OCORRÊNCIA DE RESÍDUOS DE INSETICIDAS ORGANOFOSFORADOS NO LEITE HUMANO

Anna Beatriz da Silva (PIBIC/CNPq), Giovana Frigo (Co-orientador), Juliana Cristina Castro, Jessica Cristina Zoratto Romoli, Miguel Machinski Junior (Orientador).
E-mail: mmjunior@uem.br
Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências da Saúde, Maringá, PR.
Área: Farmácia (40300005) **Subárea:** Análises Toxicológicas (40303004)

Palavras-chave: Organofosforados, leite humano, exposição materno-infantil.

RESUMO

O leite materno, apesar de ser o padrão-ouro nutricional para lactentes, pode transferir contaminantes ambientais, como praguicidas organofosforados (OPs), compostos de elevada toxicidade por inibirem a acetilcolinesterase. Este estudo teve como objetivo otimizar um método de extração, identificação e quantificação de OPs em leite materno humano por CG/EM. A extração seguiu o método QuEChERS modificado, e a identificação foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Inicialmente, uma solução padrão de OPs foi injetada para avaliar a separação cromatográfica, identificando-se dez compostos que foram identificados e confirmados por seus íons m/z com base nas bibliotecas NIST e MoNA. Em seguida, o leite foi fortificado com a mesma solução padrão, mas os compostos não foram detectados na faixa de trabalho de 10 a 500 ng/mL, provavelmente devido à complexidade da matriz, rica em lipídios e carboidratos, dificultando a extração e identificação dos analitos. Conclui-se que o método foi eficaz na identificação dos compostos em solução padrão, porém apresentou sensibilidade insuficiente no leite humano, sendo necessárias otimizações futuras na extração e parâmetros instrumentais.

INTRODUÇÃO

O leite humano é o padrão-ouro nutricional para lactentes, com composição dinâmica que se adapta às necessidades do bebê ao longo da lactação. A OMS recomenda aleitamento exclusivo até os 6 meses, complementado até 2 anos ou mais. Apesar dos benefícios, o leite materno pode transferir contaminantes, como agrotóxicos presentes na cadeia alimentar por exposição ambiental ou ocupacional. Esses praguicidas, amplamente usados na agricultura, poluem o ambiente e representam importante via de exposição humana. Assim, equilibram-se os inegáveis benefícios do aleitamento com riscos de contaminação química. (DWIVEDI; MAHDI; DEO, 2023).

Entre as classes de praguicidas que podem estar presentes no leite humano, os organofosforados (OPs) merecem destaque por sua ampla utilização na agricultura. Apesar de apresentarem menor persistência no ambiente, possuem elevada toxicidade aguda, atuando principalmente pela inibição da enzima

acetilcolinesterase, essencial ao funcionamento do sistema nervoso. Por essas características, têm sido amplamente monitorados em diferentes matrizes biológicas, incluindo o leite humano, especialmente pelo risco à saúde de populações vulneráveis, como os lactentes, além de sua utilidade como biomarcador de exposição da população materna (MEHTA et al., 2020). Esse estudo teve como objetivo inicial otimizar um método para extração, limpeza, identificação e quantificação de OPs em leite materno humano por CG/EM.

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta de amostras:

As amostras de leite humano maduro cru foram fornecidas pelo Banco de Leite Humano do Hospital Universitário de Maringá (HUM, Maringá, Paraná, Brasil), aprovadas pelo comitê de ética CAAE nº 81586024.5.0000.0104. Para os testes de otimização da extração e técnica, os mesmos foram obtidos de lactantes voluntárias.

QuEChERS modificado:

A metodologia descrita por MEHTA et al. (2020) consistiu na extração de 4 mL de leite materno com acetonitrila acidificada, seguida da adição de sais ($MgSO_4$ e CH□COONa), agitação e centrifugação. O sobrenadante foi limpo com $MgSO_4$, C18 e PSA, novamente centrifugado e evaporado em banho-maria a 80 °C. O extrato foi ressuspendido em acetonitrila e posteriormente analisado.

Identificação por CG/MS:

A análise cromatográfica foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), com injeção splitless (2 µL), temperatura inicial de 180 °C até 270 °C (40 °C/min) e fonte de íons a 270 °C. O forno seguirá programação em três rampas: 80 °C (5 min), 200 °C (10 °C/min), 290 °C (5 °C/min, 2 min), 300 °C (10 °C/min, 6 min), totalizando 44 min de corrida. A ionização foi por impacto de elétrons (70 eV), com tempo de permanência de 25 ms por transição e aquisição em modo SIM, segmentada aos 14 e 25 min (MEHTA et al., 2020).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foi injetado uma solução padrão na concentração de 2000 µg/mL para verificar a separação cromatográfica, e os tempos de retenção de cada OP, demonstrados na figura 01.

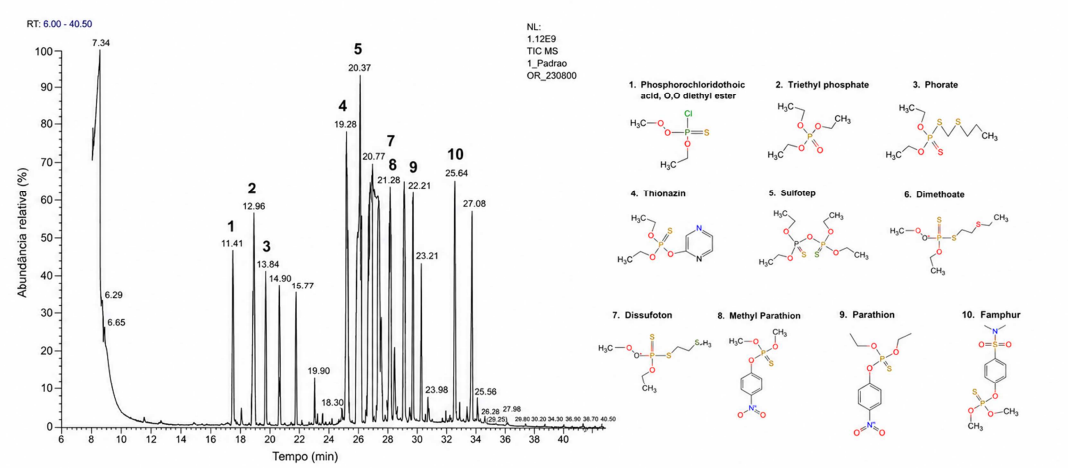


Figura 01. Cromatograma dos compostos organofosforados

Fonte: Autor, (2026).

O cromatograma apresentado na Figura 01 evidencia a separação dos compostos presentes na amostra, sendo observado dez picos principais. Foram identificados dez compostos ao longo do cromatograma, com tempos de retenção entre 11,61 e 26,55 min, por meio da comparação dos íons m/z obtidos experimentalmente com os espectros de referência das bibliotecas NIST e MoNA. Os compostos identificados, seus respectivos tempos de retenção e íons base (m/z) foram: ácido fosforocloridotióico, éster O,O-dietílico (11,61 min; m/z 188); fosfato de trietila (12,12 min; m/z 96/95); forato (14,93 min; m/z 98); tionazina (19,28 min; m/z 96/98); sulfotep (20,35 min; m/z 132); dimetoato (21,08 min; m/z 87); dissulfoton (21,61 min; m/z 88); paration metílico (22,57 min; m/z 108/97); paration (23,55 min; m/z 124); e famfur (26,55 min; m/z 218). Em todos os casos, os íons característicos secundários e os tempos de retenção apresentaram correspondência satisfatória com os espectros de referência das bibliotecas NIST e MoNA, fornecendo suporte confiável à identificação dos analitos na amostra analisada.

A fim de avaliar a eficiência do método na detecção dos compostos em amostras, foi realizada a fortificação do leite com a solução padrão. Entretanto, na análise cromatográfica da amostra fortificada não foi possível identificar os compostos, indicando que a sensibilidade do método não foi suficiente para sua detecção nas condições testadas.

A faixa de trabalho foi padronizada conforme descrito por MEHTA et al. (2020) nas concentrações de 10 a 500 ng/mL para os OPs, os compostos de interesse não foram detectados dentro dessa faixa, sugerindo que sua concentração na amostra estava abaixo do limite de detecção do método. Esse resultado pode estar relacionado à complexidade da matriz do leite materno, composta majoritariamente por lipídeos e carboidratos, que dificulta a extração eficiente dos analitos e pode comprometer a recuperação e, consequentemente, diminuir a sensibilidade da

técnica analítica. Dessa forma, a ausência de detecção não permitiu concluir que os compostos estejam abaixo do limite regulatório estabelecido, mas sim que a metodologia empregada, nas condições atuais, não apresentou sensibilidade suficiente para sua identificação diante desta matriz complexa.

CONCLUSÕES

A identificação de dez compostos organofosforados, com base nos tempos de retenção e dos íons m/z com as bibliotecas NIST e MoNA, foi eficaz. Contudo, a metodologia necessita de melhor estudo e modificações. Uma vez que no ensaio de fortificação, os compostos não foram detectados na amostra analisada. Esse resultado sugere que o método, nas condições atuais, não apresentou sensibilidade suficiente para a matriz avaliada, sendo necessárias otimizações na extração e/ou nos parâmetros instrumentais para aplicações futuras.

AGRADECIMENTOS

Ao PIBIC/CNPq-Fundação Araucária-UEM e CNPq pelo apoio e financiamento. O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (Processo nº 313035/2022-9). Agradeço a UEM e ao Laboratório de Toxicologia (Latox/UEM) pela infraestrutura, ao Prof. Dr. Miguel Machinski Junior pela orientação, e à MsC. Giovana Frigo e à Profa. Dra. Juliana Cristina Castro pelo incentivo e contribuições essenciais.

REFERÊNCIAS

DWIVEDI, N.; MAHDI, A. A.; DEO, S. Assessment of endocrine disrupting chemicals in breastmilk: association with dietary habits and duration of lactation. **Environ. Res.**, v. 221, p. 115216, 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115216. Acesso em: 16 ago. 2026.

MEHTA, R. V. et al. A mixed-methods study of pesticide exposures in breastmilk and community & lactating women's perspectives from Haryana, India. **BMC Public Health**, v. 20, n. 1, p. 1877, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1186/s12889-020-09956-9. Acesso em: 16 ago. 2026.