



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE**

**MÉTODO QuEChERS UNIFICADO PARA EL ANÁLISIS DE
MULTIRESIDUOS DE PESTICIDAS EN MAÍZ Y SEDIMENTO**

LOURDES ANALIA IMAS GARAY

Foz de Iguazu
2025



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE**

**MÉTODO QuEChERS UNIFICADO PARA EL ANÁLISIS DE
MULTIRESIDUOS DE PESTICIDAS EN MAÍZ Y SEDIMENTO**

LOURDES ANALIA IMAS GARAY

Disertación de Maestría presentada al Programa de Postgrado Interdisciplinar em Energía y Sustentabilidad, del Instituto Latinoamericano de Tecnología, Infraestructura y Territorio de la Universidad Federal de Integración Latinoamericana, como requisito para la obtención del título de Master en Energía y Sustentabilidad.

Orientadora: Prof. Dra. Marcela Boroski

Foz de Iguazu
2025

Catálogo elaborado pelo Setor de Tratamento da Informação
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA - CENTRAL

I31

Imas Garay, Lourdes Analia.

Metodo QuEChERS Unificado para el analisis de multiresiduos de pesticidas en maiz y sedimento / Lourdes Analia Imas Garay. - Foz do Iguaçu, 2025.

64 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território, Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade. Foz do Iguaçu - PR, 2025.

Orientadora: Marcela Boroski.


1. Impacto agrícola. 2. Alimentos. 3. Matriz ambiental. I. Boroski, Marcela. II. Título.

CDU 543:504


MÉTODO QuEChERS UNIFICADO PARA EL ANÁLISIS DE MULTIRESIDUOS DE PESTICIDAS EN MAÍZ Y SEDIMENTO

Disertación de Maestría presentada al Programa de Postgrado Interdisciplinar em Energía y Sustentabilidad, del Instituto Latinoamericano de Tecnología, Infraestructura y Territorio de la Universidad Federal de Integración Latinoamericana, como requisito parcial para la obtención del título de Master en Energía y Sustentabilidad.


BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **MARCELA BOROSKI**
Data: 08/04/2025 11:08:44-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Orientadora: Prof. Dra. Marcela Boroski
UNILA

Documento assinado digitalmente
 **ELAINE REGINA LOPES TIBURTIUS**
Data: 08/04/2025 18:54:08-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius
UEPG – Ponta Grossa

Documento assinado digitalmente
 **JUAN MASIAS SANEZ PACHECO**
Data: 10/04/2025 10:42:59-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Juan Masias Sanz Pacheco
UNILA

Foz de Iguazu, 28 de febrero de 2025

Dedico este trabajo a mi familia,
a mis padres, Lourdes y Santiago, a Marcos,
por su constante apoyo y motivación, día a día.

AGRADECIMENTOS

A mi tutora, Dra. Marcela Boroski, por no desistir y ayudarme a continuar en este camino de aprendizaje en el mundo académico.

A todos los colaboradores del Laboratorio de Estudios Interdisciplinarios del Medio Ambiente y Alimentos (LEIMAA). A la Prefeitura Municipal de Missal – Paraná y al PRPPG-UNILA (104/2020-PIB2614-2020).

Al Laboratorio de Agua y Sedimentos de la División de Embalse (MARR.CE) – Itaipu Binacional (Paraguay). A mi jefa, Ing. Ana Carolina Gossen. A mis compañeros de trabajo, Gabriela Sosa y Cecilio Correa, por su incansable guía y colaboración en el desarrollo de este trabajo.

IMAS-GARAY, Lourdes Analia. Método QuEChERS Unificado para el Análisis de Multiresiduos de Pesticidas en Maíz y Sedimento. 28/02/2025. 45 páginas. Disertación de Maestría en Energía y Sustentabilidad – Universidad Federal de Integración Latinoamericana, Unidad Itaipu Parquetec, Foz de Iguazu.

RESUMEN

Por el papel crucial que desempeña Brasil como un productor global de maíz y las repercusiones de la acumulación de pesticidas en los sedimentos en la salud de los ecosistemas acuáticos, este estudio se enfoca en la necesidad de un método simplificado para la evaluación de los residuos de pesticidas en ambas matrices, maíz y sedimentos. Se llevó a cabo la validación de un método QuEChERS modificado junto con la cromatografía de gases-espectrometría de masas utilizando siete pesticidas habituales en el estado de Paraná, Brasil: desisopropilatraccina (DIA), deetilatraccina (DEA), diazinón, metil paratión, pirimifos metílico, malatión y Pirimifos etílico. Conforme a las directrices del INMETRO y SANTE 12682/2019, el procedimiento alcanzó límites de cuantificación (8.40 - 15.00 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para sedimento y 8.80 - 13.00 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para maíz) que se encuentran por debajo de los límites máximos de residuos (LMR) para maíz estipulados en el EC 396/2005. El método evidenció una linealidad excepcional ($R^2 > 0.99$), tasas de recuperación entre 70 y 120% y precisión (desviaciones estándar relativas $\leq 20\%$). Este procedimiento validado ofrece un enfoque unificado, fiable y sensible para el análisis multiresiduo de pesticidas en maíz y sedimento, lo cual resulta ventajoso para la vigilancia ambiental y la seguridad alimentaria, especialmente en regiones agrícolas fundamentales como Brasil.

Palabras clave: impacto agrícola, alimento, matriz ambiental, detección y cuantificación, monitoreo ambiental.

IMAS-GARAY, Lourdes Analia. Método QuEChERS Unificado para a Análise de Multi-resíduos de Pesticidas em Milho e Sedimento. 28/02/2025. 45 páginas. Dissertação de Mestrado em Energia e Sustentabilidade - Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Unidade Itaipu Parquetec, Foz do Iguaçu.

RESUMO

Devido ao papel significativo do Brasil como um dos principais produtores globais de milho e aos efeitos do acúmulo de pesticidas nos sedimentos sobre a saúde dos ecossistemas aquáticos, este estudo aborda a necessidade de um método simplificado para avaliar os resíduos de pesticidas em ambas as matrizes, milho e sedimentos. Um método QuEChERS modificado combinado com cromatografia gasosa-espectrometria de massas foi validado utilizando sete pesticidas comuns no Estado do Paraná, Brasil: desisopropilatrina (DIA), deetilatrina (DEA), diazinon, metil paration, pirimifós metílico, malation e pirimifós etílico. Seguindo as diretrizes do INMETRO e SANTE 12682/2019, o método alcançou limites de quantificação (8,40 - 15,00 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para sedimento e 8,80 - 13,00 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para milho) abaixo dos limites máximos de resíduos (LMR) do EC 396/2005 para milho. O procedimento demonstrou excelente linearidade ($R^2 > 0,99$), taxas de recuperação (70-120%) e precisão (desvios padrão relativos $\leq 20\%$). Este método validado fornece uma abordagem unificada, confiável e sensível para a análise multirresíduo de pesticidas em milho e sedimentos, o que é benéfico para o monitoramento ambiental e a segurança alimentar, particularmente em regiões agrícolas essenciais como o Brasil.

Palavras-chave: impacto agrícola, alimentos, matriz ambiental, detecção e quantificação, monitoramento ambiental.

IMAS-GARAY, Lourdes Analia. Unified QuEChERS Method for the Analysis of Multiresidues of Pesticides in Corn and Sediment. 28/02/2025. 45 pages. Master's Dissertation in Energy and Sustainability - Federal University of Latin American Integration, Itaipu Parquetec Unit, Foz do Iguaçu.

ABSTRACT

Due to Brazil's significant role as a major global corn producer and the effects of pesticide accumulation in sediments on the health of aquatic ecosystems, this study addresses the need for a simplified method to assess pesticide residues in both matrixes, corn and sediments. A modified QuEChERS method combined with gas chromatography-mass spectrometry was validated using seven common pesticides in Paraná State, Brazil: desisopropylatrazine (DIA), deethylatrazine (DEA), diazinon, methyl parathion, pirimiphos methyl, malathion, and pirimiphos ethyl. Following INMETRO and SANTE 12682/2019 guidelines, the method achieved quantification limits (8.40 - 15.00 $\mu\text{g kg}^{-1}$ for sediment and 8.80 - 13.00 $\mu\text{g kg}^{-1}$ for corn) below EC 396/2005 maximum residue limits (MRL) for corn. The procedure demonstrated excellent linearity ($R^2 > 0.99$), recovery rates (70-120%), and precision (relative standard deviations $\leq 20\%$). This validated method provides a unified, reliable, and sensitive approach for the multiresidue analysis of pesticides in corn and sediment, which is beneficial for environmental monitoring and food safety, particularly in essential agricultural regions like Brazil.

Keywords: agricultural impact, food, environmental matrix, detection and quantification, environmental monitoring.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Adaptación de artículo de revisión, sobre las dimensiones de estudios	24
Figura 2. Adaptación sobre el impacto de pesticidas crónicos en Brasil.....	30
Figura 3. Mapa de puntos de muestreo, matriz - Maíz.	36
Figura 4. Mapa de puntos de muestreo, matriz - Sedimento.	36
Figura 5. Rampa de temperatura aplicada, horno TRACE 1300 GC.....	39
Figura 6. Curva de calibración con ilustración de los parámetros empleados en el cálculo de: (a) el límite de detección (LD) y (b) límite de cuantificación (LQ).....	41
Figura 7. Porcentajes de recuperación obtenidos para la matriz - Sedimento.	47
Figura 8. Porcentajes de recuperación obtenidos para la matriz - Maíz.	47
Figura 9. Cromatograma (TIC) de pesticidas, obtenido para una muestra de sedimento (P3), y una curva de calibración para el Nivel 6 (42.50 $\mu\text{g kg}^{-1}$).	57
Figura 10. Cromatograma (TIC) de pesticidas, obtenido para una muestra de maíz (M10), y una curva de calibración para el Nivel 6 (52.50 $\mu\text{g kg}^{-1}$).	57
Figura 11. Espectro de masas de desisopropilatrizona (DIA).....	58
Figura 12. Espectro de masas de desetilatrizona (DEA).....	58
Figura 13. Espectro de masas de Diazinon.	59
Figura 14. Espectro de masas de Malation.	59
Figura 15. Espectro de masas de Pirimifos Etilico.	60
Figura 16. Espectro de masas de Paration Metilico.....	60
Figura 17. Espectro de masas de Pirimifos Metilico.	61
Figura 18. Interfaz software PAST, evaluación de diferencia significativa de pesticidas analizados en matriz sedimento.	63
Figura 19. Software PAST, resultado para el Test ANOVA, de pesticidas analizados en matriz sedimento.	63
Figura 20. Interfaz software PAST, evaluación de diferencia significativa entre matrices, maíz y sedimento, para pesticida Desisopropilatrizona (DIA).	64
Figura 21. Software PAST, Test de Kruskal Wallis, para pesticida Desisopropilatrizona (DIA) en matrices analizadas.	64

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Compilación de métodos QuEChERS, desarrollados en los últimos años para el análisis de residuos de pesticidas en matrices ambientales y alimentos.....	28
Tabla 2. Características de los principales pesticidas a ser evaluados, considerados como residuos crónicos.....	31
Tabla 3. Tiempos de retención, iones, números CAS, fórmula molecular, y log K_{ow} de los pesticidas analizados.....	39
Tabla 4. Valores obtenidos en la evaluación de linealidad, límite de detección (LD), límite de cuantificación (LQ), para la matriz - Sedimento (n = 3).....	43
Tabla 5. Valores obtenidos en la evaluación de linealidad, límite de detección (LD), límite de cuantificación (LQ), para la matriz - Maíz (n = 3).....	43
Tabla 6. Metodologías QuEChERS comparables con la metodología propuesta, para matrices similares al sedimento.....	44
Tabla 7. Metodologías QuEChERS comparables con la metodología propuesta, para matrices similares al maíz.....	44
Tabla 8. Valores obtenidos para Recuperación (%), DPR (%), para la matriz - Sedimento (n = 3).....	46
Tabla 9. Valores obtenidos para Recuperación (%), DPR (%), para la matriz - Maíz (n = 3).....	46
Tabla 10. Resultados obtenidos utilizando la ecuación lineal derivada del método modificado QuEChERS/GC-MS con muestras de sedimento recolectadas en el estado de Paraná, Brasil.	62
Tabla 11. Resultados obtenidos utilizando la ecuación lineal derivada del método modificado QuEChERS/GC-MS con muestras de maíz recolectadas en el estado de Paraná, Brasil.	62

INDICE

1.	INTRODUCCION	20
2.	REVISION BIBLIOGRAFICA	23
2.1.	METODOLOGIA QuEChERS	25
2.1.1.	Principales etapas de la metodología QuEChERS	26
2.2.	PESTICIDAS	29
3.	OBJETIVOS	33
3.1.	OBJETIVO GENERAL	33
3.2.	OBJETIVOS ESPECIFICOS	33
4.	METODOLOGIA	34
4.1.	REACTIVOS	34
4.2.	MUESTREO Y LOCALIZACIÓN	35
4.3.	MÉTODO QuEChERS	37
4.4.	ANÁLISIS GC-MS	38
4.5.	ESTANDAR INTERNO	39
4.6.	VALIDACION ANALITICA	40
5.	RESULTADOS Y DISCUSION	43
5.1.	LINEALIDAD, LÍMITES DE DETECCION Y CUANTIFICACION	43
5.2.	RECUPERACIÓN Y REPETIBILIDAD	46
5.3.	EFFECTO MATRIZ	48
5.4.	APLICACIÓN DEL MÉTODO PROPUESTO	49
6.	CONCLUSION	50
7.	REFERENCIAS	51
	APENDICE A – Cromatogramas	57
	APENDICE B – Espectros de Masas	58
	APENDICE C – Resultados Obtenidos en Muestras Analizadas	62
	APENDICE D – Análisis Estadístico, Software PAST	63

1. INTRODUCCION

La polución de los alimentos y los recursos hídricos por pesticidas constituye una amenaza considerable para la salud humana y la integridad de los ecosistemas (González-Curbelo; Varela-Martínez; Riaño-Herrera, 2022; Melo *et al.*, 2019; Stefanelli; Attard Barbini, 2022). Actualmente, las investigaciones se centran en el análisis de los residuos de pesticidas presentes en una variedad de productos alimenticios y en diversas matrices ambientales (Santana-Mayor *et al.*, 2023). Los desechos de pesticidas tienen la capacidad de perdurar en los productos recolectados, tales como los granos de maíz, y también pueden contaminar las matrices ambientales, tal como los sedimentos (Cassoli de Souza Dutra *et al.*, 2020; Guo; Li, 2024). Los sedimentos por su parte, desempeñan un papel crucial en el estudio de los residuos de pesticidas, dado que actúan como reservorios, acumulando residuos que son transportados desde las zonas agrícolas mediante procesos de escurrimiento o lixiviación (Cassoli de Souza Dutra *et al.*, 2020; Guo; Li, 2024; Santana-Mayor *et al.*, 2023). Este asunto reviste particular preocupación en las regiones con prácticas de agricultura intensiva (Agencia Nacional de Vigilancia Sanitaria - ANVISA, 2019; Didoné *et al.*, 2021).

La producción de maíz en Brasil ha registrado un incremento notable, estableciendo al país como el tercer mayor productor global de este cereal (Prado de Oliveira *et al.*, 2023; USDA, 2024). En Brasil, Paraná se posiciona como el segundo estado con mayor producción agrícola, aportando alrededor del 13% a la producción total de maíz y soja, de acuerdo con el promedio trienal de 2021 a 2023 (Agencia de Defensa Agropecuaria de Paraná - ADAPAR, 2024; USDA, 2024). En respuesta al incremento en la producción agrícola, se emplea un volumen considerable de pesticidas, predominantemente herbicidas, fungicidas e insecticidas (Agencia de Defensa Agropecuaria de Paraná - ADAPAR, 2024; Agencia Nacional de Vigilancia Sanitaria - ANVISA, 2019).

Numerosos pesticidas son categorizados como contaminantes orgánicos persistentes, atribuible a su persistencia en el entorno y a los posibles riesgos que pueden conllevar para la salud humana y los ecosistemas (Agencia de Defensa Agropecuaria de Paraná - ADAPAR, 2024; Cassoli de Souza Dutra *et al.*, 2020; Didoné *et al.*, 2021). En esta categoría se incluyen ciertos pesticidas frecuentemente empleados en el cultivo de maíz y soja, tales como la atrazina, diazinón, malatión, paratión etílico, pirimifos etílico, paratión metílico y pirimifos metílico (Agencia Nacional de Vigilancia Sanitaria - ANVISA, 2019). La categorización de estas sustancias como residuos crónicos por la Agencia Nacional de Vigilancia Sanitaria de Brasil (ANVISA) subraya la imperiosa necesidad de implementar prácticas rigurosas de supervisión y administración para mitigar los riesgos

para la seguridad alimentaria y la salud ambiental (Agencia Nacional de Vigilancia Sanitaria - ANVISA, 2019; Pignati *et al.*, 2017).

Los procedimientos contemporáneos para el análisis de residuos de pesticidas frecuentemente demandan procesos independientes y demandan un tiempo considerable para la evaluación de diversas matrices (Perestrelo *et al.*, 2019; Santana-Mayor *et al.*, 2023). El método QuEChERS (Rápido, Fácil, Barato, Efectivo, Robusto y Seguro), desarrollado por Anastassiades *et al.* en 2003, representa un método de extracción accesible, con un consumo reducido de solventes y rentable, que se emplea ampliamente para la extracción de residuos orgánicos e inorgánicos de variadas matrices (Anastassiades *et al.*, 2003; Santana-Mayor *et al.*, 2023). La constante implementación en matrices alimentarias ha resultado en su validación oficial por parte de AOAC International y el Comité Europeo de Normalización (CEN), subrayando su capacidad para identificar residuos de pesticidas en frutas y verduras (Anastassiades *et al.*, 2003; He *et al.*, 2015; Perestrelo *et al.*, 2019).

Durante los años recientes, el método QuEChERS ha sido objeto de una investigación de relevancia con el objetivo de evaluar una diversidad de muestras tanto de alimentos como ambientales (Santana-Mayor *et al.*, 2023). Numerosos estudios realizados en Brasil han examinado la metodología QuEChERS para la detección de residuos de pesticidas en diversas matrices, entre los que se incluyen arroz (Melo *et al.*, 2019), bebidas derivadas de soja (May *et al.*, 2017), agua (Gabardo *et al.*, 2021), plantas de cultivos agrícolas (Viera *et al.*, 2017), suelo (do Amaral; Peralta-Zamora; Nagata, 2022) y sedimentos (Cassoli de Souza Dutra *et al.*, 2020). Estas investigaciones subrayan la relevancia de esta metodología para asegurar la seguridad alimentaria (May *et al.*, 2017; Melo *et al.*, 2019; Perestrelo *et al.*, 2019; Stefanelli; Attard Barbini, 2022) y promover la preservación del medio ambiente (Cassoli de Souza Dutra *et al.*, 2020; Gabardo *et al.*, 2021; May *et al.*, 2017; Viera *et al.*, 2017). No obstante, existe una demanda creciente de métodos más eficaces y compatibles para la evaluación simultánea de la contaminación por pesticidas en muestras tanto alimentarias como ambientales (Clarivate, 2025; He *et al.*, 2015; Prado de Oliveira *et al.*, 2023; Santana-Mayor *et al.*, 2023).

A pesar de que algunas investigaciones han utilizado métodos QuEChERS para el análisis de matrices individuales, tales como muestras de alimentos y ambientales (Santana-Mayor *et al.*, 2023), se ha producido un desarrollo y validación limitados de un enfoque unificado que sea aplicable tanto al maíz como a los sedimentos sedimentarios (Cassoli de Souza Dutra *et al.*, 2020; He *et al.*, 2015; Viera *et al.*, 2017). La implementación de un método de análisis estandarizado resulta

esencial, dado que optimizaría el seguimiento de dichas matrices (Cassoli de Souza Dutra *et al.*, 2020; Viera *et al.*, 2017)

La naturaleza de la matriz empleada tiene un impacto considerable en la eficacia de extracción del método QuEChERS (Cassoli de Souza Dutra *et al.*, 2020; He *et al.*, 2015; Viera *et al.*, 2017). En matrices ambientales, tales como el suelo y los sedimentos, elementos como la concentración de materia orgánica y arcilla pueden tener un impacto en la eficiencia de extracción (Cassoli de Souza Dutra *et al.*, 2020; do Amaral; Peralta-Zamora; Nagata, 2022). En las matrices alimentarias, la extracción puede verse influenciada por el contenido de agua, así como por la inclusión de grasas y azúcares en el proceso (Arena *et al.*, 2024; He *et al.*, 2015; Stefanelli; Attard Barbini, 2022; Viera *et al.*, 2017). A pesar de que frecuentemente se proponen calibraciones ajustadas a la matriz para diversas metodologías (Cassoli de Souza Dutra *et al.*, 2020; He *et al.*, 2015), es factible aplicar un enfoque más sencillo a matrices de alta complejidad (Viera *et al.*, 2017). Esto conlleva la implementación de una adición de estándar de nivel único en la muestra (Single Level Standard Addition - SLSAS, por sus siglas en inglés) (Viera *et al.*, 2017), que se fundamenta en el procedimiento de adición estándar estipulado en las directrices oficiales (SANTE 12682/2019) (Directorate General for Health and Consumer Affairs, 2020). Para enfrentar estos retos, resulta esencial continuar implementando la metodología QuEChERS y perfeccionar su validación en diversos contextos (matrices y técnicas de detección) para un análisis y monitoreo más eficaces de los residuos de pesticidas (González-Curbelo; Varela-Martínez; Riaño-Herrera, 2022; Santana-Mayor *et al.*, 2023).

El propósito de este estudio es desarrollar y validar un método modificado QuEChERS en combinación con la cromatografía de gases-espectrometría de masas para el análisis de diversos residuos de pesticidas presentes en muestras de maíz y sedimentos del estado de Paraná, Brasil. La investigación aborda una discrepancia considerable en las prácticas analíticas contemporáneas, las cuales frecuentemente requieren de métodos específicos para cada matriz (González-Curbelo; Varela-Martínez; Riaño-Herrera, 2022; Santana-Mayor *et al.*, 2023; Viera *et al.*, 2017). Subraya la imperiosa necesidad de una metodología confiable y sensible para la cuantificación simultánea de múltiples residuos de pesticidas en matrices alimentarias y ambientales. La finalidad de esta metodología es proporcionar una alternativa que facilite la supervisión de residuos de pesticidas en áreas de intensa actividad agrícola.

2. REVISION BIBLIOGRAFICA

En las décadas recientes, Brasil se ha consolidado como uno de los principales productores agrícolas a escala global, con la soja y el maíz emergiendo como cultivos esenciales debido a su versatilidad y demanda tanto en los mercados nacionales como internacionales (Bigolin; Talamini, 2024; Cunha, 2024; Picoli *et al.*, 2018). La producción de maíz en Brasil ha mostrado un crecimiento significativo con un aumento en el rendimiento y la producción en los últimos años, posicionando a Brasil como el tercer mayor productor de este cereal a nivel mundial. En el periodo 2014/2015, la producción alcanzó un total de 85,000 toneladas con un rendimiento de 5.40 T/Ha, mientras que para el periodo 2022/2023, se alcanzó un récord de producción de 137,000 toneladas y un rendimiento de 6.12 T/Ha (IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2023; USDA, 2024). Es, por tanto, que la producción de maíz se constituye como un componente clave de la económica agrícola brasileña, con un enfoque en la mejora de la eficiencia y la sostenibilidad (Bigolin; Talamini, 2024; Pignati *et al.*, 2017).

Dentro del territorio brasileño se destaca el estado de Paraná, siendo el segundo mayor productor agrícola del país, con una producción estimada de alrededor del 13% del total de toneladas de maíz y soja (Silva, Kadson Emmanuel Frutuoso *et al.*, 2021; Wenneck *et al.*, 2023), de acuerdo al promedio de producción de tres años, periodo 2021 – 2023 (USDA, 2024). Además de la actividad agrícola intensiva, se registra un comercio sumamente dinámico en relación con la producción e importación de pesticidas utilizados en las categorías agrícolas previamente mencionadas, entre otros rubros (Agencia de Defensa Agropecuaria de Paraná - ADAPAR, 2024). La intensificación de las prácticas agrícolas a escala global ha hecho imperativo el empleo de pesticidas para maximizar los rendimientos de los cultivos y protegerlos frente a una variedad de plagas y patologías (Kim; Yang; Choi, 2022; Pelosi *et al.*, 2021). De este modo, para el periodo 2013-2023, se documenta un incremento que oscila entre el 228 y el 269%, teniendo en cuenta el volumen (toneladas) de pesticidas registrados por la Agencia de Defensa Agropecuaria de Paraná (ADAPAR). Los herbicidas son los más utilizados, seguidos por los fungicidas e insecticidas (Pelosi *et al.*, 2021).

No obstante, la dependencia de los insumos químicos ha suscitado inquietudes en torno a la seguridad de los productos alimenticios y los potenciales efectos ambientales derivados de los residuos de pesticidas (Kim; Yang; Choi, 2022; Pelosi *et al.*, 2021). El requerimiento de evaluación de pesticidas en Brasil se originó en respuesta a las exigencias regulatorias orientadas a asegurar la seguridad alimentaria y salvaguardar la salud pública. En las fases iniciales, el enfoque primordial se orientó hacia la supervisión de residuos de pesticidas en productos alimenticios con el

objetivo de adherirse a los estándares de comercio internacional y las normativas nacionales (Hernández-Mesa; Moreno-González, 2022; Pignati *et al.*, 2017; Prado de Oliveira *et al.*, 2023; Santana-Mayor *et al.*, 2023). La Agencia Nacional de Vigilancia Sanitaria (ANVISA), entidad gubernamental de Brasil implementó directrices y regulaciones con el objetivo de supervisar los residuos de pesticidas en los alimentos y garantizar el cumplimiento de los Límites Máximos de Residuos (LMRs) en suelo (Agencia Nacional de Vigilancia Sanitaria - ANVISA, 2025; Araujo *et al.*, 2022), de modo a controlar las dosificaciones empleadas en el uso de los pesticidas en el territorio brasileño (Bitencourt de Morais Valentim *et al.*, 2023; Silva, Ana Carolina Araújo *et al.*, 2021). Asimismo, entidades internacionales son responsables de los valores tolerables en alimentos, como la normativa EC 396/2005 y sus modificaciones, promulgada por la Unión Europea, en donde son establecidos los límites máximos de residuos de pesticidas para la mayor parte de los commodities y alimentos comercializados a nivel regional (European Parliament, 2005).

No solo los alimentos son foco de estudio cuando se trata de la detección de residuos de pesticidas, sino también las diversas matrices ambientales (Santana-Mayor *et al.*, 2023). De acuerdo a las principales bases de datos académicas, Scopus (Elsevier) y Web of Science (Clarivate), los estudios sobre residuos de pesticidas en alimentos y muestras ambientales han ido en aumento desde 2014 hasta la actualidad, presentando un aumento de entre 98 – 117% en la producción de artículos académicos (Clarivate, 2025; Elsevier, 2025). Esta tendencia refleja una creciente preocupación por la seguridad alimentaria, la salud ambiental y el impacto de las prácticas agrícolas en los ecosistemas (Bruzzoniti *et al.*, 2014; de Andrade *et al.*, 2023). Del total de estudios registrados en los principales motores de búsqueda académica, del 70 – 73% corresponden a metodologías QuEChERS enfocadas a alimentos, mientras que de entre el 24 – 27% corresponden a matrices ambientales (Santana-Mayor *et al.*, 2023), Figura 1.

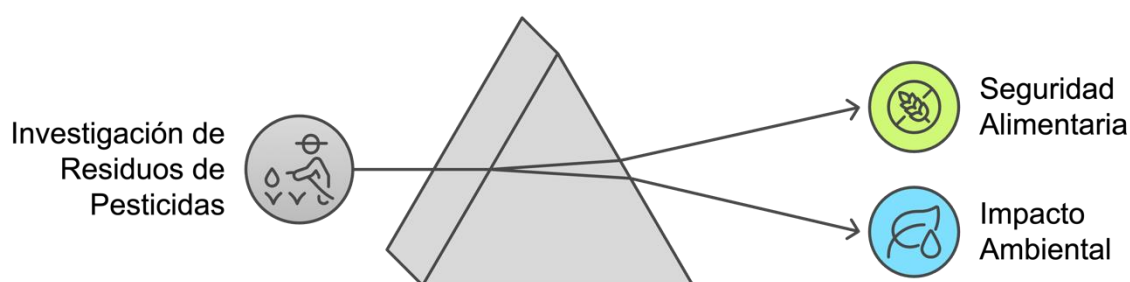


Figura 1. Adaptación de artículo de revisión, sobre las dimensiones de estudios enfocados en el análisis de residuos de pesticidas.

Fuente: (Santana-Mayor *et al.*, 2023).

Los sedimentos por su parte son una matriz crucial para el estudio de los residuos de pesticidas debido a varios factores interrelacionados que destacan su importancia (Cassoli de Souza Dutra *et al.*, 2020; Guo; Li, 2024). Los sedimentos actúan como un reservorio de pesticidas, acumulando residuos que pueden haber sido transportados desde los campos agrícolas a través del escurrimiento o la lixiviación. Esta acumulación puede persistir con el tiempo, lo que conlleva riesgos de exposición a largo plazo para los organismos acuáticos y una posible bioacumulación en la cadena alimentaria (Leppanen *et al.*, 2024). Asimismo, pueden servir como indicadores de la salud ambiental, reflejando los niveles históricos y actuales de contaminación por pesticidas en los ecosistemas acuáticos (Triassi *et al.*, 2022). Analizar muestras de sedimentos puede proporcionar información sobre la magnitud del uso de pesticidas (Droz *et al.*, 2021). Las interacciones entre los sedimentos y el agua que lo rodea pueden influir en la movilidad y la biodisponibilidad de los pesticidas. Los sedimentos pueden actuar tanto como sumideros como fuentes de contaminantes, afectando su distribución en los ambientes acuáticos (Droz *et al.*, 2021; Leppanen *et al.*, 2024; Triassi *et al.*, 2022).

2.1. METODOLOGIA QuEChERS

Un acontecimiento crucial en la evolución del análisis de pesticidas fue la implementación del método QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe). Esta es una metodología ampliamente reconocida de extracción y limpieza, destinada al examen de residuos de pesticidas presentes en matrices complejas, tales como muestras de alimentos y ambientales (Bruzzoniti *et al.*, 2014; Stefanelli; Attard Barbini, 2022).

La relevancia del método QuEChERS reside en su habilidad para extraer simultáneamente múltiples residuos de pesticidas de una única muestra, lo que lo convierte en un método particularmente apropiado para el análisis de multiresiduos (González-Curbelo; Varela-Martínez; Riaño-Herrera, 2022; Hernández-Mesa; Moreno-González, 2022; Santana-Mayor *et al.*, 2023). Este aspecto es esencial en escenarios agrícolas donde cultivos como el maíz son sometidos a diversos pesticidas, y los sedimentos pueden funcionar como acumuladores de dichos compuestos químicos (Arena *et al.*, 2024; Cassoli de Souza Dutra *et al.*, 2020). El reconocimiento de esta metodología radica en su sencillez, rapidez y rentabilidad, que abarcan las limitaciones de otras técnicas de extracción convencionales, tales como la extracción líquido-líquida (LLE), la dispersión en fase sólida de matriz o la extracción en fase sólida (SPE). En contraste con las metodologías convencionales, demanda un equipo mínimo y emplea materiales de bajo costo y volúmenes relativamente reducidos de disolventes (Santana-Mayor *et al.*, 2023). Adicionalmente, el procedimiento QuEChERS ha demostrado su adaptabilidad a diversas matrices, tales como frutas,

verduras, granos, agua, suelo y otras matrices, evidenciando su versatilidad y robustez (Bruzzoniti *et al.*, 2014; Guimarães Torquetti *et al.*, 2022).

Esta metodología conlleva una serie de etapas fundamentales, entre las cuales se destacan las siguientes: la preparación de la muestra, su extracción y limpieza, seguido de un análisis instrumental (Bruzzoniti *et al.*, 2014; Gruba *et al.*, 2023).

2.1.1. Principales etapas de la metodología QuEChERS

- a) Preparación de la muestra: El proceso comienza con la homogeneización de la muestra seguido del pesaje de una porción de la misma. Para muestras con un bajo contenido de humedad (menor al 80% en peso) (Santana-Mayor *et al.*, 2023), se sugiere la adición de agua para facilitar el proceso de extracción. La muestra es colocada por lo general en tubos de polipropileno (Viera *et al.*, 2017).
- b) Extracción y partición: Se añade acetonitrilo a la muestra para extraer los residuos de pesticidas. Este disolvente se ve favorecido por su capacidad para extraer una amplia gama de analitos con diferentes polaridades (Santana-Mayor *et al.*, 2023). De modo a mejorar la eficiencia de la extracción, y facilitar la separación de las fases (acuosa – orgánica), etapa también denominada partición, son adicionadas sales como el sulfato de magnesio y el cloruro de sodio, reduciendo el contenido de agua en la fase orgánica y aumentando la fuerza iónica de la solución acuosa respectivamente, lo que se traduce en una mayor migración de los compuestos de interés hacia la fase orgánica generada por la adición del acetonitrilo (Pareja *et al.*, 2022; Viera *et al.*, 2017). Se realiza una vigorosa agitación de la mezcla para facilitar la extracción de los residuos de pesticidas.
- c) Limpieza: La etapa de limpieza se lleva a cabo mediante extracción dispersiva en fase sólida (d-SPE), que normalmente implica una combinación de amina secundaria primaria (PSA) para eliminar del extracto los componentes polares (ácidos orgánicos, azúcares, lípidos) y el adsorbente C18 para eliminar las interferencias no polares (grasas y ceras), todos provenientes de la matriz (Viera *et al.*, 2017). La muestra es centrifugada para la separación de las fases. La técnica de purificación optimiza la pureza del extracto, facilitando una cuantificación más exacta de los residuos de pesticidas (Rahman *et al.*, 2021).
- d) Análisis y detección: Por último, la fase orgánica extraída es acondicionada para su análisis mediante cromatografía acoplada con un método de detección, por lo general espectrometría de masas, comúnmente empleando la cromatografía líquida (LC-MS/MS) o la cromatografía de gases (GC-MS). Estas técnicas ofrecen una elevada sensibilidad y especificidad para la

detección y cuantificación de residuos de pesticidas. La selección del enfoque analítico está condicionada por la naturaleza de los pesticidas y la matriz objeto de análisis (He *et al.*, 2015; Viera *et al.*, 2017).

Debido a la abundante literatura reciente en relación con la validación y perfeccionamiento de la metodología QuEChERS en diversas matrices y aplicaciones, así como en diversas técnicas de detección acopladas, se exponen en la Tabla 1, los trabajos más análogos con respecto a las matrices evaluadas en este estudio, específicamente el maíz y los sedimentos, junto con los más representativos de la región (Brasil). Los principales trabajos desarrollados en Brasil han enfocado su atención en la implementación de la metodología QuEChERS para el monitoreo de residuos de pesticidas en arroz (Melo *et al.*, 2019), bebidas a base de soja (May *et al.*, 2017), agua (Gabardo *et al.*, 2021), plantas de cultivos (Viera *et al.*, 2017), suelo (do Amaral; Peralta-Zamora; Nagata, 2022) y sedimentos (Cassoli de Souza Dutra *et al.*, 2020), subrayando su relevancia en la salvaguarda de la seguridad alimentaria (Bin *et al.*, 2023; de Andrade *et al.*, 2023) y la protección ambiental (Bruzzoniti *et al.*, 2014; Rahman *et al.*, 2021).

Es por tanto que, la metodología QuEChERS se presenta como un instrumento adecuado para el análisis de residuos de pesticidas presentes en maíz y sedimentos. La continua investigación y las modificaciones del método QuEChERS permiten su aplicabilidad y eficacia para enfrentar los retos que supone la contaminación por pesticidas en los sistemas agrícolas (Santana-Mayor *et al.*, 2023). Sin embargo, los efectos de las diversas matrices analizadas, en especial matrices complejas como alimentos y matrices ambientales sólidas, siguen representando uno de los mayores retos en el proceso de validación y armonización de las metodologías (Santana-Mayor *et al.*, 2023; Viera *et al.*, 2017).

Una de las alternativas existentes propuestas por Viera *et al.* (2017), que permite el cumplimiento de los requisitos analíticos establecidos por la ISO/IEC 17025:2018 para la validación de nuevas metodologías (Stefanelli; Attard Barbini, 2022), corresponde a la adición de soluciones estándar en la muestra (SLSAS - Single Level Standard Addition in the Sample), esto como alternativa ante la ausencia y/o dificultad de hallar una muestra blanco-representativa para matrices complejas, lo que permite la cuantificación sin necesidad de muestras blanco (Viera *et al.*, 2017).

En regiones caracterizadas por la intensa actividad y producción agrícola, es imperativo examinar metodologías innovadoras, así como su validación para más de una matriz compleja, con el objetivo de optimizar la supervisión de residuos de pesticidas de manera más eficaz

(de Andrade *et al.*, 2023). En consecuencia, este estudio propone la adaptación del método sugerido por Anastassiades *et al.* (2003) para el análisis simultáneo de residuos de pesticidas en maíz y sedimento, su validación a través de la aplicación SLSAS, y en consonancia con los parámetros establecidos por el organismo nacional de normalización brasileño y referencias internacionales como SANTE 12682/2019 (Directorate General for Health and Consumer Affairs, 2020; INMETRO, 2020).

Tabla 1. Compilación de métodos QuEChERS, desarrollados en los últimos años para el análisis de residuos de pesticidas en matrices ambientales y alimentos.

Muestra	Método	LD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	% Recupera ción	% DPR*	Ref.
Cereales (maíz, trigo y arroz)	QuEChERS; GC MS/MS	-	5 - 50	70-120	<10	(He <i>et al.</i> , 2015)
Plantas (soja, maíz, arroz)	QuEChERS, UHPLC- MS/MS	4.8 - 48	16 - 160	70-120	3-18	(Viera <i>et al.</i> , 2017)
Sedimentos	QuEChERS; GC MS/MS	1.07 – 10.7	5 - 15	71–116	5 – 20	(Cassoli de Souza Dutra <i>et al.</i> , 2020)
Arroz	QuEChERS, HPLC-MS/MS	-	5	77-111	1.18-17.9	(Melo <i>et al.</i> , 2019)
Agua	QuEChERS; LC-DAD	0.2 $\mu\text{g L}^{-1}$	0.5 $\mu\text{g L}^{-1}$	84-106	<11	(Gabardo <i>et al.</i> , 2021)
Suelo	QuEChERS; HPLC- DAD/FLD	2.5-15.0	5 - 20	74-108	2.6-20.2	(do Amaral; Pe- ralta-Zamora; Nagata, 2022)
Agua, material particulado en suspensión, sedimento	QuEChERS; GC TOF-MS	-	0.6 – 1.0	70-120	-	(Mac Loughlin; Peluso; Marino, 2022)
Maíz, suelo	QuEChERS; UHPLC MS/MS	2.0 – 31.0	10 - 50	64-128	5.2-25.4	(Hasnaki; Ziaee; Mahdavi, 2023)
Productos de Maíz	SLE; LC MS/MS	0.2 – 30.2 $\mu\text{g L}^{-1}$	0.3 – 91.6 $\mu\text{g L}^{-1}$	60-120	-	(Arena <i>et al.</i> , 2024)

*DPR (%): Desvío Estándar Relativo.

2.2. PESTICIDAS

Los pesticidas son agentes químicos empleados con el objetivo de prevenir, erradicar o regular plagas que ponen en peligro la productividad agrícola, abarcando insectos, malezas, hongos y otras especies. Operan de manera esencial en la agricultura contemporánea al incrementar los rendimientos de los cultivos y salvaguardar los recursos alimentarios (Tudi *et al.*, 2021). Los pesticidas pueden ser categorizados en diversas categorías primordiales en función de sus organismos objetivo y su estructura química. Las categorías primordiales comprenden; insecticidas, destinados al tratamiento de las plagas de insectos; herbicidas, concebidos para el control de plantas no deseadas; fungicidas, empleados en la lucha contra infecciones fúngicas; y acaricidas, destinados específicamente al tratamiento de ácaros y garrapatas (Cunha, 2024; Tudi *et al.*, 2021). Adicionalmente, los pesticidas pueden ser categorizados en subconjuntos tales como organofosforados, carbamatos y piretroides, cada uno con mecanismos de acción y persistencia ambiental diferenciadas (Raffa; Chiampo, 2021).

De acuerdo con Pignati *et al.* (2017), la utilización promedio de pesticidas por cultivo en Brasil se distribuye de la siguiente manera: la soja se posiciona en la posición predominante con más de 500 millones de litros de pesticidas, mientras que el maíz se sitúa en la posición segunda con más de 117 millones de litros, de acuerdo con los datos recopilados para el año 2015 (Pignati *et al.*, 2017). Conforme al volumen registrado en la base de datos de la Agencia de Defensa Agropecuaria de Paraná (ADAPAR), para el periodo 2013-2023 la proporción de uso en toneladas por cultivo se distribuyó entre la soja con 44.42% - 56.93%; y el maíz con alrededor del 16.66% - 22.88% del total de pesticidas consumidos y registrados (Agencia de Defensa Agropecuaria de Paraná - ADAPAR, 2024).

En Brasil, diversos pesticidas han sido categorizados como residuos crónicos, Figura 2, atribuibles a su carácter perdurable y a los posibles riesgos para la salud humana y el ecosistema. Dentro de los asociados a los cultivos de maíz y soja, empleados frecuentemente se tiene a los compuestos como la atrazina, el diazinon, el malatión, el pirimifos etílico, el pirimifos metílico y el paratión metílico en diversos cultivos (Agencia Nacional de Vigilancia Sanitaria - ANVISA, 2019). La categorización de estos pesticidas como residuos crónicos por parte de ANVISA enfatiza la necesidad de implementar prácticas de supervisión y gestión rigurosas para atenuar su repercusión en la seguridad alimentaria (Bin *et al.*, 2023; de Andrade *et al.*, 2023) y la salud ambiental (Bruzzoniti *et al.*, 2014; Rahman *et al.*, 2021).

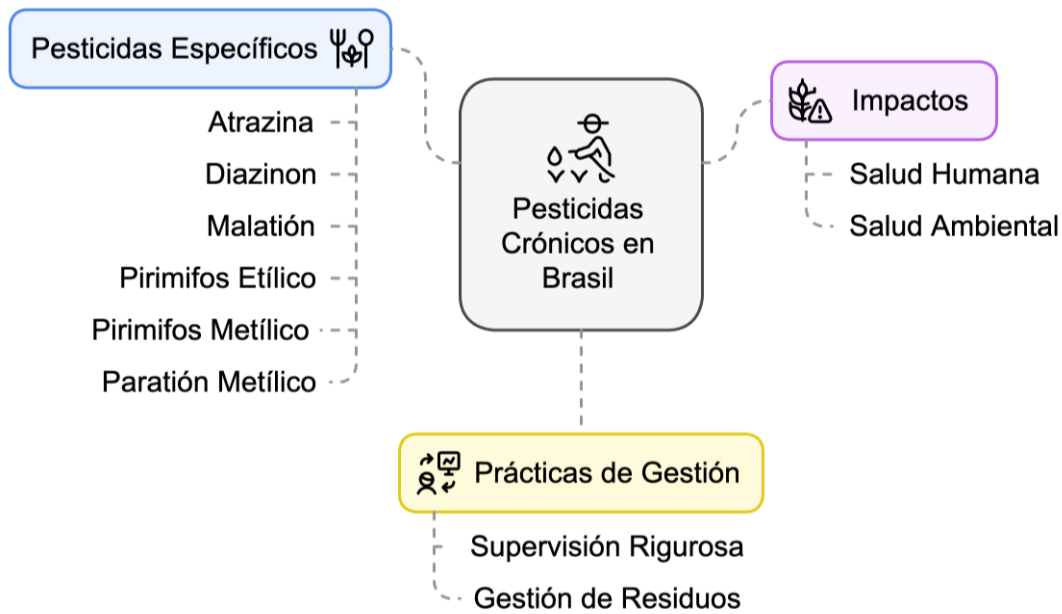


Figura 2. Adaptación sobre el impacto de pesticidas crónicos en Brasil.

Fuente: (Agencia Nacional de Vigilancia Sanitaria - ANVISA, 2019).

Asimismo, el ministerio de salud de Brasil definió por medio del decreto 4074/2002, en su artículo 6, la clasificación de los pesticidas de acuerdo con su efecto toxicológico: Clase I (extremadamente toxico, productos altamente peligrosos para el medio ambiente); Clase II (altamente toxico, productos muy peligrosos para el medio ambiente); Clase III (moderadamente toxico, productos peligrosos para el medio ambiente); Clase IV (poco tóxicos, poco peligrosos para el medio ambiente) (Chiarello *et al.*, 2016). En la Tabla 2, se observa la clasificación de cada uno de los pesticidas mencionados de acuerdo a su toxicidad y otros parámetros de referencia. Los Límites Máximos de Residuos (LMRs) establecidos por ANVISA para cada uno de los pesticidas, como valores de referencia para su regulación ante su aplicación en suelos agrícolas, sirven de referencia como valores máximos admisibles para matrices no alimenticias, mientras que los LMR establecidos por la EC 396/2005, establece los límites máximos de residuos de plaguicidas en alimentos (Agencia Nacional de Vigilancia Sanitaria - ANVISA, 2025; European Parliament, 2005).

La Atrazina (ATZ), herbicida de pre/post-emergencia, ampliamente utilizado en el cultivo de maíz, es además uno de los herbicidas mayormente estudiados en cuerpos de agua por registrarse su presencia en la región del estado de Paraná (Becker *et al.*, 2021; Gabardo *et al.*, 2021). Investigaciones recientes indican que la atrazina tiene una solubilidad moderada en agua y puede persistir en el medio ambiente, con una vida media de aproximadamente 100 días en agua (Wang *et al.*, 2014). Su degradación forma metabolitos como desetilatrizona (DEA) y desisopropilatrazina

(DIA), que pueden acumularse debido a la cantidad significativa de materia orgánica y humedad presente en los sedimentos que fomentan la actividad microbiana (Shipitalo; Owens, 2003; Wang *et al.*, 2014). Los estudios han demostrado que la presencia de atrazina y sus metabolitos en los sedimentos puede llevar a una exposición prolongada para los organismos acuáticos, lo que genera preocupaciones sobre sus posibles impactos ecológicos. La detección y el análisis de la atrazina en la investigación ambiental están, por lo tanto, influenciados por estas propiedades, lo que lleva en última instancia, a un enfoque en el monitoreo de sus metabolitos, que pueden representar riesgos a largo plazo para los ecosistemas y la salud humana (Shipitalo; Owens, 2003; Wang *et al.*, 2014).

Tabla 2. Características de los principales pesticidas a ser evaluados, considerados como residuos crónicos.

Pesticidas	Usos	Grupo Químico	Toxicidad	Cultivos	LMR* ANVISA (mg kg ⁻¹)	LMR* EC 396/2005 (mg kg ⁻¹)
Atrazina	Herbicida	Triazina	Clase II	Maíz , caña de azúcar, soja	0,25	0,05
Diazinon	Insecticida	Organofosforado	Clase II	Maíz , cítricos	0,50	0,02
Paratión Metílico	Insecticida	Organofosforado	Clase I	Maíz , soja, algodón	0,10	0,02
Pirimifos Metílico	Insecticida	Organofosforado	Clase III	Maíz , arroz, trigo	5,00	0,5
Malatión	Insecticida	Organofosforado	Clase II	Arroz, soja, trigo	8,00	0,3
Pirimifos Etilico	Insecticida	Organofosforado	Clase III	Granos, hortalizas	-	-

*Límite Máximo de Residuos.

Fuentes: (Agencia Nacional de Vigilancia Sanitaria - ANVISA, 2025; European Parliament, 2005).

Diazinon, un insecticida y acaricida, se aplica como tratamiento foliar para controlar varias plagas en los cultivos, mientras que el malatión, también un insecticida y acaricida, se utiliza tanto para aplicaciones foliares como para productos almacenados. Pirimifos etílico y pirimifos metílico son insecticidas organofosforados utilizados para aplicaciones foliares y productos almacenados; sin embargo, se ha observado que el pirimifos metílico tiene un comportamiento de absorción diferente en los cultivos en comparación con su contraparte etílica. Por último, el paratión metílico, otro insecticida y acaricida, ha enfrentado restricciones desde 2016 debido a su alta toxicidad, según lo establecido en la Resolución 56/2015 de ANVISA (Agencia Nacional de Vigilancia Sanitaria - ANVISA, 2025; Delorenzi Schons; Leite, 2023; Moura *et al.*, 2020; Rodrigues; Fernandes, 2024).

Los pesticidas organofosforados, tales como el malatión y el pirimifos etílico, presentan una mayor propensión a adherirse a los sedimentos y a las diversas matrices sólidas presentes en el entorno, lo cual resulta en una prolongada permanencia en el medio ambiente. Esta estrecha afinidad se debe principalmente a las complejas interacciones químicas que poseen, las cuales les otorgan la capacidad de unirse de manera sólida a las partículas presentes en el suelo y los sedimentos, disminuyendo de esta forma su capacidad de desplazamiento e incrementando su potencial de acumulación en los diversos ecosistemas acuáticos (Lari *et al.*, 2014; Moura *et al.*, 2020; Oviedo-Chávez *et al.*, 2023).

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GENERAL

Establecer una metodología analítica unificada para la detección y cuantificación de pesticidas en muestras de maíz y sedimentos, provenientes de localidades agrícolas del estado de Paraná – Brasil, empleando la metodología QuEChERS en conjunción con cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas con analizador de tipo cuadrupolo.

3.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Determinar parámetros de validación analítica para la metodología analítica unificada, a ser empleada en la detección y cuantificación de pesticidas en muestras de maíz y sedimentos.
- Evaluar el desempeño de una calibración mediante la adición de soluciones estándar en la muestra, para la metodología analítica unificada empleada en la detección y cuantificación de pesticidas en muestras de maíz y sedimentos.
- Aplicar la metodología analítica unificada, en muestras de maíz y sedimentos provenientes de localidades agrícolas del estado de Paraná – Brasil.

4. METODOLOGIA

4.1. REACTIVOS

Acetonitrilo (MeCN) de calidad HPLC y los sorbentes PSA y octadecilsilano (C18) fueron adquiridos de Supelco (Alemania). El acetato de etilo (EtOAc) y el diclorometano (DCM) de grado HPLC, fueron adquiridos de Honeywell (EE. UU.). Ácido acético glacial (HAc) de Dinâmica (Brasil), sulfato de magnesio heptahidratado ($MgSO_4$) de Vetec (Brasil) y cloruro de sodio (NaCl) de Synth (Brasil). El agua ultrapura se adquirió utilizando un purificador Purelab® Ultra (Options-Q). Todos los estándares de pesticidas se obtuvieron de Sigma-Aldrich (Alemania) con una pureza mayor al 96.7%. Las soluciones estándar para pesticidas individuales; desisopropilatrizona (DIA), desetilatrizona (DEA), Atrazina-D5 (ATZ-D5), diazinon, paratión metílico, pirimifos metílico, malatión y pirimifos etílico se formularon en EtOAc a una concentración de 1000 mg L^{-1} , mientras que un estándar de trabajo intermedio se preparó en MeCN a 10 mg L^{-1} . Las soluciones para la adición del analito a las muestras se formularon a partir de las soluciones intermedias separadas, creando un estándar mixto en MeCN. Los estándares mezclados se formularon a concentraciones de 350, 450, 550, 650, 750, 850, 950 y $1050 \mu\text{g L}^{-1}$. Todas las soluciones se mantuvieron a $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta su uso.

Según estudios recientes, la atrazina (ATZ) presenta alta solubilidad en agua, baja solubilidad en sedimentos y una rápida tasa de degradación para formar sus metabolitos, como DIA y DEA, en condiciones ambientales, debido a la gran cantidad de materia orgánica y humedad asociada a los sedimentos, lo que resulta en una alta actividad microbiana (Roh *et al.*, 2023; Shipitalo; Owens, 2003; Triassi *et al.*, 2022). Estas características influyen en la detección y análisis de la atrazina en estudios ambientales, lo que lleva a centrarse en sus metabolitos más persistentes: DIA y DEA. ATZ-D5 fue seleccionado como estándar interno, mientras que la ATZ fue excluida debido a la ausencia del estándar en el laboratorio al momento de las pruebas.

Por lo tanto, con el objetivo de monitorear los pesticidas predominantes utilizados en el cultivo del maíz, se llevaron a cabo análisis en esta matriz: DIA, DEA, diazinon, paratión metílico, pirimifos metílico. Además, con el propósito de contrastar la metodología evaluada mediante su implementación en la matriz sedimento, se seleccionaron para esta: DIA, DEA, diazinon, malatión y pirimifos etílico; estos dos últimos se utilizan para evaluar aquellos con mayor afinidad a los sedimentos (organofosforados), y se utilizan en cultivos de gran escala como la soja (Exterkoetter *et al.*, 2019; Lupi *et al.*, 2015).

4.2. MUESTREO Y LOCALIZACIÓN

Las muestras de granos de maíz fueron adquiridas bajo cultivo tradicional, en el municipio de São Miguel do Iguçu (M1, M7, M8 y M9); Missal (M2, M3, M4 y M6); y Foz do Iguçu (M5, M10), en el estado de Paraná, Brasil, excepto la muestra M5, que proviene de un cultivo orgánico certificado, haciendo un total de diez muestras diferentes, Figura 3. Todas las pruebas de validación de la metodología fueron realizadas empleando la muestra M10. Las muestras corresponden a la cosecha del periodo de enero a febrero de 2021, y los granos estaban en la etapa lechosa, ideal para el consumo fresco (*in natura*).

El método de cuarteo fue empleado para la recolección de las muestras. Los granos correspondientes a cada uno de los puntos fueron mezclados en un recipiente limpio para crear una muestra homogénea; se dividió la muestra mezclada en cuatro partes iguales, dos cuadrantes opuestos son descartados y se combinan los otros dos cuartos restantes para formar una única muestra compuesta, repitiendo este procedimiento de división tomando pequeñas porciones hasta alcanzar 500 g por muestra (Park *et al.*, 2018). Las muestras pesadas se colocaron en bolsas de plástico herméticas y se almacenaron a -18 °C hasta el momento del análisis. Aún congeladas, las muestras se trituraron durante 1 minuto en un procesador de alimentos Hamilton Beach®. El periodo de recolección del maíz en Brasil se segmenta en una primera recolección, que representa el 24% de la producción, durante los meses de febrero a junio, y una segunda recolección, que representa el 76% de la producción, desde junio hasta septiembre (USDA, 2024). Así, las muestras recogidas se refieren a la primera recolección anual en la región.

Se recolectaron muestras de sedimento en la cuenca del río Tamanduá, que abastece a parte del municipio de Foz do Iguçu, en el estado de Paraná, Brasil. Los cinco puntos de recolección de sedimentos se encontraban en el arroyo Dourado; con los puntos 1 y 2 (P1, P2) correspondiendo a los manantiales del arroyo, el punto 3 (P3) ubicado aguas arriba del antiguo vertedero municipal, el punto 4 (P4) aguas abajo del área del antiguo vertedero, y el punto 5 (P5) en la intersección con el río Tamanduá, Figura 4. Para cada punto, se recolectaron 500 g de muestras compuestas (una mezcla de 16 submuestras) (Exterkoetter *et al.*, 2019).

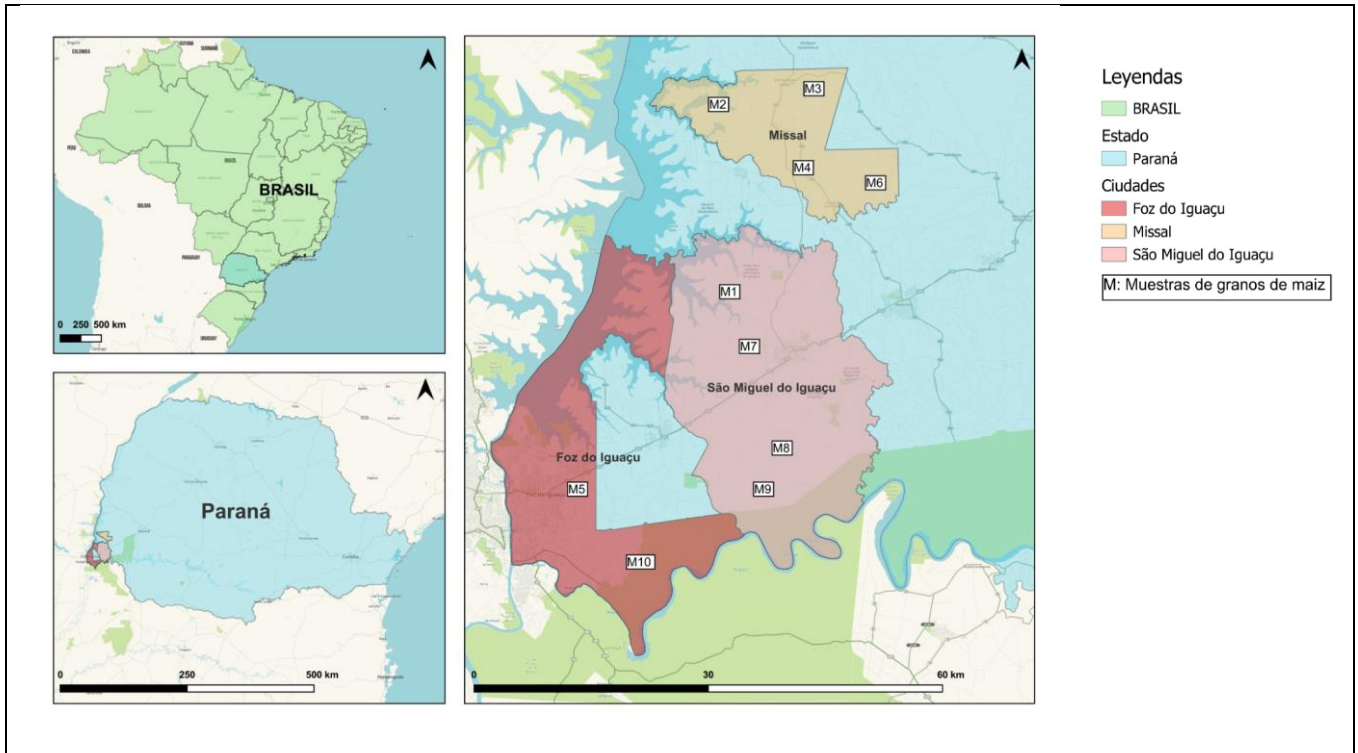


Figura 3. Mapa de puntos de muestreo, matriz - Maíz.

Fuente: Software QGIS. Base de datos IBGE – Instituto Brasileiro de Geografía y Estadística.

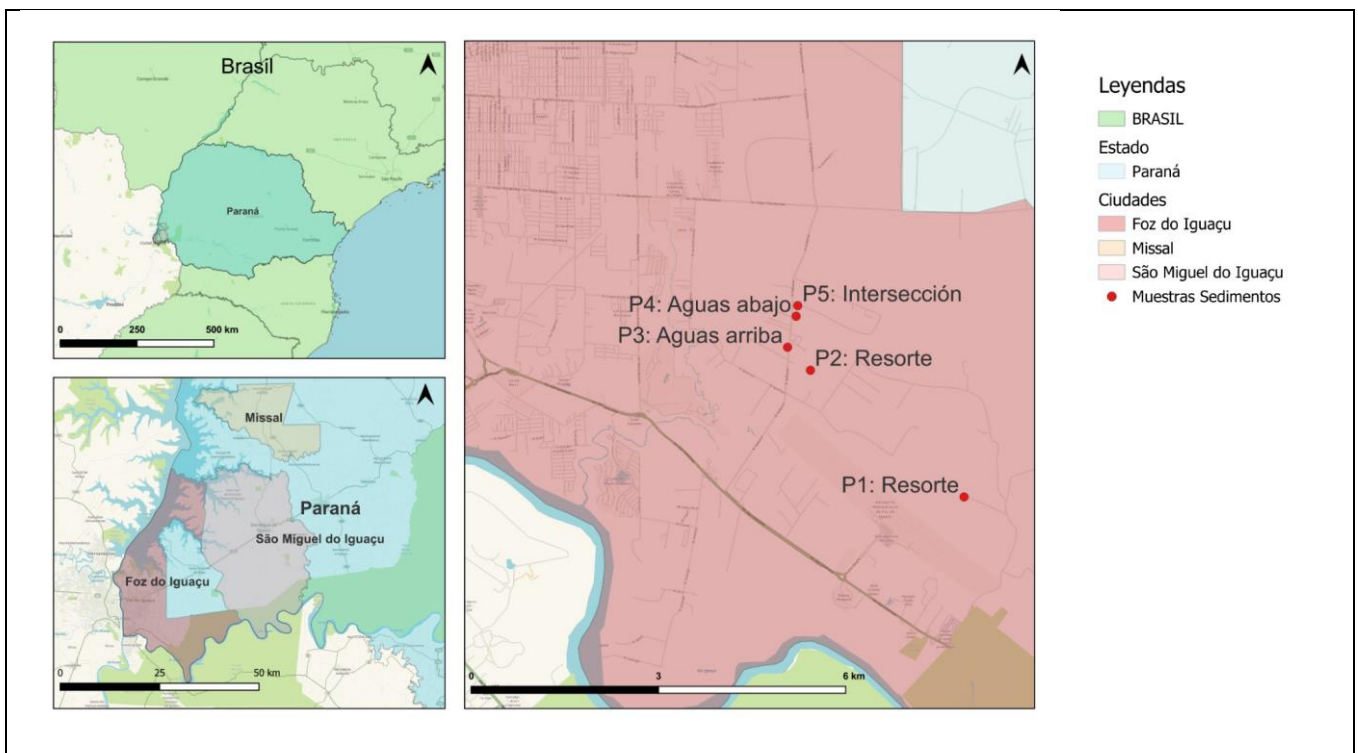


Figura 4. Mapa de puntos de muestreo, matriz - Sedimento.

Fuente: Software QGIS. Base de datos IBGE – Instituto Brasileiro de Geografía y Estadística.

Después de la recolección, las muestras se colocaron en bandejas de acero inoxidable y se secaron a 40 °C en un horno de aire forzado Limatec® (Brasil) durante 24 horas, y luego se maceraron y tamizaron a través de un tamiz de 28 mallas (Lupi *et al.*, 2015). Todas las

pruebas de validación de la metodología utilizaron la muestra P3. Es probable que las áreas adyacentes al Arroyo Dorado estén afectadas por la escorrentía agrícola, particularmente durante el periodo de recolección de soja (periodos de enero a junio) (USDA, 2024), que puede introducir pesticidas en el sistema hídrico. Esto hace que sean fundamentales para controlar los niveles de pesticidas en los sedimentos (da Silva *et al.*, 2023).

4.3. MÉTODO QuEChERS

La metodología aplicada se fundamenta en la metodología QuEChERS, desarrollada por Anastassiades *et al.*, con adaptaciones para optimizar su aplicabilidad en las matrices maíz como en el sedimento. Una de las tácticas más sencillas consiste en reducir el tamaño de la muestra (Anastassiades *et al.*, 2003). Adicionalmente, la acidificación del disolvente de extracción con ácido acético (HAc) contribuye a inhibir la hidrólisis de los pesticidas, propicio en un entorno de pH básico (He *et al.*, 2015). Incrementar tanto la duración como la velocidad de las etapas de mezcla y separación tiene el potencial de optimizar aún más la eficiencia de extracción y mejorar la separación durante estos procedimientos (Anastassiades *et al.*, 2003). La implementación de una mayor cantidad de sales y adsorbentes, junto con la incorporación del adsorbente C18 durante la fase de limpieza, puede potenciar considerablemente la eficacia del procedimiento (He *et al.*, 2015). Se implementaron todas estas estrategias con el objetivo de optimizar la eficiencia global del proceso.

Se han sugerido metodologías análogas para las matrices examinadas, particularmente para el maíz (He *et al.*, 2015) y los sedimentos (Cassoli de Souza Dutra *et al.*, 2020). Estas investigaciones han corroborado la presencia de un efecto matriz en la validación de los métodos de cuantificación de pesticidas. En ambas instancias, se emplearon calibraciones que se ajustaron a la matriz correspondiente (Cassoli de Souza Dutra *et al.*, 2020; Directorate General for Health and Consumer Affairs, 2020; He *et al.*, 2015). La implementación de la matriz resulta ventajosa dado que optimiza las señales detectadas durante la fase de detección, especialmente en la cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas (GC-MS) (Cassoli de Souza Dutra *et al.*, 2020; He *et al.*, 2015; Hernández-Mesa; Moreno-González, 2022; Stefanelli; Attard Barbini, 2022).

Al validar metodologías que involucran matrices complejas, y en ausencia de un blanco o material de referencia para la elaboración de soluciones estándar compatibles con la matriz, se puede adoptar un enfoque diferente. Para tratar este problema, Viera *et al.* Propusieron la técnica de adición de estándar de un solo nivel en la muestra (Single Level Standard Addition in the Sample

- SLSAS), con el objetivo de examinar los residuos de pesticidas presentes en plantas de cultivos agrícolas (Viera *et al.*, 2017). Este procedimiento posibilita la ejecución de la validación en una muestra sin la exigencia de una muestra blanco específica. Las etapas de validación de la metodología se llevaron a cabo utilizando las muestras M10 para el maíz, y P3 para los sedimentos.

Para la elaboración de la curva analítica, se realizaron pesajes por triplicado de 5.00 g de granos de maíz o muestras de sedimento, en un tubo de centrífuga de polipropileno de 50 mL. A continuación, se incorporaron 9.0 mL de MeCN al 1% (v/v) acidificado con HAc, complementado con 1.0 mL de una solución estándar en MeCN, lo que resultó en un total de 10 mL de solvente. La mezcla fue homogeneizada en un lapso de un minuto mediante el uso de un vortex Phoenix® (Brasil). En el tubo de polipropileno de 50 mL, se incorporaron 4.00 g de MgSO₄ y 1.00 g de NaCl. Posteriormente, se procedió a la utilización del vortex durante un minuto y a la centrifugación a una velocidad de 4000 rpm durante un periodo de 15 minutos. Se extrajeron 2.0 mL del sobrenadante y se transfirieron a un tubo de polipropileno de 15 mL. En este, se añadieron 300 mg de MgSO₄, 50 mg de PSA y 100 mg de C18. Se procedió a emplear el vortex durante 30 segundos y a centrifugar a una velocidad de 4000 rpm durante un período de 15 minutos. Se procedió a la extracción de un alícuota de 1 mL del sobrenadante y a su evaporación bajo una corriente de nitrógeno mediante un evaporador. La solución evaporada fue reconstituida en 400 µL de DCM para su posterior inyección en el equipo de detección (GC-MS).

4.4. ANÁLISIS GC-MS

Los análisis cromatográficos se realizaron utilizando un sistema TRACE 1300 GC equipado con un muestreador automático TriPlus RSH y acoplado a un analizador de masas ISQ Single Quadrupole MS, todo de Thermo Scientific (EE. UU.). Los compuestos se separaron en una columna capilar TR-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 mm), también de Thermo Scientific (EE. UU.), con una fase estacionaria compuesta por 5% de Polisilfenileno-siloxano de fenilo. La temperatura del inyector se estableció en 250 °C y las muestras se inyectaron (1 µL) en modo splitless. El programa de temperatura utilizado en el horno del cromatógrafo de gases, rampa de temperatura ilustrada en la Figura 5, fue de 50 °C (manteniendo durante 1 min) a 180 °C a una tasa de incremento de 25 °C min⁻¹, y aumentó a 280 °C a 3 °C min⁻¹.

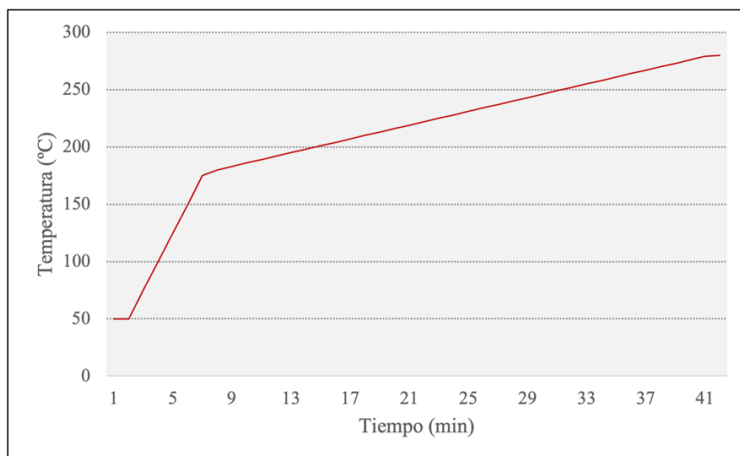


Figura 5. Rampa de temperatura aplicada, horno TRACE 1300 GC.

El gas portador utilizado fue Helio, de pureza cromatográfica, con un flujo constante de $0.500 \text{ mL min}^{-1}$. Además, en el sistema de espectrometría de masas, la temperatura de la fuente de iones se estableció en $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y la temperatura de la línea de transferencia se estableció en $270 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Este sistema fue programado en el modo de monitoreo de iones selectivos (SIM) utilizando tres iones objetivo, como se detalla en la Tabla 3. El procesamiento de datos se llevó a cabo utilizando el software Thermo Xcalibur, versión 2.2, Thermo Scientific (EE. UU).

Tabla 3. Tiempos de retención, iones, números CAS, fórmula molecular, y $\log K_{ow}$ de los pesticidas analizados.

Pesticidas	Tiempo de Retención (min)	Iones (m/z)	CAS*	Fórmula*	$\log K_{ow}$ *
DIA	12.70	173, 158, 145	1007-28-9	$\text{C}_5\text{H}_8\text{ClN}_5$	-
DEA	13.53	172, 174, 187	6190-65-4	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ClN}_5$	1.51
ATZ-D5	15.10	205, 178, 220	163165-75-1	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$	-
Diazinon	17.87	179, 137, 152	333-41-5	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$	3.81
Paration Metílico	18.85	109, 125, 263	298-00-0	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{PS}$	2.86
Pirimifos Metílico	20.92	290, 276, 305	29232-93-7	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_3\text{PS}$	4.12
Malation	22.01	173, 125, 93	121-75-5	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{PS}_2$	2.36
Pirimifos Etilico	23.19	318, 304, 168	23505-41-1	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_3\text{PS}$	5.00

*Fuente: (PubChem - National Library of Medicine, 2024)

4.5. ESTANDAR INTERNO

El estándar interno (IS) se utilizó en el paso anterior a la inyección para compensar pequeñas variaciones en el volumen de inyección y el rendimiento del instrumento, normalizando las áreas relativas de los picos de cada pesticida (Directorate General for Health and Consumer Affairs, 2020; INMETRO, 2020). ATZ-D5 fue elegido como el estándar interno debido a que se espera esté ausente en la muestra (Roh *et al.*, 2023; Triassi *et al.*, 2022). El estándar interno, mantenido a una

concentración fija ($10.00 \mu\text{g L}^{-1}$), se añadió a cada solución de calibración. El factor de respuesta, basado en la respuesta del detector del analito en relación con el estándar interno para cada concentración inyectada, se trazó en función de la concentración del pesticida. La curva analítica ajustada se determinó utilizando regresión lineal. Además, se incluyó ATZ-D5 en todos los extractos finales como medida de control de calidad.

4.6. VALIDACION ANALITICA

Los parámetros evaluados para el método analítico fueron linealidad, límite de detección (LD), límite de cuantificación (LQ), repetibilidad (en términos de desviación estándar relativa, DPR, %) y recuperación. Los criterios considerados para la evaluación del desempeño de la validación fueron los establecidos en SANTE 12682/2019 (Directorate General for Health and Consumer Affairs, 2020) y el Instituto Nacional de Metrología, Calidad y Tecnología (INMETRO, Brasil).

La evaluación de los parámetros de validación, como el límite de detección (LD) y el límite de cuantificación (LQ), se realizó mediante el método de validación por hoja de cálculo de Ribeiro *et al.* Después de obtener las proporciones de las áreas de los picos para cada pesticida en relación con el pico del estándar interno (A_P/A_{IS}) a diversas concentraciones durante la prueba de linealidad (las soluciones de calibración se inyectaron por triplicado, $n = 3$), estos datos se ingresaron en la hoja de cálculo creada por Ribeiro *et al.* La hoja de cálculo utiliza ecuaciones específicas para estimar los límites de detección y cuantificación (Ribeiro *et al.*, 2008).

El límite de detección (LD) corresponde a la menor cantidad de analito en la muestra, que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificada bajo las condiciones establecidas para el ensayo (INMETRO, 2020). El método de estimación del límite de detección basado en parámetros de la curva analítica presenta mayor confiabilidad estadística, pues toma en consideración el intervalo de confianza de la regresión. El LD en este caso se define como la concentración mínima de una sustancia que puede ser medida e informada con un 99% o un 95% de confianza. La estimación de la señal analítica a partir de la ecuación de regresión presenta un error estándar, y el producto de este error por el valor aproximado de t de la distribución de *Student* permite calcular el intervalo de confianza de la curva analítica, el cual tiene la forma de dos líneas hiperbólicas alrededor de la curva obtenida, tal y como se muestra en la Figura 6 (Ribeiro *et al.*, 2008).

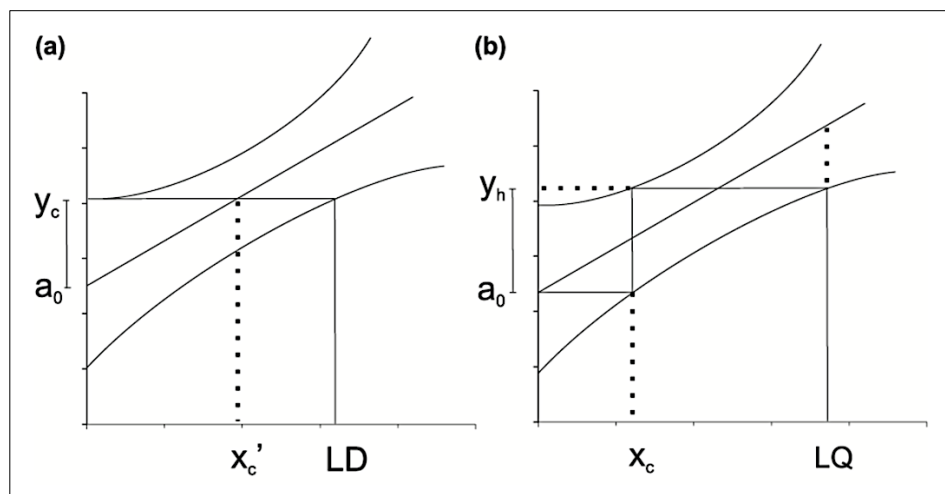


Figura 6. Curva de calibración con ilustración de los parámetros empleados en el cálculo de: (a) el límite de detección (LD) y (b) límite de cuantificación (LQ).

Fuente: (Ribeiro et al., 2008).

La intersección del límite superior del intervalo de confianza es conocido como y -*crítico*, y_c en donde su proyección en el límite inferior es un estimativo de la concentración mínima que puede ser medida con un grado de confianza comprobado estadísticamente, es decir, el límite de detección (LD) del método. s_y es el desvío padrón calculado para un ajuste lineal, y su cálculo corresponde a la Ecuación 1:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 2}} \quad \text{Ecuación 1}$$

En donde N , es el número de mediciones; y_i es el valor individual de la señal instrumental (respuesta); \hat{y}_i es el valor de la respuesta predicha por la ecuación de la curva analítica.

$$y_c = a_0 + s_y \cdot t \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{N}\right) + 1 + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$LD = 2 \frac{s_y \cdot t}{a_1} \sqrt{\left(\frac{1}{N}\right) + 1 + \frac{(y_c - \bar{y})^2}{a_1^2 \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Ecuación 3}$$

Por otro lado, el límite de cuantificación (LQ) de un procedimiento analítico es la menor cantidad de analito en la muestra que puede ser cuantitativamente determinada con precisión y exactitud aceptables (INMETRO, 2020). El LQ también es calculado a partir del intervalo de confianza de la curva analítica. En este caso, x_c es el valor de la concentración en el punto en el que el valor de a_0 intercepta la recta de regresión hasta la hipérbola inferior. y_h es el valor de la intensidad

de y , proyectándose desde x_c hasta la hipérbola superior. Con estos valores, es posible calcular el LQ, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$x_c = \left(\frac{s_y \cdot t}{a_1} \right) \sqrt{\left(\frac{1}{N} \right) + 1 + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Ecuación 4}$$

$$y_h = a_0 + 2 \cdot s_y \cdot t \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{N} \right) + 1 + \frac{(x_c - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Ecuación 5}$$

$$LQ = \left(\frac{y_h - a_0}{a_1} \right) + \left(\frac{s_y \cdot t}{a_1} \right) \sqrt{\left(\frac{1}{N} \right) + 1 + \frac{(y_h - \bar{y})^2}{a_1^2 \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Ecuación 6}$$

Para la repetibilidad, se establecieron siete niveles de concentración para cada analito, con tres réplicas para cada nivel ($n = 3$). La repetibilidad se evaluó utilizando la desviación estándar relativa (DPR, %), en ensayos independientes, de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$DPR(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{Ecuación 7}$$

En donde, s es el desvío estándar y \bar{x} es el promedio. Asimismo, en el estudio de recuperación, se consideró la posible presencia de analitos en las muestras y la concentración de analitos añadidos, adhiriéndose a las directrices del Instituto Nacional de Metrología, Calidad y Tecnología (INMETRO, 2020) respecto a los valores mínimos y máximos permitidos para cada rango de concentración. La Ecuación 8 se utilizó para la cuantificación de la recuperación:

$$\text{Recuperación, } R(\%) = \frac{C_1 - C_2}{C_3} \times 100 \quad \text{Ecuación 8}$$

Los términos utilizados en la Ecuación 8 se refieren a: C_1 , concentración del analito en la muestra fortificada; C_2 , concentración del analito en la muestra no fortificada; y C_3 , como la concentración del analito añadido a la muestra fortificada.

5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. LINEALIDAD, LÍMITES DE DETECCION Y CUANTIFICACION

Los resultados obtenidos se emplearon para evaluar la linealidad de la metodología para los plaguicidas analizados, como se presenta en las Tablas 4 y 5; se establecieron curvas analíticas dentro del rango de concentración de 17.50 $\mu\text{g kg}^{-1}$ a 52.50 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para DIA, DEA, diazinón, paratión metílico, pirimifos metílico, malatión y pirimifos etílico. Los coeficientes de correlación (R^2) para los analitos identificados superaron el valor de 0.990, demostrando que las curvas analíticas cumplieron con los criterios establecidos para validar metodologías de extracción y cuantificación de residuos de pesticidas, indicando así la correcta evaluación de la linealidad de las curvas de calibración (Directorate General for Health and Consumer Affairs, 2020; INMETRO, 2020; Stefanelli; Attard Barbini, 2022).

Tabla 4. Valores obtenidos en la evaluación de linealidad, límite de detección (LD), límite de cuantificación (LQ), para la matriz - Sedimento (n = 3).

Pesticidas	SEDIMENTO				
	Rango $\mu\text{g kg}^{-1}$	R^2 A_P/A_{IS}^*	Ecuación $y = ax \pm b$	LD $\mu\text{g kg}^{-1}$	LQ $\mu\text{g kg}^{-1}$
DIA	17.50 – 42.50	0.9961	$y = 0,0012x - 0,0019$	5.60	8.40
DEA	17.50 – 52.50	0.9902	$y = 0,0017x - 0,0014$	7.30	10.90
Diazinon	17.50 – 42.50	0.9901	$y = 0,0062x - 0,0468$	6.10	9.10
Malation	17.50 – 42.50	0.9937	$y = 0,0038x - 0,0273$	5.80	8.60
Pirimifos Etilico	17.50 – 42.50	0.9935	$y = 0,0029x - 0,0252$	9.70	15.00

*área normalizada con IS (Estándar Interno): ATZ-D5

Tabla 5. Valores obtenidos en la evaluación de linealidad, límite de detección (LD), límite de cuantificación (LQ), para la matriz - Maiz (n = 3).

Pesticidas	MAIZ				
	Rango $\mu\text{g kg}^{-1}$	R^2 A_P/A_{IS}^*	Ecuación $y = ax \pm b$	LD $\mu\text{g kg}^{-1}$	LQ $\mu\text{g kg}^{-1}$
DIA	17.50 – 42.50	0.9914	$y = 0.0014x - 0.0112$	6.00	8.80
DEA	22.50 – 52.50	0.9952	$y = 0.0023x - 0.0273$	6.70	9.70
Diazinon	17.50 – 52.50	0.9928	$y = 0.0039x - 0.0029$	5.00	7.40
Paration Metilico	22.50 – 52.50	0.9953	$y = 0.0095x - 0.0144$	7.10	10.40
Pirimifos Metilico	17.50 – 47.50	0.9921	$y = 0.0028x - 0.0313$	8.70	13.00

*área normalizada con IS (Estándar Interno): ATZ-D5.

Los datos recolectados en las Tablas 4 y 5 señalan que el LD (5.60-9.70 $\mu\text{g kg}^{-1}$) y el LQ (8.40-15.00 $\mu\text{g kg}^{-1}$) obtenidos para sedimentos se corresponden estrechamente con los reportados en la literatura para muestras análogas (Cassoli de Souza Dutra *et al.*, 2020), los cuales se detallan en la Tabla 6. De forma similar, para la matriz de maiz, los límites de detección LD (5.00-8.70 $\mu\text{g kg}^{-1}$) y LQ (8.80-13.00 $\mu\text{g kg}^{-1}$) son análogos a los obtenidos para las mismas técnicas de detección (He *et al.*, 2015), así como en investigaciones centradas en el análisis de residuos de

pesticidas en cereales, según se evidencia en la Tabla 7.

Tabla 6. Metodologías QuEChERS comparables con la metodología propuesta, para matrices similares al sedimento.

Matriz	Método	Pesticidas Análogos	LQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	% Recuperación	Ref.
Sedimentos	QuEChERS; GC-MS/MS	Atrazina	5 - 15	71 - 116	(Cassoli de Souza Dutra <i>et al.</i> , 2020)
Suelo	QuEChERS; HPLC-DAD/FLD	Atrazina, DEA, DIA	5 - 20	74 - 108	(do Amaral; Peralta-Zamora; Nagata, 2022)
Agua, material particulado en suspensión, sedimento	QuEChERS; GC TOF-MS	Atrazina, diazinon, malation	0.6 - 1	70 - 120	(Mac Loughlin; Peluso; Marino, 2022)
Maíz, suelo	QuEChERS; UHPLC-MS/MS	Diazinon, pirimifos metílico	10 - 50	64 - 128	(Hasnaki; Ziaee; Mahdavi, 2023)

Tabla 7. Metodologías QuEChERS comparables con la metodología propuesta, para matrices similares al maíz.

Matriz	Método	Pesticidas Análogos	LQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	% Recuperación	Ref.
Cereales (maíz, trigo y arroz)	QuEChERS; GC-MS/MS	DEA, pirimifos metílico, paratión metílico, diazinon	5 - 50	70 - 120	(He <i>et al.</i> , 2015)
Arroz	QuEChERS; HPLC-MS/MS	Diazinon, paratión metílico, pirimifos metílico	5	77 - 111	(Melo <i>et al.</i> , 2019)
Maíz, suelo	QuEChERS; UHPLC-MS/MS	Diazinon, pirimifos metílico	10 - 50	64 - 128	(Hasnaki; Ziaee; Mahdavi, 2023)

Los Límites Máximos de Residuos (LMR) para los pesticidas analizados en el maíz, quedan regulados por los valores mencionados en la resolución de la Unión Europea EC 396/2005 para alimentos y piensos, que tiene como objetivo garantizar un alto nivel de seguridad alimentaria y

proteger a los consumidores de posibles riesgos para la salud asociados con los residuos de pesticidas (European Parliament, 2005). Los siguientes valores de LMR para los pesticidas de interés se proporcionan para los grupos de maíz dulce y maíz en general (Tabla 2): Atrazina, relacionada con DIA y DEA ($50 \mu\text{g kg}^{-1}$); diazinon ($20 \mu\text{g kg}^{-1}$); paration metílico ($20 \mu\text{g kg}^{-1}$) y pirimifos metílico ($500 \mu\text{g kg}^{-1}$). Esta información se toma en consideración por el hecho de que el LQ debe corresponder al LMR para cada pesticida (Directorate General for Health and Consumer Affairs, 2020; Stefanelli; Attard Barbini, 2022).

El LQ para el maíz ($8.80\text{-}13.00 \mu\text{g kg}^{-1}$) que resulta de la aplicación de la metodología propuesta, es mucho más bajo que el LQ sugerido por el LMR encontrado para cada pesticida. No hay informes de LMR para sedimentos debido a la naturaleza exploratoria de los estudios de residuos de pesticidas en esta matriz (Cassoli de Souza Dutra *et al.*, 2020; Damiani *et al.*, 2023; Didoné *et al.*, 2021). Los LD obtenidos para la matriz de sedimento ($8.40\text{-}15.00 \mu\text{g kg}^{-1}$) son consistentes con los LD obtenidos para la matriz de maíz, una matriz alimenticia condicionada a valores muy por debajo de los exigidos para matrices ambientales, demostrando una adaptabilidad similar de la metodología en ambas matrices.

Asimismo, los LMR considerados de referencia para la evaluación de los límites LD y LQ en matrices ambientales, corresponden a los LMR establecidos por ANVISA (Agencia Nacional de Vigilancia Sanitaria - ANVISA, 2025), valores guía para los residuos admisibles en la dosificación de los pesticidas en el suelo (Tabla 2); atrazina, relacionada con DIA y DEA ($250 \mu\text{g kg}^{-1}$); diazinon ($500 \mu\text{g kg}^{-1}$); paration metílico ($100 \mu\text{g kg}^{-1}$), pirimifos metílico ($5000 \mu\text{g kg}^{-1}$), malation ($8000 \mu\text{g kg}^{-1}$). De esta forma, se corrobora que los límites LD y LQ para la matriz sedimento, se encuentran muy por debajo de estos valores, lo cual resulta beneficioso en el análisis de trazas de estos pesticidas, pudiendo detectarse valores inferiores de acuerdo a la metodología propuesta.

5.2. RECUPERACIÓN Y REPETIBILIDAD

Se lograron hallazgos favorables sobre las recuperaciones de los analitos, como se muestra en las Tablas 8 y 9.

Tabla 8. Valores obtenidos para Recuperación (%), DPR (%), para la matriz - Sedimento (n = 3).

Nivel Fortificación $\mu\text{g kg}^{-1}$	%	SEDIMENTO				
		DIA	DEA	Diazinon	Malation	Pirimifos Etilico
17.50	Recuperación	96.90	93.40	99.30	95.40	92.40
	DPR	2.90	3.00	4.60	7.70	4.70
22.50	Recuperación	101.70	107.50	109.80	98.50	103.90
	DPR	5.10	4.50	7.00	5.60	5.50
27.50	Recuperación	96.20	105.60	96.80	108.30	99.40
	DPR	5.50	5.20	2.90	11.90	2.80
32.50	Recuperación	97.00	98.00	100.60	105.70	111.10
	DPR	5.30	7.10	4.40	9.80	2.90
37.50	Recuperación	94.30	95.60	88.10	95.00	101.60
	DPR	2.40	3.80	12.50	9.80	8.50
42.50	Recuperación	97.10	98.00	97.80	95.70	97.90
	DPR	3.80	2.90	13.20	8.00	12.20

Tabla 9. Valores obtenidos para Recuperación (%), DPR (%), para la matriz - Maíz (n = 3).

Nivel Fortificación $\mu\text{g kg}^{-1}$	%	MAIZ				
		DIA	DEA	Diazinon	Paration Metilico	Pirimifos Metilico
22.50	Recuperación	99.40	105.30	106.60	104.10	102.60
	DPR	1.90	1.50	6.80	0.50	2.80
27.50	Recuperación	95.10	97.30	90.80	94.50	98.50
	DPR	1.20	0.80	5.20	1.10	3.60
32.50	Recuperación	102.60	100.90	100.20	107.40	102.20
	DPR	5.90	5.10	3.20	2.50	8.90
37.50	Recuperación	100.10	98.60	104.70	100.10	95.90
	DPR	3.00	3.40	3.80	4.00	7.50
42.50	Recuperación	104.80	102.00	106.10	103.60	81.10
	DPR	5.10	4.70	2.30	3.70	3.10
47.50	Recuperación	-	92.40	88.40	106.00	112.60
	DPR	-	3.50	1.60	3.00	3.60

Los porcentajes de recuperación obtenidos están dentro de los siguientes rangos: para sedimentos, DIA (94.30-101.70 %), DEA (93.40-105.50 %), diazinon (88.10-109.80 %), malation (95.00-108.30 %), pirimifos etilico (92.40-111.10 %); para maíz, DIA (95.10-104.80 %), DEA (92.40-105.30 %), diazinon (88.40-106.60 %), paration metilico (94.50-107.40 %), pirimifos metilico (81.00-112.00 %).

Las recuperaciones superiores al 100% se atribuyen principalmente al efecto matriz. Los porcentajes de recuperación obtenidos en ambas matrices están dentro del rango recomendado de 70-120% para cada nivel de adición probado (Directorate General for Health and Consumer Affairs, 2020; INMETRO, 2020; Stefanelli; Attard Barbini, 2022), desde $17.50 \mu\text{g kg}^{-1}$ hasta $52.50 \mu\text{g kg}^{-1}$.

$\mu\text{g kg}^{-1}$, para los pesticidas estudiados, como se muestra en las Figuras 7 y 8. Los valores de recuperación más bajos superan el límite inferior recomendado del 70%. Nuevamente, al examinar el rendimiento de la metodología sugerida en relación con la recuperación (%) de los pesticidas evaluados en ambas matrices, DIA, DEA y Diazinon, se constata un comportamiento análogo en ambos casos, con porcentajes que superan el límite mínimo establecido (70%).

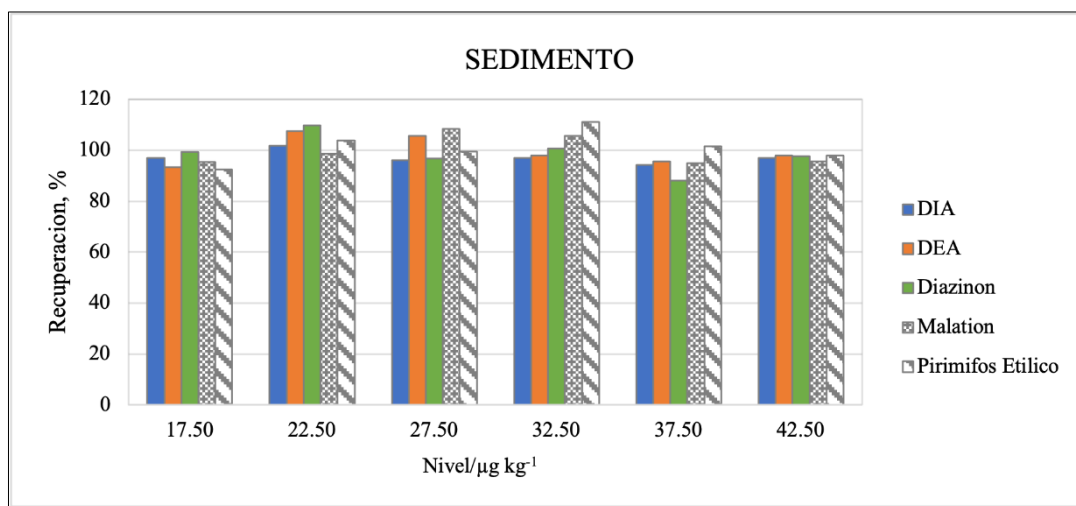


Figura 7. Porcentajes de recuperación obtenidos para la matriz - Sedimento.

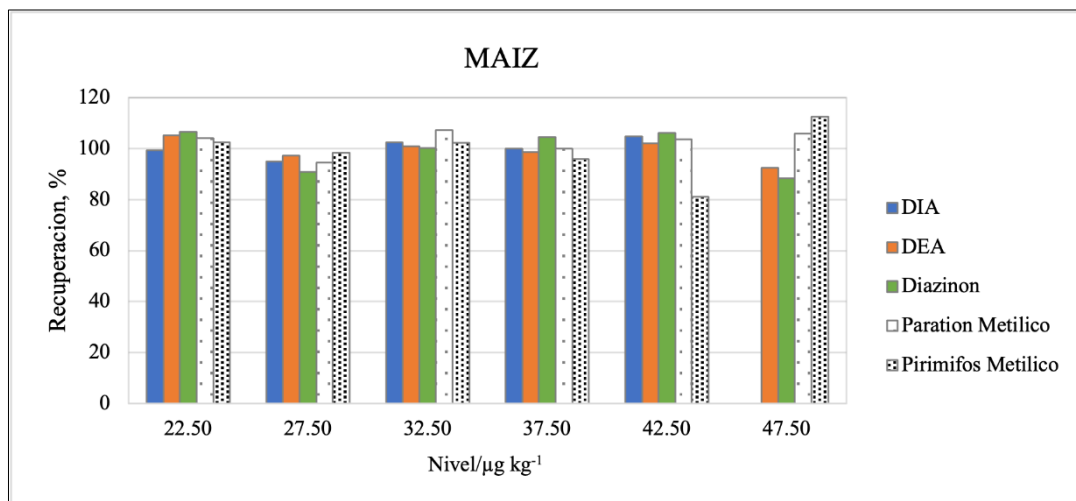


Figura 8. Porcentajes de recuperación obtenidos para la matriz - Maíz.

Adicionalmente, de acuerdo con la bibliografía consultada para investigaciones equivalentes (Guo; Li, 2024; Hasnaki; Ziaee; Mahdavi, 2023; Mac Loughlin; Peluso; Marino, 2022), se evidencian porcentajes comparables, lo que sugiere un rendimiento óptimo de la metodología sugerida, empleando una técnica de preparación de muestras eficiente y simplificada basada en la metodología QuEChERS base (Anastassiades *et al.*, 2003). La desviación estándar relativa (DPR) correspondiente a la repetibilidad osciló entre 0.8 y 13.2%. Se considera aceptable una evaluación de la repetibilidad con un DPR < 20% para realizar análisis multiresiduos (Directorate General for Health and Consumer Affairs, 2020; INMETRO, 2020; Stefanelli; Attard Barbini, 2022).

5.3. EFECTO MATRIZ

El efecto matriz del procedimiento implementado se observó al comparar los cromatogramas de la muestra seleccionada para la calibración de SLSAS (M10 para maíz y P3 para sedimentos) con un nivel spiked en la curva de análisis de pesticidas. Esta comparación se llevó a cabo para ambas matrices: maíz y sedimentos, como se ilustra en las Figuras 9 y 10 del Apéndice A. Se constató un efecto incremental en las señales (GC-MS) de los analitos al emplear la matriz en la curva de calibración con SLSAS, un hallazgo que se alinea con las conclusiones de investigaciones análogas que implican las matrices examinadas. En virtud de este incremento, la validación de la metodología para los pesticidas malatión y paratión etílico en la matriz de maíz no fue factible, ni para paratión metílico ni pirimifos metílico en la matriz de sedimento.

Con el objetivo de profundizar el análisis de los datos adquiridos, se implementaron pruebas estadísticas para los valores de recuperación (%). El software PAST® Versión 5.0 fue utilizado como herramienta de cálculo. El procedimiento inicial implicó la corroboración del comportamiento paramétrico de los datos mediante el test Shapiro Wilk, para los valores de recuperación en los diversos niveles, para la totalidad de los pesticidas DIA, DEA, diazinon, malatión, pirimifos etílico, paratión metílico y pirimifos metílico, en ambas matrices examinadas. Los datos procedentes de las Tablas 8 y 9 se evaluaron. El conjunto de datos examinado exhibió una distribución paramétrica.

Para corroborar la existencia de una discrepancia notable entre las matrices de maíz y sedimento, los valores de recuperación obtenidos para los pesticidas examinados simultáneamente en ambas matrices (DIA, DEA, diazinon) fueron sometidos al test de Kruskal Wallis, con un valor de significancia de 0,05. La comparación entre las matrices, maíz y sedimento no evidenció una diferencia significativa en el comportamiento de los pesticidas DIA, DEA y diazinon.

Una tercera evaluación implicó la valoración de las recuperaciones derivadas del conjunto de pesticidas evaluados en las matrices, tomando en cuenta cada matriz de manera independiente. Así, se llevó a cabo una evaluación del comportamiento de cada uno de los pesticidas en comparación con los demás en cada matriz. Se realizó un Análisis de Varianza (ANOVA), empleando un nivel de confianza del 95 % y un valor de significancia de 0,05. No se detectó una diferencia notable entre los pesticidas aplicados a cada una de las matrices evaluadas, lo que impide inferir una tendencia marcada, ascendente o descendente de recuperación entre los pesticidas examinados.

5.4. APLICACIÓN DEL MÉTODO PROPUESTO

Para evaluar la eficacia del procedimiento, se implementó en 10 muestras distintas de maíz y en cinco muestras de sedimento. Las muestras fueron sometidas a análisis por triplicado; no obstante, los analitos de interés no fueron objeto de cuantificación en dichas muestras. Los resultados obtenidos fueron inferiores al límite de detección (LD) para los pesticidas examinados en ambas matrices (consultar Tablas 10 y 11, del Apéndice C).

Considerando los resultados obtenidos en la validación del enfoque implementado en esta investigación, se contempla este como una opción apropiada frente a los procedimientos convencionales de laboratorio. Las modificaciones implementadas en la metodología propuesta por Anastassiades *et al.* posibilitaron la identificación simultánea de siete pesticidas: diazinón, malatión, pirimifos etílico, paratión metílico, pirimifos metílico, DEA y DIA en dos matrices con características notablemente distintas, el maíz y los sedimentos. Esto se logró utilizando GC-MS en modo de monitoreo de iones seleccionados (SIM), una metodología frecuentemente utilizada para el análisis eficaz de residuos de pesticidas en diversas matrices. Adicionalmente, esta adaptación se alinea con otras metodologías aplicables a diversas matrices y satisface los criterios de control analítico necesarios para considerarla una alternativa viable para su aplicación en sedimentos y maíz en contextos agrícolas análogos y aplicaciones de pesticidas.

6. CONCLUSION

Este estudio propone una metodología para el análisis de siete pesticidas en muestras de maíz y sedimento, con especial énfasis en su implementación en las zonas agrícolas del estado de Paraná, Brasil. La metodología QuEChERS/GC-MS ha evidenciado su simplicidad y eficacia. Se llevó a cabo la validación con tasas de recuperación que varían entre el 70% y el 120%. Los parámetros de validación seleccionados fueron adecuados para el análisis de residuos de pesticidas en ambas matrices - maíz y sedimentos - con concentraciones que oscilaban entre 17.50 y 52.50 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Estos niveles de concentración generaron límites de cuantificación (LQ) que se encuentran por debajo de los Límites Máximos de Residuos (LMR) establecidos para la matriz alimentaria examinada, maíz. La implementación de GC-MS con monitoreo de iones selectivos (SIM) y una calibración SLSAS mejoro la sensibilidad del método, respaldado además por la inclusión de un estándar interno (ATZ-D5).

El método sugerido fue implementado en muestras de maíz y sedimentos procedentes del estado de Paraná, donde no se detectaron niveles significativos de los pesticidas objetivo en las muestras analizadas. Este procedimiento logró alcanzar límites satisfactorios en términos de cuantificación, precisión (repetibilidad) y exactitud (recuperación), demostrando su aptitud para el análisis multiresiduos de pesticidas en maíz y sedimentos, sirviendo tanto para fines regulatorios como para el monitoreo rutinario de residuos. Este estudio promueve la implementación de esta metodología en otras matrices implicadas en los ciclos de degradación ambiental de los pesticidas, así como en una variedad más extensa de pesticidas empleados en diversas prácticas agrícolas y patrones de aplicación.

7. REFERENCIAS

AGENCIA DE DEFENSA AGROPECUARIA DE PARANÁ - ADAPAR. **Datos del Sistema de Control de Comercio y Uso de Agrotóxicos en el Estado de Paraná – SIAGRO**. 2024. Disponível em: <https://www.adapar.pr.gov.br/Pagina/Agrotoxicos-no-Parana>. Acesso em: 12 dez. 2024.

AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITARIA - ANVISA. **Monografias de agrotóxicos**. 2025. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acessoainformacao/dadosabertos/informacoes-analiticas/monografias-de-agrotoxicos>. Acesso em: 12 dez. 2024.

AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITARIA - ANVISA. **Programa de Analise de Residuos de Agrototoxicos em Alimentos - PARA. Plano Plurianual 2017 - 2020. Ciclo 2017/2018**. Brasilia, 2019.

ANASTASSIADES, Michelangelo *et al.* 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. 412–31, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/jaoac/86.2.412>.

ARAUJO, Fausto Jaime M de *et al.* Análise de resíduos de fungicidas ditiocarbamatos em hortaliças produzidas na região de Vargem Bonita, Distrito Federal. **Horticultura Brasileira**, v. 40, n. 2, p. 226–230, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0102-0536-20220213>.

ARENA, Katia *et al.* Determination of pesticide residues in five different corn-based products using a single and simple solid–liquid extraction without clean-up steps followed by comprehensive two-dimensional liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 205, p. 111298, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.111298>.

BECKER, Raquel W. *et al.* Pesticides in surface water from Brazil and Paraguay cross-border region: Screening using LC-QTOF MS and correlation with land use and occupation through multivariate analysis. **Microchemical Journal**, v. 168, p. 106502, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106502>.

BIGOLIN, Tiago; TALAMINI, Edson. Impacts of Climate Change Scenarios on the Corn and Soybean Double-Cropping System in Brazil. **Climate**, v. 12, n. 3, p. 42, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/cli12030042>.

BIN, Yahya *et al.* A Systematic Review on Environmental Impact Pesticide Residues in Fruit and Vegetables and their Detection Methods. **Advances in Nutrition & Food Science**, v. 8, n. 1, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.33140/ANFS.08.01.04>.

BITENCOURT DE MORAIS VALENTIM, Juliana Maria *et al.* Monitoring residues of pesticides in food in Brazil: A multiscale analysis of the main contaminants, dietary cancer risk estimative and mechanisms associated. **Frontiers in Public Health**, v. 11, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fpubh.2023.1130893>.

BRUZZONITI, Maria Concetta *et al.* **QuEChERS sample preparation for the determination of pesticides and other organic residues in environmental matrices: A critical review**. Springer Verlag, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00216-014-7798-4>.

CASSOLI DE SOUZA DUTRA, Debora Renata *et al.* 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1657107>.

CHIARELLO, Marilda *et al.* Determinação de agrotóxicos na água e sedimentos por HPLC-HRMS e sua relação com o uso e a ocupação do solo. **Química Nova**, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160180>.

CLARIVATE. **Pesticides Residues in Food and Environmental Samples**. 2025. Disponível em: <https://clarivate.com/academia-government/scientific-and-academic-research/research-discovery-and-referencing/web-of-science/>. Acesso em: 10 jan. 2025.

CUNHA, Marina Silva da. Permanences and changes in the production structure of agriculture in Parana, 2006-2017. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 62, n. 4, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1806-9479.2023.277000en>.

DA SILVA, Sonia *et al.* Estudo da contaminação da água superficial e subterrânea de um lixão desativado: Arroio Dourado – Foz do Iguaçu - PR. **Revista Tecnologia e Sociedade**, v. 19, n. 55, 2023. Disponível em: <https://periodicos.utfpr.edu.br/rts/article/view/13939>.

DAMIANI, Sandra *et al.* Water and sediment pesticide contamination on indigenous lands surrounded by oil palm plantations in the Brazilian Amazon. **Heliyon**, v. 9, n. 10, p. e19920, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e19920>.

DE ANDRADE, Jelmir Craveiro *et al.* Multiclass Pesticide Residues in Fruits and Vegetables from Brazil: A Systematic Review of Sample Preparation Until Post-Harvest. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 1174–1196, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408347.2021.2013157>.

DELORENZI SCHONS, Daniel; LEITE, Gabriel Adan Araújo. Malathion or diazinon exposure and male reproductive toxicity: a systematic review of studies performed with rodents. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 53, n. 8, p. 506–520, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408444.2023.2270494>.

DIDONÉ, Elizeu Jonas *et al.* Mobilization and transport of pesticides with runoff and suspended sediment during flooding events in an agricultural catchment of Southern Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 29, p. 39370–39386, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13303-z>.

DIRECTORATE GENERAL FOR HEALTH AND CONSUMER AFFAIRS. **Guidance Document on Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed - SANTE/12682/2019**. 2020. Disponível em: https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/eurlall/aqcguidance_sante_2019_12682.pdf.

DO AMARAL, Bianca; PERALTA-ZAMORA, Patricio; NAGATA, Noemi. Simultaneous multi-residue pesticide analysis in southern Brazilian soil based on chemometric tools and QuEChERS-LC-DAD/FLD method. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 26, p. 39102–39115, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-18292-7>.

DROZ, Boris *et al.* Phase Transfer and Biodegradation of Pesticides in Water–Sediment Systems Explored by Compound-Specific Isotope Analysis and Conceptual Modeling. **Environmental Science & Technology**, v. 55, n. 8, p. 4720–4728, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06283>.

ELSEVIER. **Pesticides Residues in Food and Environmental Samples**. 2025. Disponível em: <https://www.elsevier.com/products/scopus/search>. Acesso em: 10 jan. 2025.

EUROPEAN PARLIAMENT. **Regulation (EC) 396/2005 - Maximum Residue Levels of Pesticides in or on Food and Feed of Plant and Animal Origin and Amending Council Directive 91/414/EEC**. 2005. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2005/396/oj>. Acesso em: 7 dez. 2024.

EXTERKOETTER, Ronan *et al.* Potential of terracing to reduce glyphosate and AMPA surface runoff on Latosol. **Journal of Soils and Sediments**, v. 19, n. 5, p. 2240–2250, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2210-1>.

GABARDO, Renata P. *et al.* Determination of atrazine and main metabolites in natural waters based on a simple method of QuEChERS and liquid chromatography coupled to a diode-array detector. **Microchemical Journal**, v. 168, p. 106392, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106392>.

GONZÁLEZ-CURBELO, Miguel Ángel; VARELA-MARTÍNEZ, Diana Angélica; RIAÑO-HERRERA, Diego Alejandro. Pesticide-Residue Analysis in Soils by the QuEChERS Method: A Review. **Molecules**, v. 27, n. 13, p. 4323, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules27134323>.

GRUBA, Marcin *et al.* Multi-Residue Method for Pesticides Determination in Dried Hops by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry. **Molecules**, v. 28, n. 13, p. 4989, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules28134989>.

GUIMARÃES TORQUETTI, Camila *et al.* Miniaturized QuEChERS extraction method for the detection of multi-residue pesticides in bat muscle tissue. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 7164, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-11352-z>.

GUO, Jiehong; LI, An. Trends in sample preparation and analysis of current use pesticides in abiotic environmental matrices. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 172, p. 117605, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117605>.

HASNAKI, Raziye; ZIAEE, Masumeh; MAHDAVI, Vahideh. Pesticide residues in corn and soil of corn fields of Khuzestan, Iran, and potential health risk assessment. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 115, p. 104972, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104972>.

HE, Zeying *et al.* Multiresidue analysis of over 200 pesticides in cereals using a QuEChERS and gas chromatography–tandem mass spectrometry-based method. **Food Chemistry**, v. 169, p. 372–380, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.102>.

HERNÁNDEZ-MESA, Maykel; MORENO-GONZÁLEZ, David. Current Role of Mass Spectrometry in the Determination of Pesticide Residues in Food. **Separations**, v. 9, n. 6, p. 148, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/separations9060148>.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Culturas temporárias e permanentes**. 2023.

INMETRO. **Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos (DOQ-CGCRE-008)**. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/centraisdeconteudo/publicacoes/agrotoxicos/publicacoes/programa-de-analise-de-residuos-de-agrotoxicos-relatorio-2017-e-2018.pdf>. Acesso em: 7 dez. 2024.

KIM, Byung Joon; YANG, Seung-Hyun; CHOI, Hoon. Simultaneous Determination of Pyrethroid Insecticides in Foods of Animal Origins Using the Modified QuEChERS Method and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **Foods**, v. 11, n. 22, p. 3634, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/foods11223634>.

LARI, Summaiya Z *et al.* Comparison of pesticide residues in surface water and ground water of agriculture intensive areas. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 12, n. 1, p. 11, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-11>.

LEPPANEN, Matti T. *et al.* Sediment Toxicity Tests: A Critical Review of Their use in Environmental Regulations. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 43, n. 8, p. 1697–1716, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/etc.5861>.

LUPI, Leonardo *et al.* Occurrence of glyphosate and AMPA in an agricultural watershed from the southeastern region of Argentina. **Science of The Total Environment**, v. 536, p. 687–694, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.090>.

MAC LOUGHLIN, Tomás M.; PELUSO, María Leticia; MARINO, Damián J.G. Multiple pesticides occurrence, fate, and environmental risk assessment in a small horticultural stream of Argentina. **Science of The Total Environment**, v. 802, p. 149893, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149893>.

MAY, Marília M. *et al.* Determination of Pesticide Residues in Soy-Based Beverages Using a QuEChERS Method (with Clean-Up Optimized by Central Composite Design) and Ultra-High-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. **Food Analytical Methods**, v. 10, n. 2, p. 369–378, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0593-4>.

MELO, Maria Graça *et al.* Modified QuEChERS Extraction and HPLC-MS/MS for Simultaneous Determination of 155 Pesticide Residues in Rice (*Oryza sativa* L.). **Foods**, v. 9, n. 1, p. 18, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/foods9010018>.

MOURA, Luiza Taciana Rodrigues de *et al.* Exposição ocupacional a agrotóxicos organofosforados e neoplasias hematológicas: uma revisão sistemática. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v. 23, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-549720200022>.

OVIEDO-CHÁVEZ, Augusto César *et al.* Food assessment for pesticide's contamination in Chugchilán parish crops in Cotopaxi (Ecuador). **Journal of Food Process Engineering**, v. 46, n. 11, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jfpe.14345>.

PAREJA, Lucía *et al.* Determination of multiclass emerging contaminants using QuEChERS method. *In: EMERGING CONTAMINANTS IN THE ENVIRONMENT*. Elsevier, 2022. p. 335–380. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85160-2.00003-2>.

PARK, Juhee *et al.* Distribution Analysis of Twelve Mycotoxins in Corn and Corn-Derived Products by LC-MS/MS to Evaluate the Carry-Over Ratio during Wet-Milling. **Toxins**, v. 10, n. 8, p. 319, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/toxins10080319>.

PELOSI, C. *et al.* Residues of currently used pesticides in soils and earthworms: A silent threat?. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 305, p. 107167, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.agee.2020.107167>.

PERESTRELO, Rosa *et al.* QuEChERS - Fundamentals, relevant improvements, applications and future trends. **Analytica Chimica Acta**, v. 1070, p. 1–28, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.02.036>.

PICOLI, Michelle Cristina Araujo *et al.* Big earth observation time series analysis for monitoring Brazilian agriculture. **ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing**, v. 145, p. 328–339, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.isprsjprs.2018.08.007>.

PIGNATI, Wanderlei Antonio *et al.* Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: Uma ferramenta para a vigilância em saúde. **Ciência e Saude Coletiva**, v. 22, n. 10, p. 3281–3293, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1413-812320172210.17742017>.

PRADO DE OLIVEIRA, Mayane *et al.* Pesticides in different environmental compartments in Brazil: a review. **Ciência e Natura**, v. 45, p. e2, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.5902/2179460x70715>.

PUBCHEM - NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE. **PubChem - Chemical Information**. 2024. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. Acesso em: 4 out. 2024.

RAFFA, Carla Maria; CHIAMPO, Fulvia. Bioremediation of Agricultural Soils Polluted with Pesticides: A Review. **Bioengineering**, v. 8, n. 7, p. 92, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/bioengineering8070092>.

RAHMAN, Matiur *et al.* Monitoring of pesticide residues from fish feed, fish and vegetables in Bangladesh by GC-MS using the QuEChERS method. **Heliyon**, v. 7, n. 3, p. e06390, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06390>.

RIBEIRO, Fabiana Alves de Lima *et al.* Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 164–171, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000100029>.

RODRIGUES, Francisco E.; FERNANDES, Fabiano A. N. Diazinon degradation in water applying glow discharge plasma technology. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s43153-023-00427-7>.

ROH, Taehyun *et al.* Characterization of Arsenic and Atrazine Contaminations in Drinking Water in Iowa: A Public Health Concern. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [s. l.], v. 20, n. 7, p. 5397, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ijerph20075397>.

SANTANA-MAYOR, A. *et al.* Updated overview of QuEChERS applications in food, environmental and biological analysis (2020–2023). **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 169, p. 117375, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117375>.

SHIPITALO, Martin J.; OWENS, Lloyd B. Atrazine, Deethylatrazine, and Deisopropylatrazine in Surface Runoff from Conservation Tilled Watersheds. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 5, p. 944–950, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es020870b>.

SILVA, Kadson Emmanuel Frutuoso *et al.* Projeção GGE biplot na inferência de adaptabilidade e estabilidade da soja em um centro agrícola do Paraná, Brasil. **REVISTA CIÊNCIA AGRONÔMICA**, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/1806-6690.20210009>.

SILVA, Ana Carolina Araújo *et al.* The poison is on the table: an analysis of the pesticides present in the food of Brazilians. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 12, p. e95101220085, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i12.20085>.

STEFANELLI, Patrizia; ATTARD BARBINI, Danilo. Advanced and Recent Approaches for Laboratory Methods of Pesticide Residues and Their Metabolites by Mass Spectrometry Techniques. *In*: GALLARDO, Eugenia; BARROSO, Mário (org.). **Pesticide Toxicology**. New York, NY: Springer US, 2022. p. 1–26. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-1-0716-1928-5>.

TRASSI, Maria *et al.* Occurrence and spatial-temporal distribution of atrazine and its metabolites in the aquatic environment of the Volturno River estuary, southern Italy. **Science of The Total Environment**, v. 803, p. 149972, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149972>.

TUDI, Muyesaier *et al.* Agriculture Development, Pesticide Application and Its Impact on the Environment. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 3, p. 1112, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ijerph18031112>.

USDA. **Brazil Corn Area, Yield and Production**. 2024. Disponível em: <https://ipad.fas.usda.gov/countrysummary/Default.aspx?id=BR&crop=Corn>. Acesso em: 10 out. 2024.

VIERA, Mariela S. *et al.* Multiresidue determination of pesticides in crop plants by the quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method and ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry using a calibration based on a single level standard addition in the sample. **Journal of Chromatography A**, v. 1526, p. 119–127, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.10.048>.

WANG, Li *et al.* Dramatically Enhanced Aerobic Atrazine Degradation with Fe and Fe₂O₃ Core–Shell Nanowires by Tetrapolyphosphate. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 6, p. 3354–3362, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es404741x>.

WENNECK, Gustavo Soares *et al.* Yield and economic analysis of soybean cultivation in succession with different autumn/winter crops in Midwest of Paraná, Brazil. **Revista Ceres**, v. 70, n. 4, p. 64–72, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0034-737x202370040009>.

APENDICE A – Cromatogramas

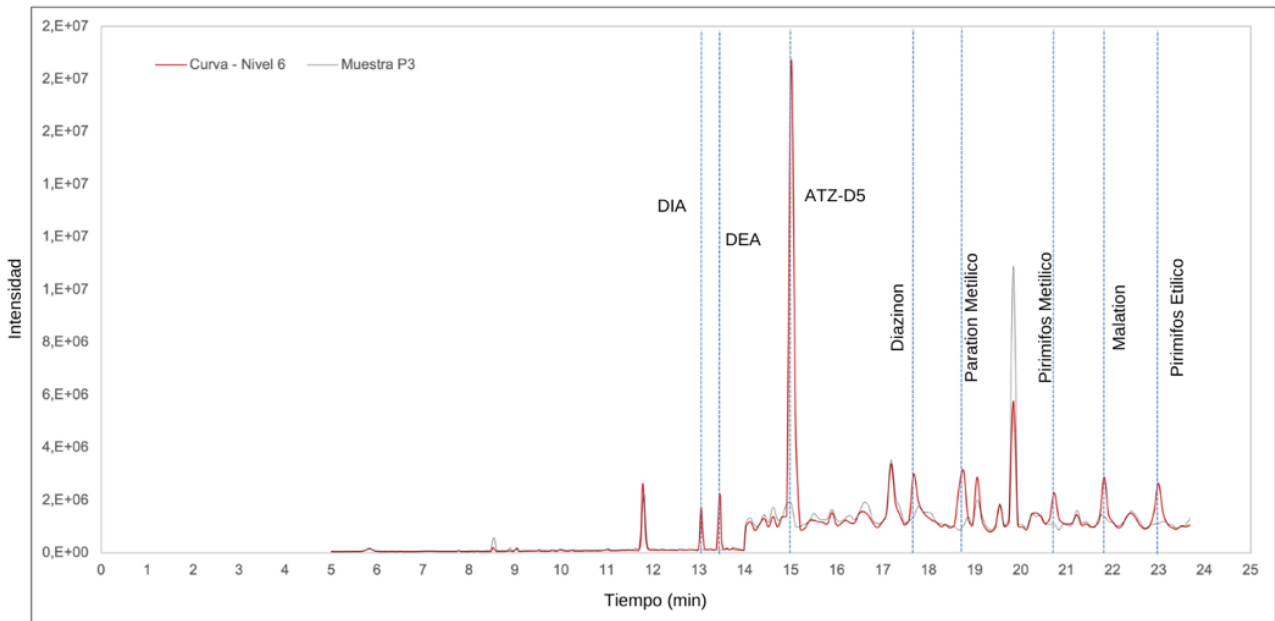


Figura 9. Cromatograma (TIC) de pesticidas, obtenido para una muestra de sedimento (P3), y una curva de calibración para el Nivel 6 ($42.50 \mu\text{g kg}^{-1}$).

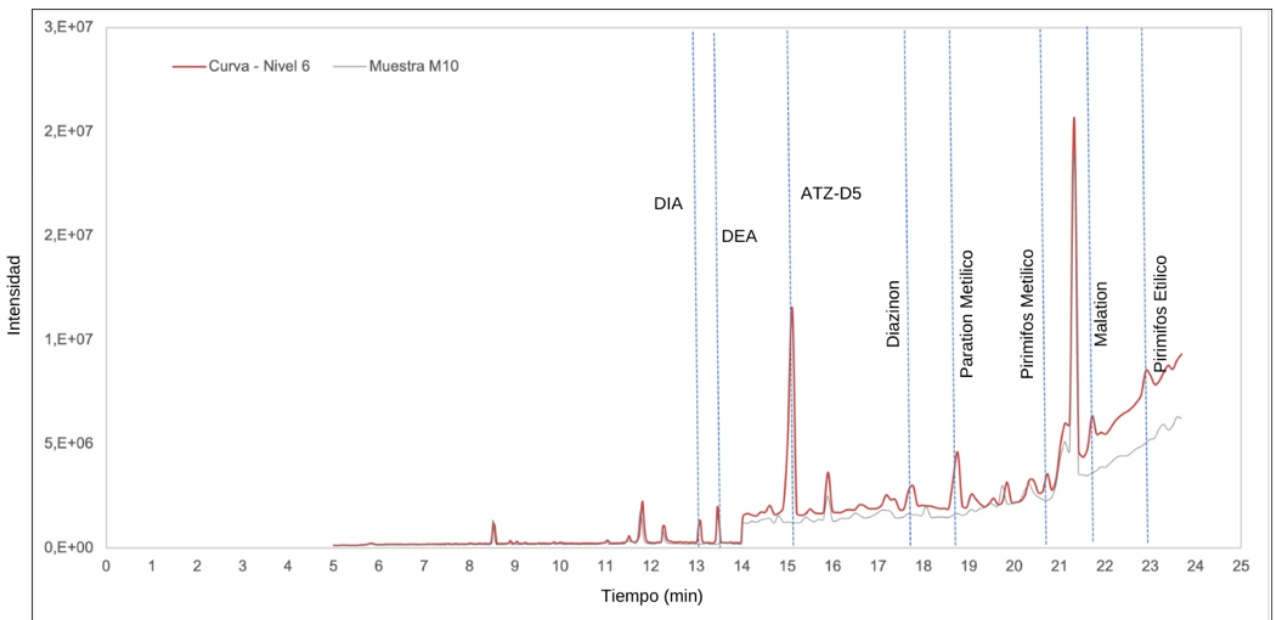


Figura 10. Cromatograma (TIC) de pesticidas, obtenido para una muestra de maíz (M10), y una curva de calibración para el Nivel 6 ($52.50 \mu\text{g kg}^{-1}$).

APENDICE B – Espectros de Masas

Espectros de masas de los pesticidas estudiados en este trabajo, presentados en las Figuras 11 - 17.

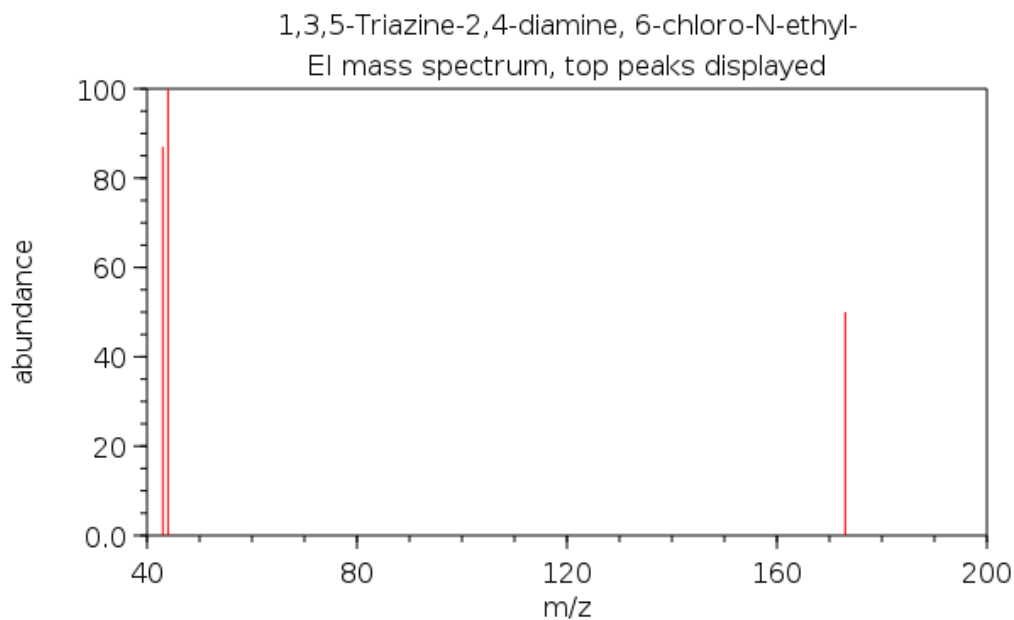


Figura 11. Espectro de masas de desisopropilatrazina (DIA).
Extraído de (PubChem - National Library of Medicine, 2024).

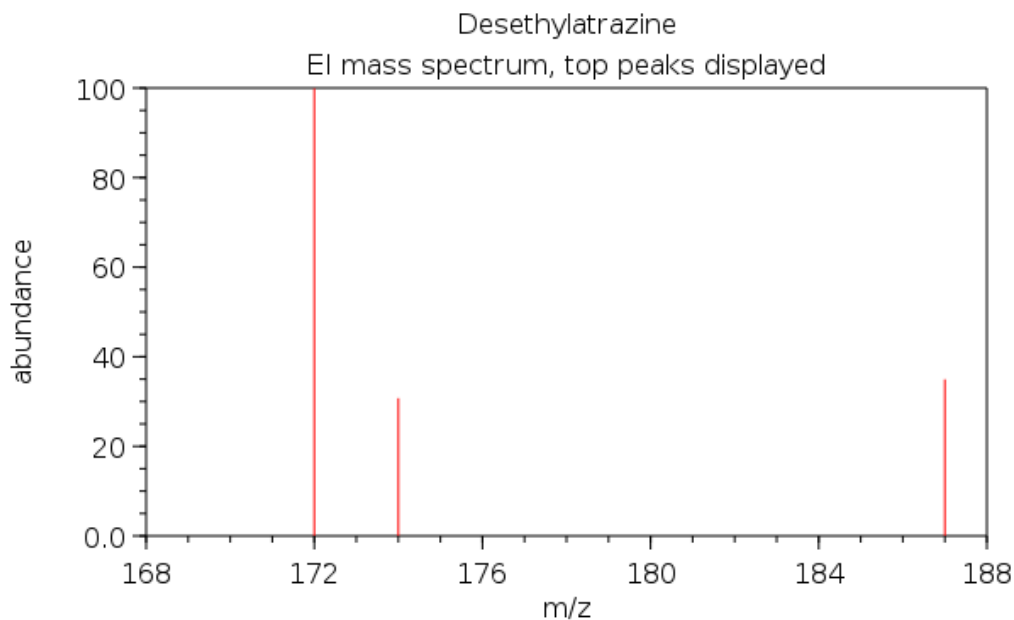


Figura 12. Espectro de masas de desetilatrazina (DEA).
Extraído de (PubChem - National Library of Medicine, 2024).

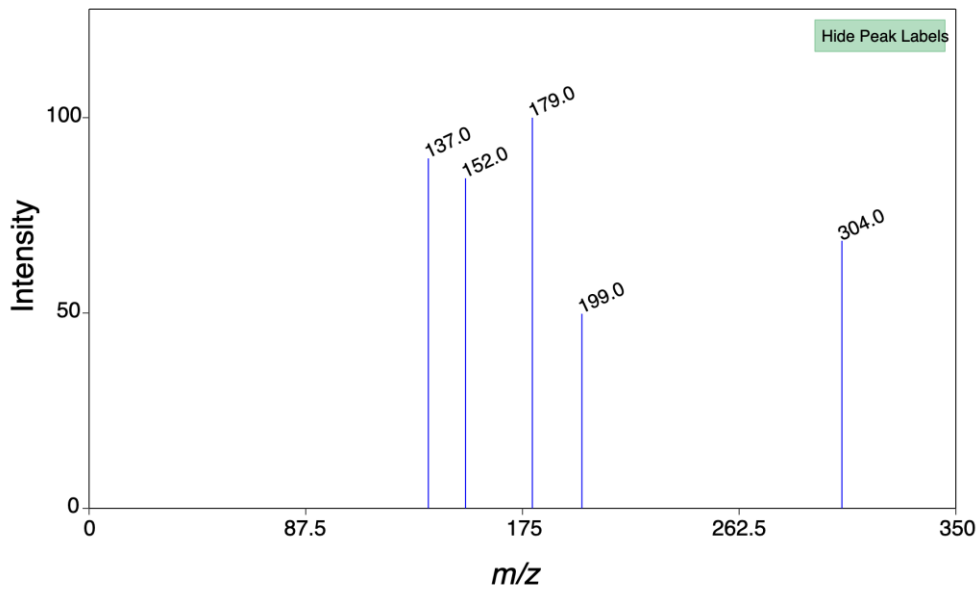


Figura 13. Espectro de masas de Diazinon.
Extraído de (PubChem - National Library of Medicine, 2024).

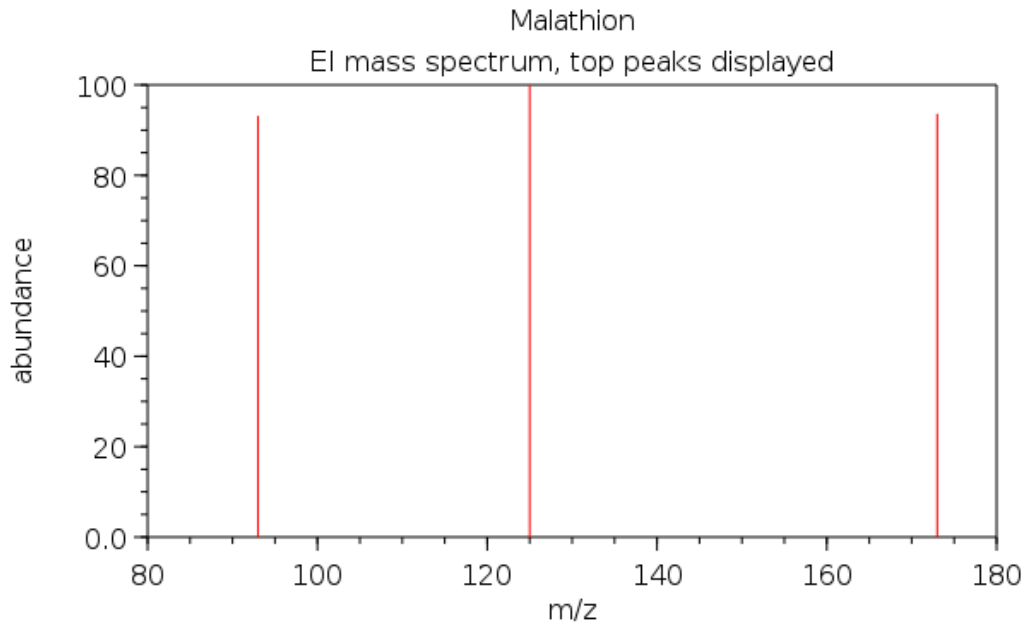


Figura 14. Espectro de masas de Malation.
Extraído de (PubChem - National Library of Medicine, 2024).

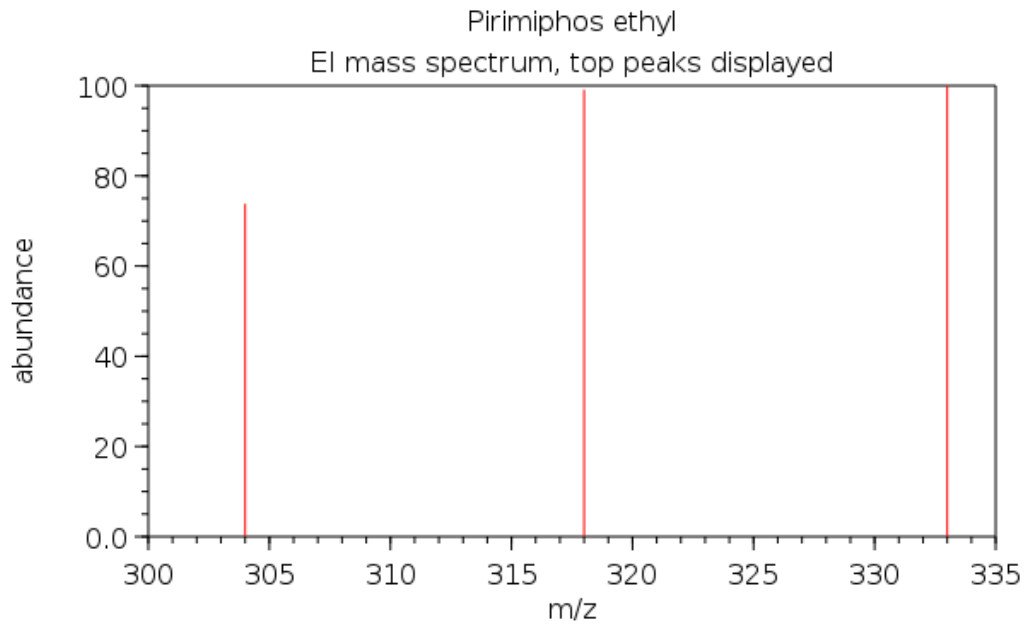


Figura 15. Espectro de masas de Pirimifos Etilico.
Extraído de (PubChem - National Library of Medicine, 2024).

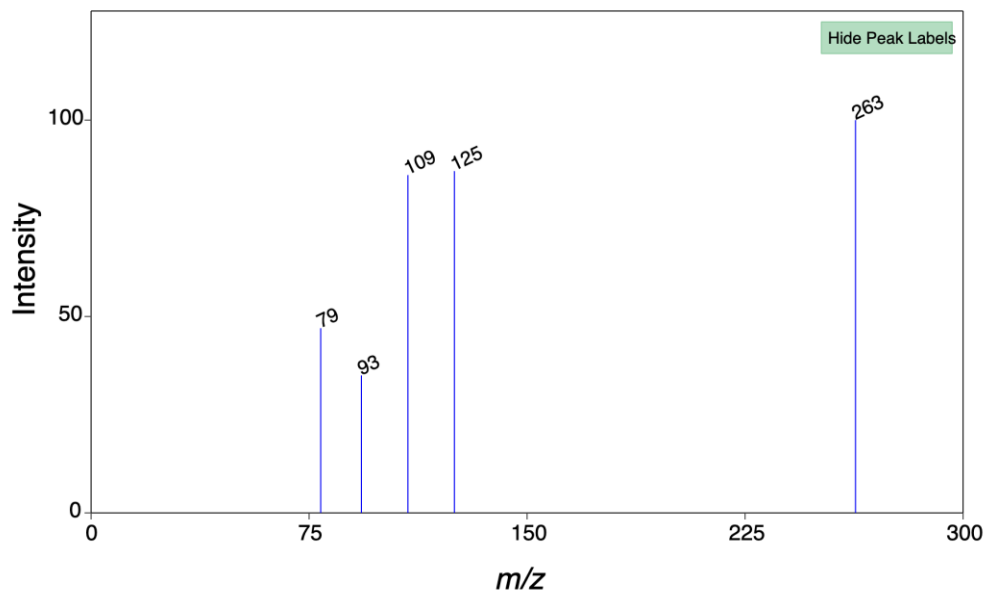


Figura 16. Espectro de masas de Paration Metilico.
Extraído de (PubChem - National Library of Medicine, 2024).

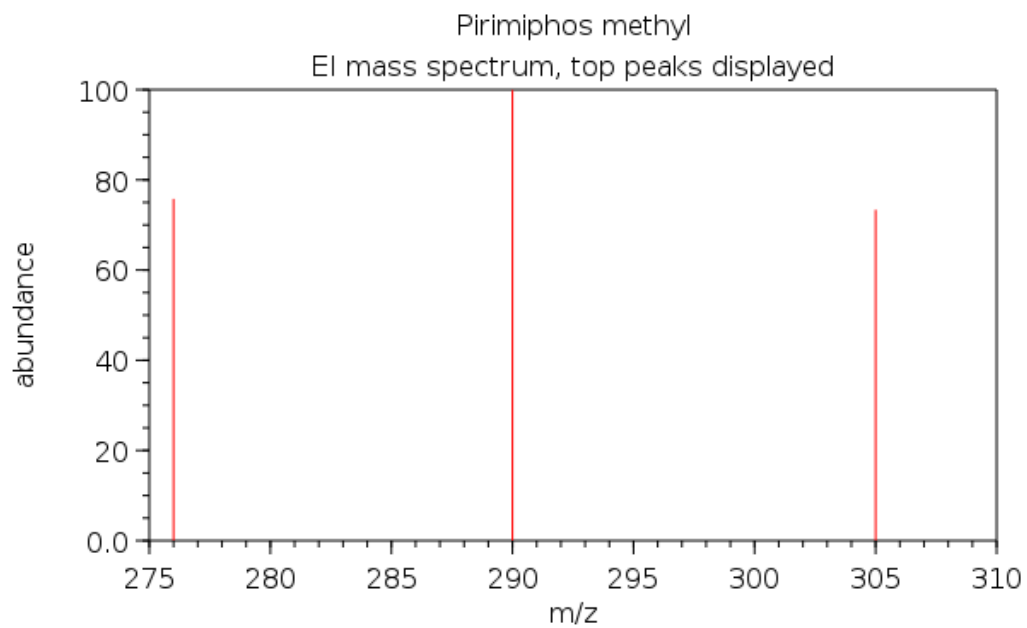


Figura 17. Espectro de masas de Pirimifos Metílico.
Extraído de (PubChem - National Library of Medicine, 2024).

APENDICE C – Resultados Obtenidos en Muestras Analizadas

Tabla 10. Resultados obtenidos utilizando la ecuación lineal derivada del método modificado QuEChERS/GC-MS con muestras de sedimento recolectadas en el estado de Paraná, Brasil.

Muestras	SEDIMENTO				
	DIA	DEA	Diazinon	Malatión	Pirimifos Etfílico
P1	ND	ND	ND	ND	ND
P2	ND	ND	ND	ND	ND
P3	ND	ND	ND	ND	ND
P4	ND	ND	ND	ND	ND
P5	ND	ND	ND	ND	ND

ND: No Detectable, por debajo del LD.

Tabla 11. Resultados obtenidos utilizando la ecuación lineal derivada del método modificado QuEChERS/GC-MS con muestras de maíz recolectadas en el estado de Paraná, Brasil.

Muestras	MAIZ				
	DIA	DEA	Diazinon	Paratión Metílico	Pirimifos Metílico
M1	ND	ND	ND	ND	ND
M2	ND	ND	ND	ND	ND
M3	ND	ND	ND	ND	ND
M4	ND	ND	ND	ND	ND
M5	ND	ND	ND	ND	ND
M6	ND	ND	ND	ND	ND
M7	ND	ND	ND	ND	ND
M8	ND	ND	ND	ND	ND
M9	ND	ND	ND	ND	ND
M10	ND	ND	ND	ND	ND

ND: No Detectable, por debajo del LD.

APENDICE D – Análisis Estadístico, Software PAST

Type	DIA	DEA	Diazinon	Malation	Pirimifos Et	F	G	H	I	J
Name	DIA	DEA	Diazinon	Malation	Pirimifos E	F	G	H	I	J
17.50	96.9	93.4	99.3	95.4	92.4					
22.50	101.7	107.5	109.8	98.5	103.9					
27.50	96.2	105.6	96.8	108.3	99.4					
32.50	97.0	98.0	100.6	105.7	111.1					
37.50	94.3	95.6	88.1	95.0	101.6					
42.50	97.1	98.0	97.8	95.7	95.9					
7										
8										
9										
10										

Figura 18. Interfaz software PAST, evaluación de diferencia significativa de pesticidas analizados en matriz sedimento.

Test for equal means	Sum of sqrs	df	Mean square	F	p (same)	Critical F (p=0.05)
Between groups:	48,9447	4	12,2362	0,384	0,8179	2,759
Within groups:	796,53	25	31,8612			
Total:	845,475	29			0,8205	

Components of variance (only for random effects):
 Var(group): -3,27084 Var(error): 31,8612 ICC: -0,114404

omega²: 0

Levene's test for homogeneity of variance, from mean p (same): 0,4002
 Levene's test, from medians p (same): 0,6116

Welch F test in the case of unequal variances: F=0,6693, df=11,73, p=0,6259

Bayes factor: 0,05379 (strong evidence for equal means)

Figura 19. Software PAST, resultado para el Test ANOVA, de pesticidas analizados en matriz sedimento.

	MAIZ	SEDIMENTO	C	D	E	F	G	H	I
Type	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Name	MAIZ	SEDIMENTO	C	D	E	F	G	H	I
22.5	• 101.7	99.4							
27.5	• 96.2	95.1							
32.5	• 97	102.6							
37.5	• 94.3	100.1							
42.5	• 97.1	104.8							
6	•								
7	•								
8	•								
9	•								
10	•								

Figura 20. Interfaz software PAST, evaluación de diferencia significativa entre matrices, maíz y sedimento, para pesticida Desisopropilatrizona (DIA).

Several-sample tests	
One-way ANOVA	Effects
Tukey's pairwise	Residuals
Kruskal-Wallis	Mann-Whitney pairwise
Dunn's post hoc	

Kruskal-Wallis test for equal medians

H (chi^2): 1,844
 H_c (tie corrected): 1,844
 p (same): 0,1745

There is no significant difference between sample medians

Close Copy Print Help

Figura 21. Software PAST, Test de Kruskal Wallis, para pesticida Desisopropilatrizona (DIA) en matrices analizadas.