

MULTIRESÍDUOS DE PRAGUIDAS EM MEL ORGÂNICO E CONVENCIONAL EM DIFERENTES CIDADES DO PARANÁ-BRASIL

Eduardo Calixto (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Juliana Cristina Castro (Coorientadora), Simone Aparecida Galerani Mossini (Orientador), e-mail: sagmossini@uem.br

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências da Saúde, Maringá, PR.

Farmácia/Análise toxicológica

Palavras-chave: Pesticida, mel, abelhas.

RESUMO

A contaminação e prevalência de doenças fúngicas, ataque de pragas e a presença de plantas daninhas em diferentes culturas agrícolas, resultam na maioria das vezes, em uma grande demanda no uso de substâncias químicas, como os praguicidas. Pelo uso intensivo, os praguicidas podem estar presentes em outros alimentos, como mel, substância natural doce produzida pelas abelhas. Diante disto, o projeto visa identificar multiresíduos de praguicidas em mel orgânico e convencional em diferentes cidades do estado do Paraná. As amostras foram coletadas, extraídas e identificadas por cromatografia em fase gasosa acoplada com Espectrômetro de massas. Não foram detectadas nas amostras analisadas a presença de resíduos de praguicidas autorizados pela Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (ADAPAR), sendo assim, as diferentes amostras de mel apresentam boas condições para o consumo da população destas cidades do Paraná.

INTRODUÇÃO

O mel é um alimento que tem acompanhado e auxiliado o humano em toda sua evolução histórica, servindo como fonte de alimentação, devido a sua alta capacidade como fonte energética, e também, como remédio através de conhecimentos tradicionais (Alvarez-Suarez et al., 2010). Devido ao crescente consumo de mel, seja como adoçante ou fins medicinais, a produção tem crescido juntamente com a necessidade. O Brasil ocupa a 11ª posição em produção de mel, sendo produzidos 42.300 mil toneladas no ano de 2018 (FAO, 2020). A produção de mel deve obedecer requisitos de qualidade, impostos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e pela norma Internacional *Codex Alimentarius* (Codex Alimentarius, 2001). Estes requisitos de qualidade servem para garantir nenhum ou baixos níveis de substâncias nocivas ao humano, como resíduos de diversos contaminantes.

Dentre essas substâncias consideradas nocivas, os praguicidas representam grandes ameaças devido a expansão da área agrícola, podendo haver contaminação de áreas florestais e, conseqüentemente, a perda do *habitat* natural

das abelhas e a perda constante de flores nativas. Atualmente, mais de 90% dos praguicidas usados em áreas de plantações não atingem somente as espécies-alvo, mas também podem afetar os polinizadores e humanos, podendo acarretar danos ao meio ambiente e às espécies expostas (El-Nahhal, 2020).

Além da contaminação das colmeias e o risco eminente para os polinizadores, a presença dos praguicidas em produtos como o mel pode provocar intoxicação em humanos, dependendo das condições de exposições e concentração dos resíduos, resultando em intoxicação aguda e/ou crônica. Diante do exposto, o objetivo deste estudo foi identificar resíduos de praguicidas presentes em mel orgânico e convencional em diferentes municípios do Paraná-Brasil.

MATERIAIS E MÉTODOS

Obtenção das amostras

As amostras de mel foram coletadas em cidades no Paraná (Altamira, Marialva, Maringá, Paranacity e Pitanga) em feiras locais, pequenos produtores e mercados, totalizando 7 amostras. As amostras coletadas de mel foram armazenadas em tubo de centrifuga de 50 mL a -20°C até a análise cromatográfica.

Extração das amostras

A metodologia QuEChERS foi aplicada conforme descrito por Lehotay, Maòtovská & Yun (2005). As amostras de mel foram homogeneizadas e extraídas com uma solução composta por 70% de acetonitrila (CAN) e 30% de água destilada (v:v). Foram adicionados 6 g de sulfato de magnésio anidro e 1,5 g de acetato de sódio às amostras e agitadas em aparelho vórtex por 1 min. O volume foi centrifugado durante 10 min a 6000 rpm e 4 °C. Em seguida, 1 mL do sobrenadante (CAN) foi transferido para um tubo de microcentrifuga contendo 50 mg de PSA (amina secundária primária) e 150 mg de sulfato de magnésio anidro. O tubo foi agitado durante 20 segundos e, posteriormente, centrifugado por 10 min a 4500 rpm a 4 °C. Uma alíquota foi filtrada por um filtro com porosidade de 0,45 µm e transferida em vial para análise.

Identificação dos praguicidas

A identificação de multirresíduos de praguicidas foi realizada em cromatografia à Gás acoplada a espectrometria de massas (CG-EM).

Condições Cromatográficas para análise em Cromatografia em fase gasosa acoplada em Espectrômetro de Massas (CG-EM)

A análise cromatográfica realizada em um cromatógrafo em fase gasosa (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). Um volume de 2 µL do extrato foi injetado na coluna usando o modo de injeção *Split* na razão 1:50, nas seguintes condições do forno:

temperatura inicial de 70°C mantida por 2,5 min, em seguida rampa de 15°C/min até 175°C mantida por 13 min, e rampa de 20°C/min até 290 °C e mantida por 15 min. As demais condições do método de análise foram: fluxo do gás de arraste (He, pureza 99,99999%) igual a 1,2 mL/min, 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. A aquisição dos dados foi feita pelo *software Mass Hunter* e análise qualitativa dos espectros de massas pela biblioteca NIST 11. A confirmação das substâncias químicas presentes nas amostras foi realizada comparando com a literatura existente e usando um banco de dados de espectrometria de massa de acesso livre.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme demonstrado na tabela 1, nenhum princípio ativo foi detectado nas amostras pelas condições cromatográficas impostas na metodologia.

Tabela 1. Detecção de pesticidas em diferentes amostras de mel por CG-EM.

AMOSTRA	COMPOSTO	Tr*(minutos)
1	ND	-
2	ND	-
3	ND	-
4	ND	-
5	ND	-
6	ND	-
7	ND	-

Legendas: ND: não detectado; Tr: Tempo de retenção em minutos

Apesar da não detecção dos multirresíduos nestas amostras, a possibilidade de contaminação por praguicidas em mel existe, podendo acarretar diferentes danos à saúde dependendo de sua classe e mecanismo de ação. El-Nahhal (2020), detectou a presença de resíduos de organoclorados e carbamatos em amostras de mel. Os organoclorados agem no sistema nervoso de insetos, especificadamente em canais de sódio, levando a hiperexcitação e resultando em convulsão, paralisia, ocasionando a morte do inseto afetado, já a ação em humanos é dependente da dose de exposição. O inseticida carbamato inibe a acetilcolinesterase, enzima responsável pela hidrólise da acetilcolina, levando ao acúmulo de substrato e hiperexcitação do sistema nervoso central. Além disso, os praguicidas podem se acumular nos solos, e afetar de forma significativa os polinizadores, diminuindo a população, e em mamíferos, levando a intoxicação aguda e/ou crônica.

É importante enfatizar, que embora não tenham sido detectados resíduos de praguicidas nas amostras analisadas, é relevante ressaltar a necessidade de monitorização dos alimentos que são destinados ao consumo, priorizando a redução de resíduos em alimentos dentro dos limites máximos estabelecidos (LMP) e ainda, a segurança alimentar aos consumidores.

CONCLUSÃO

Não foram detectadas nas amostras analisadas a presença de resíduos de praguicidas autorizados pela ADAPAR, sendo assim, as diferentes amostras de mel apresentam boas condições para o consumo da população destas cidades do Paraná. Entretanto, é importante enfatizar a necessidade da investigação continuada de praguicidas neste alimento, e os possíveis riscos à saúde humana, caso os resíduos ultrapassem os LMP.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Profa. Dra. Juliana e a Profa. Dra. Simone, pela disponibilidade e todo conhecimento a mim transmitido. À Fundação Araucária que forneceu incentivo financeiro à pesquisa, e ao Laboratório de Toxicologia da Universidade Estadual de Maringá, pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC).

REFERÊNCIAS

ALIMENTARIUS, Codex. Standard for Honey, Ref. no. 1993.

ALVAREZ-SUAREZ, J. M. et al. Contribution of honey in nutrition and human health: a review. *Mediterranean Journal of Nutrition and Metabolism*, v. 3, p. 15-23, 2010.

EL-NAHHAL, Y. Pesticide residues in honey and their potential reproductive toxicity. *Science of the Total Environment*, v. 741, p. 139953, 2020.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS – FAO. (2020). Crops and livestock products. Recuperado de <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize>

LEHOTAY, S. J.; MAŠTOVSKÁ, K.; YUN, S. J. Evaluation of two fast and easy methods for pesticide residue analysis in fatty food matrixes. *Journal of AOAC International*, v. 88, n. 2, p. 630-638, 2005.