

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

*Maria Gabriela Ferreira Melão<sup>1</sup>, Giovanna Silva de Oliveira<sup>2</sup>, Rodrigo Sadao Inumaro<sup>3</sup>,  
Laura Paulino Mardigan<sup>4</sup>, José Eduardo Gonçalves<sup>5</sup>*

<sup>1,2</sup>Acadêmicas do Curso de Biomedicina, Campus Maringá/PR, Universidade Cesumar – UNICESUMAR. <sup>1</sup>Bolsista PIBIC/ICETI- UniCesumar. ferreiramariagabriela2@gmail.com, giovannamariano005@gmail.com

<sup>3</sup>Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas - PPGTL, Campus Maringá/PR, Universidade Cesumar- UNICESUMAR. rodrigo\_inumaro@hotmail.com

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

<sup>5</sup>Orientador, PhD, Docente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas (PPGTL), Maringá/PR, UNICESUMAR. Pesquisador do Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação – ICETI, Maringá/PR. jose.goncalves@unicesumar.edu.br

## RESUMO

O uso de agroquímicos com a finalidade de melhorar a produtividade agrícola, tem um papel fundamental na contaminação ambiental, sobretudo em alimentos, águas superficiais e peixes, principalmente pelo desenvolvimento de novos compostos químicos para o aumento da produção agrícola, tendo como finalidade a satisfação das necessidades alimentares da população mundial. Levando em consideração estes efeitos e visto ser inevitável a presença de resíduos de agroquímicos nos alimentos foram definidos limites máximos de resíduos (LMRs), abaixo dos quais o risco para a saúde dos consumidores não é significativo. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a contaminação de peixes na bacia do rio Pirapó por análise multirresíduos de pesticidas por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-EM) e extração QuEChERS. Para as análises foram realizadas três (3) coletas entre agosto de 2020 à março de 2021 de peixes em pontos diferentes da bacia do rio Pirapó que caracterizam: a nascente como ponto mais preservado, ponto intermediário localizado nas proximidades da captação de água para abastecimento da cidade de Maringá – PR e ponto a jusante situado no encontro com o Ribeirão Maringá e Córrego do Lombo. Com os resultados obtidos, pode-se observar nos peixes ao longo dos pontos de coleta da bacia do rio Pirapó a presença de contaminantes que apresentam alto risco ambiental. Pesticidas proibidos de serem utilizados no Brasil como o Alaclor e o Toxafeno, além de compostos da classe dos organofosforados como o Clorpirifos e também a Cipermetrina e Permetrina da classe dos piretróides que oferecem alto risco toxicológico à saúde e ao meio ambiente. A partir desses resultados se revela a necessidade de um maior monitoramento da região em favor da saúde pública e meio ambiente devido aos seus efeitos tóxicos e nocivos.

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

## 1 INTRODUÇÃO

Segundo VAL et al. (2004), os peixes são capazes de viver em condições desfavoráveis, ajustando seu estado fisiológico, comportamental e bioquímico. Caso estas condições permaneçam por um longo período, a capacidade de adaptação diminui. O uso de peixes como bio-indicadores da qualidade da água, pode auxiliar na produção de mapas de sensibilidade ambiental, avaliação de risco, planos de contingenciamento de poluentes, entre outros.

Estudos em peixes sobre os efeitos da descarga de efluentes nos corpos d'água foram observados por PORTER et al. (1989) e BRUMLEY et al. (1998), os quais encontraram alterações nos níveis enzimáticos do fígado. Estudos como de GAGNON & HOLDWAY (1999) observaram alterações nas enzimas metabólicas das brânquias dos peixes. Alterações no metabolismo de carboidratos foram reportadas por ANDERSSON et al. (1988).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 AMOSTRA E COLETA

As amostras de peixes foram obtidas no período de agosto de 2020 à março de 2021, nos pontos de coletas pré-estabelecidas na bacia do rio Pirapó, nascente, 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.

Para selecionar as moléculas a serem analisadas, foi realizado um levantamento dos agroquímicos aplicados nos pontos de coleta, com base no banco de dados da Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Paraná – SEAB e pela Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (ADAPAR) referente aos anos de 2014 e 2020, verificando os agroquímicos utilizados em maior frequência e quantidade na região do estudo.

### 2.2 MÉTODO DE EXTRAÇÃO QuEChERS

Em um tubo cônico foram adicionados 10 g de brânquia e músculo triturados, 4 g de sulfato de magnésio, 1 g de cloreto de sódio e 15 ml acetonitrila. Na sequência, o material foi agitado por 5 minutos, condicionado em banho ultrassônico por 30 minutos e após centrifugados a 4000 rpm por 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) agitado vigorosa por 2 min e em seguida centrifugada a 8000 rpm por 5 min. A camada sobrenadante superior foi separada, filtrada e o solvente foi evaporado até a secura em atmosfera.

### 2.3 MÉTODO DE ANÁLISE NO GC/MS

As análises cromatográficas 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). Para a separação adequada dos analitos no sistema CG-EM, foi utilizada a programação otimizada de temperatura do forno em: temperatura inicial de 92°C mantida por 2,5 min, em seguida rampa de 15°C min<sup>-1</sup> até 175°C mantida por 13 min, e rampa de 20°C min<sup>-1</sup> até 280 °C e mantida por 15 min. As demais condições do método de análise foram: volume de injeção de 1,0 µL, fluxo do gás de arraste (He, pureza 99,99999%) de 1,0 mL min<sup>-1</sup>, ionização por impacto eletrônico de 70 eV, temperatura da fonte de ionização de 230°C, do quadrupolo de 150°C, da linha de transferência de 280°C e do injetor de 250°C. 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 mostra a relação de compostos químicos identificados por CG-EM após o processo de extração QUECHERS de partes de peixes (músculo e brânquia) capturados ao longo do rio Pirapó.

**Tabela 1:** Identificação de resíduos de agroquímicos por CG-EM extraídos de amostras de peixes capturados nos respectivos pontos de coleta ao longo do rio Pirapó.

TR (min)	Composto	Músculo			Brânquia		
		P1	P2	P3	P1	P2	P3
3.62	1,4-diclorobenzeno	x	x	x		x	x
3.72	α-Pineno	x	x			x	x
3.92	Canfeno	x	x				
4.14	1-etil-3-metil- Benzeno	x				x	
4.29	1,2,4-tris(metilene)-Ciclohexano	x		x			
4.41	1-ethyl-3-metil- Benzeno	x					
4.56	Mesitileno	x					
4.65	Mesitileno					x	
4.76	1,2,4-trimetil- Benzeno	x	x				
4.93	1,3-dietil- Benzeno	x					
4.99	Toxafeno	x					
5.05	4-isopropetil-1-metoximetil- Ciclohexeno	x	x	x			X
5,37	Pirazin					x	X
5,63	Azetidina			x			
6.32	3-metil-2-phenil- Pirazolo[1,5-a]piridina					x	X
6,69	Ciclobutanospiro-2'-biciclo[1.1.0]butano-4'-spirociclobutano			x			
6.82	4- Dehidroxi-N-(4,5-metilenedioxi-2-nitrobenzilideno)tiramina					x	X
7,61	1-Ciclobuteno-1,2-dicarboxílico ácido			x			
8.74	Coumaran-5,6-diol-3-one-2[4-hydroxycarbonylbenzylidene						x
9.23	Furano	x				x	x
9,47	benzil linoleato			x	x		
9,86	1-t-Butil-4-(adamantil-1)benzeno			x			
9,96	2,4-bis(1,1-dimetiletil)-Fenol		x				X
10,05	2.5-bis(1.1-dimetiletil)- Fenol			x			
10,51	3,5-bis(1-1-dimetiletil)- Fenol					x	X
10.87	Oxide de 1-Benzil-3-benzimidazole	x	x	x			
11,41	Metil mercaptano			x			
12.56	Simazina			x		x	X
12.94	Furano TCDF			x			
15.86	Alaclor			x			
16,06	Diclorvós						x
19.78	N,N-Diisopropylformamide			x		X	X
21.84	Criseno			x			
24.33	Permetrina II		x	x			
26.48	Perileno		x	x	x		
30,34	Clorpirifos			x		x	X
32.06	Cipermetrina		x			x	

Destacados em vermelho na Tabela 1 estão os agroquímicos identificados na análise, sendo evidenciado a presenças de pesticidas organoclorados de uso controlado e/ou proibidos (Alaclor e Toxafeno), dos organofosforados como o Clorpirifos e Diclorvos e dos piretróides (Cipermetrina e Permetrina). Além destes compostos, foram identificados a classe do Furano, dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Criseno e Perileno) e a Simazina que é um herbicida de classe triazina.

O toxafeno e o furano são muito persistentes, bioacumula no ambiente e é biomagnificado na cadeia trófica aquática. A simazina, cipermetria e permetrina possuem e possui classificação toxicológica nível II (altamente tóxicos). A identificação destes compostos presentes no peixe coletado na água do rio Pirapó revela a necessidade de um

monitoramento da região em favor da saúde pública e meio ambiente devido aos seus efeitos tóxicos e nocivos.

#### **4 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Este trabalho identificou a presença de pesticidas (Alaclor, Toxafeno, Clorpirifos, Diclorvos, Cipermetrina, Permetrina, Simazina e Furano nas amostras de peixes retiradas do Rio Pirapó, além da identificado dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos Criseno e Perileno.

Considerando os fortes efeitos negativos causados pelos compostos, tanto a nível humano com impactos na saúde pública, quanto a níveis ambientais, fica evidente o dever de um maior e mais rígido acompanhamento dos poluentes ao longo do rio Pirapó para controlar as origens de contaminação.

#### **REFERÊNCIAS**

- ANDERSSON, T.; FORLIN, L.; HARDIG, J.; LARSSON, A. Physiological disturbances in fish living in coastal water polluted with bleached kraft pulp mill effluents. *Can J. Fish. Aquat. Sci.*, v.45, p. 1525-1536, 1988.
- BRUMLEY, C. M.; HARITOS, V. S.; AHOKAS, J. T.; HOLDWAY, D. A. The effects of exposure duration and feeding status on fish bile metabolites: implications for biomonitoring. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, v. 39, p. 147-153, 1998.
- GAGNON, M. M.; HOLDWAY, D. A. Metabolic enzyme activities in fish gills as biomarkers of exposure to petroleum hydrocarbons. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, v.44, p. 92-99, 1999.
- LIMA, J. E. W. Recursos Hídricos no Brasil e no Mundo, Planaltina-DF, 2001. Documento nº33/ Embrapa Cerrados. Disponível em: <http://bbeletronica.cpac.embrapa.br/2001/doc/doc33.pdf>. Acesso em 23 de julho de 2015.
- PORTER, E. L.; PAYNE, J. F.; KICENIUK, J.; FANEY, L.; MELVIN, W. Assessment of the potential for mixed-function oxygenase enzyme induction in extrahepatic tissues of cunners (*Tautoglabrus adspersus*) during reproduction. *Mar. Environ. Res.*, v.28, p. 117-121, 1989.
- VAL, A. L.; SILVA, M. N. P.; VAL, V. M. F. de A. E. Estresse em peixes – ajustes fisiológicos e distúrbios orgânicos. In: RANZANI-PAIVA, M. J. T.; TAKEMOTO, R. M.; LIZAMA, M. A. P. Sanidade de organismos aquáticos. São Paulo: Editora Varela. 2004. p. 75-88.