

METODOLOGIA RÁPIDA E EFICIENTE PARA ANÁLISE DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS EM FUBÁ

Marta Hiroko Kato, Sandro Navickiene, Luciana Polese, Elaine de Fátima Galatti Jardim, Maria Lúcia Ribeiro e Elizabeth Victoria Minelli

Departamento de Química Orgânica - Universidade Estadual Paulista - UNESP - CP 355 - 14801-970 - Araraquara - SP

Recebido em 14/2/96; aceito em 5/7/96

RAPID AND EFFICIENT METHOD FOR THE ANALYSIS OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN CORN MEAL SAMPLES. A rapid and efficient analytical method is presented for the quantitative analysis of 10 organochlorine pesticides in corn meal. The extraction and clean up steps are combined into one step by transferring the sample to a chromatographic column prepacked with alumina and silica gel. The pesticides are eluted with n-hexane-dichloromethane 9:1 (v/v) and the extracts analyzed by gas-liquid chromatography with electron capture detection. The average recoveries were between 78% and 98% and the detection limits were between 1 and 5 ng/g.

Keywords: organochlorine pesticides; gas-liquid chromatography; corn meal.

INTRODUÇÃO

Na última década a literatura tem descrito metodologias que empregam a técnica de cromatografia por adsorção através de colunas preparadas em laboratório com adsorventes¹⁻² e/ou cartuchos comercialmente disponíveis³⁻⁴. Esta técnica tem sido utilizada em análises de resíduos de pesticidas para pré-concentração de traços⁵, substituição da extração líquido-líquido convencional⁶, na eliminação de interferentes⁷⁻⁸, no desenvolvimento de procedimentos onde a extração dos pesticidas e a purificação dos extratos são realizadas em uma única etapa - procedimentos *on line*⁹⁻¹⁰ e na automatização de análises¹¹⁻¹². Entre as vantagens apresentadas por esta técnica estão: redução do número de etapas experimentais e do volume de solventes e, principalmente, a possibilidade da obtenção de resultados de recuperação mais reprodutíveis.

Em diversos países, a determinação de resíduos de pesticidas é um parâmetro relevante na avaliação da qualidade dos alimentos. Desta forma, é importante o estabelecimento de metodologias de análise rápidas e eficientes, que facilitem o controle de resíduos em alimentos.

Este trabalho descreve um método *on line* para a determinação de resíduos de pesticidas organoclorados em amostras de fubá, alimento largamente consumido no país. O procedimento em pequena escala proposto emprega uma coluna de adsorção, preparada com dois adsorventes, que fornece extratos adequados para serem submetidos à análise por cromatografia gasosa.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamentos

- Cromatógrafo a gás Varian, modelo 3300, equipado com detector por captura de elétrons (⁶³Ni), coluna de vidro (200cm x 2mm d.i.) empacotada com 1,5% OV-17 / 1,95% OV-210 sobre Chromosorb WHP (100-120 mesh) e Integrador Varian, modelo 4290. Condições de operação: temperatura do injetor 220°C, temperatura da coluna 190°C, temperatura do detector 250°C; fluxo do gás de arraste (N₂) 30 mL/min.
- Cromatógrafo a gás CG, modelo 35370, equipado com detector por captura de elétrons (⁶³Ni), coluna de vidro (183cm x 2mm d.i.) empacotada com 5% QF-1 sobre Chromosorb WHP (100-120 mesh) e Registrador Instrumentos Científicos CG. Condições de operação: temperatura do injetor 220°C,

temperatura da coluna 185°C, temperatura do detector 270°C; fluxo do gás de arraste (N₂) 40 mL/min.

Solventes e reagentes

Isooctano e n-hexano (nanograde) Mallinckrodt; diclorometano (p.a.) Merck tratado como descrito previamente por Ribeiro et al.¹³. Os solventes foram concentrados 40 vezes e testados por cromatografia gasosa.

Permanganato de potássio e carbonato de potássio (p.a.) Grupo Química. Alumina neutra (70-230 mesh) e sílica gel 60 (70-230 mesh) foram tratadas conforme procedimento descrito por Polese et al.¹⁴.

Os padrões dos pesticidas organoclorados fornecidos pela U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Research Triangle Park, NC, USA foram os seguintes: HCB (hexaclorobenzeno); α -HCH (1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano, isômero alfa); γ -HCH (1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano, isômero gama); heptacloro (1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-4,7-metanoindeno); aldrin (1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahidro-exo-1,4-endo-5,8-dimetanonaftaleno); p,p'-DDE [2,2-bis-(p-clorofenil)-1,1-dicloroetano]; dieldrin (1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidro-endo-1,4-exo-5,8-dimetanonaftaleno); endrin (1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidro-exo-1,4-exo-5,8-dimetanonaftaleno); p,p'-DDD [2,2-bis-(p-clorofenil)-1,1-dicloroetano]; p,p'-DDT [2,2-bis-(p-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano]. As soluções foram preparadas em isooctano e armazenadas em freezer.

Preparação das amostras

Amostras de fubá foram armazenadas sob atmosfera de nitrogênio em frascos fechados e mantidas em freezer.

A fortificação das amostras foi realizada por adição de 1,0 mL de solução padrão de concentração adequada (Tabela I) a 2,0 g de fubá. Após a fortificação as amostras foram mantidas à temperatura ambiente até a evaporação do solvente.

Procedimento

A coluna cromatográfica, empregada para a extração dos pesticidas e purificação do extrato, foi preparada com alumina e sílica de acordo com o procedimento descrito por Polese et al.¹⁵ e 0,5 g de fubá. A eluição foi processada a velocidade de

Tabela 1. Concentração das soluções padrão de fortificação.

Pesticidas	Nível de Fortificação (ng/g)	Concentração (ng/mL)
HCB	6	12
	20	40
α -HCH	6	12
	20	40
γ -HCH	6	12
	500	1000
heptacloro	8	16
	20	40
aldrin	8	16
	10	20
p,p'-DDE	10	20
	20	40
dieldrin	10	20
	20	40
p,p'-DDD	24	48
	40	80
p,p'-DDT	24	48
	40	80

2 mL/min. Dois sistemas de solvente foram estudados, sistema A: 40mL de n-hexano e sistema B: 40mL de n-hexano - diclorometano 9:1 (v/v). O eluato foi coletado em balão e concentrado até aproximadamente 1mL em evaporador rotatório. O solvente foi removido sob suave corrente de nitrogênio e o resíduo dissolvido em volume apropriado de isooctano (1,0; 2,0 ou 10,0mL) para a análise cromatográfica.

Análises em branco foram realizadas periodicamente para checar a presença de compostos interferentes nos reagentes, solventes e vidraria.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros experimentais do método proposto foram estabelecidos tendo como base uma metodologia anteriormente descrita por Polese et al.¹⁵ para a análise de resíduos de pesticidas organoclorados em bagaço de soja. Neste procedimento

experimental a extração dos pesticidas e a purificação dos extratos são realizadas em uma única etapa, através da transferência direta da amostra para a coluna empacotada com os adsorventes.

Dois sistemas de solvente foram testados na eluição dos pesticidas. Os dados referentes às análises de recuperação realizadas com amostras fortificadas empregando os dois sistemas estão apresentados na tabela 2.

Empregando-se o sistema A, valores de recuperação adequados (84 a 100%) foram obtidos apenas para p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT, dieldrin e endrin. Entretanto, os resultados observados para os demais pesticidas estudados (41 a 64%) demonstraram a necessidade de uma alteração da polaridade do solvente visando promover a eluição quantitativa destes pesticidas.

Os resultados de recuperação obtidos quando o sistema B (n-hexano:diclorometano) foi empregado, variaram entre 78 e 98% , indicando a eficiência deste eluente para a análise de todos os pesticidas nos níveis de fortificação selecionados.

Para avaliar a viabilidade das condições experimentais deste procedimento foram realizadas análises de recuperação com amostras fortificadas em níveis entre 10 e 500 ng/g. Os dados apresentados na tabela 3 (72 a 107%) confirmam que este método pode ser aplicado em análises de monitoramento de organoclorados em fubá.

A metodologia proposta fornece uma purificação apropriada dos extratos (cromatogramas isentos de compostos interferentes),

Tabela 3. Porcentagens de recuperação dos pesticidas estudados.

Pesticidas	Nível de Fortificação (ng/g)	Recuperação (%)	
		Média ^a ± Desvio	Padrão
HCB	20	72 ± 3	
α -HCH	20	86 ± 3	
γ -HCH	500	99 ± 3	
heptacloro	20	100 ± 3	
aldrin	10	97 ± 6	
p,p'-DDE	20	103 ± 3	
dieldrin	10	106 ± 3	
endrin	20	102 ± 2	
p,p'-DDD	40	107 ± 3	
p,p'-DDT	40	101 ± 9	

^a Valores correspondentes a 7 análises.

Tabela 2. Porcentagens de recuperação dos pesticidas estudados nos dois sistemas de solvente testados e limites de detecção do método.

Pesticidas	Nível de fortificação (ng/g)	Recuperação (%)		Limite de Detecção ^a (ng/g)
		Média ± Desvio Padrão		
		Sistema A	Sistema B	
HCB	6	41 ± 19	78 ± 5	1
α -HCH	6	41 ± 13	87 ± 4	1
γ -HCH	6	59 ± 14	87 ± 4	1
heptacloro	8	58 ± 11	91 ± 4	1
aldrin	8	64 ± 11	89 ± 4	1
p,p'-DDE	10	87 ± 5	96 ± 3	1
dieldrin	10	84 ± 6	95 ± 3	1
endrin	20	91 ± 7	97 ± 6	5
p,p'-DDD	24	97 ± 8	95 ± 6	5
p,p'-DDT	24	100 ± 5	98 ± 5	4

A - n-hexano; valores correspondentes a 6 análises.

B - n-hexano:diclorometano (9:1); valores correspondentes a 9 análises.

^a Valores calculados segundo Thier e Zeumer¹⁶, considerando o Sistema B.

excelentes valores de recuperação, reprodutibilidade e alta sensibilidade confirmada pelos valores de limite de detecção indicados na tabela 2.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem à FUNDAP pelas bolsas de iniciação científica concedidas aos graduandos Marta H. Kato e Sandro Navickiene.

REFERÊNCIAS

1. Pang, G. F.; Fan, C. L.; Chao, Y. Z.; Zhao, T. S.; *J. Assoc. Off. Anal. Chem. Int.* **1994**, *77*, 738.
2. Nakamura, Y.; Tonogai, Y.; Tsumura, Y.; Ito, Y.; *J. Assoc. Off. Anal. Chem. Int.* **1993**, *76*, 1348.
3. Muíño, M. A. F.; Lozano, J. S.; *Analyst* **1991**, *116*, 269.
4. Cabras, P.; Tuberoso, C.; Melis, M.; Martini, M. G.; *J. Agric. Food Chem.* **1992**, *40*, 817.
5. Cabras, P.; Melis, M.; Spanedda, L.; Tuberoso, C.; *J. Chromatogr.* **1991**, *585*, 164.
6. Janda, V.; Van Langenhove, H.; *J. Chromatogr.* **1989**, *472*, 327.
7. Minelli, E. V.; Ribeiro, M. L.; *J. Anal. Toxicol.* **1996**, *20*, 23.
8. Seidel, V.; Tschernuter-Meixner, I.; Lindner, W.; *J. Chromatogr.* **1993**, *642*, 253.
9. Ling, Y. C.; Huang, I. P.; *J. Chromatogr.* **1995**, *695*, 75.
10. Polese, L.; Minelli, E. V.; Jardim, E. F. G.; Ribeiro, M. L.; *Fresenius J. Anal. Chem.* (no prelo).
11. Marvin, C. H.; Brindle, I. D.; Hall, C. D.; Chiba, M.; *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 1495.
12. de Kok, A.; Hiemstra, M.; Joosten, J. A.; *Abstracts of the Eighth IUPAC International Congress of Pesticide Chemistry*, Washington, DC, **1994**, p.564.
13. Ribeiro, M. L.; Poleze, L.; Draetta, M. S.; Minelli, E. V.; Del'Acqua, A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1991**, *2*, 102.
14. Poleze, L.; Ribeiro, M. L.; Francisco, R. C. T.; Campos, J. T. S.; *Ecl. Quím.* **1991**, *16*, 55.
15. Polese, L.; Minelli, E. V.; Ribeiro, M. L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1994**, *5*, 19.
16. Their, H. P.; Zeumer, H. (eds.) *Manual of Pesticide Residue Analysis*; VHC: Weinheim, Germany, **1987**, v.1, p. 37.