

AValiação DA CONFORMIDADE DOS NÍVEIS DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS EM UVAS COM A LEGISLAÇÃO RECORRENDO À INCERTEZA DA MEDIÇÃO

Tiago S. Branco ^a, Ricardo J. N. Bettencourt da Silva ^b, Júlia R. Santos ^b

^a Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Monte de Caparica, 2829-516 Caparica

^b Direcção-Geral de Protecção das Culturas (Laboratório de Resíduos de Pesticidas) – Quinta do Marquês, 2780-155 Oeiras

Palavras-chave: Metrologia química, Incerteza, Abordagem Diferencial, Resíduos de Pesticidas, Uvas.

Resumo

O controlo oficial de resíduos de pesticidas nos produtos de origem vegetal à disposição do consumidor tem como objectivos a salvaguarda da saúde pública e a disciplina dos agricultores na utilização dos produtos fitofarmacêuticos.

Os limites máximos de resíduos (LMR) legislados são estabelecidos tendo por base as práticas fitossanitárias necessárias para a protecção das culturas, o consumo do produto agrícola e a toxicidade dos resíduos para o consumidor. Com estes limites, pretende-se também garantir a eliminação de entraves à livre circulação dos produtos agrícolas nos mercados, e proteger os interesses dos operadores económicos que respeitam os limites máximos de resíduos em vigor.

Habitualmente, os LMR encontram-se bem abaixo dos parâmetros toxicológicos, o que constitui uma garantia adicional para o consumidor. Desta forma, quando a saúde do consumidor se encontra devidamente acautelada, a avaliação da conformidade com a legislação tem um impacto predominantemente económico. A definição de critérios objectivos de avaliação desta conformidade é essencial para garantir a transparência na gestão destes interesses, de extrema relevância sócio-económica. O conceito de incerteza da medição, tal como definido no Vocabulário Internacional de Metrologia [1], é a ferramenta de excelência para a comparação de resultados analíticos entre si e com os respectivos limites legais. O destaque deste conceito na Norma ISO/IEC 17025 [2] representa a tomada de consciência a nível mundial da sua relevância.

Este trabalho apresenta um estudo de validação e quantificação da incerteza da medição para a determinação de resíduos de pesticidas em uvas com vista a avaliar a adequação do método analítico proposto para a avaliação objectiva da conformidade dos resíduos. A quantificação da incerteza da medição foi realizada através da abordagem diferencial [3, 4] que, ao envolver o desenvolvimento de um modelo detalhado do desempenho analítico, permite a compreensão do método analítico do ponto de vista metrológico.

1 Introdução

A monitorização de resíduos de pesticidas em produtos de origem vegetal tem como objectivos principais garantir a segurança dos consumidores e promover a disciplina na utilização dos produtos fitofarmacêuticos. No âmbito da monitorização, os valores de resíduos quantificados são comparados com os limites máximos de resíduos (LMR)

legislados, os quais, tanto quanto os conhecimentos científicos disponíveis o permitem afirmar em cada momento, garantem a saúde do consumidor, geralmente com uma grande margem de segurança. Por outro lado, com aqueles limites pretende-se também evitar quaisquer barreiras artificiais à livre circulação dos produtos agrícolas no comércio mundial, sob a alegação de não cumprimento dos LMR, problema este que pode atingir grandes repercussões económicas.

A aplicação do conceito de incerteza da medição, para além de constituir actualmente um requisito da Norma ISO/IEC 17025 [2], reveste-se da maior importância para a comparação dos resultados analíticos com os valores legais e com os resultados obtidos por outros laboratórios, especialmente em caso de litígio entre Estados ou operadores económicos.

Apesar da sua importância, só recentemente começaram a surgir estudos com vista à quantificação da incerteza associada aos resultados na área dos resíduos de pesticidas. O facto deve-se à complexidade dos métodos usados, habitualmente multi-analitos e multi-matrizes, incluindo etapas de transferência de massa com desempenho desconhecido e com recuperações intrinsecamente inferiores a 100%.

Com efeito, a abordagem designada por abordagem do GUM [5] ou por abordagem “bottom-up”, que exige a quantificação de todas as fontes de incerteza isoladamente, evidenciou grandes dificuldades quando aplicada a métodos analíticos complexos. A abordagem conhecida como “top-down” [6], surgida em 1995, baseia-se em resultados de ensaios interlaboratoriais e é de aplicação muito mais simples; exige, no entanto, informação inter-laboratorial e apresenta a desvantagem de frequentemente subestimar a qualidade da informação produzida em cada um dos laboratórios participantes.

Mais recentemente, surgiu uma abordagem transversal, designada por Abordagem Diferencial [3,4], a qual foi aplicada com sucesso à análise de resíduos de pesticidas. Baseando-se unicamente em informação intra-laboratorial, tem ainda a vantagem de permitir estudar o desempenho das diversas etapas do método analítico.

O trabalho realizado baseou-se na aplicação desta abordagem à determinação de resíduos de pesticidas em uvas através de um método multi-resíduos por cromatografia de fase gasosa com detector de captura de electrões (GC- μ ECD).

2. Método Analítico

Após o processamento e homogeneização da amostra de uvas procede-se à medição, por peso, da toma analítica ou sub-amostra, m , ($50,0 \pm 0,1$ g) para um vaso de extracção.

A toma analítica é extraída com 100 ml de acetato de etilo na presença de 60 g de sulfato de sódio num macerador de alta velocidade durante 2 minutos. Este sal é usado para a remoção da água da amostra. Posteriormente, separa-se o extracto da fracção sólida da extracção através de uma filtração a pressão reduzida, e transfere-se este para uma proveta graduada. O volume de extracto recolhido, V_1 , é medido na proveta e uma fracção deste volume $V_1 - V_2$ (em que $V_2 = V_1/2$ é o volume remanescente) é transferida para um balão de fundo redondo que é acoplado a um rotavapor, com uma pressão de 0,2 bar e um banho aquecido a 40 °C, até à secura. O remanescente da evaporação é retomado com 10 ml, V_3 , de uma mistura de acetato de etilo/ ciclohexano (1+1)(V/V). Uma fracção de 5 ml, V_4 , deste volume é eluída numa coluna de cromatografia de permeação em gel (GPC) e a fracção recolhida transferida quantitativamente para um balão que é acoplado a um rotavapor, com uma pressão de 0,2 bar e um banho aquecido a 40 °C, até à secura. O remanescente é retomado com 5 ml, V_5 , de acetato de etilo.

O extracto final é caracterizado relativamente à presença dos diversos analitos, após uma diluição de, pelo menos, 10 vezes ($V_6/V_7 = 1/10$), por cromatografia em fase gasosa

com detector de captura electrónica. Sempre que as amostras são alvo de diluições superiores ao descrito, estas operações são efectuadas com extracto de uvas, sem níveis detectáveis de analito, de forma a manter constante a concentração da matriz nas soluções. A calibração analítica dos cromatógrafos é efectuada com soluções padrão com matriz ajustada (*i.e.*, preparadas sobre extractos de uvas). O teor estimado do analito no extracto, C_{QI} , é calculado com base no teor C_{IP} , obtido por interpolação do seu sinal na curva de calibração e na pureza, Pur , do padrão químico usado (*i.e.*, $C_{QI} = C_{IP} \times Pur$; em que Pur é expresso em fracção de massa).

A Equação 1 representa o teor da amostra, CSC, (em $\mu\text{g kg}^{-1}$) corrigido em termos da exactidão das etapas analíticas, estimado a partir do método analítico descrito considerando a diluição do extracto final de V_6 para V_7 .

$$CSC = \frac{F_{MTS} \times V_1 \times V_3 \times V_5 \times V_7 \times C_{IQ}}{m \times [V_1 - V_2] \times V_4 \times V_6} \quad (1)$$

em que F_{MTS} representa o factor de correcção da exactidão associada à combinação da extracção, filtração, purificação e evaporações do extracto (designadas por Etapas de Transferência de Massa), e $V_{i(i=1 \text{ a } 7)}$ são expressos em ml, m em g e C_{QI} em $\mu\text{g l}^{-1}$.

3. Quantificação da Incerteza da Medição

A *Abordagem Diferencial* para a quantificação da incerteza da medição baseia-se na divisão do método analítico em etapas analíticas simples, descritas por modelos bem estabelecidos, e etapas complexas, com desempenho desconhecido, e na comparação da precisão intermédia do método analítico com a combinação da incerteza associada às etapas analíticas simples que afectam a precisão estimada do método, com vista a estimar, por diferença, o desempenho das etapas analíticas complexas isoladamente. Posteriormente, as fontes de incerteza estudadas são combinadas com as fontes de incerteza não consideradas no estudo experimental, recorrendo a modelos bem estabelecidos, produzindo um modelo detalhado do desempenho analítico.

As etapas analíticas simples consideradas neste estudo são as gravimetrias (toma de amostra e de substância de referência), volumetrias e quantificação instrumental.

As fontes de incerteza consideradas nas gravimetrias e volumetrias são as discriminadas no Guia da Eurachem [7] sobre quantificação da incerteza da medição.

A incerteza associada às volumetrias V_1 e V_2 realizadas com a mesma proveta está correlacionada considerando a componente associada à calibração do material volumétrico [8].

A incerteza associada à quantificação do extracto da amostra, por GC- μ ECD, resulta da combinação da incerteza associada à interpolação do sinal da amostra na curva de calibração e à preparação dos padrões de calibração. A primeira é estimada pelo modelo de regressão paramétrico linear ponderado validado recorrendo a uma metodologia baseada em testes de homogeneidade de variância e de qualidade de ajuste [9], e a segunda é função da pureza da substância de referência e das gravimetrias e volumetrias envolvidas na preparação das soluções de calibração [10].

As etapas analíticas complexas do método analítico estudado são a extracção, filtração, GPC (purificação) e evaporações. O desempenho da combinação destas etapas analíticas foi estimado por diferença considerando a comparação do desvio padrão que quantifica a precisão intermédia do método com a combinação da incerteza associada às etapas analíticas simples que afectam a precisão estimada experimentalmente. A relação

matemática usada para estimar estas fontes de incerteza baseia-se na lei de propagação de incerteza [2].

4. Resultados e Conclusões

Neste trabalho estudou-se a quantificação em uvas dos pesticidas, bromopropilato, metidatião, permetrina, procimidona, tetradifão e vinclozolina e do metabolito heptacloro endo-epóxido. A Tabela 1 apresenta os factores de correcção da exactidão, F_{MTS} , das etapas de transferência de massa estimados (MTS) e as correspondentes incertezas padrão, u_{MTS} , juntamente com a variação estimada da recuperação destas etapas analíticas considerando um nível de confiança de aproximadamente 95 %.

Tabela 1: Parâmetros de desempenho das etapas de transferência (MTS) estimados para diversos analitos.

Analito	F_{MTS}	u_{MTS}	Limite de Recuperação das MTS (n.c. ~ 95 %)	
			Limite superior	Limite inferior
Bromopropilato	1,35	0,14	93	61
Heptacloro endo-epóxido	1,39	0,15	91	60
Metidatião	1,35	0,19	103	58
Permetrina	1,28	0,12	97	66
Procimidona	1,34	0,18	101	59
Tetradifão	1,34	0,16	98	61
Vinclozolina	1,34	0,14	95	61

O modelo desenvolvido foi aplicado com sucesso à análise de diversas amostras fortificadas com diferentes teores de resíduos daqueles analitos. A comparação dos resultados estimados com incerteza, corrigidos em termos da exactidão do método analítico, com o teor esperado das amostras apresentou taxas de sucesso (*i.e.*, razão entre resultados equivalentes ao esperado e ensaios realizados) equivalentes aos níveis de confiança estudados, designadamente 95 e 99 %.

5. Referências

- [1] – Instituto Português da Qualidade, *Vocabulário Internacional de Metrologia – Termos fundamentais e gerais*, 2º Ed., 1996.
- [2] - ISO/IEC 17025:1999, *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*, ISO, Genève, Switzerland, 1999.
- [3] – R. J. N. Bettencourt da Silva, M. J. Lino, J. R. Santos, M. F. G. F. C. Camões, *Analyst*, **125** (2000) 1459.
- [4] – R. J. N. Bettencourt da Silva, H. Figueiredo, J. R. Santos, M. F. G. F. C. Camões, *Anal. Chim. Acta*, **477** (2003) 169.
- [5] – International Organisation for Standardization, *Guide to the expression of uncertainty in measurement*, Genève, Switzerland, 1993.
- [6] – Analytical Methods Committee, *Analyst*, **120** (1995) 2303.