

DETERMINAÇÃO MULTIRRESÍDUO DE AGROTÓXICOS ORGANOCLORADOS EM PESCADO DE CAPTURA POR CG-DCE

Izabela M. Castro¹, Marianna R. dos Anjos¹, Flavia A. A. Calixto²,
Eduardo S. Machado², Antonio G. Cruz Filho², Sidinéa C. Freitas¹

1. Embrapa Agroindústria de Alimentos. Avenida das Américas, 29501, CEP 23020-470 - Rio de Janeiro – RJ, E-mail: izabela.castro@embrapa.br

2. FIPERJ - Fundação Instituto de Pesca do Estado do Rio de Janeiro. End. Sede: Praça Fonseca Ramos s/nº - Sobreloja do Terminal Rodoviário Roberto Silveira, Centro, Niterói, RJ, Brasil, CEP 24030-020

INTRODUÇÃO

Um dos principais fatores responsáveis pela redução da qualidade dos alimentos é a presença de contaminantes, e a sua segurança para consumo. A aplicação intensa de defensivos na agricultura possibilita a contaminação de rios e mares com substâncias tóxicas, agrotóxicos e fertilizantes inorgânicos, que podem vir a contaminar este ecossistema e conseqüentemente os animais aquáticos desse bioma, levando a uma situação onde o pescado passa a estar fora dos padrões recomendados de saudabilidade.

Os agrotóxicos causam grande impacto devido à persistência ambiental, bioacumulação e alta toxicidade. Neste estudo, pretende-se otimizar e validar um método multirresíduo de análise de pesticidas em pescado. Nesta proposta, pretende-se analisar os contaminantes químicos – resíduos de pesticidas. O objetivo do estudo é verificar os níveis de contaminação deste produto no que tange a saudabilidade em pescado obtido por captura na Baía de Sepetiba que é um dos importantes ecossistemas aquáticos do Estado do Rio de Janeiro.

MATERIAL E MÉTODOS

AMOSTRAS: foram avaliadas 46 amostras, sendo 3 de camarão e 43 de pescado. As espécies foram coletadas por captura pela equipe da Fiperj, em três locais distintos dentro dos limites da baía de Sepetiba onde foram capturados no mar ou em cercadas. Foram avaliadas diferentes espécies como sardinha boca-torta (*Cetengraulis edentulus*), espada (*Trichiurus lepturus*), tainha (*Mugil lisa*), bagre (*Genidens genidens*), anchova (*Pomatomus saltatrix*), guaivira (*Oligoplistes saurus*) e camarão rosa (*Farfante penaeus paulensis* e *Litopenaeus sp.*). Foram capturados animais durante os anos de 2014 e 2015 perfazendo um total de 43 amostras de músculo, sendo que cada amostra é constituída de um pool contendo, em média, 10 a 30 indivíduos variando de acordo com o tamanho da espécie. A unidade amostral foi composta por dois quilos no caso de camarão, de 10 a 30 indivíduos para sardinha boca torta e de 5-15 indivíduos para os demais peixes. Após serem processadas (filetagem e picadas e homogeneizadas) as amostras foram registradas, identificadas, acondicionadas em frascos de PP e mantidas em freezer a -23°C para posterior análise nos Laboratórios da Embrapa Agroindústria de Alimentos.

MÉTODO DE ANÁLISE: foram analisados 20 princípios ativos de agrotóxicos organoclorados (OC) nas amostras de pescado: 2'4' DDD, 4'4' DDD, alfa-BHC, beta-BHC, delta-BHC, aldrin, dieldrin, alfa-endossulfam, endossulfam sulfato, heptacloro, lindano, metoxicloro e mirex (Accu-Standard); 2'4'DDE, 4'4'DDE, 2'4'DDT, 4'4'DDT, clorotalonil, dicofol e tetradifona (Dr. Ehrenstorfer, Augsburg, Alemanha). Empregou-se o método QuEChERS (LEHOTAY, 2007; FERRACINI *et al.*, 2014), descrito a seguir. Cerca de 10 g de amostra são extraídos com 10 mL de acetonitrila e, após agitação durante 30", adiciona-se 4,0 g de MgSO₄, 1,0 g de NaCl, 1,0 g de C₆H₅ Na₃O₇.2H₂O (citrato de sódio tribásico dihidratado) e 0,5 g de C₆H₆Na₂O₇.1.5H₂O (hidrogeno citrato de sódio sesquihidratado grau P.A.), sempre sob agitação de 1 min depois da adição de cada reagente. Após agitação por 20 min em ultrassom, com gelo, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm durante 5 min em temperatura controlada de 10 °C. Uma alíquota de 7 mL do sobrenadante foi transferida para um tubo ensaio de 10 mL e deixada no congelador por 2 horas para que a camada de gordura pudesse decantar. Transferiu-se alíquota de 5 mL para outro tubo de centrífuga de 50 mL, já contendo 125 mg de Bondesil - PSA e 750 mg de MgSO₄. Agitou-se o tubo vigorosamente por 30 s em agitador vórtex e repetiu-se o processo de centrifugação por 5 min. Filtrou-se uma alíquota de

2 mL do sobrenadante em membrana de 0,45 μm e 1,8 μL foi injetado no cromatógrafo gasoso Trace-GC series 2000, equipado com detector de captura de elétrons (CG-DCE).

A análise cromatográfica foi realizada em um cromatógrafo gasoso fabricado pela Thermo Scientific, modelo Trace 2000, equipado com detector de captura de elétrons – sistema CG/DCE. Utilizou-se coluna capilar DB–XLB® Agilent Technologies (30,0 m x 0,25 mm x 0,25 μm); He como gás de arraste com vazão de 1,3 mL/min; o gradiente de temperatura - temperatura inicial de 60 °C a até 210 °C (20 °C.min⁻¹, 0,2 min), 210 a 215 °C (0,2°C.min⁻¹) e 215 a 270 °C (10°C. min⁻¹, 10min). Injeção splitless a 250 °C, com tempo de abertura da válvula de 0,8 min, com injeções de 1,8 μL .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As avaliações de resíduos de organoclorados, agrotóxicos persistentes no meio ambiente, evidenciaram a presença destes contaminantes nas amostras de pescado provenientes da baía de Sepetiba. Foram avaliadas 46 amostras, na verdade, 46 pools de amostras de pescado (mais de 700 indivíduos), as três amostras de camarão não apresentaram nenhuma contaminação por nenhum analito. Os resultados para as amostras positivadas estão na Tabela 1. Nas 43 amostras de músculo de peixe, foi detectada a presença de resíduos de OC em 33 amostras, o que equivale à uma contaminação em 71,7% do total.

Organoclorados	Amostras+/ Amostras totais (%)	Faixa de concentração de OC ($\mu\text{g/Kg}$)	média de OC ($\mu\text{g/Kg}$)
Delta-BHC	71,74	<5,00 - 72,51	23,65
Heptacloro	56,52	0 - 42,96	12,74
4'4'-DDE	2,17	0 - 6,22	6,22
2'4'DDD	10,87	0 - 378,10	87,69
2'4'DDT	2,17	0 - 9,29	9,29
4'4'DDD	2,17	0 - 13,74	13,74
Metoxicloro	8,70	0 - 66,11	39,24

Tabela 1: Concentrações médias de OC nas 33 amostras de músculo positivadas

Dentre os 20 princípios ativos monitorados, apenas 5 analitos foram detectados neste estudo: delta-BHC, heptacloro, 4'4'-DDE, 2'4'DDD, 2'4'DDT, 4'4'DDD e metoxicloro.

O delta-BHC apareceu em todas as amostras positivadas, que corresponde a 77,74% do total; o heptacloro também foi quantificado em 56,52% do total de amostras. Outros agrotóxicos observados nas amostras de músculo de peixes foram o DDT e seus metabólitos, o DDD e o DDE. Dentre estes, o 2',4' DDD foi a concentração mais elevada para resíduo de OC encontrada em uma amostra de músculo de *Trichiurus lepturus*, peixe espada. Isto se deve por esta espécie ser carnívora e, provavelmente, por se tratar de um indivíduo adulto, houve o acúmulo do agrotóxico ao longo da sua vida. Além deste analito, nesta amostra foram detectados heptacloro e aldrin como exposto na Figura 1.

Figura 1: Cromatograma obtido no sistema CG/DCE A) da solução padrão dos 20 OC e B) de uma amostra de músculo de *Trichiurus lepturus*.

Não existe legislação específica sobre os níveis de agrotóxicos para o pescado de captura. Mesmo tendo encontrado algumas amostras com quantidade relativamente altas, este produto não pode ser considerado “fora do padrão” uma vez que não há regulamentação ou norma.

De qualquer forma, este estudo aponta com clareza que as atividades agrícolas, onde existe uso intensivo de pesticidas, propiciam a contaminação do meio ambiente sobretudo por agrotóxicos persistentes.

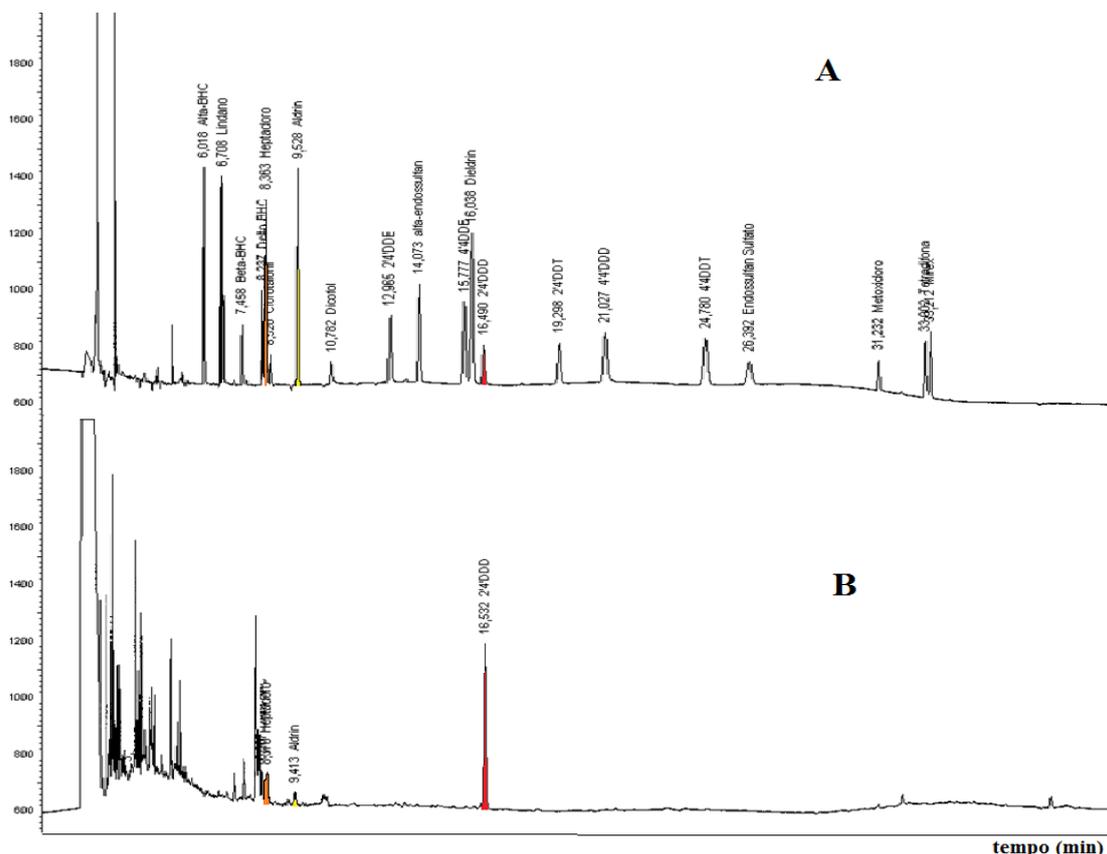


Figura 1: Cromatograma obtido no sistema CG/DCE A) da solução padrão dos 20 OC e B) de uma amostra de músculo de *Trichiurus lepturus*

CONCLUSÃO

Na Baía de Sepetiba, é muito comum a pesca de cercada que é praticada tradicionalmente na região pelos pescadores, familiares e pessoas ligadas ao meio, assumindo assim uma grande importância econômica. O presente estudo revelou que a baía já demonstra degradação ambiental devido à presença de resíduos de organoclorados no corpo d'água. Estes contaminantes foram acumulados ao longo dos anos devido às práticas agrícolas nas áreas adjacentes a costa. Apesar disso, aparentemente isto não afetou a diversidade de espécies de elevado valor comercial encontradas nestas águas.

O delta-BHC foi o maior agrotóxico de maior ocorrência encontrado nas amostras de pescado da Baía de Sepetiba, seguido pelo heptacloro. O DDT e seus metabólitos também foram encontrados em diferentes amostras e demonstram que a contaminação do ambiente vem de muito tempo. Os organoclorados são agrotóxicos persistentes e foram proibidos no final da década de 1980, mas ainda podemos observar os efeitos de seu uso intenso no ambiente.

REFERÊNCIAS

1. Lehotay S.J. Determination of pesticides residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study. Journal of AOAC International 2007; 90: 485-520.
2. Ferracini V, Queiroz SCN, Rosa MA, Souza DRC, Queiroz JF, Paraíba LC. Análise de agrotóxicos organoclorados em camarão e pescado por cromatografia a gás com detector de micro captura de elétrons (GC- μ ECD). Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente 2014; 24: 13-20.