



Desenvolvimento de método analítico para a determinação de resíduos de herbicidas em capim-elefante



***Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Meio Ambiente
Ministério da Agricultura e Pecuária***

**BOLETIM DE PESQUISA
E DESENVOLVIMENTO
96**

**Desenvolvimento de método analítico
para a determinação de resíduos de
herbicidas em capim-elefante**

*Marcia Regina Assalin
Alexandre Magno Brighenti
Sonia Cláudia do Nascimento de Queiroz*

***Embrapa Meio Ambiente
Jagariúna, SP
2023***

Embrapa Meio Ambiente

Rodovia SP-340, Km 127,5, Tanquinho Velho
Caixa Postal 69, CEP: 13918-110, Jaguariúna, SP
Fone: +55 (19) 3311-2610
Fax: +55 (19) 3311-2640
www.embrapa.br/meio-ambiente/
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

Comitê Local de Publicações
da Embrapa Meio Ambiente

Presidente
Janaina Paula Marques Tanure

Secretário-Executivo
Anderson Soares Pereira

Membros
*Janaina Paula Marques Tanure, Cristiano Menezes,
Aline Telles Biasoto Marques, Alfredo Jose Barreto
Luiz, Marcos Eliseu Losekann, Maria Cristina Tordin,
Maria de Cléofas Faggion Alencar, Nilce Chaves
Gattaz, Priscila de Oliveira, Sonia Claudia do
Nascimento de Queiroz e Victor Paulo Marques Simão*

Revisão de texto
Eliana de Souza Lima

Normalização bibliográfica
Victor Paulo Marques Simão (CRB-8/5139)

Projeto gráfico
Carlos Eduardo Felice Barbeiro

Editoração eletrônica
Silvana Cristina Teixeira

Foto da capa
Antonio Vander Pereira

1ª edição eletrônica
2023

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Embrapa Meio Ambiente 2965-7326

Assalin, Marcia Regina

Desenvolvimento de método analítico para a determinação de resíduos de herbicidas em capim-elefante / Marcia Regina Assalin Alexandre Magno Brighenti e Sonia Claudia do Nascimento de Queiroz. – Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2023.

18 p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento / Embrapa Meio Ambiente, e-ISSN 2965-7326; 96).

1. Herbicida. 2. Análise química 3. Espectrometria de massas. 4. Capim elefante. 5. Erva invasora. I. Assalin, Márcia Regina. II. Brighenti, Alexandre Magno. III. Queiroz, Sonia Claudia do Nascimento de. IV. Título. V. Série.

CDD (21. Ed.) 543.65

Sumário

Resumo	5
Abstract	6
Introdução.....	7
Materiais e Métodos	9
Resultados e Discussão	12
Conclusão.....	16
Agradecimentos.....	16
Referências	16

Desenvolvimento de método analítico para a determinação de resíduos de herbicidas em capim-elefante*

Marcia Regina Assalin¹

Alexandre Magno Brighenti²

Sonia Claudia do Nascimento de Queiroz³

Resumo – O capim elefante, (*Pennisetum purpureum Schum*) apresenta elevado potencial para a produção de biomassa, constituindo-se numa forragem de alta qualidade. É intensamente utilizado na alimentação de ruminantes e na produção de biocombustíveis. A produtividade e a qualidade da forragem são diretamente afetadas pela interferência de plantas daninhas, resultando em considerável perda de produtividade. No Brasil não existem herbicidas registrados para o controle seletivo de plantas invasoras em cultivos de capim-elefante, sendo necessários estudos sobre potenciais herbicidas para este fim. Este trabalho tem como objetivo otimizar e validar um método multirresíduo, para determinação de atrazina, clorimurrom-etilico, halossulfurom-metilico, metsulfurom-metilico, nicossulfurom e metolacoloro, baseado no método de extração QuEChERS e quantificação por LC-MS. Diferentes adsorventes (PSA, C18, Florisil® e GCB) foram avaliados para a limpeza do extrato com o intuito de reduzir a interferência dos compostos da matriz a fim de aumentar a confiabilidade dos resultados. O método analítico otimizado foi validado considerando-se os seguintes parâmetros de desempenho: seletividade, linearidade, limite de detecção (LD) limite de quantificação (LQ), exatidão (recuperação) e precisão. O método mostrou-se seletivo e linear na faixa de trabalho estudada (0,01 a 0,3 mg kg⁻¹). O LD foi estabelecido em 0,006 mg kg⁻¹ para todos os herbicidas. O LQ foi estabelecido em 0,01 mg kg⁻¹ para todos os herbicidas, com exceção do metsulfurom- metílico (0,02 mg kg⁻¹). Os valores de recuperação e precisão foram considerados satisfatórios.

Termos para indexação: *Pennisetum purpureum Schum*, plantas invasoras, QuEChERS, espectrometria de massas, LC-MS.

* Texto e dados anteriormente publicados em: ASSALIN, M. R.; Santos, A. M. B. dos; QUEIROZ, S. C. do N. Optimization and Validation of an Analytical Method for Determination of Herbicides Residues in Elephant Grass. *Austin Environmental Sciences*, v. 5, n. 2, article 1049, 2020.

¹ Química, doutora em Ciências, analista da Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, SP.

² Agrônomo, doutor em Fitotecnia, pesquisador da Embrapa Gado de Leite, Juiz de Fora, MG.

³ Química, doutora em Ciências, pesquisadora da Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, SP.

Development of an analytical method for the determination of herbicide residues in elephant grass

Abstract – Elephant grass, (*Pennisetum purpureum Schum*) has a high potential for biomass production and it is most used for feeding animals with high-quality forage. Its use has been well-established in feeding ruminant animals and producing biofuels. Forage productivity and quality are directly affected by weed interference, resulting in considerable yield loss. In Brazil, there are no registered herbicides for the selective control weeds in elephant grass crops. Studies on potential herbicides for this purpose are necessary. Several studies on the potential of herbicides of weeds in elephant grasses have been developed. This work aims to optimize and validate a multi-residue method for the determination of atrazine, chlorimuron-ethyl, halosulfuron-methyl, metsulfuron-methyl, nicosulfuron, and metolachlor based on the extraction method of QuEChERS and quantification using LC-MS. Different adsorbents (PSA, C18, Florisil®, and GCB) were evaluated for the cleaning of the extract to reduce the interference of the matrix compounds to increase the reliability of the results. The optimized analytical method was validated considering the following performance parameters: selectivity, linearity, limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), accuracy (recovery), and precision. The optimized method was selective and linear in the studied work range of 0.01 to 0.3 mg kg⁻¹ for all the tested herbicides except in the case of metsulfuron-methyl (at 0.02 mg kg⁻¹). The recovery and precision values were considered satisfactory.

Index terms: *Pennisetum purpureum Schum*, invasive grasses, QuEChERS, mass spectrometry, LC-MS.

Introdução

O capim-elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.), membro da família Poaceae, é uma gramínea perene, rizomatosa, nativa da África tropical (Schmelzer, 1997; Brighenti et al., 2017). Foi introduzido no Brasil no início do século 20 e disseminado por todas as regiões do país. Apresenta elevado potencial para a produção de biomassa, constituindo-se numa forragem de alta qualidade. É utilizado na alimentação de ruminantes e na produção de biocombustíveis (Brighenti et al., 2017).

Ao apresentar um lento desenvolvimento inicial, é bastante sensível à interferência de plantas daninhas, principalmente no período que sucede o plantio, resultando em considerável perda de produtividade (Brighenti et al., 2017).

Uma das estratégias para o controle de plantas invasoras nos diferentes cultivos é a utilização de herbicidas. Herbicidas são amplamente utilizados para garantir a produtividade da agricultura, de forma a atender a demanda por alimentos e biocombustíveis (Carvalho et al., 2019; Chen et al., 2020). No Brasil não existem herbicidas registrados para o controle seletivo de plantas daninhas em cultivos de capim elefante (Brighenti et al., 2017). O controle de plantas daninhas de gramíneas, como a *Brachiaria* spp., nestes cultivos é extremamente difícil devido às semelhanças morfológicas entre as duas espécies. Pesquisas visando ao controle químico de espécies infestantes em cultivos de capim-elefante são extremamente importantes a fim de evitar perdas de produtividade e qualidade da forragem. A aplicação de herbicidas no campo demanda a necessidade de monitoramento de seus resíduos para se evitar a possível contaminação de produtos derivados da pecuária, como leite e carne (Heo et al., 2022).

Assim, são necessários métodos analíticos confiáveis para a quantificação de resíduos de herbicidas em capim-elefante. Matrizes que apresentam pigmentos como a clorofila, ácidos graxos e proteínas na sua composição, a preparação da amostra torna-se a etapa mais crítica da análise de resíduos (Song et al., 2019). Isso porque os compostos co-extraídos podem afetar a resposta instrumental dos analitos, o que resulta num impacto direto na

precisão e repetibilidade dos resultados, bem como mudanças no tempo de retenção e linearidade (Wu et al., 2022).

Dentre os métodos de preparação de amostra para a análise de resíduos, o método QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Robust and Safe) é amplamente utilizado devido à sua simplicidade e rapidez (realizado em apenas duas etapas, extração dos analitos e limpeza do extrato por meio de extração dispersiva em fase sólida) além de ser seguro e de baixo custo (Anastassiades et al., 2003).

Embora tenha sido originalmente desenvolvido para determinação de resíduos de pesticidas em frutas e outros vegetais, atualmente, o método QuEChERS vem sendo utilizado na determinação de contaminantes em diferentes matrizes, tais como, músculo de tilápia, sedimento e forrageiras (Nunes et al., 2018; Souza et al., 2019; Wu et al., 2022). Algumas modificações em relação ao método original, como acidificação do solvente de extração, uso de diferentes adsorventes, extração em meio não tamponado, entre outras, têm sido propostas em função dos diferentes pesticidas e tipos de matrizes existentes (Xu et al., 2016; Steinborn et al., 2017).

Diferentes adsorventes como amina primária-secundária (PSA), octadecyl (C18), carbono grafitizado (GCB) e Florisil® (silicato sintético de magnésio amorfo) têm sido frequentemente utilizados na limpeza de extratos de matrizes complexas, com diferentes finalidades. A eficácia da etapa de limpeza realizada por meio da extração em fase sólida dispersiva (d-SPE) depende do tipo de matriz, da natureza dos compostos-alvo e das quantidades e tipos de adsorventes utilizados (Kaczynski, 2017; Heo et al., 2022).

PSA é um adsorvente de troca aniônica fraca, usado para adsorver moléculas polares e remover outros compostos co-extraídos da matriz, como ácidos graxos, ácidos orgânicos e açúcares (Tomasini et al., 2012; Sampaio et al., 2013), enquanto o C18 é utilizado na remoção de compostos apolares (Baptista et al., 2017). GCB e Florisil® são usados para remover pigmentos de extratos de amostras, como a clorofila, que é bastante problemática na análise de pesticidas. A seleção de adsorventes e de quantidades a serem utilizadas na etapa de limpeza do extrato são desafios da preparação da amostra (Heo et al., 2022).

Neste estudo buscou-se otimizar e validar um método baseado em QuEChERS e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas de alta resolução (LC-QtoF-MS), para a determinação simultânea de resíduos de

atrazina, metolacloro e das sulfoniluréias clorimurom-etílico, halossulfurom-metilo, metsulfurom-metílico, nicossulfurom em capim-elefante. Para reduzir a interferência dos compostos da matriz, diferentes sorventes (PSA, C18, Florisil® e GCB) foram avaliados com o intuito de melhorar a precisão e a exatidão dos resultados.

Materiais e Métodos

Herbicidas

Neste estudo foram utilizados herbicidas que pertencem a três diferentes grupos químicos com distintos mecanismos de ação. Os padrões analíticos foram adquiridos do Dr. Ehrenstorfer (Alemanha), ChemService e Accustandard (EUA) com pureza superior a 98%. A Tabela 1 apresenta os herbicidas analisados.

Tabela 1. Herbicidas analisados, grupo-químico e características físico-químicas

Herbicida	Fórmula Molecular	Grupo químico	pK	Log Koc
Atrazina	$C_8H_{14}ClN_5$	triazina	1,6	2,61
Clorimurom-etílico	$C_{15}H_{15}ClN_4O_6S$	sulfonilureia	4,2	2,50
Halossulfurom-metílico	$C_{13}H_{15}ClN_6O_7S$	sulfonilureia	3,4	-0,02
Metolacloro	$C_{15}H_{22}ClNO_2$	loroacetanilida	-	3,13
Metsulfurom-metílico	$C_{14}H_{15}N_5O_6S$	sulfonilureia	3,8	2,20
Nicossulfurom	$C_{15}H_{18}N_6O_6S$	sulfonilureia	4,8 7,6	0,61
pK - constante de dissociação Koc - coeficiente de partição octanol-água				

Reagentes

Sulfato de magnésio anidro (MgSO_4), cloreto de sódio (NaCl), C18 e GCB (adsorventes) foram fornecidos pela Sigma-Aldrich Company Ltd. (St. Louis, MO, EUA). Os adsorventes PSA e Florisil® foram adquiridos da Agilent (EUA) e Merck Millipore, respectivamente. Água ultrapura foi produzida por meio de um sistema Milli-Q Elix-Rios/Advantage A10 (Millipore, Molsheim, França). Metanol (MeOH) e acetonitrila (ACN) foram obtidos da Tedia (Fairfield, EUA). Todos os solventes utilizados foram grau HPLC e os demais reagentes, grau analítico.

Soluções-padrão

Soluções-estoque individuais ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$) de cada herbicida foram preparadas em metanol e armazenadas a $-18 \text{ }^\circ\text{C}$. Uma solução de trabalho contendo todos os herbicidas ($10 \mu\text{g mL}^{-1}$, metanol) foi preparada por meio de diluições apropriadas da solução estoque de cada herbicida e utilizada para a obtenção da curva analítica (metanol: ácido fórmico 0,1%, 50:50, v/v).

Instrumentação

Os herbicidas foram analisados utilizando-se um cromatógrafo líquido de ultra performance acoplado a um espectrômetro de massas de alta resolução (UPLC-QtoF-MS) com fonte de ionização eletrospray (ESI). O software MassLynx (versão 4.1) foi utilizado (Waters Corp., Milford, MA, EUA) para a aquisição dos dados. A separação cromatográfica foi realizada a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ em coluna analítica BEH C18 ($100 \text{ mm} \times 2,1 \text{ mm}$, $1,7 \mu\text{m}$) (Waters), com gradiente linear de eluição, iniciando-se com 50:50 (v/v) metanol e ácido fórmico 0,1%, atingindo-se 90% de metanol em 10 minutos, retornando à composição inicial em 5 minutos, totalizando 15 minutos de corrida. A vazão da fase móvel utilizada foi de $0,15 \text{ mL min}^{-1}$ e volume de injeção de $10 \mu\text{L}$. Um espectrômetro de massas foi operado em modo positivo de ionização, capilar em 3000 V, cone de amostra e cone de extração em 18 V e 4 V, respectivamente. O potencial da placa microcanal (MCP) foi definido em 2000 V. O nitrogênio foi utilizado como gás de nebulização (20 L h^{-1}) e dessolvatação (500 L h^{-1} , $400 \text{ }^\circ\text{C}$). Argônio foi utilizado como gás de colisão. Os dados foram adquiridos em modo varredura no intervalo de 100 a 500 m/z.

Preparo das amostras

As amostras foram preparadas de acordo com o método QuEChERS com modificações, conforme descrito a seguir. Amostras de capim-elefante foram homogeneizadas em Robot Coupe Blixer. Inicialmente, 5 g de amostra foram adicionados a um tubo de polipropileno (50 mL) e 15 mL de acetonitrila acidificada (ácido fórmico a 1%) foi adicionada para a extração dos analitos. A mistura foi agitada vigorosamente em vortex por 1 min. Em seguida, 4 g de $MgSO_4$ e 1 g de NaCl foram adicionados, agitados por mais 2 minutos, e em seguida centrifugados (10.000 rpm, 10 °C, 10 minutos). A etapa de limpeza foi realizada por extração em fase sólida dispersiva (d-SPE), utilizando-se duas combinações de adsorventes (750 mg de $MgSO_4$, 150 mg de PSA, 50 mg C18 e 25 mg de GCB) e (750 mg de $MgSO_4$, 150 mg de PSA, 50 mg de C18 e 25 mg de Florisil®). Em seguida, o extrato foi seco sob fluxo de N_2 , reconstituído em 1,0 mL de fase móvel e filtrado (0,22 μm -PVDF) diretamente no vial de injeção.

Validação do método

Amostras de capim-elefante (sem aplicação de herbicidas) foram utilizadas para a otimização e validação do método analítico. Os parâmetros de desempenho avaliados foram seletividade, linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), exatidão (recuperação) e precisão, com base nos parâmetros e critérios estabelecidos pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro) na publicação DOQ-CGCRE-008, revisão 09 de 06/2020 (Orientação sobre validação de métodos analíticos - Inmetro, 2020).

A seletividade do método foi avaliada comparando-se os cromatogramas de amostras branco ($n=10$) e amostras fortificadas com soluções padrão de herbicidas ($n=10$). As curvas analíticas foram construídas em extrato branco da matriz, utilizando-se sete concentrações diferentes, com triplicata de cada concentração, compreendidas na faixa de 0,01 a 0,3 $\mu g mL^{-1}$. A linearidade foi estimada por meio da análise de regressão linear pelo método de mínimos quadrados. Curvas analíticas que apresentaram coeficiente de determinação (r^2) maiores que 0,99 foram consideradas lineares. O limite de quantificação (LQ) foi estabelecido como a menor concentração validada com exatidão e precisão aceitáveis para cada herbicida.

A exatidão foi determinada por meio de ensaios de recuperação, resultante da análise de cinco amostras fortificadas em três diferentes concentrações ($1 \times$ LQ, $2 \times$ LQ e $10 \times$ LQ), sendo considerado aceitável valores de recuperação compreendidos entre 70-120%. A precisão do método foi obtida através de estudo de repetibilidade ($n=5$) por meio de ensaios de recuperação, em três diferentes níveis de fortificação, realizados no mesmo dia, sendo considerado aceitável o coeficiente de variação inferior a 20% ($CV < 20\%$).

Resultados e Discussão

Os herbicidas do grupo das sulfonilureias são ácidos fracos, com valores de pK na faixa de 3,4 a 4,6. No pH de extração estes herbicidas encontram-se nas formas não ionizadas. Atrazina, por sua vez é uma base fraca e a forma não dissociada é predominante no pH de extração ($pH > pK$). Já o metalocloro é um herbicida não ionizável e, portanto, não apresenta carga em função do pH. A extração ácida mantém os analitos, que são ácidos fracos na forma não ionizada, que facilita a extração pelo solvente orgânico e conseqüentemente possibilita melhor recuperação dos analitos. Ni et al. (2018) obtiveram recuperações na faixa de 70,2 a 119,8% ao utilizar a extração ácida dos herbicidas halossulfurom-metilico e metsulfurom-metilico em amostras de arroz, milho, trigo e soja fortificadas em 5 e 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Song et al. (2019) obtiveram resultados de recuperação satisfatórios para sete sulfonilureias em amostras de morango por meio da extração sólido-líquido dispersiva, utilizando acetonitrila acidificada com 1% de ácido fórmico.

Diferentes combinações de adsorventes (PSA, C18 e Florisil®) e (PSA, C18 e GCB) foram estudadas na etapa de limpeza do extrato. MgSO_4 foi utilizado para reduzir o volume da fase aquosa, e conseqüentemente, remover os interferentes solúveis em água. PSA e C18 são geralmente utilizados na etapa d-SPE. PSA é utilizado para remover açúcares, ácidos orgânicos e alguns pigmentos. C18 é utilizado para remover compostos não polares, como lipídios e ceras (Monteiro et al., 2014; Baptista et al., 2017; Kaczynski, 2017; Rejczak et al., 2017). A extração ácida, na qual os analitos são mantidos na forma não ionizada, contribui para a não adsorção dos analitos, principalmente ácidos fracos pelo PSA, o que resultaria em baixos valores de recuperação (Ni et al., 2018). A eficiência dos métodos d-SPE

(PSA, C18 e Florisil®, e PSA, C18 e GCB) foi avaliada e comparada por meio de ensaios de recuperação em amostras fortificadas na concentração de 0,1 mg kg⁻¹ e quantificadas por meio de curvas analíticas construídas no extrato da matriz. A Tabela 2 apresenta os valores de recuperação obtidos em função dos adsorventes utilizados na etapa de limpeza do extrato. Embora ambos os procedimentos tenham resultado em recuperação satisfatória, observou-se maior eficiência na remoção da clorofila quando se utilizou GCB, sendo, então, o procedimento adotado.

Tabela 2. Recuperação de herbicidas em amostras fortificadas a 0,1 mg kg⁻¹ submetidas à etapa de limpeza do extrato, utilizando-se diferentes combinações de sorventes

Herbicidas	% Recuperação PSA, C18 e Florisil®	% Recuperação PSA, C18 e GCB
Atrazina	101,05	91,25
Clorimuirom-etílico	95,70	101,00
Halossulfurom-metilico	83,20	79,30
Metsulfurom-metilico,	96,65	87,45
Nicossulfurom	106,35	80,05
Metolacloro	107,10	72,80

Validação do Método

Neste estudo foi pesquisado um método para identificação e quantificação de herbicidas por meio de extração QuEChERS e análise por LC-MS. Para fins quantitativos, o íon molecular foi monitorado. Os herbicidas foram identificados e confirmados por meio da massa exata (m/z) do íon molecular considerando erro de massa inferior a 5 mDa e tempo de retenção em relação ao padrão analítico nas amostras fortificadas (Tabela 3). Com exceção da atrazina, todos os demais compostos foram monitorados como adutos de sódio $[M+Na]^+$.

Tabela 3. Tempo de retenção e *m/z* monitorados dos herbicidas analisados em capim elefante.

Composto	Fórmula Molecular	Tempo de retenção (min)	Massa monoisotópica (Da)	<i>m/z</i> experimental
Atrazina	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	3,25	215,0938	216,1016 [M+H] ⁺
Clorimurómetílico	C ₁₅ H ₁₅ ClN ₄ O ₆ S	4,39	414,0401	437,0299 [M+Na] ⁺
Halossulfuron metílico	C ₁₃ H ₁₅ ClN ₆ O ₇ S	5,34	434,0411	457,0309 [M+Na] ⁺
Metolacoloro	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	5,29	283,1339	306,1237 [M+Na] ⁺
Metsulfurom metílico	C ₁₄ H ₁₅ N ₅ O ₆ S	2,17	381,0743	404,0641 [M+Na] ⁺
Nicossulfurom	C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O ₆ S	2,17	410,1009	433,0906 [M+Na] ⁺

A seletividade do método foi avaliada comparando-se os cromatogramas obtidos de amostras em branco (n=10) e as amostras fortificadas com padrão analítico dos herbicidas (n=10). Não foram observados picos nos cromatogramas da amostra branco no mesmo tempo de retenção dos analitos de interesse. O LD foi estabelecido em 0,006 mg kg⁻¹ para todos os herbicidas. O coeficiente de determinação foi superior a 0,99, mostrando-se linear na faixa de trabalho estudada 0,01 a 0,3 mg kg⁻¹.

A Figura 1 apresenta os resultados de recuperação para os analitos estudados. Com relação ao herbicida metsulfurom metílico, a recuperação média na concentração de 0,01 mg kg⁻¹ foi de 46,9%, abaixo do valor aceitável, sendo, portanto, não aceito como validado. Assim, o LQ para este composto foi estabelecido em 0,02 mg kg⁻¹ e para os demais herbicidas estudados em 0,01 mg kg⁻¹. O LQ de um método analítico multirresíduos é um dos parâmetros mais importantes a ser estabelecido, principalmente em estudos de monitoramento. O ideal é que o LQ seja inferior ao limite máximo

de resíduos (LMR) autorizado para a matriz de interesse. Dentre os herbicidas analisados, apenas o metsulfurom metílico é autorizado para ser aplicado em pastagens, com LMR 0,1 mg kg⁻¹. Neste método o LQ estabelecido para este herbicida foi cinco (5) vezes inferior ao LMR permitido para pastagens (Mapa).

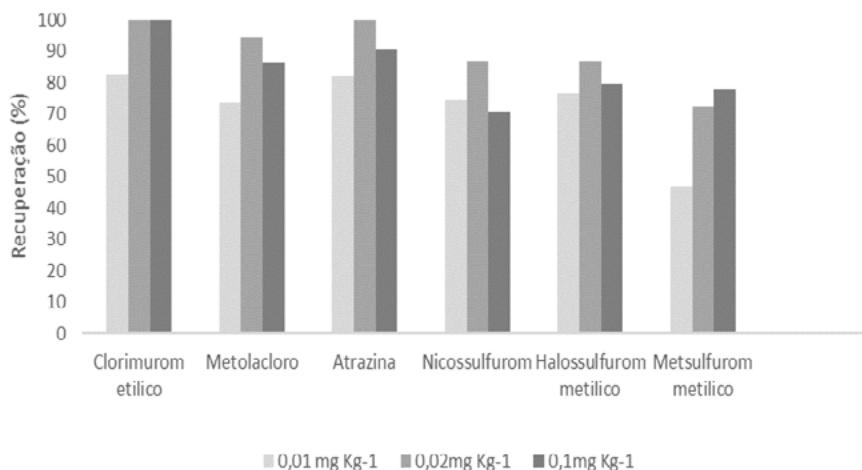


Figura 1. Valores médios de recuperação (n=5) para os herbicidas estudados em diferentes concentrações.

Aplicação do método analítico

Amostras de capim-elefante genuinamente contaminadas (incorridas) foram obtidas a partir de um experimento realizado no campo experimental da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa). Um total de 12 amostras foi analisado nas quais diferentes doses de formulações comerciais dos herbicidas foram aplicadas. Foram detectados resíduos de atrazina em duas amostras na concentração de 0,06 e 0,05 mg kg⁻¹. Metolacoloro foi encontrado em uma única amostra, na concentração de 0,01 mg kg⁻¹. Halossulfurom-metil foi encontrado em duas amostras nas concentrações de 0,03 e 0,01 mg kg⁻¹. Os demais herbicidas não foram detectados nas amostras (≤LD).

Conclusões

Os resultados obtidos para os parâmetros de validação mostraram que o método analítico é adequado para a análise de resíduos dos herbicidas estudados, corroborando com estudos de potenciais herbicidas para o controle de ervas daninhas em capim-elefante.

Agradecimentos

À Embrapa, pelo apoio financeiro (Proc. N. 13.16.04.001.00.05.002).

Referências

ANASTASSIADES, M.; LEHOTAY, S. J.; STAJNBAHER, D.; SCHENCK, F. J. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of Aoac International**, v. 86, n. 2, p. 412-431, 2003.

BAPTISTA, R. C.; FERNANDES, M. A. M.; GILVERTE, S.; QUEIROZ, S. C. N.; ASSALIN, M. R.; FERRACINI, V. L.; MONTEIRO, A. L. G.; REYES, F. G. R. Determination of moxidectin in serum by liquid chromatography-tandem mass spectrometry and its application in pharmacokinetic study in lambs. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 2, p. 250-256, 2017.

BRIGHENTI, A. M.; CALSAVARA, L. H. F.; VAROTTO, Y. V. G. Preemergence herbicides on weed control in elephant grass pasture. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 41, n. 1, p. 52-59, 2017.

CARVALHO, P. S.; GUIMARAES, G. G. F.; DINIZ, L. F.; ELLENA, J.; RIBEIRO, C. Highly water soluble agrichemicals by using engineered organic salts for reducing adverse environmental impacts. **Green Chemistry**, v. 21, n. 23, p. 6419-6429, Dec 2019..

CHEN, Y.; YU, Y. R.; LIU, X. W.; YANG, Y.; LU, P.; HU, D. Y. Development and validation of a liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for multiresidue determination of 25 herbicides in soil and tobacco. **Chromatographia**, v. 83, n. 2, p. 229-239, 2020.

HEO, H. M.; JO, H. W.; CHANG, H. R.; MOON, J. K. Development of simultaneous analytical method for imidazoline herbicides from livestock products by UHPLC-MSMS. **Foods**, v. 11, n. 12, article 1781, 2022.

INMETRO. Coordenação Geral de Acreditação. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**: documento de caráter orientativo: DOQ-CGCRE-008. revisão junho 2020. Brasília, DF, 2020.

KACZYNSKI, P. Clean-up and matrix effect in LC-MS/MS analysis of food of plant origin for high polar herbicides. **Food Chemistry**, v. 230, p. 524-531, Sep 2017.

MONTEIRO, R. T. R.; SILVA, G. H. da; MESSIAS, T. G.; QUEIROZ, S. C. do N. de; ASSALIN, M. R.; SOUZA, D. R. C. de; ALVES, C. H. R.; FERREIRA, A. C.; BLAISE, C. Chemical and ecotoxicological assessments of water samples before and after being processed by a water treatment plant. **Revista Ambiente & Água**, v. 9, n. 1, p. 6-18, 2014.

NI, Y. X.; YANG, H.; ZHANG, H. T.; HE, Q. A.; HUANG, S. Q.; QIN, M. L.; CHAI, S. S.; GAO, H. H.; MA, Y. N. Analysis of four sulfonylurea herbicides in cereals using modified Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe sample preparation method coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1537, p. 27-34, 2018.

NUNES, K. S. D.; ASSALIN, M. R.; VALLIM, J. H.; JONSSON, C. M.; QUEIROZ, S. C. do N. de; REYES, F. G. R. Multiresidue method for quantification of sulfonamides and trimethoprim in tilapia fillet by liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry using QuEChERS for sample preparation. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2018, article 4506754, 2018.

REJCZAK, T.; TUZIMSKI, T. Method development for sulfonylurea herbicides analysis in rapeseed oil samples by hplc-dad: comparison of zirconium-based sorbents and EMR-lipid for clean-up of QuEChERS extract. **Food Analytical Methods**, v. 10, n. 11, p. 3666-3679, 2017.

SAMPAIO, M. R. F.; TOMASINI, D.; CARDOSO, L. V.; CALDAS, S. S.; DUARTE, F. A.; PRIMEL, E. G. A method for the determination of multiclass pesticides in sugarcane juice employing QuEChERS and LC-ESI-MS/MS. **Analytical Methods**, v. 5, n. 8, p. 2028-2033, 2013.

SCHMELZER, G. H. Review of Pennisetum section Brevivalvula (Poaceae). **Euphytica**, v. 97, n. 1, p. 1-20, 1997.

SONG, N. E.; SEO, D. H.; CHOI, J. Y.; YOO, M.; KOO, M.; NAM, T. G. Dispersive Solid-Liquid Extraction Coupled with LC-MS/MS for the Determination of Sulfonylurea Herbicides in Strawberries. **Foods**, v. 8, n. 7, 2019.

SOUZA, D. R. C. de; ASSALIN, M. R.; DOS SANTOS, R. S.; DORES, E. Method validation for multiresidue pesticide determination in riverbed sediment using QuEChERS and GC-MS/MS and application in samples from an important watershed in Central Western Brazil. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 100, n. 13, p. 1536-1548, 2020.

STEINBORN, A.; ALDER, L.; SPITZKE, M.; DORK, D.; ANASTASSIADES, M. Development of a QuEChERS-Based Method for the Simultaneous Determination of Acidic Pesticides, Their Esters, and Conjugates Following Alkaline Hydrolysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 6, p. 1296-1305, 2017.

TOMASINI, D.; SAMPAIO, M. R. F.; CALDAS, S. S.; BUFFON, J. G.; DUARTE, F. A.; PRIMEL, E. G. Simultaneous determination of pesticides and 5-hydroxymethylfurfural in honey by the modified QuEChERS method and liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. **Talanta**, v. 99, p. 380-386, 2012.

WU, X. Q.; LI, T. M.; FENG, H. L.; XIE, Y. J.; LIU, F. Y.; TONG, K. X.; FAN, C. L.; LIU, Y. T.; CHEN, H. Multi-residue analysis of 206 pesticides in grass forage by the one-step quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method combined with ultrahigh-performance liquid chromatography quadrupole orbitrap mass spectrometry. **Journal of Separation Science**, v. 45, n. 14, p. 2520-2528, 2022.

XU, X.; ZHANG, X. M.; DUHORANIMANA, E.; ZHANG, Y.; SHU, P. Determination of methenamine residues in edible animal tissues by HPLC-MS/MS using a modified QuEChERS method: Validation and pilot survey in actual samples. **Food Control**, v. 61, p. 99-104, Mar 2016.

Embrapa

Meio Ambiente

MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA E
PECUÁRIA

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
UNIÃO E RECONSTRUÇÃO