

ANÁLISE MULTIRRESÍDUOS DE PESTICIDAS EM SEDIMENTOS UTILIZANDO O MÉTODO DE EXTRAÇÃO QUECHERS COMO BIOMARCADOR NO BIOMONITORAMENTO EM ÁREAS AGRÍCOLAS DO RIO PIRAPÓ

*Giovanna Silva de Oliveira¹, Maria Gabriela Ferreira Melão², Rodrigo Sadao Inumaro³,
Laura Paulino Mardigan⁴, José Eduardo Gonçalves⁵*

¹Acadêmica do Curso de Biomedicina, Campus Maringá/PR, Universidade Cesumar – UNICESUMAR.
giovanamariano005@gmail.com

²Acadêmica do Curso de Biomedicina, Campus Maringá/PR, Universidade Cesumar – UNICESUMAR. Bolsista PIBIC/CNPq.
ferreiramariagabriela2@gmail.com

³Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas - PPGTL, Campus Maringá/PR, Universidade Cesumar-
UNICESUMAR. rodrigo_inumaro@hotmail.com

⁴Pesquisadora do Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação – ICETI, Maringá/PR. mardiganlaura@gmail.com

⁵Orientador, Doutor do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas - PPGTL, UNICESUMAR. Pesquisador do Instituto
Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação – ICETI. jose.goncalves@unicesumar.edu.br

RESUMO

Devido a sua finalidade em melhorar a produtividade agrícola, tem sido cada vez mais frequente a utilização de pesticidas que por sua vez, são responsáveis pela poluição aquática e de sedimentos ao serem carregados pelas chuvas, podendo causar efeitos danosos à saúde humana. Este trabalho teve como objetivo, avaliar a contaminação de sedimentos na bacia do Rio Pirapó por análise multirresíduos de pesticidas por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e extração QuEChERS. Para as análises foram realizadas coletas de sedimento entre agosto de 2020 à março de 2021 em três (3) pontos diferentes da bacia do Rio Pirapó, nascente como ponto mais preservado, ponto intermediário localizado nas proximidades da captação de água para abastecimento da cidade de Maringá – PR e ponto situado no encontro do Ribeirão Maringá com o Córrego do Lombo. A partir dos resultados, foi possível identificar 34 compostos, dando destaque para os pesticidas: 1,4-diclorobenzeno, Toxafeno, Furano, Simazina, Metil mercaptano, Clorpirifos e Diclorvós e o composto Mesitileno, um hidrocarboneto oleoso que origina-se do petróleo e presente em graxas e no óleo diesel. Através da análise foi possível identificar a presença dos contaminantes no sedimento ao longo dos pontos de coleta na bacia do Rio Pirapó, ressaltando assim a necessidade de um monitoramento ambiental em função dos efeitos Xenobióticos destes compostos para a saúde pública.

PALAVRAS-CHAVE: CG-EM; Impacto ambiental; Resíduos de agroquímicos.

1 INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos têm sido ao longo dos anos contaminados por diversos tipos de substâncias químicas, contribuindo para que o suprimento de água potável e de boa qualidade torne-se cada vez menor e de maior custo, principalmente nas zonas mais desenvolvidas, nas quais o uso de agroquímicos é mais intenso. Nesse viés, a boa qualidade da água, a não contaminação do solo, e, conseqüentemente dos alimentos só pode ser assegurada através de programas de monitoramento ambiental, que podem minimizar os riscos de poluição (VIGNA *et al*, 2006).

Os pesticidas são compostos que contribuem para a contaminação de águas superficiais além de um grande problema ambiental devido à dificuldade de detecção, principalmente em áreas agrícolas, e estão relacionados a intoxicações agudas, doenças crônicas, problemas reprodutivos e danos ambientais (FARIA *et al*, 2007).

Em decorrência a todos os problemas descritos, trata-se necessário o monitoramento de agroquímicos no meio ambiente por ser uma ferramenta de suma importância para a caracterização e o gerenciamento dos riscos ambientais decorrentes de seu uso indiscriminado na agricultura, tendo como o objetivo verificar sua provável presença no meio ambiente e conseqüentemente, suas contribuições adversas para o mesmo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 AMOSTRA E COLETA

As amostras de sedimentos foram obtidas no período de agosto de 2020 à março de 2021, nos pontos de coletas pré-estabelecidas na bacia do rio Pirapó sendo: a nascente (ponto mais preservado), ponto intermediário (nas proximidades da captação de água para abastecimento da cidade de Maringá – PR) e ponto situado no encontro do Ribeirão Maringá com o Córrego do Lombo.

Para definir as moléculas analisadas, foi realizado um levantamento dos agroquímicos usados nos pontos de coleta, baseado no banco de dados da Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Paraná – SEAB e pela Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (ADAPAR) entre os anos de 2014 e 2020, verificando os agroquímicos utilizados em maior frequência e quantidade na região estudada.

2.2 MÉTODO DE EXTRAÇÃO QUECHERS

As amostras de sedimentos foram preparadas usando: 10 g de sedimento em um tubo falcon e adicionado sulfato de magnésio (4 g), cloreto de sódio (1 g) seguido pela adição de 15 ml acetonitrila e agitação por 5 minutos. Na sequência, as amostras foram extraídas em banho ultrassônico por 30 minutos e centrifugadas a 4000 rpm em 10 minutos. A camada superior foi transferida para cartucho QuEChERS (contendo 25 mg de PSA, 50 mg de C18 e 150 mg de sulfato de magnésio anidro), agitada por 2 min e em seguida centrifugada a 8000 rpm por 5 min. O sobrenadante superior foi separado, filtrado e evaporado até a secura em atmosfera de N₂. Para a análise no cromatógrafo em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), a amostra foi ressuspensa em um vial de 2ml com 1,5 ml de diclorometano.

2.3 MÉTODO DE ANÁLISE NO GC/MS

As análises por cromatografia em fase gasosa foram realizadas em um cromatógrafo a gás (modelo Agilent 7890B) com injetor automático (CTC PAL Control), acoplado a um espectrômetro de massa (modelo Agilent 5977A MSD), equipado com coluna HP-5MS UI Agilent com fase de 5% de fenil metil siloxano (30,0 m x 250 µm d.i. x 0,25 µm de espessura do filme). A separação cromatográfica dos analitos por CG-EM foi realizada utilizando a seguinte programação: temperatura inicial do forno de 92°C mantida por 2,5 min, seguida de aquecimento de 15°C min⁻¹ até 175°C mantida por 13 min e finalizando com aumentos de 20°C min⁻¹ até 280 °C, mantida por 15 min. As demais condições do método de análise foram: temperatura do injetor de 250°C, volume de injeção da amostra de 1,0 µL, 1,0 mL min⁻¹ do gás de arraste (He, pureza 99,99999%), ionização por impacto eletrônico de 70 eV, temperaturas da linha de transferência, fonte de ionização e quadrupolo de 280°C, 230°C, e 150°C, respectivamente. Os dados foram obtidos pelo software MassHunter e a análise qualitativa dos espectros de massas pela biblioteca NIST 11.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 evidencia os resultados obtidos por CG-EM nas amostras de sedimentos do Rio Pirapó nos respectivos pontos de coleta que vai da nascente até o encontro do Ribeirão Maringá com o Córrego do Lombo, onde é possível identificar a presença de diversos pesticidas. Dentre os pesticidas encontrados destacam-se os compostos de 1,4-diclorobenzeno, Toxafeno, Furano, Simazina, Metil mercaptano, Clorpirifos e Diclorvós.

Tabela 1: Determinação de resíduos de agroquímicos por CG-EM localizados nas amostras de sedimento ao longo do Rio Pirapó.

Pico	TR (min)	Composto	P1	P2	P3
1	3.63	1,4-diclorobenzeno	X	X	X
2	3.72	α -Pineno	X	X	X
3	3.77	3-Careno	X		
4	3.93	Canfeno	X	X	X
5	4.03	Propil- Benzeno	X	X	
6	4.18	Benzene, 1- ethyl-3-methyl-	X	X	
7	4.21	Benzene, 1,2,3-trimethyl-			X
8	4.30	1,2,4-tris(metileno)-Ciclohexano	X	X	X
9	4.35	Benzene, 1- ethyl-2-methyl-	X	X	X
10	4.45	Benzene, 1- ethyl-3-methyl-			X
11	4.46	1,3-Cyclopentadiene, 5-(1-methylpropylidene)-	X	X	
12	4.57	1,2,4-trimetil- Benzeno	X		X
13	4.57	Mesitileno		X	
14	4.63	1,2,3-trimetil- Benzeno			X
15	4.65	Mesitileno			X
16	4.72	2,3-Heptadien-5-yne, 2,4-dimethyl-	X		
17	4.72	Cyclohexane, 1,2,4-tris(methylene)-		X	
18	4.79	Benzene, 1,2,4-trimethyl-			X
19	4.92	Benzene, 1,4-diethyl-		X	
20	4.97	2,7-Bis(spirocyclopropanel)bicyclo[2,2,1]heptan-5-one	X	X	
21	4.99	Toxafeno			X
22	6.41	Cyclopentasiloxane, decamethyl-			X
23	8.21	Cyclohexasiloxane, dodecamethyl		X	X
24	9.23	Cariofileno		X	
25	9.24	Furano			X
26	9.75	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-		X	X
27	9.98	Phenol, 2,4-bis(1,1 -dimethylethyl)-			X
28	10.86	Cariofileno oxide		X	
29	11.64	Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-			X
30	11.72	Metil mercaptano		X	
31	12.29	Simazina			X
32	14.21	6-Chloro-2,2,9,9-tetramethyl-3,7-decaldyn-5-ol			X
33	16.00	Diclorvós			X
34	20.34	Clorpirifos		X	

P1: nascente; P2: próxima à captação de água para abastecimento da cidade de Maringá – PR; P3: ponto entre o encontro do Ribeirão Maringá com o Córrego do Lombo; X: presença do composto no ponto de coleta.

Fonte: Elaborado pelos autores.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos neste trabalho contribuíram para a identificação de pesticidas presentes nas amostras de sedimentos do Rio Pirapó. Ademais, expressa-se além desses agroquímicos presentes nas amostras, o composto de Mesitileno, que se trata de um hidrocarboneto oleoso que origina-se do petróleo.

Tendo em vista a preocupante toxicologia causada pelos compostos em níveis ambientais e seus efeitos nefastos para a saúde pública, ressalta-se a necessidade de um

monitoramento mais seguro e amplo dos contaminantes, principalmente em pontos estratégicos do Rio Pirapó, evitando possíveis fontes de contaminação ao longo do curso do rio.

REFERÊNCIAS

FARIA, N.; MÜLLER XAVIER, N.; FASSA, A.; GASTAL, C.; FACCHINI, L. A. Intoxicação por agrotóxicos no Brasil: os sistemas oficiais de informação e desafios para realização de estudos epidemiológicos. **Ciênc. Saúde Coletiva** [online]. v.12, n.1, p. 25-38, 2007;

VIGNA, C. R. M.; MORAIS, L. S. R.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Poly(methyloctylsiloxane) immobilized on silica as a sorbent for solid-phase extraction of some pesticides. *J. Chromatogr. A*, v. 1114, p. 211-215, 2006.