefato	2,5–20,0	0,995
Metribuzim	10,0–150,0	0,987
Picloram	10,0–150,0	0,998
Propargito	10,0–150,0	0,997
Protioconazol	2,5–20,0	0,992
Simazina	1,0–30,0	0,994
Tiametoxam	10,0–200,0	0,990
Tebuconazol	10,0–150,0	0,992

Conclusões

O método proposto para determinação multirresíduo de pesticidas em água potável com base na injeção direta da amostra é simples porque elimina qualquer tipo de preparo da amostra e realiza detecção e quantificação abrangente de todos os analitos em menos de 9 minutos. Além disso, os resultados obtidos revelam que a sensibilidade e especificidade do método são adequadas para atender aos novos valores máximos permitidos estabelecidos na Portaria de Consolidação nº 05/2017, sendo os limites de quantificação obtidos várias ordens de magnitude abaixo dos VMPs estabelecidos.

Referência

1. Brasil. Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de Saúde do Sistema Único de Saúde. Diário Oficial da União. 5 Set 2017.

Find out more at thermofisher.com