

Identificação de agrotóxicos organohalogenados em morango, por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

Ana Luiza Monteiro dos Santos¹
Jacqueline Viana de Souza²
Elaine Batista de Santana³
Samir Aquino Carvalho⁴
Edson Ferreira Silva⁵

Resumo

O uso indiscriminado de agrotóxicos tem sido evidenciado pela comunidade científica e acadêmica brasileira, tornando-se um alerta sobre a má utilização dos mesmos, visto que a utilização de agrotóxicos, proibidos ou não, estão associados a vários riscos sociais e ambientais. O modelo agrícola atual propiciou ao nosso país o título de maior consumidor de agrotóxicos do mundo, segundo o Ministério do Meio Ambiente. Neste trabalho, realizou-se uma análise qualitativa em morangos *in natura* e em polpa industrializada de morangos, utilizando o método de extração multirresíduo e a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM/EM) para a identificação de agrotóxicos organohalogenados. Realizou-se um teste de eficiência do método, fortificando amostras de morango com o organohalogenado Adrin. Os resultados do teste de eficiência do método foram positivos, e as amostras de morango estudadas não mostraram irregularidades.

Palavras-chave: Agrotóxicos; Morangos; Cromatografia Gasosa.

Abstract

The indiscriminate use of pesticides has been evidenced by the scientific community and Brazilian academic, becoming a warning about the misuse of the same. Since the use of banned pesticides or not, they are associated with various social and environmental risks. The current agricultural model led to our country the title of world's largest consumer of pesticides according to the Ministry of Environment. This work was

¹ Discente do curso de Química da Universidade UNIGRANRIO

² Laboratório de Análise Orgânica (LABOR) - INMETRO

³ Pesquisador em Saúde Pública – Instituto de Tecnologia em Fármacos - FIOCRUZ

⁴ Professor doutor, docente da ECT da Universidade UNIGRANRIO e tecnologista em Saúde Pública – Instituto de Tecnologia em Fármacos - FIOCRUZ. E-mail: eferreira.ferreira8@gmail.com

carried out a qualitative analysis on strawberries in natura and industrialized pulp of strawberries using the multiresidue extraction method and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS / MS) for the identification of organohalogen pesticides. We carried out a method of the efficiency test, fortifying strawberry samples with organohalogenado Adrin. The results of the method of the efficiency test were positive and strawberry samples studied showed no irregularities.

Keywords: Pesticides; Strawberries; Gas chromatography.

Introdução

O sistema produtivo agrícola renova a cada ano seus meios de produção e suas atividades. No intuito de garantir esta renovação e aumento da produção, muitos produtores utilizam agrotóxicos, a fim de garantir consumo e competitividade entre os países (MAZOYER; ROUDART, 2008). Souza Cruz, em 1992, descreveu que agrotóxicos são produtos ou substâncias oriundas de processos físicos, químicos ou biológicos. Os agrotóxicos têm um papel muito importante no controle de pragas, as quais são prejudiciais à saúde, setores de produção, armazenamento, beneficiamento de produtos agropecuários, pastagens, culturais florestais, meio urbano e industrial.

Visando assegurar maior produtividade, motivados pela demanda crescente de alimentos, aplicam-se agrotóxicos na agricultura indiscriminadamente (CALDAS; SOUZA, 2000, p. 529-537). O uso destes causa uma série de fatores negativos, como: contaminações do solo, da água e do ar, prejudicando a fauna, a flora e a saúde das pessoas.

A exposição dos trabalhadores a agrotóxicos ocorre ao longo dos anos, acarretando danos irreversíveis, como paralisias, neoplasias, dermatites de contato, lesões renais e hepáticas, efeitos neurotóxicos retardados, alterações cromossomiais, doença de Parkinson, câncer e teratogênese (STOPPELLI; MAGALHÃES, 2005, p.91-100).

Buscando frear esta situação, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabeleceu Limites Máximos de Resíduos (LMR) de agrotóxicos que podem estar presentes nos alimentos consumidos pela população, além de determinar quais os agrotóxicos que poderão ser usados em cada tipo de alimento (IMOTO, 2004).

Os agrotóxicos podem ser: pesticidas (ou praguicidas), fungicidas e herbicidas. Os pesticidas subdividem-se quanto à finalidade: aficida, ovicida, larvicida, raticida, formicida, acaricida; quanto à maneira de agir: de ingestão, de contato, microbiano, fumigante; e quanto à origem: inorgânicos e orgânicos. Dentre os agrotóxicos orgânicos, podemos destacar os organohalogenados, que são altamente tóxicos e frequentemente encontrados em alimentos (MORO, 2008).

Os agrotóxicos organohalogenados são muito utilizados na agricultura, porém seu emprego tem sido restringido ou mesmo proibido, por serem de lenta degradação, com capacidade de acumulação no meio ambiente, podendo persistir até 30 anos no solo e em seres vivos, contaminando o homem diretamente ou por intermédio da cadeia alimentar, e até mesmo por apresentarem efeito cancerígeno em animais de laboratório (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 1996).

Devido aos efeitos toxicológicos provocados pelos agrotóxicos, o acompanhamento e a quantificação destes agrotóxicos são de extrema importância (VIEIRA et al., 2007, p. 535-540). Todavia, apesar de grandes esforços da ANVISA neste monitoramento, ainda são encontradas diversas irregularidades na aplicação dos agrotóxicos nos alimentos, uma vez que, por ser tratar de uma contaminação imperceptível, este monitoramento torna-se um trabalho bastante complexo.

Os agrotóxicos organoclorados possuem um ou mais halogênios em suas estruturas químicas. Alguns exemplos desses pesticidas são mostrados a seguir na Figura 1, onde podemos destacar, dentre esses, o Aldrin.

O Aldrin é um agrotóxico organohalogenado sintético, mais especificamente um organoclorado da classe dos Drins (Eldrin, Aldrin, Dieldrin) que, desde 1985, está proibido de ser posto à venda e à utilização. O Aldrin se apresenta na forma sólida à temperatura ambiente; é praticamente insolúvel em água, o qual foi muito utilizado durante as décadas de 50 e 70 (LI et al., 2013, p.69-75). Este agrotóxico possui uma alta persistência ao meio ambiente e possui a capacidade de bioacumulação, pois é altamente lipossolúvel. É extremamente tóxico para o homem, e sua via de contaminação mais comum é por ingestão de alimentos, seja de origem vegetal ou animal. Os sintomas da intoxicação com o Aldrin são cefaleia, tontura, náusea, vômito, tremor muscular, mioclonia, convulsões. Já quando os animais são expostos a este agrotóxico, apresentam alterações no fígado, nos sistemas nervoso, imunológico e

hormonal (CETESB, 2008). O Aldrin é frequentemente aplicado em frutas como o morango. Esta fruta tem a vantagem de ser comercializada no mercado no final do inverno e início da primavera, quando há poucas frutas à venda, apresentando uma boa aceitação. A aplicação incorreta e exagerada do Aldrin tem transformado o morango num vilão perante o consumidor, estando na lista negra dos campeões de resíduos químicos, pois ele é cultivado no sistema convencional e pode receber em média 45 pulverizações de pesticidas (ANVISA, 2015). Mediante o exposto, o monitoramento analítico do teor deste agrotóxico no morango é uma preocupação constante da ANVISA.

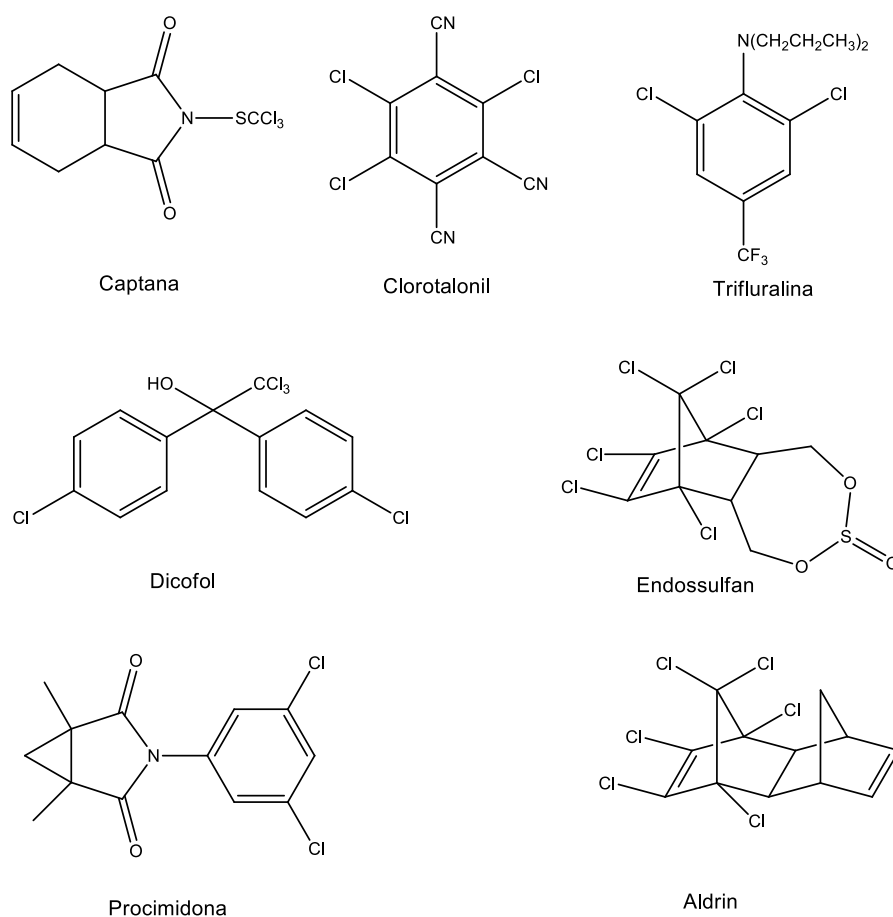


Figura 1: Estruturas químicas de alguns pesticidas organoclorados.

Parte experimental

O método analítico utilizado para monitoramento de resíduos de Aldrin foi o método multirresíduos (MMR). Este método multirresíduos é muito utilizado em programas de monitoramento de alimentos, como o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos de Alimentos (PARA) da ANVISA, pelo fato de possibilitar a otimização do monitoramento de vários pesticidas de diferentes grupos químicos em uma única extração em pelo menos 40 tipos de matrizes. Este método, além de ser eficiente, apresenta um menor custo com redução do tempo de trabalho quando comparado aos métodos singulares (IMOTO, 2004).

Neste método, foi realizada a extração com acetona (solvente miscível em água), seguida de partição, utilizando-se um solvente pouco miscível em água para remover os interferentes do extrato da amostra. Em seguida, promoveu-se a evaporação da amostra por *secura* em fluxo de N₂ e a ressuspensão com o solvente indicado. Finalmente, o analito (Aldrin) foi determinado por Cromatografia Gasosa Acoplado à Espectrometria de Massas CG/EM (TORRES et al., 1996, p. 301-331; TETTE et al., 2016, p.124-141), Figura 2.

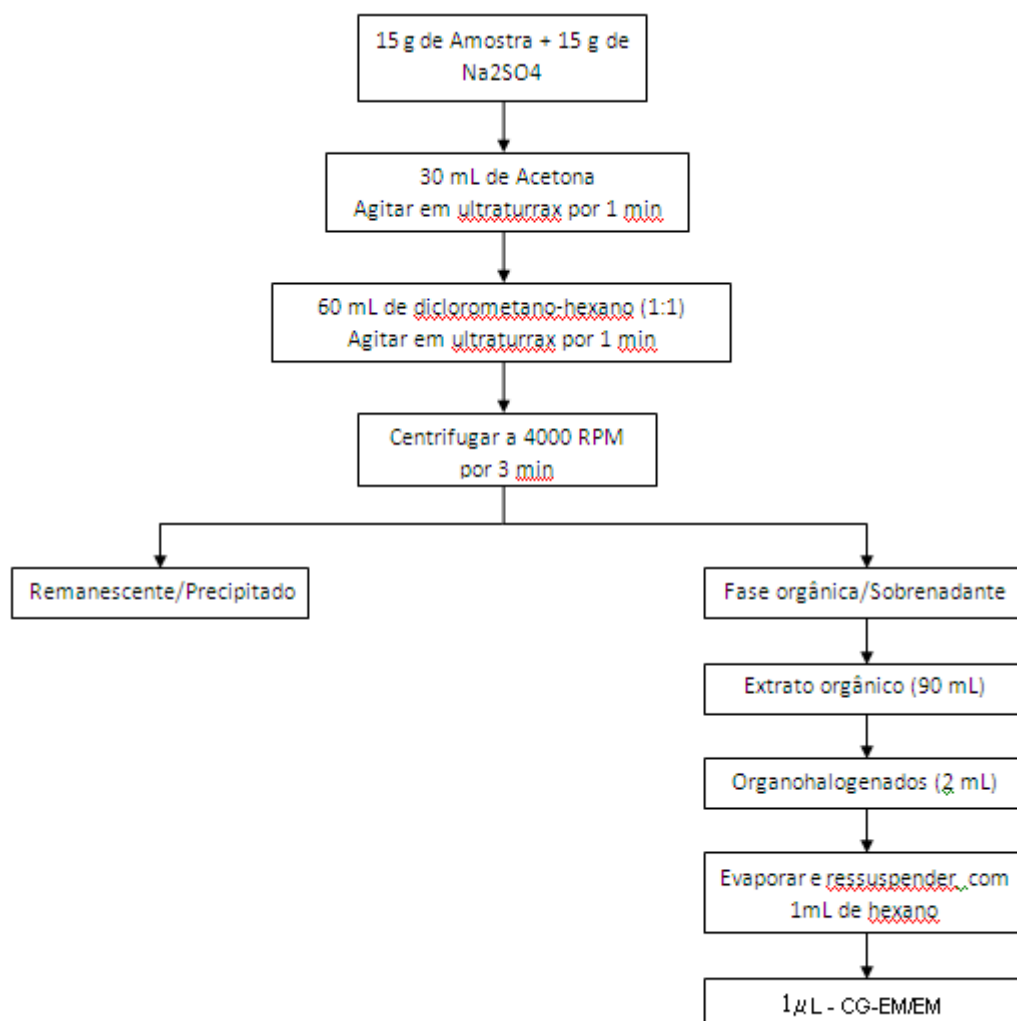


Figura 2: Fluxograma do método multirresíduo para a análise de organohalogenados.

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás da marca Varian, modelo CP-3800, com injetor automático acoplado ao espectrômetro de massas Varian, modelo Saturn 2000. A coluna utilizada foi a CPSil-5 de sílica fundida, marca Varian, cujas dimensões foram iguais a 30m comprimento x 0,25mm de diâmetro interno x 250µm de espessura de filme. As condições de análises foram: temperatura do detector: 310°C; temperatura do injetor: 280°C; modo de injeção: splitless até 1 min, depois split 1:20 e vazão do gás de arraste: 1,2 mL/min (Hélio 6.0). As análises foram processadas no modelo temperatura programada de $T_i = 100^\circ\text{C}$ (20°C/min); 150°C (10°C/min); 250°C (por 4 min) (30°C/min); $T_f = 280^\circ\text{C}$ (6,5 min).

Resultados e Discussão

Curva Analítica

A curva analítica foi construída com três injeções sucessivas de cada ponto da curva, com cinco pontos de curva, na faixa de concentração de 0,006 -0,050 em mg/kg como mostra a Figura 3, sendo utilizada a média das leituras para a construção da curva. Os valores das leituras foram submetidos a tratamentos estatísticos para obtenção dos coeficientes de correlação (r^2), e a equação da reta para o padrão de Aldrin.

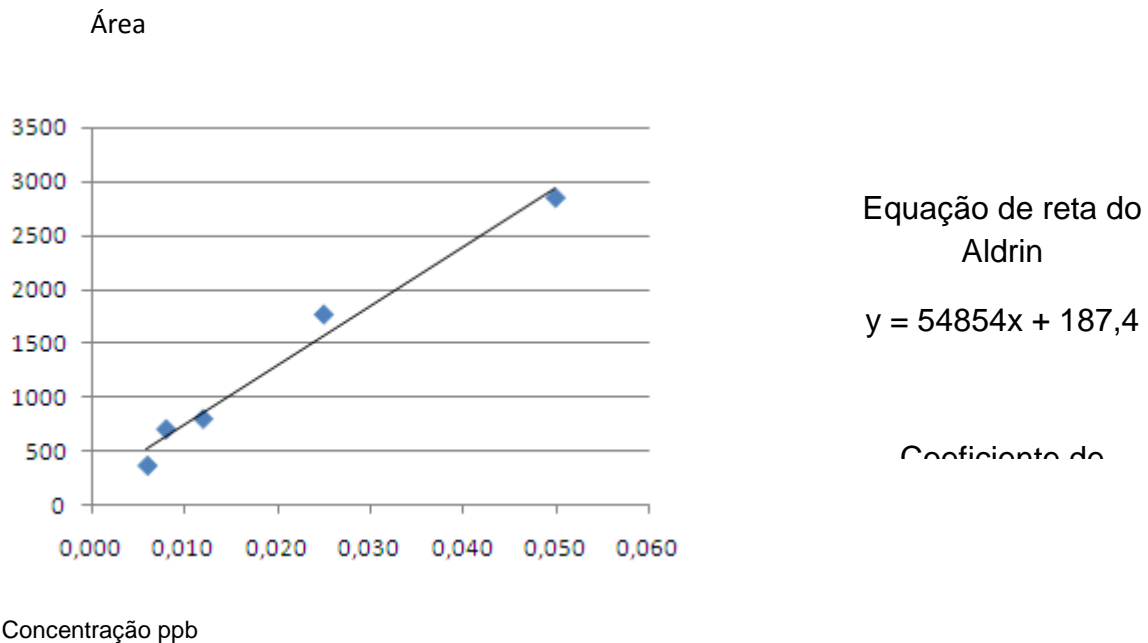


Figura 3 - Curva analítica do Aldrin

A curva analítica foi realizada com um padrão comercial de Aldrin. De acordo com os resultados da fortificação de uma amostra de morango *in natura* com o padrão de Aldrin a 0,01 mg/Kg e a realização de extração, com três injeções sucessivas da amostra, utilizando as médias das áreas (média das áreas da amostra A: 764,3), a fim de obter os resultados da recuperação. Portanto, o cálculo para recuperação: $(764,3 = 54854x + 187,4)$, sendo $x = 0,0105$; mostra a recuperação total do agrotóxico Aldrin evidenciando a eficiência do método descrito na bibliografia.

Fortificação da amostra

Foi realizada a separação do extrato orgânico, adicionou-se 1 mL da solução padrão de Aldrin preparada a 0,01 mg/kg, em seguida, o extrato foi completamente seco em fluxo de N₂. Foram retomados com 2 mL de hexano e injetados no CG-EM/EM da Varian. Depois, avaliou-se a recuperação do Aldrin na matriz, finalizando o estudo de eficiência da extração.

Recuperação do Aldrin

Na Figura 4, temos o cromatograma de uma amostra de morango *in natura* fortificada com o Aldrin que foi identificado através da sua $m/z = 263$. A escolha desse íon, ao invés do pico base ($m/z = 66$), se deve em função deste ter sido um experimento de massas-massas, ou seja, seriam realizadas duas fragmentações, sendo então necessária uma massa maior para uma melhor identificação no cromatograma devido à baixa concentração do analito, a fim de aperfeiçoarmos o processo para a obtenção de uma melhor resolução.

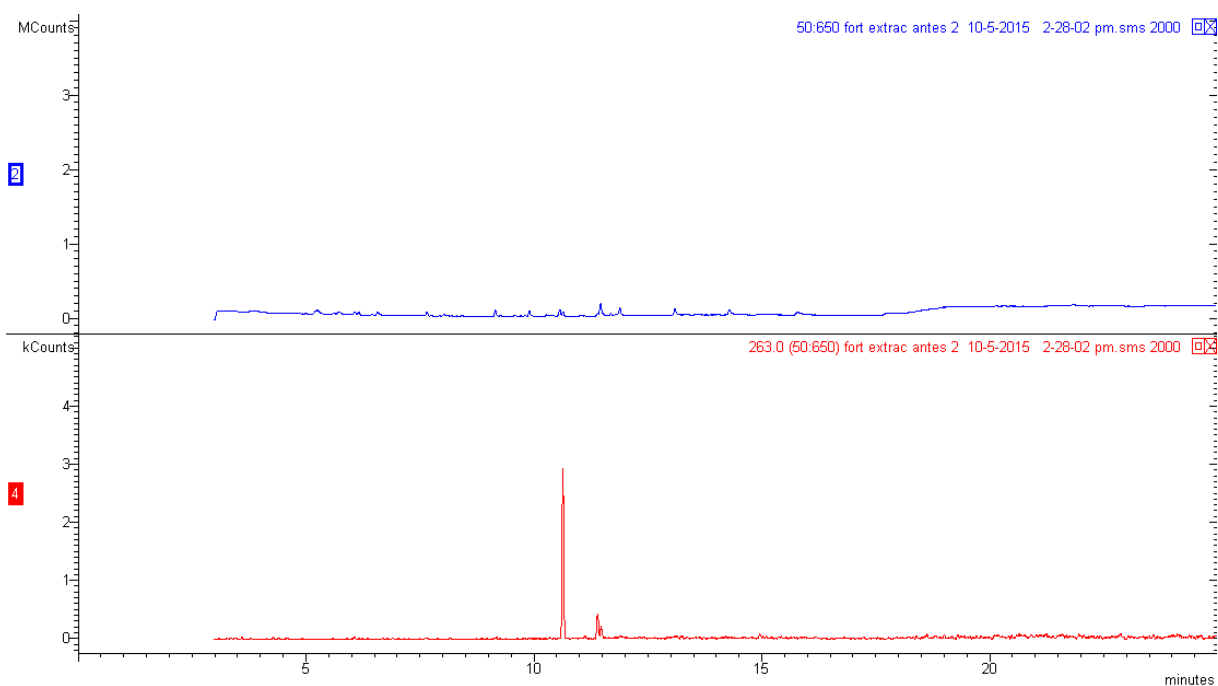


Figura 4 - Cromatograma do Aldrin obtido na análise da amostra fortificada.

O espectro de massas obtido na análise (Figura 5) foi comparado como o espectro de massas da biblioteca (Figura 6).

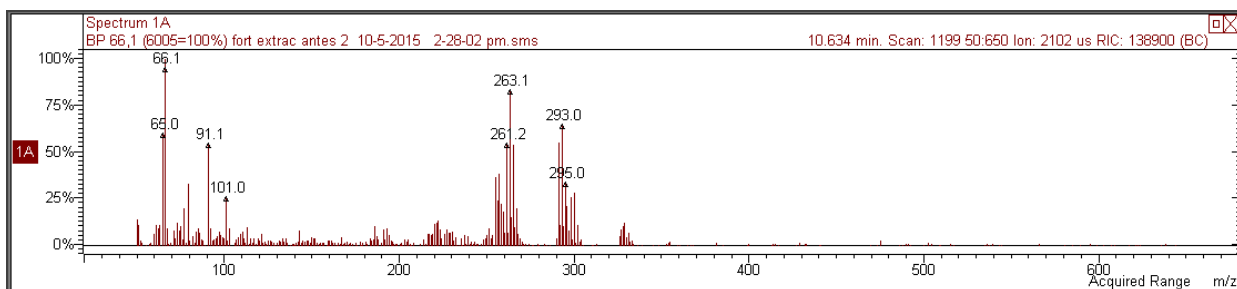


Figura 5 - Espectro de massas do Aldrin obtido na análise da amostra fortificada.

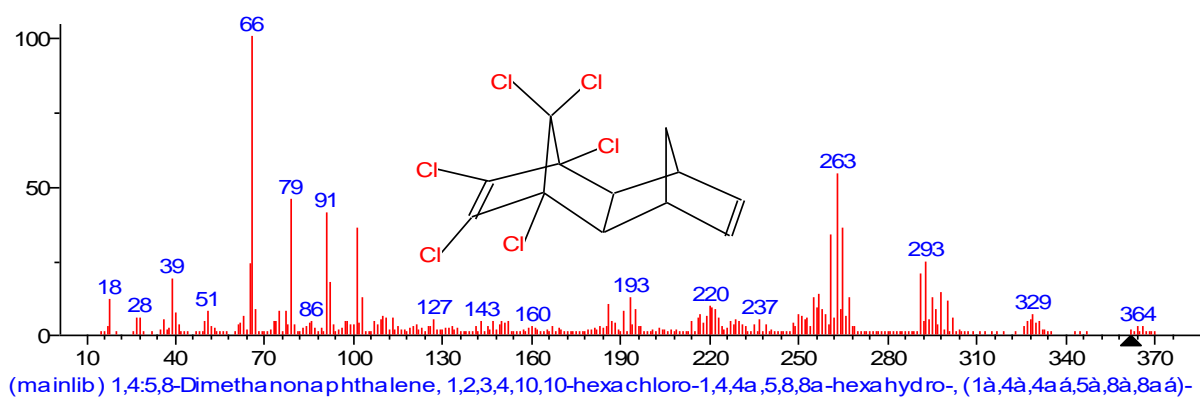


Figura 6 - Espectro de massas do Aldrin da biblioteca.

A utilização do sistema CG-EM/EM foi bastante satisfatória, por ser uma técnica recomendada para a confirmação de presença ou ausência de substâncias suspeitas em amostras, pois é possível fazer uma na biblioteca, facilitando a identificação dos analitos (SKOOG et al., 2006).

Análise das amostras

Entre os agrotóxicos organohalogenados pesquisados no atual trabalho, não foram constatadas irregularidades nas amostras de morango *in natura* e na polpa industrializada, como é mostrado nos cromatogramas na Figura 7.

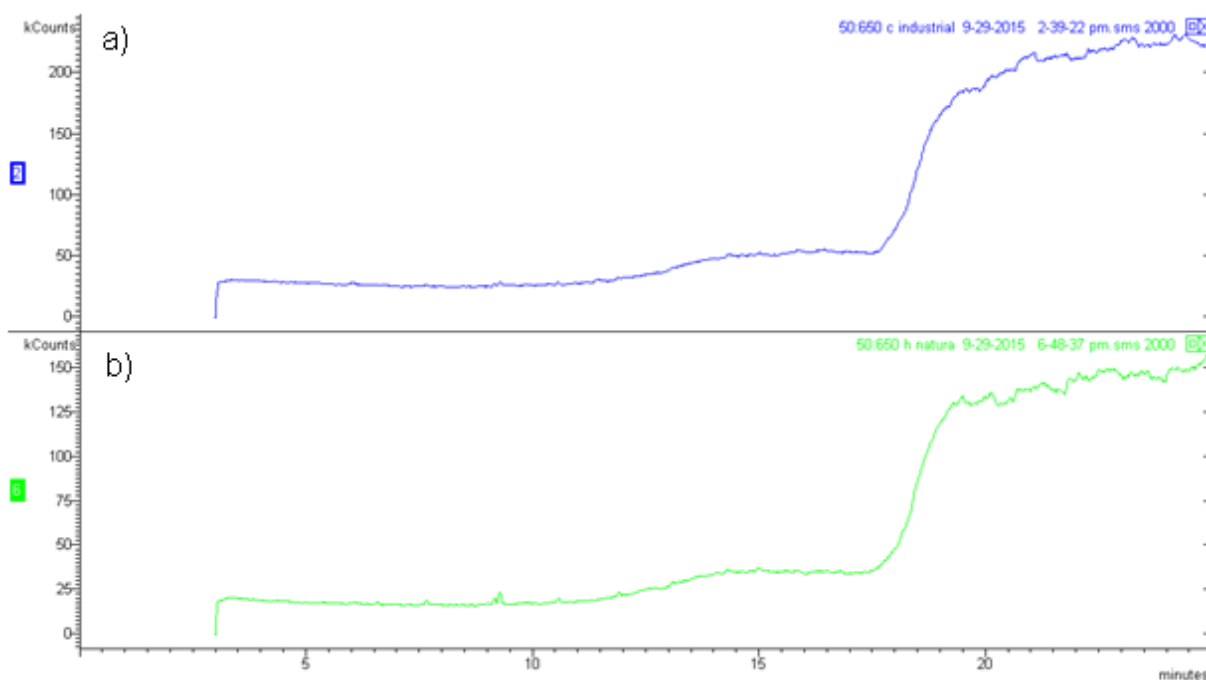


Figura 7 - Cromatogramas: a) amostra de polpa industrializada e b) amostra de morango *in natura*.

O procedimento utilizado foi adequado para a identificação de agrotóxicos organohalogenados em matriz de morango.

Conclusão

A proposta do presente trabalho foi descrever de forma simples e clara a identificação de agrotóxicos em alimentos, ressaltando a sua contribuição para a agricultura e saúde pública. Foi mostrado também que a técnica de cromatografia, gasosa acoplada à espectrometria de massas, logrou sucesso, uma vez que conseguimos realizar análises seguras e confiáveis, confirmando, assim, que o morango apresenta um dos maiores índices de resíduos de agrotóxicos em relação às outras frutas e vegetais.

Referências bibliográficas

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). Relatório de Atividades de 2010. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 24 ago. 2015.

MS - Ministério da Saúde. Organização Pan-Americana da Saúde. Manual de Vigilância da Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos. Brasília: Organização Pan-Americana da Saúde; 1996.

CALDAS, E. D; SOUZA, L. C. R. K. Avaliação do de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. *Revista de Saúde Pública*. v.34, p. 529-537, 2000.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Aldrin, Dieldrin e Endrin: Valores de Referência: Toxicidade para a Saúde Humana. São Paulo 2008. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 06 jan. 2016.

IMOTO, M. N. *Validação de método multiresíduo para pesticidas organohalogenados em maçã por cromatografia gasosa com captura de elétrons (CG/ECD) e cromatografia gasosa com espectrometria de massa (CG/MS)*. Dissertação de Mestrado. UFPA, Curitiba, 2004.

LI, X.; DAI, X.; YIN, X.; LI, M.; ZHAO, Y.; ZHOU, J.; HUANG, T.; LI, H. Impurity analysis of pure aldrin using heart-cut-multi-dimensional gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. v. 1277, p. 69-75, 2013.

MAZOYER, M.; ROUDART, L. *História das agriculturas no mundo. Do neolítico à crise contemporânea*. São Paulo, UNESP, 2008.

MORO, B. P. *Um estudo sobre a utilização de agrotóxicos e seus riscos na produção do fumo no município de Jacinto Machado*. Monografia do Curso de Especialização em Gestão de Recursos Naturais. UNESC, Santa Catarina, 2008.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. *Fundamentos de química analítica*. 8 ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

CRUZ, S. *Agrotóxicos: orientações, uso e cuidados*. 1. ed. Florianópolis: Epagri, 1992.

STOPPELLI, I. M. B.; MAGALHÃES, C. P. Saúde e segurança alimentar: a questão dos agrotóxicos. *Ciência & Saúde Coletiva*. v.10, p.91-100, 2005.

TETTE, P. A. S.; GUIDI, L. R.; GLÓRIA, M. B. A.; FERNANDES, C. Pesticides in honey: A review on chromatographic analytical methods. *Talanta*. v. 149, p.124-141, 2016.

TORRES, C. M.; PICÓ, Y.; MAÑES, J. Determination of pesticides residues in fruit and vegetables. *Journal of Chromatography A*. v. 754, p.301-331, 1996.

VIEIRA, H. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R. de. Otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura (ELL-PBT) para piretróides em água e análise por CG. *Química Nova*. v. 30, n. 3, p.535-540, 2007.