

IMPLEMENTAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE ORGANOFOSFORADOS EM LEITE POR CROMATOGRAFIA A GÁS COM DETECTOR FOTOMÉTRICO DE CHAMA

Lucia Helena Pinto Bastos*, Adherlene Vieira Gouvêa, Fabíola Málaga, Maria Helena Wohlers Morelli Cardoso, Silvana do Couto Jacob e Armi Wanderley da Nóbrega

Departamento de Química, Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Av. Brasil, 4365, 21045-900 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Tabela 1S. Efeito matriz identificado na matriz leite, por organofosforados, para os 5 níveis avaliados

Agrotóxicos	Níveis $\mu\text{g mL}^{-1}$				
	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Carbofenotiona, e dissulfotom				X	X
Clorpirifós e malationa		X			X
Clorpirifós metil, dissulfotom					X
Diazinona, etiona, fenitrotiona, izasofós e parationa-metflica			X		
Diclorvós (DDVP), etrinfos, forato					X
Dissulfotom-S- sulfurom			X	X	
Fosalona e iodofenfós		X	X	X	
Mevinfós e sulfoprofós		X	X		X
Pirazofos	X		X	X	X
Tebupirifós		X			
Metidationa	X		X	X	
Bromofós-etílico e metílico, pirimifós-metil e tiometona				X	
Clorfenvinfós	X			X	X
Iodofenfós		X	X		X

X: indica presença de efeito matriz no nível estudado em $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Tabela 2S. Resultados de recuperação (%), obtidos no leite, dos agrotóxicos estudados, em 6 diferentes combinações de sorventes estudadas (representadas de A a F)

Agrotóxico	Conc. adicionada $\mu\text{g kg}^{-1}$	A %	B %	C %	D %	E %	F %
Acefato	0,068	69	72	83	54	99	65
Azinfós-etílico	0,066	76	89	92	69	108	85
Azinfós-metilico	0,066	70	81	77	59	93	74
Bromofós-etílico	0,065	72	65	81	62	97	76
Bromofós-metilico	0,104	70	72	84	65	98	82
Carbofenotona	0,066	83	70	94	68	99	83
Clorfenvinfós	0,071	67	67	65	56	81	63
Clorpirifós	0,076	82	84	84	68	98	86
Clorpirifós metílico	0,073	75	83	93	65	104	88
Demetom-S-metilico	0,079	70	72	87	62	102	77
Diazinona	0,089	68	68	82	60	93	76
Diclorvós* (DDVP)	0,091	41	43	43	20	42	35
Dimetoato	0,063	83	66	66	68	76	78
Dissulfotom	0,090	65	63	77	59	90	71
Dissulfotom-S-sulfuron	0,054	70	78	87	65	96	79
Etiona	0,096	68	68	81	62	95	77
Etoprofós	0,085	65	66	64	52	76	68
Etrinfos	0,070	Na	Na	Na	Na	101	Na
Fenamifós	0,056	90	92	90	63	110	88
Fenitrotona	0,073	75	79	89	70	104	81
Fentiona	0,081	63	66	66	53	84	68
Forato	0,081	62	61	61	49	73	65
Fosalona	0,063	87	93	118	82	114	100
Fosfamidona	0,084	92	97	97	71	108	95
Fosmete	0,067	64	79	76	51	95	76
Formotiona	0,075	55	116	116	36	87	68
Iodofenfós	0,062	84	85	86	73	110	99
Iodofenfós	0,062	84	85	86	73	110	99
Izasofós	0,095	83	80	98	72	112	89
Malaoxon	0,063	81	86	86	63	96	84
Malationa	0,076	66	73	73	56	89	72
Metamidofós	0,085	65	70	81	53	83	60
Metidationa	0,046	72	76	84	63	101	84
Mevinfós	0,108	73	73	73	55	83	69
Monocrotofós	0,058	91	89	89	62	101	79
Naledo	0,074	64	52	66	56	86	87
Ometoato	0,071	66	66	86	56	88	70
Paraoxon etílico	0,089	90	94	109	79	112	100
Paraoxon metílico	0,103	77	48	86	51	91	70
Parationa-etílica	0,064	74	79	91	69	102	86
Parationa-metilica	0,064	150	153	179	130	111	176
Pirazofós	0,077	77	82	91	72	110	88
Piridafentiona	0,067	82	84	84	68	104	86
Pirimifós-etílico	0,065	75	75	75	67	99	79
Pirimifós-metilico	0,069	98	88	104	84	111	148
Profenofós	0,060	70	76	83	58	90	245
Protiofós	0,069	113	108	126	103	104	129
Sulfoprós	0,065	77	77	77	70	90	75
Terbufós	0,063	91	91	91	76	118	97
Tebupirinfós	0,085	77	77	77	64	95	81
Tetraclorvinfós	0,063	79	75	75	63	106	72
Tiometona	0,067	64	68	79	58	95	74
Triazofós	0,063	95	101	97	83	95	101
Vamidotiona	0,088	116	133	116	66	111	116

Na: Não avaliado.* Recuperação baixa todas as combinações.

Tabela 3S. Representação da equação da reta e regressão, coeficientes de determinação para as faixas de trabalho estudadas e avaliação da homogeneidade da variância dos resíduos da regressão da curva analítica no extrato orgânico em leite para os 53 organofosforados estudados

Agrotóxico e estatísticas	Faixa linear $\mu\text{g mL}^{-1}$	Equação da regressão	R ²	C _{calculado}	C tabelado k=5, n = 2	Resultados
Acefato						Homoscedástico
Anova teste F	0,011 a 0,056	$y = 3608,6907 - 14,5872$	0,976	0,595	0,684	Significante
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (525,9873) > \text{valor } p (6,708 * 10^{-12})$				
Azinfós-etílico						Homoscedástico
Anova teste F	0,011 a 0,053	$y = 2579,4604x - 2,7606$	0,984	0,431	0,684	Significante
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (775,2435) > \text{valor } p (5,651 * 10^{-13})$				
Azinfós-metilico						Homoscedástico
Anova teste F	0,011 a 0,053	$y = 2529,6020x + 0,2548$	0,978	0,431	0,684	Significante
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (591,2248) > \text{valor } p (3,188 * 10^{-12})$				
Bromofós-etílico						Homoscedástico
Anova teste F	0,052 a 0,2620	$y = 4003,1161x + 4,1636$	0,983	0,566	0,684	Significante
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (767,4118) > \text{valor } p (6030 * 10^{-13})$				
Bromofós-metilico						Homoscedástico
Anova teste F	0,014 a 0,068	$y = 3749,6160x + 1,9106$	0,976	0,580	0,684	Significante
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (519,5733) > \text{valor } p (7,252 * 10^{-12})$				
Carbofenotona						Homoscedástico
Anova teste F	0,011 a 0,053	$y = 3032,5727x - 0,0650$	0,972	0,450	0,684	Significante
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (456,0078) > \text{valor } p (1,659 * 10^{-11})$				
Clorfenvífós						Homoscedástico
Anova teste F	0,015 a 0,075	$y = 2590,2060x + 3,6448$	0,984	0,381	0,684	Significante
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (824,2578) > \text{valor } p (3,816 * 10^{-13})$				
*Clorpirifós (3 pontos)						Homoscedástico
Anova teste F	0,020 a 0,041	$y = 4286,684033x + 19,381250$	0,978	0,597	K=3, n=2 0,871	Significante
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (306,5369) > \text{valor } p (4,882 * 10^{-7})$				
Clorpirifós-metil						Homoscedástico
Anova teste F	0,012 a 0,060	$y = 40378575x + 8,4351$	0,985	0,607	0,684	Significante
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (855,0984) > \text{valor } p (1,659 * 10^{-11})$				
*Demeton S metil (3 pontos)						Homoscedástico
Anova teste F	0,011 a 0,054	$y = 5502,0713x + 1,7845$	0,978	0,724	K=3, n=2 0,871	Significante
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (0,72428) > \text{valor } p (1,659 * 10^{-11})$				
Diazinona						Homoscedástico
Anova teste F	0,014 a 0,071	$y = 4771,2734x + 2,1427$	0,976	0,664	0,684	Significante
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (529,3397) > \text{valor } p (6,442 * 10^{-12})$				
Dissulfotom S. Sulfurom						Homoscedástico
Anova teste F	0,015 a 0,0077	$y = 3267,3889x + 0,7105$	0,984	0,604	0,684	Significante
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (823,4276) > \text{valor } p (3,841 * 10^{-13})$				
*Diclorvós (3 pontos)						Homoscedástico
Anova teste F	0,029 a 0,058	$y = 4888,355843x + 7,243346$	0,980	0,498	K=3, n=2 0,871	Significante
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (348,9783) > \text{valor } p (3,127 * 10^{-7})$				
Dimetoato						Homoscedástico
Anova teste F	0,010 a 0,051	$y = 5512,6832x + 2,7054$	0,986	0,606	0,684	Significante
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (891,6945) > \text{valor } p (2,305 * 10^{-13})$				
Dissulfotom						Homoscedástico
Anova teste F	0,011 a 0,053	$y = 5001,9994x + 1,5532$	0,981	0,566	0,684	Significante
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (660,5998) > \text{valor } p (1,571 * 10^{-12})$				
Etiona						Homoscedástico
Anova teste F	0,015 a 0,077	$y = 5691,6645x + 2,6960$	0,980	0,546	0,684	Significante
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (636,2618) > \text{valor } p (1,997 * 10^{-12})$				
Etoprofós						Homoscedástico
Anova teste F	0,014 a 0,068	$y = 5281,221x + 2,3842$	0,984	0,662	0,684	Significante
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (786,5748) > \text{valor } p (5,149 * 10^{-13})$				
*Etrinfós (3 pontos)						Homoscedástico
Anova teste F	0,026 a 0,042	$y = 9740,973163x - 72,139209$	0,987	0,395	K=3, n=2 0,871	Significante
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (521,4785) > \text{valor } p (7,824 * 10^{-8})$				
Fenamifós						Homoscedástico
Anova teste F	0,009 a 0,045	$y = 3735,5422x + 1,4283$	0,971	0,358	0,684	Significante
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (432,3369) > \text{valor } p (2,325 * 10^{-11})$				
Fenitrotiona						Homoscedástico
Anova teste F	0,012 a 0,058	$y = 5106,7708x + 1,1467$	0,984	0,664	0,684	Significante
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (823,8957) > \text{valor } p (3,827 * 10^{-13})$				

Tabela 3S. continuação

Agrotóxico e estatísticas	Faixa linear $\mu\text{g mL}^{-1}$	Equação da regressão	R ²	C _{calculado}	C tabelado k=5, n=2	Resultados
Fentiona						Homoscedástico
Anova teste F	0,011 a 0,057	$y=4523,6247x + 2,0826$	0,981	0,510	0,684	
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (650,0337) > \text{valor } p (1,742 * 10^{-12})$				Significante
*Forato (3 pontos)						Homoscedástico
Anova teste F	0,026 a 0,051	$y= 4691,4285x + 5,415957$	0,992	0,481	K=3, n=2 0,871	
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (883,5896) > \text{valor } p (1,257 * 10^{-8})$				Significante
Formotiona						Homoscedástico
Anova teste F	0,010 a 0,050	$y= 4323,5736x + 1,3794$	0,986	0,473	0,684	
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (955,6693) > \text{valor } p (1,478 * 10^{-13})$				Significante
Fosfamidona						Homoscedástico
Anova teste F	0,011 a 0,054	$y= 2590,3503x + 0,3034$	0,982	0,510	0,684	
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (702,0656) > \text{valor } p (1,065 * 10^{-12})$				Significante
Fosalona						Homoscedástico
Anova teste F	0,010 a 0,051	$y= 2716,957x + 0,6514$	0,982	0,491	0,684	
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (653,2523) > \text{valor } p (1,688 * 10^{-12})$				Significante
Fosmete						Homoscedástico
Anova teste F	0,011 a 0,053	$y= 2843,8585x + 2,9419$	0,977	0,319	0,684	
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (550,247) > \text{valor } p (5,032 * 10^{-12})$				Significante
Iodofenós						Homoscedástico
Anova teste F	0,011 a 0,050	$y= 3222,1890x - 0,0156$	0,971	0,510	0,684	
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (444,3066) > \text{valor } p (1,956 * 10^{-11})$				Significante
Isazofós						Homoscedástico
Anova teste F	0,01 a 0,048	$y= 4684,4303x + 8,1952$	0,975	0,631	0,684	
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (516,1696) > \text{valor } p (7,561 * 10^{-12})$				Significante
Malaaxon						Homoscedástico
Anova teste F	0,010 a 0,050	$y= 3251,5715x + 6,0906$	0,986	0,543	0,684	
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (893,0895) > \text{valor } p (2,282 * 10^{-13})$				Significante
Malationa						Homoscedástico
Anova teste F	0,011 a 0,057	$y= 3719,5395x + 3,2411$	0,982	0,528	0,684	
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (720,0988) > \text{valor } p (9,059 * 10^{-13})$				Significante
Meditadiona						Homoscedástico
Anova teste F	0,012 a 0,062	$y= 3619,1177x + 5,5137$	0,983	0,485	0,684	
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (764,5637) > \text{valor } p (6,175 * 10^{-13})$				Significante
Metamidofós						Homoscedástico
Anova teste F	0,014 a 0,068	$y= 7131,7611x - 21,7667$	0,973	0,529	0,684	
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (467,7296) > \text{valor } p (1,413 * 10^{-11})$				Significante
*Mevinfós (3 pontos)						Homoscedástico
Anova teste F	0,023 a 0,047	$y= 3153,872083x + 13,814593$	0,990	0,433	K=3, n=2 0,871	
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (700,6748) > \text{valor } p (2,812 * 10^{-8})$				Significante
Monocrotofós						Homoscedástico
Anova teste F	0,013 a 0,067	$y= 3168,3171x - 2,2303$	0,976	0,643	0,684	
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (521,8643) > \text{valor } p (7,052 * 10^{-12})$				Significante
*Naledo (3 pontos)						Homoscedástico
Anova teste F	0,02 a 0,041	$y= 2114,138897x - 13,403303$	0,971	0,859	K=3, n=2 0,871	
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (235,9571) > \text{valor } p (1,195 * 10^{-6})$				Significante
Ometoato						Homoscedástico
Anova teste F	0,011 a 0,056	$y= 2058,9907x - 4,9230$	0,981	0,981	0,684	
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (672,7437) > \text{valor } p (1,399 * 10^{-12})$				Significante
Paraoxon etílico						Homoscedástico
Anova teste F	0,012 a 0,061	$y= 4051,5172x + 9,0458$	0,962	0,495	0,684	
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (333,4792) > \text{valor } p (1,193 * 10^{-10})$				Significante
Parationa etílica						Homoscedástico
Anova teste F	0,01 a 0,051	$y= 4368,3081x + 20,1605$	0,957	0,562	0,684	
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (286,3763) > \text{valor } p (3,092 * 10^{-10})$				Significante
Parationa-metflica						Homoscedástico
Anova teste F	0,01 a 0,05	$y= 5282,2749x + 4,8874$	0,973	0,674	0,684	
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (472,3859) > \text{valor } p (1,327 * 10^{-11})$				Significante
Pirazofós						Homoscedástico
Anova teste F	0,01 a 0,051	$y= 2508,7874x + 1,8800$	0,980	0,387	0,684	
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (472,3859) > \text{valor } p (1,327 * 10^{-11})$				Significante
Piridafentiona						Homoscedástico
Anova teste F	0,011 a 0,054	$y= 2896,6361x + 0,5592$	0,976	0,398	0,684	
Anova falta de ajuste		$F_{\text{calculado}} (536,9533) > \text{valor } p (5,883 * 10^{-12})$				Significante

Tabela 3S. continuação

Agrotóxico e estatísticas	Faixa linear $\mu\text{g mL}^{-1}$	Equação da regressão	R^2	$C_{\text{calculado}}$	C_{tabelado} $k=5, n=2$	Resultados
Pirimifós-etílico		$y = 3899,2294x + 6,5209$				Homoscedástico
Anova teste F	0,010 a 0,052	$F_{\text{calculado}} (547,5987) > \text{valor } p (5,193 * 10^{-12})$	0,977	0,666	0,684	Significante
Anova falta de ajuste						
Pirimifós-metílico		$y = 4123,0249x + 4,3524$				Homoscedástico
Anova teste F	0,01 a 0,053	$F_{\text{calculado}} (506,2561) > \text{valor } p (8,551 * 10^{-12})$	0,975	0,470	0,684	Significante
Anova falta de ajuste						
Profenofós		$y = 2622,2221x + 5,2219$				Homoscedástico
Anova teste F	0,011 a 0,053	$F_{\text{calculado}} (532,4880) > \text{valor } p (6,204 * 10^{-12})$	0,976	0,638	0,684	Significante
Anova falta de ajuste						
Protiofós		$y = 3256,1213x + 1,1661$				Homoscedástico
Anova teste F	0,01 a 0,05	$F_{\text{calculado}} (1023,6405) > \text{valor } p (9,507 * 10^{-14})$	0,987	0,508	0,684	Significante
Anova falta de ajuste						
Sulprofós		$y = 3218,7019x + 1,9930$				Homoscedástico
Anova teste F	0,01 a 0,052	$F_{\text{calculado}} (615,1118) > \text{valor } p (2,477 * 10^{-12})$	0,979	0,268	0,684	Significante
Anova falta de ajuste						
*Terbufós (3 pontos)		$y = 3906,192569x + 17,206566$				Homoscedástico
Anova teste F	0,024 a 0,049	$F_{\text{calculado}} (1409,8103) > \text{valor } p (2,472 * 10^{-9})$	0,995	0,747	$K=3, n=2$ 0, 871	Significante
Anova falta de ajuste						
Tebupirinfós		$y = 4188,5914x + 0,4940$				Homoscedástico
Anova teste F	0,011 a 0,056	$F_{\text{calculado}} (617,3235) > \text{valor } p (2,421 * 10^{-12})$	0,979	0,462	0,684	Significante
Anova falta de ajuste						
Tetraclorvinfós		$y = 2787,7877x + 4,9800$				Homoscedástico
Anova teste F	0,01 a 0,051	$F_{\text{calculado}} (631,8844) > \text{valor } p (2,087 * 10^{-12})$	0,980	0,457	0,684	Significante
Anova falta de ajuste						
Tiometona		$y = 5279,9076x - 1,6444$				Homoscedástico
Anova teste F	0,01 a 0,048	$F_{\text{calculado}} (459,5848) > \text{valor } p (1,579 * 10^{-11})$	0,972	0,644	0,684	Significante
Anova falta de ajuste						
Triazofós		$y = 2508,7874x + 1,8800$				Homoscedástico
Anova teste F	0,01 a 0,051	$F_{\text{calculado}} (643,5612) > \text{valor } p (1,857 * 10^{-12})$	0,980	0,583	0,684	Significante
Anova falta de ajuste						
Triazofós		$y = 2508,7874x + 1,8800$				Homoscedástico
Anova teste F	0,01 a 0,051	$F_{\text{calculado}} (643,5612) > \text{valor } p (1,857 * 10^{-12})$	0,980	0,583	0,684	Significante
Anova falta de ajuste						