

Brown rice: validation and pesticide survey

M.B. Medina^{a,b}, M.S. Munitz^a, S.L. Resnik^{c,d,e}, M.M. Piacenza^a, M.D. Novoa^a, F.A. Parma^a y G. Williman^a

- ^a Facultad de Ciencias de la Alimentación – Universidad Nacional de Entre Ríos, Argentina.
- ^b Consejo Nacional de Investigación Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.
- ^c Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC), Argentina.
- ^d Fundación de Investigaciones Científicas Teresa Benedicta de la Cruz, Argentina.
- ^e Facultad de Ciencias Exactas y Naturales – Universidad de Buenos Aires, Argentina.

belen.medina@uner.edu.ar

ABSTRACT

Nowadays, the growing concern about a healthier diet has made brown rice a preference against polished rice, in some households, because of its higher amount of fiber, vitamins and minerals, which are mainly found in its outer layer, known as bran. Both crops and rice grains can be affected by pests and fungal diseases; which can cause economic losses, making pesticide application necessary for their control. Pesticides represent a problem for food consumers, due to their accumulation in them. For these reasons, the objectives are to validate an analytical methodology for trace levels determination of deltamethrin, kresoxim methyl, cyproconazole, epoxiconazole and azoxystrobin in brown rice; and to determine its presence in 20 commercial samples. The extractive method used was QuEChERS; analytes were determined by gas chromatography with a μ ECD detector; and confirmed by mass spectrometry. Matrix-matched calibration was performed due to the existence of a matrix effect. The calibration curve was linear in the range of 0.005 to 1.5 ppm. The linearity of the method presented a correlation coefficient R^2 greater than 0.9996, for all pesticides. Precision was evaluated at 3 concentration levels, with a relative standard deviation (RSD) lower than 10% for $n = 9$. Recovery was studied at 3 concentrations in triplicate, with results between 80% and 102%, in all cases. The detection and quantification limits were 0.28 and 0.88 $\mu\text{g} / \text{kg}$, 0.25 and 0.77 $\mu\text{g} / \text{kg}$, 0.28 and 0.90 $\mu\text{g} / \text{kg}$, 0.25 and 0.75 $\mu\text{g} / \text{kg}$, 0.29 and 0.92 $\mu\text{g} / \text{kg}$, for deltamethrin, kresoxim methyl, cyproconazole, epoxiconazole, and azoxystrobin, respectively. The expanded uncertainty was lower than 20%. After validation, 20 brown rice samples, purchased from different stores, were analyzed. The results indicated that the studied pesticides were detected in all the analyzed samples. The maximum concentrations were 31.70 $\mu\text{g} / \text{kg}$, 34.01 $\mu\text{g} / \text{kg}$, 21.58 $\mu\text{g} / \text{kg}$, 163.65 $\mu\text{g} / \text{kg}$ and 33.91 $\mu\text{g} / \text{kg}$, for deltamethrin, kresoxim methyl, cyproconazole, epoxiconazole and azoxystrobin, respectively. The Maximum Residue Limits (MRLs) established by the European Union were exceeded for epoxiconazole and kresoxim methyl in 1 and 12 samples, respectively; while 19 samples exceeded the MRL established by SENASA for epoxiconazole. In conclusion, the validated analytical methodology is selective and sensitive, with adequate precision, accuracy and uncertainty, with detection and quantification limits lower than the MRLs established by national and international legislations, allowing the determination of deltamethrin, kresoxim methyl, cyproconazole, epoxiconazole and azoxystrobin in brown rice.

INTRODUCCION

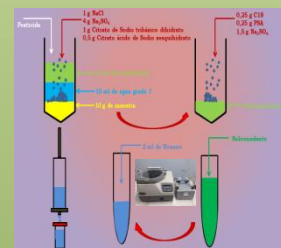
En la actualidad, la preocupación por una alimentación más saludable ha hecho que el arroz integral sustituya al arroz pulido en algunos hogares, pues posee más fibra, vitaminas y minerales, los cuales se encuentran principalmente en su capa externa, conocida como salvado. Tanto los cultivos como los granos de arroz pueden ser afectados por plagas y enfermedades; las cuales, pueden provocar pérdidas de variada magnitud, por lo que es necesaria la aplicación de plaguicidas para su control. Los plaguicidas constituyen un problema para los consumidores de productos alimenticios, dada su acumulación en los mismos.

OBJETIVOS

Validar una metodología analítica que permita determinar niveles traza de deltametrina, kresoxim metil, cyproconazole, epoxiconazole y azoxystrobin en arroz integral; y determinar su presencia en 20 muestras comerciales.

METODOLOGIA

Figura 1. Método extractivo QuEChERS modificado.



RESULTADOS

Tabla 1. Resultados de la validación de la metodología analítica para arroz integral.

Pesticidas	R ²	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	RSD (%)	Recuperación (%)	Incertidumbre Expandida (%)	Ion Objetivo	Iones cualificadores
Deltametrina	0,9996	0,28	0,88	3,5-6,3	87,9-92,4	2,60	181	174 - 253
Kresoxim - metil	1,0000	0,25	0,77	3,4-9,1	83,1-99,7	18,78	116	131 - 206
Cyproconazole	1,0000	0,28	0,90	3,5-8,6	97,6-102,0	13,48	222	139 - 224
Epoxiconazole	0,9996	0,25	0,75	3,0-7,4	83,5-100,3	18,33	192	138 - 330
Azoxystrobin	0,9996	0,29	0,92	3,0-9,1	80,0-85,5	14,58	344	329 - 388

Tabla 2. Resultados de la ocurrencia en µg/kg para los pesticidas en estudio.

Muestra	Deltametrina	Kresoxim - metil	Cyproconazole	Epoxiconazole	Azoxystrobin
1	4,58	0,30	20,27	150,56	25,94
2	3,56	0,38	2,87	64,89	14,93
3	0,94	0,41	10,29	54,85	13,48
4	5,12	0,45	2,87	73,79	10,27
5	4,82	0,19	10,29	39,39	18,60
6	3,98	10,52	10,97	34,74	10,14
7	4,79	17,00	7,43	95,04	18,44
8	3,81	10,95	16,48	10,44	16,97
9	2,47	15,29	19,28	10,90	7,79
10	3,27	8,89	7,35	34,73	14,48
11	5,25	18,48	10,40	62,33	10,79
12	4,90	19,47	20,89	66,35	10,99
13	11,70	21,01	4,28	12,53	10,23
14	3,83	14,02	4,70	43,99	18,89
15	11,28	14,02	4,43	28,46	16,27
16	3,97	16,93	3,87	74,89	6,68
17	1,42	12,18	11,54	75,31	1,79
18	3,68	17,68	4,83	79,90	3,48
19	0,45	6,39	4,79	7,60	3,55
20	10,90	10,69	10,28	23,47	3,24

Tabla 3. Límite máximo de residuo (LMR) de la Unión Europea (UE) y Servicio nacional de Sanidad y calidad Agroalimentaria (SENASA) expresado en ppb (µg/kg).

Pesticidas	LMR (µg/kg)	
	UE	SENASA
Deltametrina	1000,0	1000,0
Kresoxim - metil	10,0	50,0
Cyproconazole	100,0	100,0
Epoxiconazole	1000,0	10,0
Azoxystrobin	5000,0	1000,0

Se analizaron 20 muestras de arroz integral adquiridas en diferentes comercios. Los resultados indican, que en todas las muestras analizadas se detectaron todos los pesticidas en estudio. Los máximos valores determinados fueron 31,70 µg/kg, 34,01 µg/kg, 21,58 µg/kg, 163,65 µg/kg y 33,91 µg/kg, para deltametrina, kresoxim metil, cyproconazole, epoxiconazole y azoxystrobin, respectivamente. Los LMR establecidos por la UE fueron superados para epoxiconazole y kresoxim metil en 1 y 12 muestras, respectivamente; mientras que 19 muestras superaron el LMR establecido por SENASA para epoxiconazole.

CONCLUSION

Se concluye que la metodología analítica validada es selectiva y sensible, con adecuada precisión y exactitud, con incertidumbre adecuada y con límites de detección y cuantificación menores a los LMR establecidos por la legislación nacional e internacional, permitiendo la determinación de deltametrina, kresoxim metil, cyproconazole, epoxiconazole y azoxystrobin en arroz integral.