

Análise de Dioxinas, Furanos e PCBs-dl

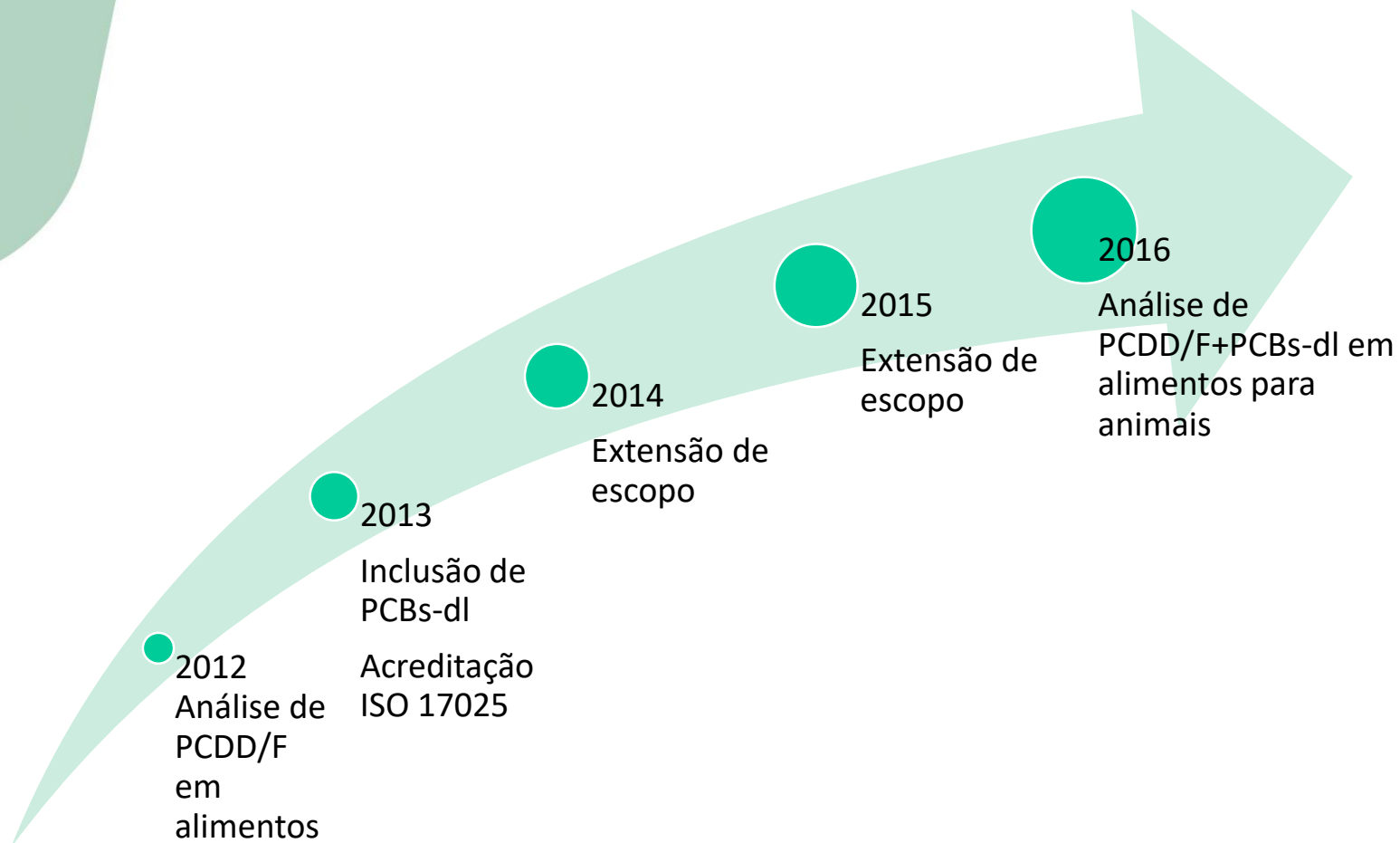
Métodos de Análise
Enviando Amostras
Rastreabilidade
Interpretação de Resultados

Rafael Pissinatti
Lanagro-MG




MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO



Histórico Lanagro-MG

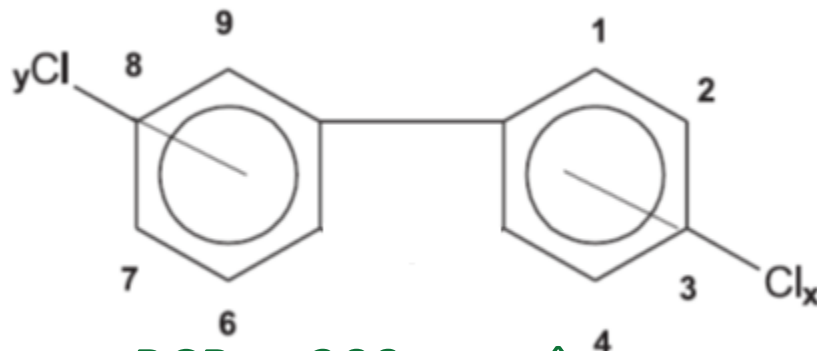


Introdução

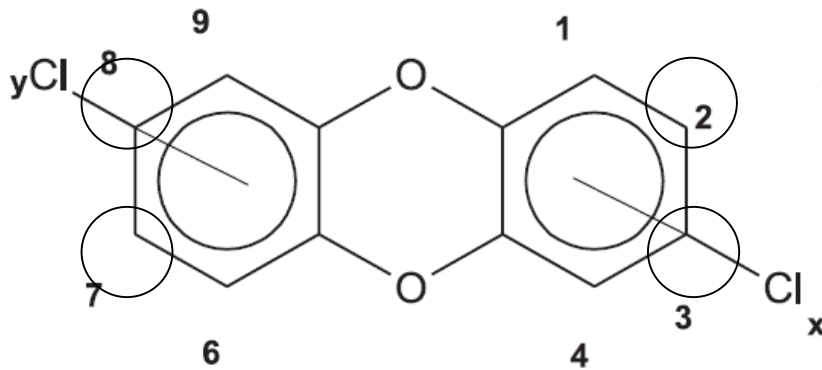
-  Dibenzo-p-dioxinas policloradas
(Polychlorinated dibenzo-p-dioxins - PCDD);
-  Dibenzo-furanos policlorados
(Polychlorinated dibenzofurans - PCDF);
-  Bifenilas policloradas
(Polychlorinated Biphenyls- PCBs);

Introdução

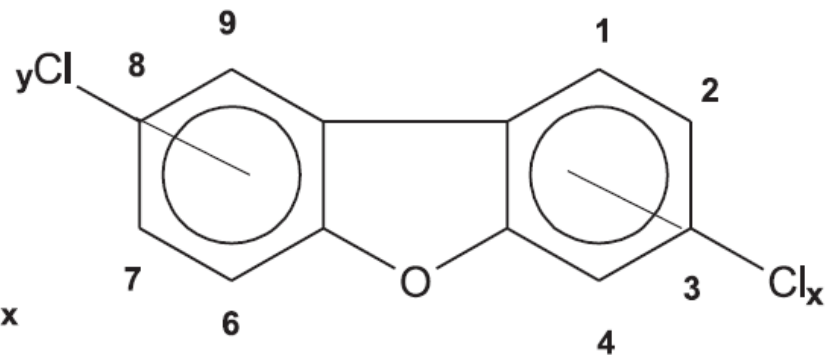
Toxicidade elevada:
7 PCDD
10 PCDF
12 PCBs-dl
Total: 29 compostos



PCBs - 209 congêneres



PCDD - 75 congêneres



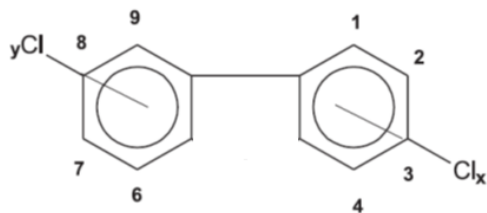
PCDF - 135 congêneres

Introdução

PCDD/F

- 1 2378-TCDF
- 2 2378-TCDD
- 3 12378-PeCDF
- 4 23478-PeCDF
- 5 12378-PeCDD
- 6 123478-HxCDF
- 7 123678-HxCDF
- 8 234678-HxCDF
- 9 123478-HxCDD
- 10 123678-HxCDD
- 11 123789-HxCDD
- 12 123789-HxCDF
- 13 1234678-HpCDF
- 14 1234678-HpCDD
- 15 1234789-HpCDF

PCBs-dl
IUPAC



- 16 OCDD
- 17 OCDF
- 18 PCB-81
- 19 PCB-77
- 20 PCB-126
- 21 PCB-169
- 22 PCB-123
- 23 PCB-118
- 24 PCB-114
- 25 PCB-105
- 26 PCB-167
- 27 PCB-156
- 28 PCB-157
- 29 PCB-189

PCBs-NO

PCBs-MO

Abordagem de análise

Análise por triagem

«*Métodos de pré-seleção*», os métodos utilizados para a seleção de amostras com teores de PCDD/F e PCB sob a forma de dioxina que excedam os limites máximos, ou os níveis de ação.

Análise confirmatória

«*Métodos de confirmação*», os métodos que fornecem informações completas ou complementares que permitem a identificação e quantificação inequívocas de PCDD/F e de PCB sob a forma de dioxina no limite máximo ou, em caso de necessidade, no nível de ação.

Análise Confirmatória

ppt
fg

CG
espectrometria
de massas

Padrões
internos

- Alto custo
- Difícil implantação
- Poucos laboratórios no Brasil e América do Sul

Análise Confirmatória

Extração

Purificação

Fracionamento

Deteccção e quantificação

Análise Confirmatória

Extração

- Solvente apolar (Hexano, Tolueno) ou misturas (Tolueno/etanol);

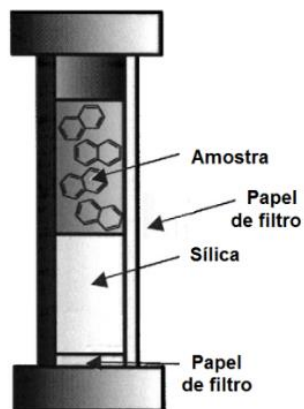
- Soxhlet



Análise Confirmatória

Extração

Extração líquida pressurizada (PLE)



Análise Confirmatória

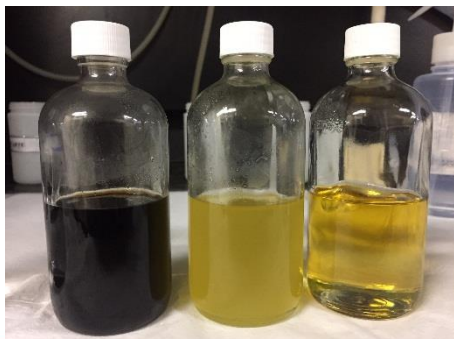
Extração

- Extração líquido-líquido, ultrassom, extração por fluido supercrítico, etc...

Análise Confirmatória

Purificação

- GPC (cromatografia por permeação em gel)
- HPLC
- Coluna de sílica ácida, sílica básica ou misturas

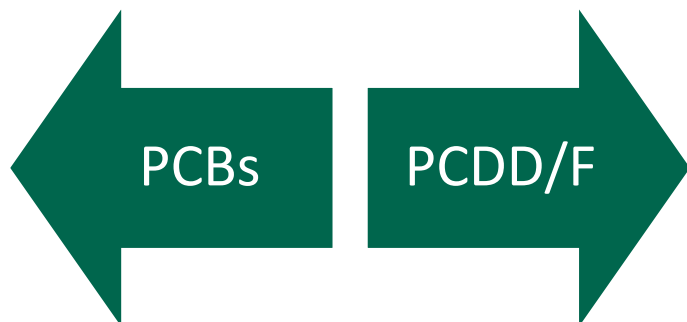


Análise Confirmatória

Fracionamento



Coluna de Florisil
Coluna de Alumina



Coluna de Carvão ativo
(Carbopack®)



Análise Confirmatória

Purificação e Fracionamento

- Sistemas automatizados (FMS power prep; Miura, outros)



Análise Confirmatória

Purificação e Fracionamento

- Sistemas automatizados



- Cada kit de colunas ~ \$100,00;



Análise Confirmatória

Concentração do extrato



10 – 30 g de amostra



10 - 20 μ L volume final

Análise Confirmatória

Detecção e Quantificação



PCDD/F
(ou PCDD/F+ PCBs-NO)



PCBs
(PCBs-MO)



Cromatografia a gás acoplada a Espectrômetro de massas de alta resolução – GC-HRMS

Análise Confirmatória

Detecção e Quantificação

Até 2014 apenas por HRMS.



Análise Confirmatória

Detecção e Quantificação

- “O progresso e os avanços técnicos têm revelado que a utilização de cromatografia gasosa/espectrometria de massa (em tandem) (GC-MS/MS) deve ser permitida como um método de confirmação para verificar a conformidade com o teor máximo.”

REGULAMENTO (UE) N.º 709/2014 DA COMISSÃO

de 20 de junho de 2014

que altera o Regulamento (CE) n.º 152/2009 no que respeita à determinação dos teores de dioxinas e de bifenilos policlorados

- Equipamentos de MS/MS de última geração.

Análise Confirmatória

Detecção e Quantificação



Análise Confirmatória

Extração

- Dia 1

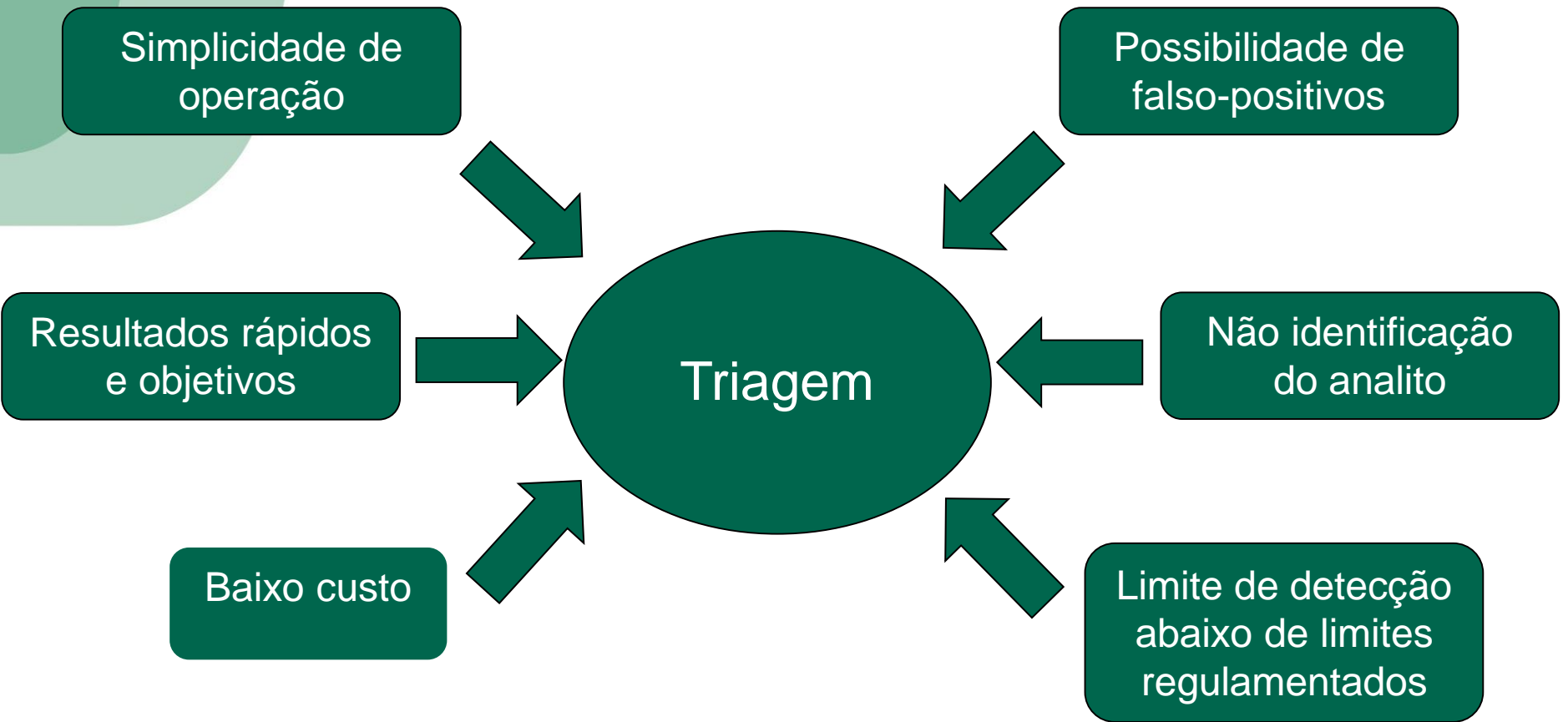
Purificação e fracionamento

- Dia 2

Deteccção e Quantificação

- Dia 3 (2 HRMS)

Análise por Triagem







Análise por Triagem

Método triagem

- Bioensaio ou GC-MS
- Bioensaios:
 - AHH/EROD;
 - Imunoensaios;
 - DR CALUX





Análise por Triagem

DR CALUX[®]

-  DR: Dioxin Reponsive
-  Chemically Activated LUciferase eXpression
-  Bioensaio (cultura de células)
-  Presente em mais de 20 países

Análise por Triagem

DR CALUX[®]

-  Requer conhecimento e facilidades de cultivo celular;
-  Purificação da amostra mais simples;
-  Não requer HRMS ou MS/MS, apenas equipamento para ler a intensidade da luz gerada;
-  Sensibilidade comparável com os métodos confirmatórios;

Análise por Triagem

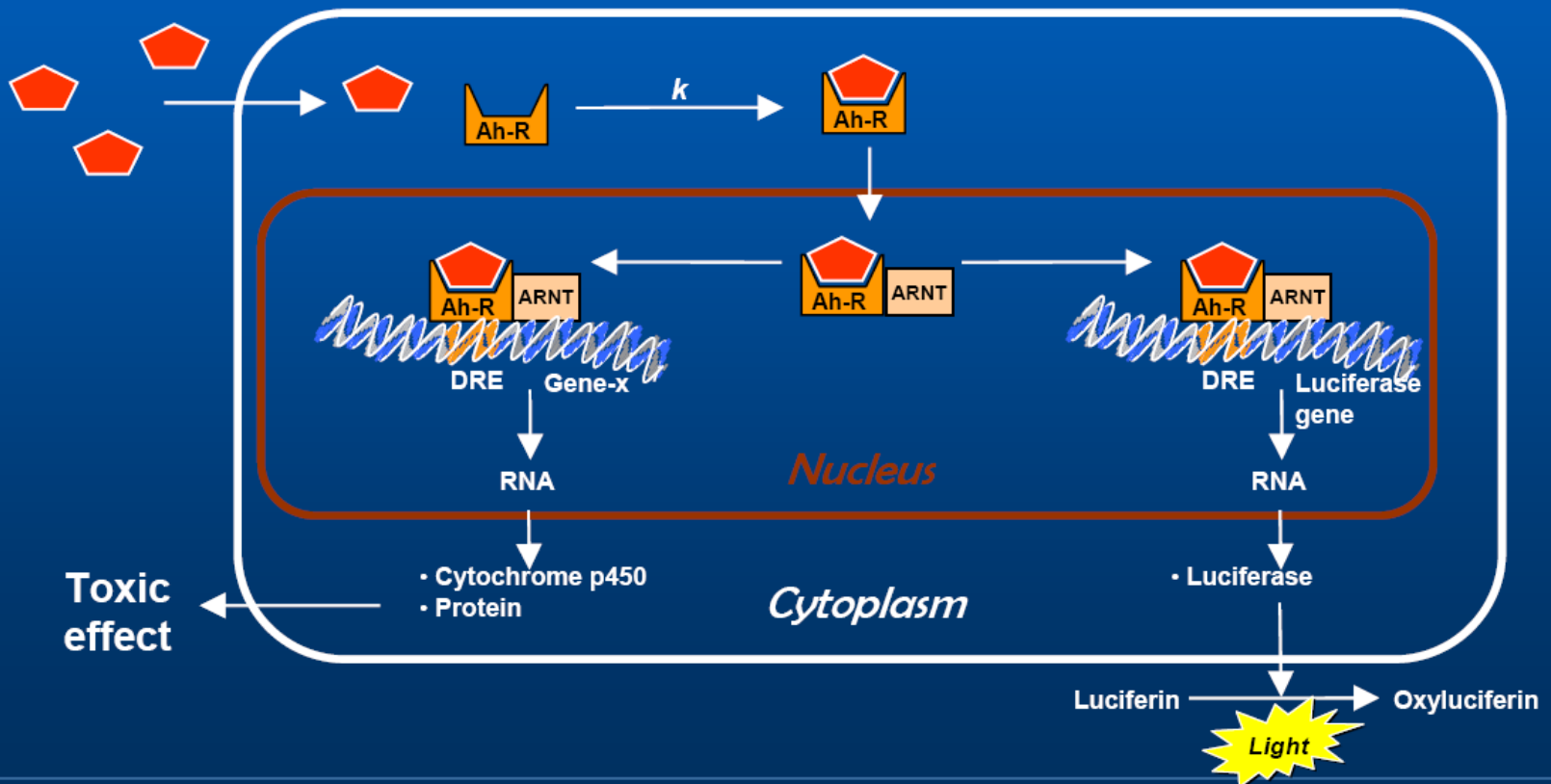
Chemical Activated LUCiferase gene eXpression assay

Genetically modified **cell lines** containing the firefly luciferase gene as reporter




mammalians



"Dioxin-like" compound



Análise por Triagem

-  Qualitativo: valor encontrado representa uma indicação da contaminação ou não.
-  Em caso de amostra suspeita, a análise deve seguir para método confirmatório.
-  Resultado é dado apenas para os somatórios: PCDD/F+PCB-dl; PCDD/F; PCBs-dl.

Análise por triagem

Extração

Purificação

Fracionamento

Deteccção

Regulação sobre métodos



Method 1613

Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope
Dilution HRGC/HRMS

Method 1668B

**Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil,
Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS**

Regulação sobre métodos

FE162161

ISSN 0335-3931

European standard

NF EN 16215

June 2012

French standard

Classification index: V 18-246

ICS: 65.120

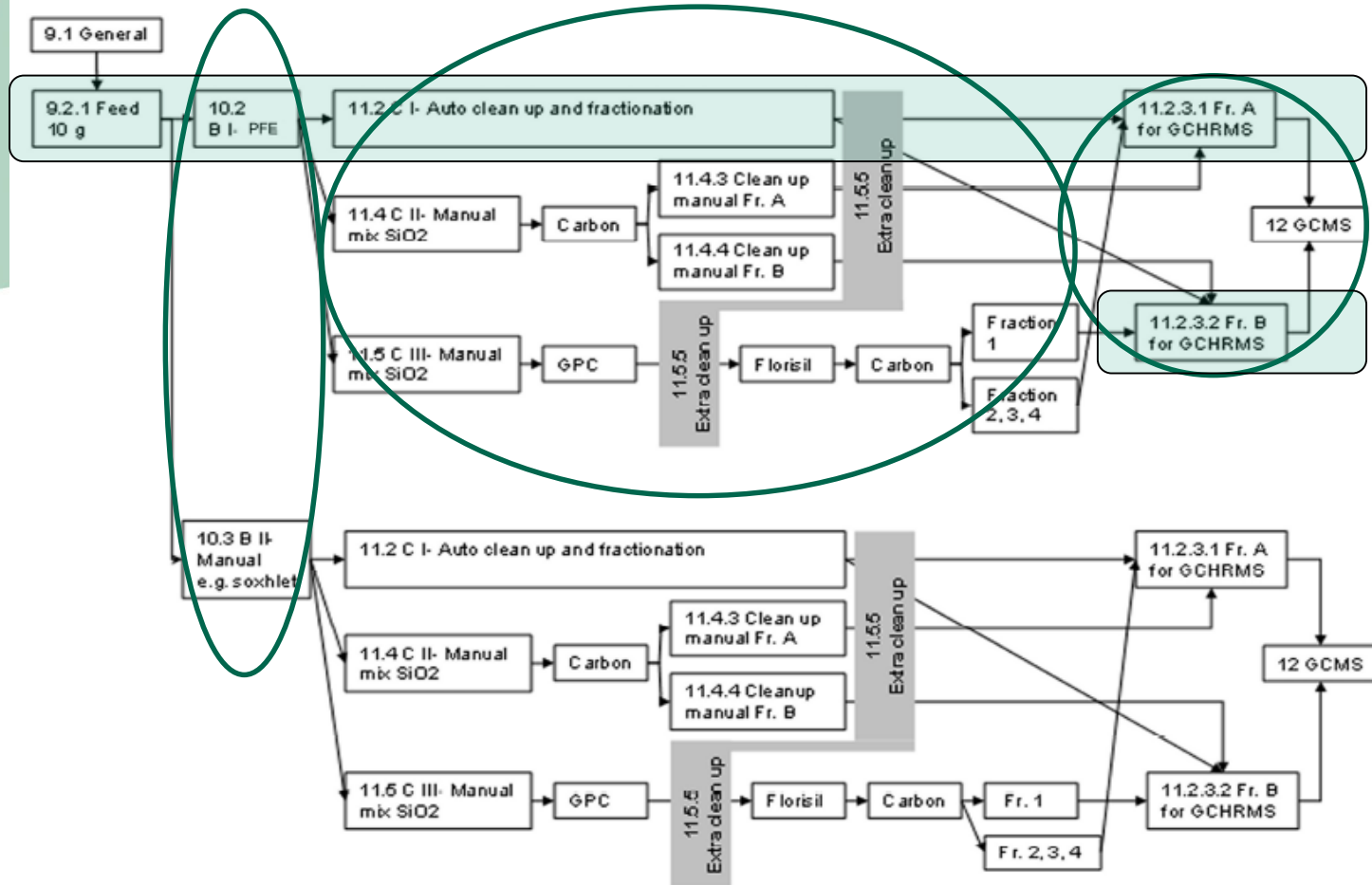
Animal feeding stuffs

Determination of dioxins and dioxin-like PCBs by GC/HRMS and of indicator PCBs by GC/HRMS

F : Aliments des animaux — Dosage des dioxines, des PCB de type dioxine et des PCB indicateurs par GC/HRMS

D : Futtermittel — Bestimmung von Dioxinen und dioxinähnlichen PCBs mittels GC/HRMS und von Indikator-PCBs mittels GC/HRMS

Regulação sobre métodos



Regulação sobre métodos

REGULAMENTO (CE) N.º 152/2009 DA COMISSÃO

de 27 de Janeiro de 2009

que estabelece os métodos de amostragem e análise para o controlo oficial dos alimentos para animais



REGULAMENTO (UE) N.º 709/2014 DA COMISSÃO

de 20 de junho de 2014

que altera o Regulamento (CE) n.º 152/2009 no que respeita à determinação dos teores de dioxinas e de bifenilos policlorados

Regulação sobre métodos

	Pré-seleção com métodos bioanalíticos ou físico-químicos	Métodos de confirmação
Taxa de falsos resultados conformes ⁽¹⁾	< 5 %	
Rigor		- 20 % a + 20 %
Repetibilidade (RSD _r)	< 20 %	
Reprodutibilidade intra-laboratorial (RSD _r)	< 25 %	< 15 %

⁽¹⁾ No que diz respeito aos limites máximos.

6.2.5. É necessário efetuar o controlo da recuperação. Para os métodos de confirmação, as recuperações de cada padrão interno devem situar-se na gama de 60 % a 120 %. São aceitáveis recuperações inferiores ou superiores

7. Requisitos específicos para métodos bioanalíticos

2009R0152 — PT — 17.07.2014 — 004.001

Enviando amostras



CAPÍTULO I

MÉTODOS DE AMOSTRAGEM E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS ANALÍTICOS

3.1. Devem ser tomadas medidas para evitar a contaminação cruzada em cada etapa do procedimento de amostragem e de análise

3.2. As amostras devem ser conservadas e transportadas em recipientes de vidro, alumínio, polipropileno ou polietileno, adequados para o armazenamento sem qualquer influência nos teores de PCDD/F e PCB sob a forma de dioxina das amostras. Devem ser removidos do recipiente da amostra os vestígios de poeiras de papel.

3.3. O armazenamento e o transporte das amostras devem ser realizados de modo a manter a integridade da amostra de alimentos para animais.

2009R0152 — PT — 17.07.2014 — 004.001

Enviando amostras

Classificação do produto de acordo com a IN 9

	Produtos destinados à alimentação animal	Limite máximo em ng PCDD/F-TEQ-OMS/kg de alimento ⁽¹⁾ para um teor de umidade de 12 %
libenzo- ase nos	a) Ingredientes de origem vegetal, incluindo os óleos vegetais e seus subprodutos	0,50ng TEQ PCDD/F OMS /kg
	b) <u>Ingredientes para alimentação animal de origem mineral</u>	0,50ng TEQ PCDD/F OMS /kg
	c) Gordura animal, incluindo a gordura do leite e do ovo	1,5 ng TEQ PCDD/F OMS /kg
	d) Outros produtos provenientes de animais terrestres, incluindo o leite, os produtos lácteos, os ovos e os ovoprodutos	0,75 ng TEQ PCDD/F OMS /kg
	d) Óleo de peixe	5,0 ng TEQ PCDD/F OMS /kg
	f) Peixes, outros animais aquáticos e produtos deles derivados, à exceção de óleo de peixe, proteínas de peixe hidrolisadas que contenham mais de 20% de gordura e farinha de crustáceos	1,25 ng TEQ PCDD/F OMS /kg
	g) Proteínas de peixe hidrolisadas que contenham mais de 20% de gordura e farinha de crustáceos	1,75 ng TEQ PCDD/F OMS /kg
	h) Aditivos para alimentação animal: caulim, vermiculita, aluminossilicatos sintéticos e clinoptilolita de origem sedimentar pertencentes aos grupos funcionais dos aglutinantes e dos antiaglomerantes	0,75 ng TEQ PCDD/F OMS /kg
	i) Aditivos para alimentação animal pertencentes ao grupo funcional dos compostos de oligoelementos	1,0 ng TEQ PCDD/F OMS /kg
	j) Pré-misturas (<i>premix</i> , núcleo, suplementos minerais)	1,0 ng TEQ PCDD/F OMS /kg
	k) Rações para animais, à exceção de alimentos completos para animais de companhia e rações para peixes	0,75 ng TEQ PCDD/F OMS /kg
	l) Alimentos completos para animais de companhia e rações para peixes	1,75 ng TEQ PCDD/F OMS /kg

Análise de resultados

- Limite máximo permitido é dado para somatório TEQ : ng TEQ-OMS/Kg;

TEQ:

quociente de equivalência tóxica;

equivalente tóxico de TCDD;

equivalente tóxico;

concentração tóxica equivalente de TCDD.

Expressão utilizada em análises de dioxinas, furanos e PCBs sob a forma de dioxina para cálculo de toxicidade total de uma amostra (baseada no congênera mais tóxico).

Análise de resultados

- Consiste do somatório da multiplicação das concentrações de cada um dos compostos pelos seus respectivos TEFs.
- TEFs: fator de equivalência tóxica.

$$TEQ = \sum_{n_1} (PCDD_i \times TEF_i)$$

Análise de resultados

TEF

Definido pela OMS

[Martin van den Berg et al., The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds. *Toxicological Sciences* 93(2), 223–241 (2006).

Análise de resultados

$$TEQ = \sum_{n_1} (PCDD_i \times TEF_i)$$

Congener	TEF value	Congener	TEF value
Dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and Dibenzo-p-furans (PCDFs)		'Dioxin-like' PCBs Non-ortho PCBs + Mono-ortho PCBs	
2,3,7,8-TCDD	1		
1,2,3,7,8-PeCDD	1	<i>Non-ortho PCBs</i>	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	PCB 77	0,0001
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	PCB 81	0,0003
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	PCB 126	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	PCB 169	0,03
OCDD	0,0003		
		<i>Mono-ortho PCBs</i>	
2,3,7,8-TCDF	0,1	PCB 105	0,00003
1,2,3,7,8-PeCDF	0,03	PCB 114	0,00003
2,3,4,7,8-PeCDF	0,3	PCB 118	0,00003
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	PCB 123	0,00003
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	PCB 156	0,00003
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	PCB 157	0,00003
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	PCB 167	0,00003
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	PCB 189	0,00003
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01		
OCDF	0,0003		

Análise de resultados

- Limites máximos permitidos são dados pelo somatório TEQ;

“Equivalente tóxico OMS: As concentrações de cada congêneres são multiplicadas pelos respectivos Fatores de Equivalência Tóxica (TEF) aprovados pela Organização Mundial de Saúde e somadas para se determinar o valor de Equivalente Tóxico (TEQ-OMS) sob a forma de dioxinas e furanos (PCDD/PCDF-TEQ-OMS) ou somatório de dioxinas, furanos e PCBs sob a forma de dioxina (PCDD/PCDF/PCB-TEQOMS), conforme os valores dispostos na Tabela abaixo...” **IN 09/2016**

Análise de resultados

Método de triagem (bioensaio)

- Resultado é dado apenas para os somatórios: PCDD/F+PCB-dl; PCDD/F; PCBs-dl.
- Valor é reportado em BEQ (Bioanalytical Equivalents) pg BEQ/g ou ng BEQ/kg.
- BEQ representa uma indicação do valor do TEQ na amostra.

Análise de resultados

Método de triagem

Valor de corte **2/3** do Limite máximo permitido

Garante
< 5% de
Falso
conforme

Menor

Maior
ou
igual

Amostra Conforme

Amostra Suspeita

Análise de resultados

Método de triagem

Classificação: Pré-misturas (premix, núcleo, suplementos minerais)




Valores de corte (*cut off*):

- Total Dioxinas e Furanos (PCDD/F)= 0,67 ngBEQ/kg;
- Total Dioxinas, Furanos e PCBs-dl= 1,00 ngBEQ/kg

1,0 ng TEQ PCDD/F OMS /kg

1,5 ng TEQ PCDD/F-PCB OMS /kg

ANALITO	RESULTADO* (ng BEQ/kg produto)
Total PCBs-dl	<0,05
Total Dioxinas e Furanos (PCDD/F)	Conforme (0,22)
Total Dioxinas, Furanos e PCBs-dl	Conforme (0,24)



Análise de resultados

Método de triagem

Classificação: Pré-misturas (premix, núcleo, suplementos minerais)



Valores de corte (*cut off*):

- Total Dioxinas e Furanos (PCDD/F)= 0,67 ngBEQ/kg;
- Total Dioxinas, Furanos e PCBs-dl= 1,00 ngBEQ/kg

1,0 ng TEQ PCDD/F OMS /kg

1,5 ng TEQ PCDD/F-PCB OMS /kg

ANALITO	RESULTADO* (ng BEQ/kg produto)
Total PCBs-dl	<0,05
Total Dioxinas e Furanos (PCDD/F)	Suspeita (0,75)
Total Dioxinas, Furanos e PCBs-dl	Conforme (0,78)



Para triagem por bioensaio, incerteza (U) já está implícita.

Análise de resultados

Método Confirmatório

$$TEQ = \sum_{n_1} (PCDD_i \times TEF_i)$$

	Composto	[]	TEF OMS 2005	TEQi
	-	ng/kg	(-)	ng TEQ/kg
1	2378-TCDF	1,00	0,1	0,10
2	2378-TCDD	1,00	1	1,00
3	12378-PeCDF	1,00	0,03	0,03
4	23478-PeCDF	1,00	0,3	0,30
5	12378-PeCDD	1,00	1	1,00
6	123478-HxCDF	1,00	0,1	0,10
7	123678-HxCDF	1,00	0,1	0,10
8	234678-HxCDF	1,00	0,1	0,10
9	123478-HxCDD	1,00	0,1	0,10
10	123678-HxCDD	1,00	0,1	0,10
11	123789-HxCDD	1,00	0,1	0,10
12	123789-HxCDF	1,00	0,1	0,10
13	1234678-HpCDF	1,00	0,01	0,01
14	1234678-HpCDD	1,00	0,01	0,01
15	1234789-HpCDF	1,00	0,01	0,01
16	OCDD	1,00	0,0003	0,00
17	OCDF	1,00	0,0003	0,00
Total PCDD/F		=		3,16



Σ

Limite máximo permitido



Análise de resultados

Método Confirmatório

Amostra de Oxido de Zinco

ANALITO	RESULTADO ng/kg	TEQi ngTEQ/kg
2378-TCDF	5,63	0,56
2378-TCDD	<0,05	0,05
12378-PeCDF	4,17	0,13
23478-PeCDF	3,02	0,90
12378-PeCDD	0,73	0,73
123478-HxCDF	13,43	1,34
123678-HxCDF	4,42	0,44
234678-HxCDF	5,53	0,55
123478-HxCDD	0,38	0,04
123678-HxCDD	1,4	0,14
123789-HxCDD	0,94	0,09
123789-HxCDF	<0,1	0,01
1234678-HpCDF	29,23	0,29
1234678-HpCDD	15,34	0,15
1234789-HpCDF	2,95	0,03
OCDD	39,09	0,01
OCDF	30,24	0,01
PCB-81	<1,25	0,00
PCB-77	<250	0,03
PCB-126	2,06	0,21

Análise de resultados

Método Confirmatório

Amostra de Oxido de Zinco

ANALITO	RESULTADO ng/kg	TEQi ngTEQ/kg
PCB-169	<1,25	0,04
PCB-123	<50	0,00
PCB-118	<50	0,00
PCB-114	<50	0,00
PCB-105	<50	0,00
PCB-167	<50	0,00
PCB-156	<50	0,00
PCB-157	<50	0,00
PCB-189	<50	0,00
Total PCBs-dl		0,28 ± 0,05
Total Dioxinas, Furanos e PCBs-dl (pg TEQ-OMS /g)	-	5,77 ± 0,52
Total Dioxinas e Furanos (pg TEQ-OMS /g)	-	5,49 ± 0,51

Para método confirmatório, deve-se considerar a incerteza de medição.

Análise de resultados

- Na avaliação da conformidade da amostra deve-se considerar o nível upperbound.

“Limites superiores de concentração: os limites superiores de concentração são calculados a partir do pressuposto de que todos os valores dos diferentes congêneres inferiores ao limite de quantificação são iguais a este limite.” IN 09/2015

Upperbound x Lowerbound

Análise de resultados

$$TEQ = \sum_{n_1} (PCDD_i \times TEF_i)$$

	Composto	[]	TEF OMS 2005	TEQi
	-	ng/kg	(-)	ng TEQ/kg
1	2378-TCDF	0,29	0,1	0,03
2	2378-TCDD		1	0,00
3	12378-PeCDF	0,17	0,03	0,01
4	23478-PeCDF		0,3	0,00
5	12378-PeCDD		1	0,00
6	123478-HxCDF	0,88	0,1	0,09
7	123678-HxCDF	0,69	0,1	0,07
8	234678-HxCDF	0,40	0,1	0,04
9	123478-HxCDD	0,16	0,1	0,02
10	123678-HxCDD	0,12	0,1	0,01
11	123789-HxCDD	0,05	0,1	0,01
12	123789-HxCDF		0,1	0,00
13	1234678-HpCDF	0,35	0,01	0,00
14	1234678-HpCDD	0,11	0,01	0,00
15	1234789-HpCDF		0,01	0,00
16	OCDD	121,30	0,0003	0,04
17	OCDF	98,40	0,0003	0,03

Limites inferiores de concentração
 =
 Total excluindo LQ
 =
 Menor valor possível
 =
Nível *lowerbound*: utiliza o valor “zero” para cada congêneres não quantificado

Total PCDD/F(ng TEQ-OMS/kg) = 0,33 (lowerbound)

Análise de resultados

$$TEQ = \sum_{n_1} (PCDD_i \times TEF_i)$$

	Composto	[]	TEF OMS 2005	TEQi
	-	ng/kg	(-)	ng TEQ/kg
1	2378-TCDF	0,29	0,1	0,03
2	2378-TCDD	<0,05	1	0,05
3	12378-PeCDF	0,17	0,03	0,01
4	23478-PeCDF	<0,05	0,3	0,02
5	12378-PeCDD	<0,10	1	0,10
6	123478-HxCDF	0,88	0,1	0,09
7	123678-HxCDF	0,69	0,1	0,07
8	234678-HxCDF	0,40	0,1	0,04
9	123478-HxCDD	0,16	0,1	0,02
10	123678-HxCDD	0,12	0,1	0,01
11	123789-HxCDD	0,05	0,1	0,01
12	123789-HxCDF	<0,10	0,1	0,01
13	1234678-HpCDF	0,35	0,01	0,00
14	1234678-HpCDD	0,11	0,01	0,00
15	1234789-HpCDF	<0,10	0,01	0,00
16	OCDD	121,30	0,0003	0,04
17	OCDF	98,40	0,0003	0,03

Limites superiores de concentração
 =
 Total incluindo LQ
 =
 Maior valor possível
 =
 Nível *upperbound*: utiliza o valor do LQ para cada congêneres não quantificado.

Total PCDD/F (ng TEQ-OMS/kg) = 0,33 (lowerbound)

Total PCDD/F (ng TEQ-OMS/kg) = 0,51 (upperbound)

Análise de resultados

$$TEQ = \sum_{n_1} (PCDD_i \times TEF_i)$$

Amostra < LQ para todos os analitos (Lab1)

	Composto	[]	TEF OMS 2005	TEQi
	-	ng/kg	(-)	ng TEQ/kg
1	2378-TCDF	<0,24	0,1	0,02
2	2378-TCDD	<0,05	1	0,05
3	12378-PeCDF	<0,10	0,03	0,00
4	23478-PeCDF	<0,10	0,3	0,03
5	12378-PeCDD	<0,10	1	0,10
6	123478-HxCDF	<0,10	0,1	0,01
7	123678-HxCDF	<0,10	0,1	0,01
8	234678-HxCDF	<0,10	0,1	0,01
9	123478-HxCDD	<0,10	0,1	0,01
10	123678-HxCDD	<0,10	0,1	0,01
11	123789-HxCDD	<0,10	0,1	0,01
12	123789-HxCDF	<0,10	0,1	0,01
13	1234678-HpCDF	<0,25	0,01	0,00
14	1234678-HpCDD	<0,25	0,01	0,00
15	1234789-HpCDF	<0,25	0,01	0,00
16	OCDD	<0,50	0,0003	0,00
17	OCDF	<0,50	0,0003	0,00

Σ

Nível upperbound: utiliza o valor do LQ para cada congêneres não quantificado.

Total PCDD/F(ng TEQ-OMS/kg) = 0,00 (lowerbound)

Total PCDD/F(ng TEQ-OMS/kg) = 0,28 (upperbound)

Análise de resultados

$$TEQ = \sum_{n_1} (PCDD_i \times TEF_i)$$

Amostra < LQ para todos os analitos (Lab2)

	Composto	[]	TEF OMS 2005	TEQi
	-	ng/kg	(-)	ng TEQ/kg
1	2378-TCDF	<0,05	0,1	0,01
2	2378-TCDD	<0,05	1	0,05
3	12378-PeCDF	<0,05	0,03	0,00
4	23478-PeCDF	<0,05	0,3	0,02
5	12378-PeCDD	<0,05	1	0,05
6	123478-HxCDF	<0,05	0,1	0,01
7	123678-HxCDF	<0,05	0,1	0,01
8	234678-HxCDF	<0,05	0,1	0,01
9	123478-HxCDD	<0,05	0,1	0,01
10	123678-HxCDD	<0,05	0,1	0,01
11	123789-HxCDD	<0,05	0,1	0,01
12	123789-HxCDF	<0,05	0,1	0,01
13	1234678-HpCDF	<0,10	0,01	0,00
14	1234678-HpCDD	<0,10	0,01	0,00
15	1234789-HpCDF	<0,10	0,01	0,00
16	OCDD	<0,50	0,0003	0,00
17	OCDF	<0,50	0,0003	0,00

Σ

Nível upperbound: utiliza o valor do LQ para cada congêneres não quantificado.

Total PCDD/F (ng TEQ-OMS/kg) = 0,00 (lowerbound)

Total PCDD/F (ng TEQ-OMS/kg) = 0,16 (upperbound)

Análise de resultados

■ Critério para LQ

- “O limite de quantificação (LOQ) de um método de confirmação deve ser de cerca de um quinto do limite máximo”.
- “A diferença entre o limite superior e o limite inferior não deve exceder 20 % no caso de confirmação da superação do limite máximo”

2009R0152 — PT — 17.07.2014

Análise de resultados

Método Confirmatório

Amostra de Oxido de Zinco

ANALITO	RESULTADO ng/kg	TEQi ng TEQ/kg
PCB-169	<1,25	0,04
PCB-123	<50	0,00
PCB-118	<50	0,00
PCB-114	<50	0,00
PCB-105	<50	0,00
PCB-167	<50	0,00
PCB-156	<50	0,00
PCB-157	<50	0,00
PCB-189	<50	0,00
Total PCBs-dl		0,28 ± 0,05
Total Dioxinas, Furanos e PCBs-dl (pg TEQ-OMS /g)	-	5,77 ± 0,52
Total Dioxinas e Furanos (pg TEQ-OMS /g)	-	5,49 ± 0,51

owerbound:

0,21

5,64

5,43

Análise de resultados

Amostra de Oxido de Zinco

Valores de corte (*cut off*):

- Total Dioxinas e Furanos (PCDD/F) = 0,33 ngBEQ/kg;
- Total Dioxinas, Furanos e PCBs-dl= 0,67 ngBEQ/kg

ANALITO	RESULTADO (ng/Kg)	TEQi (ngTEQ-OMS/kg)
2378-TCDF	1,99	0,20
2378-TCDD	0,33	0,33
12378-PeCDF	2,05	0,06
23478-PeCDF	2,84	0,85
12378-PeCDD	0,40	0,40
123478-HxCDF	2,18	0,22
123678-HxCDF	2,84	0,28
234678-HxCDF	3,78	0,38
123478-HxCDD	0,19	0,02
123678-HxCDD	0,43	0,04
123789-HxCDD	0,42	0,04
123789-HxCDF	0,72	0,07
1234678-HpCDF	14,16	14
1234678-HpCDD	3,14	0,3
1234789-HpCDF	1	0,02
OCDD		0,00
OCDF		0,00
Total Dioxinas e Furanos (ng TEQ-OMS/kg)		2,74 ± 0,41

Suspeita (2,8)

Análise de resultados

Amostra de Pré-mistura

Valores de corte (*cut off*):

- Total Dioxinas e Furanos (PCDD/F)= 0,67 ngBEQ/kg;

- Total Dioxinas, Furanos e PCBs-dl= 1,00 ngBEQ/kg

1,0 ng TEQ PCDD/F OMS /kg

1,5 ng TEQ PCDD/F-PCB OMS /kg

ANALITO	RESULTADO (ng/Kg)	TEQi (ngTEQ-OMS/kg)
2378-TCDF	0,07	0,01
2378-TCDD	<0,05	0,05
12378-PeCDF	0,12	0,00
23478-PeCDF	<0,05	0,02
12378-PeCDD	<0,05	0,05
123478-HxCDF	0,68	0,07
123678-HxCDF	0,44	0,04
234678-HxCDF	1,31	0,13
123478-HxCDD	<0,05	0,01
123678-HxCDD	<0,05	0,01
123789-HxCDD	<0,05	0,01
123789-HxCDF	0,24	0,02
1234678-HpCDF	7,28	0,07
1234678-HpCDD	0,57	0,01
1234789-HpCDF	1,50	0,02
OCDD		0,00
OCDF		0,01
Total Dioxinas e Furanos (ng TEQ-OMS/kg)		0,46 ± 0,07

Suspeita (0,75)

Análise de resultados

IN 9

Limite máximo em ng PCDD/F-TEQ-OMS/kg de alimento ⁽¹⁾ para um teor de umidade de 12 %

Resultados devem ser corrigidos para teor 12% de umidade.

Ensaio de Proficiência

- Gordura de aves naturalmente contaminada.
- Fevereiro 2017.



MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO - MAPA
LABORATÓRIO NACIONAL AGROPECUÁRIO EM MINAS GERAIS – LANAGRO/MG
DIVISÃO TÉCNICA LABORATORIAL - DLAB
PROGRAMAS INTERLABORATORIAIS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA - PRIMAR

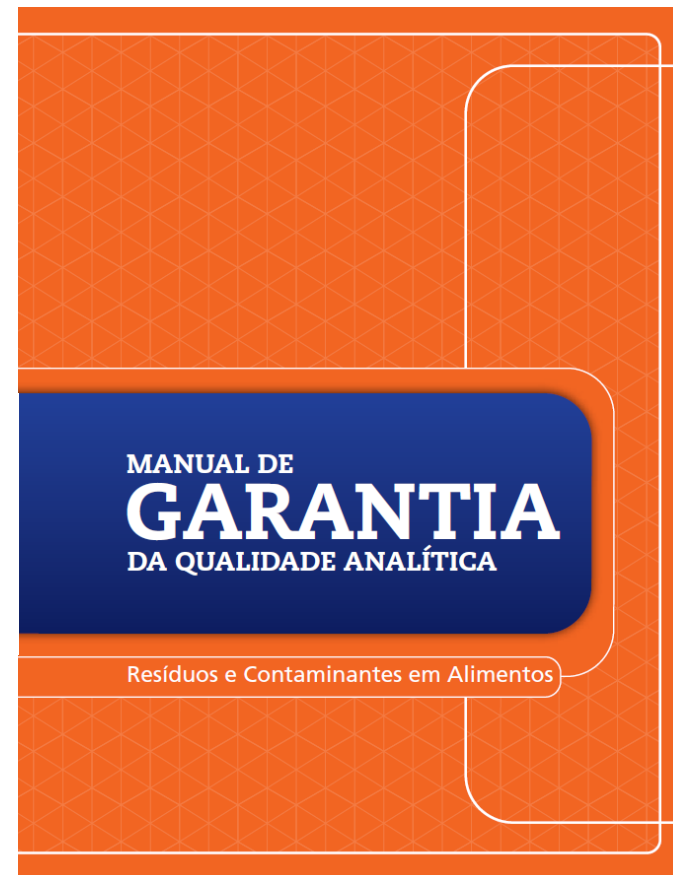
PRIMAR

MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO



Manual MAPA

Parte VI	85
Aspectos Específicos da Validação de Procedimentos Analíticos para as Diferentes Categorias de Analitos	85
VI.1 Resíduos de Medicamentos Veterinários	85
VI.2 Resíduos de Praguicidas (Agrotóxicos)	89
VI.3 Contaminantes Inorgânicos	97
VI.4 Micotoxinas	112



Obrigado!

MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO



rafael.pissinatti@agricultura.gov.br