

RESÍDUOS DE PESTICIDAS SISTÊMICOS EM CALDOS DE CANA COMERCIALIZADOS NA CIDADE DE CAMPINAS, SP.

KÁSSIA M. **MARCÍLIO**¹; REGINA P. Z. **FURLANI**²; SILVIA A. V. **TFOUNI**³

Nº 0801034

Resumo

Caldo de cana é uma bebida obtida pela extração do suco da cana-de-açúcar e conhecida popularmente e apreciada nacionalmente. O uso de herbicidas é uma prática comum no controle de ervas daninhas e a aplicação desses agrotóxicos nas lavouras de cana-de-açúcar pode acarretar em resíduos em seus derivados. O presente trabalho teve por objetivo validar um método de análise simultânea para 7 agrotóxicos em caldo de cana utilizando QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*) para preparo de amostra e CG-DCE, e aplicar a metodologia a 40 amostras de caldo de cana comercializadas em Campinas. Não foram encontrados resíduos de agrotóxicos e embora não exista Limite Máximo de Resíduos para caldo de cana, as amostras estão de acordo com a regulamentação brasileira para a cultura de cana-de-açúcar para os 7 pesticidas estudados.

Abstract

Sugarcane juice is a beverage obtained by pressing sugarcane and in Brazil it is popularly known and widely appreciated. Herbicides are commonly used for harmful grass control and, as a result, the sugarcane-derived products can present pesticides residue. The aim of this study was to validate a multiresidue method for 7 pesticides in sugarcane juices using the QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*) sample preparation and GC-ECD. The methodology was applied for the determination of

¹ Bolsista CNPq: Graduação em Química, IQ/UNICAMP, Campinas-SP * kmarcilio@gmail

² Orientador: Pesquisador, CCQA/ITAL, Campinas-SP.

³ Colaborador: Pesquisador, CCQA/ITAL, Campinas-SP.

pesticides in 40 samples commercially available sugarcane juices from the city of Campinas, SP. Pesticide residues were not detected, therefore these samples are in accordance with Brazilian regulation for sugarcane regarding the 7 pesticides analyzed.

Introdução

A cana-de-açúcar é uma matéria-prima versátil, além do açúcar, álcool e cachaça, a cana pode ainda ser utilizada para a produção de caldo de cana que é uma bebida popularmente conhecida e bastante apreciada nacionalmente.

O uso de herbicidas se tornou prática comum na cultura da cana para controlar ervas daninhas, tanto em caráter pré-emergência como pós-emergência e a contaminação da cana-de-açúcar e seus derivados por agrotóxicos é um assunto pouco explorado.

Devido à sua toxicidade, a presença de resíduos de pesticidas em solos e alimentos passou a ser controlada após o estabelecimento de limites máximos de resíduos (LMR) pela Comunidade Européia (LESUEUR et al, 2008). No Brasil, estes limites são estabelecidos para diversas culturas e são controlados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2008).

Pesquisas recentes indicam a utilização do caldo de cana como suprimento alimentar para esportistas em substituição aos energéticos (FAVA, 2004). Este tipo de pesquisa aponta para um aumento no consumo de caldo de cana, fazendo-se necessário um maior controle na qualidade da bebida. O monitoramento de agrotóxicos é importante no controle de qualidade dos alimentos e por esse motivo surge a necessidade de um levantamento sobre a presença de resíduos nas garapas oferecidas a população.

Material e Métodos

Os caldos de cana foram adquiridos na cidade de Campinas, em 20 pontos de coletas distintos, tanto no período de safra quanto no de entressafra da cana, perfazendo um total de 40 amostras.

Para a validação da metodologia utilizou-se linearidade, precisão, exatidão, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) seguindo as orientações do INMETRO (2007).

A metodologia empregou extração com acetonitrila, seguida de partição líquido-líquido induzida por adição de $MgSO_4$ e $NaCl$, para remover interferentes da matriz e separação das fases por centrifugação. A limpeza do extrato utilizou dispersão em fase sólida com $MgSO_4$ e PSA (*primary-secondary amine*) e centrifugação (ANASTASSIADES et al., 2003).

A separação dos pesticidas foi realizada por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons. A temperatura inicial da coluna (5% Fenil-metilpolisiloxano) foi mantida por 1 minuto a $80^\circ C$ e então programada para elevar $10^\circ C$ por minuto até $220^\circ C$, chegando então a $280^\circ C$ a uma taxa de $3^\circ C$ por minuto. O tempo total de análise foi de 35 minutos. O volume de injeção da amostra foi de $3 \mu L$. As temperaturas do injetor e o do detector permaneceram em $240^\circ C$ e $320^\circ C$, respectivamente. A quantificação foi por padronização externa utilizando-se curva analítica.

Resultados e Discussão

Os resultados da validação da metodologia para exatidão e precisão estão apresentados na Tabela 1.

Coeficientes de variação de até 20% são aceitáveis em análise de traços (Horwitz, 1980) e em nosso trabalho os CV ficaram entre 5,16 e 17,56% demonstrando uma boa precisão.

A exatidão expressa pelas médias da recuperação ficou entre 62,9 e 107,5%. Para o nível de $0,025 \text{ mg.L}^{-1}$ as recuperações médias (87,37 a 99,88%) se encontram dentro de um intervalo considerado aceitável para análise de resíduos (HORWITZ, 1980). Apenas a atrazina não apresentou recuperação nesse nível por estar abaixo do limite de detecção do método, pois o detector de captura de elétrons não é tão sensível para essa molécula. Para o nível de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ as recuperações médias do endossulfam alfa e beta encontram-se pouco abaixo do valor aceitável de 70%, bem como o nível de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ para o endossulfam alfa.

Como estamos trabalhando com método multirresíduos, a menor recuperação de alguns pesticidas pode ser explicada pela extração não efetiva de todos os compostos, já que existem polaridades e graus de solubilidade diferentes entre os diversos pesticidas.

TABELA 1 - Valores de recuperação e avaliação estatística da exatidão do método multirresíduos para pesticidas em caldo de cana.

Pesticida	Nível (mg.L⁻¹)	Recuperação (%)^a	S	CV%
Trifluralina	0,025	99,88	12,70	12,71
	0,1	107,50	10,38	9,66
	0,2	86,41	8,91	10,31
Atrazina	0,025	-	-	-
	0,1	98,17	13,31	13,56
	0,2	73,78	7,80	10,57
Acetocloro	0,025	94,65	4,88	5,16
	0,1	85,62	5,63	6,57
	0,2	81,37	11,17	13,73
Alacloro	0,025	93,94	14,37	15,29
	0,1	88,53	5,27	5,95
	0,2	78,36	9,55	12,19
Endossulfam alfa	0,025	90,22	4,58	5,08
	0,1	67,22	3,94	5,86
	0,2	65,38	7,23	11,05
Endossulfam Beta	0,025	87,37	8,14	9,31
	0,1	62,92	5,92	9,41
	0,2	83,11	12,78	15,38
Endossulfam Sulfato	0,025	99,75	6,61	6,63
	0,1	89,14	9,48	10,63
	0,2	82,22	14,44	17,56

^a média de 7 replicatas; S = desvio padrão; CV= coeficiente de variação (desvio padrão relativo).

Em um estudo colaborativo conduzido por LEHOTAY (2007), onde uva, alface e laranja foram estudadas, as recuperações do endossulfam sulfato obtidas pelos laboratórios participantes variaram de 56 a 124% e a matriz alface foi a que apresentou a menor recuperação. Mesmo com um valor de recuperação menor para endossulfam sulfato, o diretor de estudo recomendou a técnica como “First Action Official Method of AOAC”, uma vez que se trata de um método simples e pouco dispendioso. No nosso trabalho, as recuperações do endossulfam alfa e beta foram menores que 70% em níveis distintos de fortificação, entretanto a média de recuperação para todos os níveis ficou acima de 74%. Essas recuperações não invalidam a técnica, já que no nível menor de fortificação a recuperação para esses compostos foi adequada demonstrando que o método apresenta exatidão satisfatória.

Os valores de LD e LQ estão apresentados na Tabela 2 e conforme pode ser observado, os LDs encontrados no presente estudo são menores do que os LMRs estabelecidos pela legislação brasileira para cana-de-açúcar. Não existe LMR para caldo de cana.

TABELA 2 – Valores de Limites Máximo de Resíduo (LMR) para a cana-de-açúcar e limites de detecção e quantificação para os 7 pesticidas estudados.

Pesticida	Limite de Detecção (mg.L⁻¹)	Limite de Quantificação (mg.L⁻¹)	LMR (mg/kg)^a
Trifluralina	0,010	0,019	0,05
Atrazina	0,040	0,080	0,25
Acetocloro	0,004	0,007	0,1
Alacloro	0,011	0,022	0,1
Endossulfam Alfa	0,003	0,007	
Endossulfam Beta	0,006	0,012	0,01
Endossulfam Sulfato	0,005	0,010	

^aFonte: ANVISA (2008).

Nas 40 amostras analisadas não foram detectados resíduos de nenhum dos 7 pesticidas indicando que as canas utilizadas para o preparo da bebida devem ser provenientes de canaviais onde se adotam boas práticas agrícolas.

Conclusão

Através dos resultados obtidos na validação da metodologia, o método QuEChERS de preparo de amostra mostrou-se adequado para análise dos 7 pesticidas em caldo de cana, reforçando a grande versatilidade do método que tem sido amplamente utilizado para análise de resíduos em diversas matrizes.

Não foram encontrados resíduos de agrotóxicos acima do LD do método em nenhuma das amostras analisadas e embora não exista LMR para caldo de cana, as amostras estão de acordo com a regulamentação brasileira para a cultura de cana-de-açúcar para os 7 pesticidas estudados, uma vez que os LDs estão abaixo dos LMRs. Os resultados indicam que o consumo de caldo de cana não representa risco à população de Campinas em relação aos 7 pesticidas estudados.

Referências Bibliográficas

ANASTASSIADES, M.; LEHOTAY, STEVEN J.; STAJNBAHER, D.; SCHENCK, FRANK J., Fast and easy multiresidue method employing acetonitrila extraction/partitioning and “dispersive solid phase extraction” for the determination of pesticides residues in produce. **J. AOAC Int.** v. 86, n.2, p. 412-431, 2003.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Sistema de informação sobre agrotóxicos. Disponível em: <http://www4.anvisa.gov.br/agrosia/asp/default.asp>. Acesso em 30 de abril de 2008.

FAVA, A.R. Atletas ingerem garapa para repor energia. *Jornal da UNICAMP*, Campinas, 3 a 9 maio 2004.

HORWITZ, W.; KAMPS, L.R.; BOYER, K.W. Quality assurance in the analyses of foods for trace constituents. **J. Assoc. Off. Anal. Chem.** v. 63, n. 6, p. 1344-1354, 1980.

INMETRO - INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA. Normalização e qualidade industrial (Brasil). **Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos**. Revisão 2. Junho/2007.

LEHOTAY, S.J. Determination of Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate: Collaborative Study. **J. AOAC Int.** v.90, n. 2, p. 485-520, 2007.

LESUEUR, C.; KNITTL, P.; GARTNER, M.; MENTLER A.; FUERHACKER M. Analysis of 140 pesticides from conventional farming foodstuff samples after extraction with the modified QuEChERS method. **Food Control.** v. 19, n. 9, p. 906-914, 2008.