

## ANÁLISE DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS EM ÁGUA USANDO A MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA POR *HEADSPACE* COM CROMATOGRAFIA GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Crislaine Batista Prates, Sâmya Soler Gebara\* e Nilva Ré-Poppi

Departamento de Química, Universidade Federal de Mato Grosso de Sul, Av. Senador Fillinto Mullher, 1555, Cidade Universitária, 79080-190 Campo Grande - MS, Brasil

Recebido em 2/9/10; aceito em 16/2/11; publicado na web em 15/4/11

ANALYSIS OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN WATER USING HEADSPACE SOLID PHASE MICROEXTRACTION WITH GAS CHROMATOGRAPHY AND MASS SPECTROMETRY. A method based on headspace - solid phase microextraction coupled with gas chromatography - mass spectrometry was validated for the quantitative determination of 18 organochlorine pesticides in water. For the extraction conditioning some parameters as the best type of coating fiber, time and temperature of extraction, pH and ionic strength were evaluated. The method HS-SPME/GC-MS/MS showed linear coefficient above 0.9948. The repeatability of the measurements were lower than 7.6%. Relative recoveries were between 88 and 110%. Limits of detection from  $0.5 \times 10^{-3}$  to  $1.0 \mu\text{g L}^{-1}$  were obtained. A total of 31 samples were analyzed and 16 presented from 1 to 5 pesticides.

Keywords: organochlorine pesticides; HS-SPME/GC-MS/MS.

### INTRODUÇÃO

O setor agrícola vem se esforçando a cada ano para aumentar a produção de alimentos, tanto para o mercado interno quanto para o externo. Porém, por falta de informação ou pelo interesse único no lucro, a produção agrícola contribuiu de forma efetiva para a contaminação das águas, tanto em nível superficial quanto subterrâneo.<sup>1</sup>

O estado de Mato Grosso do Sul (MS) em 2008 foi o 9º estado em produção agrícola do país e, em função disto, o uso de pesticidas (defensivos agrícolas ou agrotóxicos) foi bastante intensificado.<sup>2</sup> No distrito de Culturama, localizado na cidade de Fátima do Sul, as culturas temporárias (cana-de-açúcar, soja, mandioca, arroz, feijão e tomate) são predominantes e um grande número de inseticidas e acaricidas são aplicados.<sup>3</sup> O uso de pesticidas adquiridos de forma ilegal de países vizinhos (Paraguai e Uruguai) tem sido reportado pela imprensa brasileira, principalmente em alguns estados da Federação, como Rio Grande do Sul, Paraná e Mato Grosso do Sul, devido à proximidade com estes países. Os pesticidas podem ser adquiridos no Paraguai pagando-se até dez vezes menos o valor praticado no Brasil.<sup>4</sup> Pelo fato destes produtos não passarem por um controle de qualidade, não se sabe exatamente a sua composição química e, conseqüentemente, a concentração que está sendo aplicada, elevando o risco à saúde humana e ao meio ambiente. O Ministério da Agricultura e a Polícia Federal têm intensificado ações para detectar, penalizar e coibir tais práticas.

Os organoclorados são compostos sintéticos de cadeia cíclica com baixa massa molecular e pouco solúveis em água e solúveis em solventes orgânicos, o que os torna mais tóxicos e de apreciável absorção cutânea.<sup>5</sup> Além da via dérmica, são também absorvidos por via digestiva e respiratória. Devido à grande lipossibilidade e à lenta metabolização, esses compostos se acumulam na cadeia alimentar e no tecido adiposo. A eliminação se faz pela urina e também pelo leite materno.<sup>6</sup> Por essas características, os pesticidas organoclorados têm sido progressivamente restringidos ou mesmo proibidos. As

primeiras restrições feitas ao seu uso foram ainda na década de 60. O hexaclorobenzeno (HCB) teve sua comercialização proibida em 1983 e neste ano a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) divulgou que o endossulfan, por ser considerado altamente tóxico e associado a problemas do sistema endócrino, terá importação proibida a partir de julho de 2011, e a produção nacional encerrada em 2013.<sup>7</sup>

Os pesticidas clorados apresentam grande estabilidade química e pronunciada ação residual e devido a sua alta persistência no ambiente ainda são objetos de frequentes estudos.<sup>8-10</sup>

A cromatografia gasosa (GC; *Gas Chromatography*) com a utilização do detector por captura de elétrons (ECD; *Electron Capture Detection*) ou acoplado à espectrometria de massas (MS; *Mass Spectrometry*) é relatada como uma técnica bem definida para análise de organoclorados.<sup>11</sup> A exatidão e a precisão na análise de pesticidas depende do preparo da amostra (extração e pré-concentração) e da performance do instrumento. A microextração em fase sólida (SPME, *Solid Phase Microextraction*) é uma técnica analítica capaz de integrar extração e concentração em uma única etapa e provou ser significativamente rápida, simples e de fácil manuseio, além de quimicamente limpa, pela não utilização de solventes. A extração no modo *headspace* por SPME (HS-SPME) tem sido utilizada para determinar pesticidas organoclorados em diferentes matrizes, como água, solo e fluidos biológicos,<sup>12,13</sup> pois confere maior durabilidade à fibra por não entrar em contato com a amostra.

Neste contexto, o trabalho teve como objetivo desenvolver e validar um método alternativo para análise de pesticidas organoclorados usando HS-SPME/GC-MS/MS para análise de águas superficiais e subterrâneas.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Amostragem

As amostras foram coletadas no distrito de Culturama, município de Fátima do Sul, Estado de Mato Grosso do Sul, nos meses de setembro e novembro de 2008. Foram coletadas 31 amostras de poços

\*e-mail: samyasoler@hotmail.com

semiartesianos, em pequenas propriedades na zona rural deste distrito. A água dos poços é utilizada para abastecer as residências, no preparo dos insumos agrícola, na irrigação de culturas e no fornecimento para aviários e pocilgas. A profundidade dos poços amostrados varia entre 15 e 60 m. As amostras foram coletadas na torneira que recebe água diretamente do poço, após se acionar a bomba por 5 min, em frascos de vidro âmbar de 1 L (limpos conforme NBR 9898, ABNT, 1987). Os frascos foram acondicionados em caixa de isopor e mantidos sob refrigeração durante o transporte para o laboratório, onde foram conservados em geladeira (4 °C) por um período máximo de 7 dias até as análises.

### Padrões e reagentes

Os padrões dos pesticidas organoclorados foram adquiridos da Supelco (USA) em ampola de 1 mL (TLC Pesticides Mix, lote LB 30319), contendo 2000 µg mL<sup>-1</sup> de aldrin; α-HCB; β-HCB; δ-HCB; γ-HCB; dieldrin; endosulfan I (alfa); endosulfan II (beta); endosulfan sulfato; endrin; endrin cetona; endrin aldeído; heptacloro; heptacloro epóxido isômero B; metoxicloro; 4,4'-DDD; 4,4'-DDE e 4,4'-DDT. Foi utilizado pentacloronitrobenzeno com 99% de pureza, da Aldrich, como padrão interno. Foram preparadas soluções estoque contendo os 18 pesticidas organoclorados na concentração de 80 mg L<sup>-1</sup> metanol (SupraSolv) da Merck (Darmstadt, Germany) e armazenadas a -4 °C. As soluções de trabalho foram preparadas em água ultrapura do sistema Milli-Q (Millipore da Bedford, MA, USA) e armazenadas a 4 °C. Ácido acético e hidróxido de sódio usados no ajuste do pH foram da Merck, assim como o cloreto de sódio usado para teste de força iônica.

### Instrumentação

As análises foram realizadas usando um cromatógrafo a gás GC-3900 acoplado a um espectrômetro de massas Saturn 2100 T/MS/MS da Varian, equipado com injetor modelo 1177 (*split-splitless*) e analisador de massas do tipo *ion trap*. Aquisição de dados com software Saturn GC/MS 5.52 e biblioteca NIST 2.0. Para a separação cromatográfica foi empregada uma coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária de polidimetilsiloxano com 5% de fenila (VF-5 ms, Factor Four) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de d.i. e 0,25 µm de espessura do filme. Hélio com teor de pureza de 99,999% foi utilizado como gás de arraste a um fluxo constante de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. Temperatura do injetor de 250 °C e injeção *splitless* com tempo de amostragem de 2,0 min, seguido de uma razão de *split* de 50:1 por 15,0 min e de 20:1 no restante da corrida. **As condições para o forno da coluna foram: temperatura inicial em 80 °C (4 min); 80-215 °C (15 °C min<sup>-1</sup>, mantidos por 0,5 min); 215-230 °C (2 °C min<sup>-1</sup>, com 3 min de isotérmica); 230-260 °C (5 °C min<sup>-1</sup>, com 2 min de isotérmica).** No detector fixou-se 200 °C na armadilha de íons, 50 °C no *manifold* e 250 °C na linha de transferência. A aquisição de íons no modo de análise em varredura linear (*scan*) foi efetuada no intervalo de 60-430 *m/z*. A ionização foi por impacto eletrônico com 70 eV, tempo de varredura de 0,5 s scan<sup>-1</sup> e 20000 de contagem de íons. A corrente de emissão do filamento de ionização foi de 10 µA e a voltagem da eletromultiplicadora foi estabelecida na calibração automática.

### Análises por GC-MS/MS

Após análise dos espectros de massas dos 18 pesticidas organoclorados selecionou-se um íon intenso de alta massa molecular para fragmentação com a energia estabelecida no estudo das amplitudes de excitação, no modo não ressonante (0-100 V). Os íons seleciona-

dos para o desenvolvimento do método e as energias de excitação que geraram os íons de quantificação são mostrados na Tabela 1. A corrente no filamento foi de 10 µA, a voltagem na eletromultiplicadora foi estabelecida na calibração automática e ficou em torno de 1800 V, a contagem de íons no *trap* foi 5000 com 0,35 s.scan<sup>-1</sup>.

**Tabela 1.** Parâmetros de aquisição no modo de análise dos pesticidas

Pesticida	Tempo de retenção (min)	Íon precursor ( <i>m/z</i> )	Íons produtos ( <i>m/z</i> )	Amplitude da energia de excitação (V)
α-HCB	13,208	183	109, 146, 148	88
γ-HCB	13,606	219	109, 146, 148	94
PI	13,670	295	237, 265	92
β-HCB	13,764	183	109, 146, 148	84
δ-HCB	14,253	183	109, 146, 148	78
Heptacloro	15,157	272	235, 237	100
Aldrin	16,011	293	221, 255, 257	99
Heptacloro Epóxido	17,055	353	263, 317	100
Endosulfan I	18,217	339	266, 301, 337	98
4,4 DDE	18,848	318	246, 316	100
Dieldrin	19,162	277	204, 239, 241	99
Endrin	19,972	281	243, 245, 279	100
Endosulfan II	20,398	339	195, 229, 267	98
4,4 DDD	20,516	235	165, 199	95
Endrin aldeído	21,013	345	279, 341, 342	99
Endosulfan sulfato	22,076	387	252, 254, 289	95
4,4DDT	22,229	235	165, 199	98
Endrin cetona	24,729	317	243, 279, 281	100
Metoxicloro	25,491	227	141, 153, 281	95

### Procedimento de extração com SPME

Foram avaliadas cinco fibras comerciais com diferentes recobrimentos: polidimetilsiloxano 100 µm (PDMS), polidimetilsiloxano/divinilbenzeno 65 µm (PDMS/DVB), divinilbenzeno/carboxen/polidimetilsiloxano 50/30 µm (DVB/CAR/PDMS) e poliácrlato 85 µm (PA), todas da marca Supelco (Bellefonte, PA, USA). Também foi avaliada a fibra NiTi-ZrO<sub>2</sub> produzida na Universidade Federal de Santa Catarina pelo Prof. E. Carasek.<sup>14</sup>

Antes do uso, as fibras foram condicionadas conforme recomendado pelo fabricante. As extrações dos pesticidas foram efetuadas usando uma alíquota da amostra de 5 mL em *vial* de 15 mL com tampa fenólica, septo de PTFE/silicone de 11 mm e *holder* manual. Os diversos recobrimentos de fibra foram avaliados em extrações *headspace* em banho-maria sem agitação. Nesta etapa os experimentos foram realizados mantendo-se os tempos de extração e desorção de 60 e 2 min, respectivamente, a temperatura de extração de 70 °C e pH da solução 6.

A fibra DVB/CAR/PDMS 50/30 µm mostrou melhor resposta e menores coeficientes de variações para as triplicatas, sendo selecionada para outros experimentos.

Avaliou-se a seguir a extração *headspace* com agitação magnética e sem agitação em banho-maria. A extração *headspace* no modo estático apresentou maior eficiência. Usando a fibra DVB/CAR/PDMS 50/30 µm no modo de extração *headspace* em banho-maria sem agitação estabeleceu-se o procedimento estudando-se

os seguintes parâmetros: tempo de extração (20, 30, 40, 50, 60 e 70 min), tempo de dessorção (60, 90, 120 e 150 s), pH (3, 6 e 9) e força iônica da solução (10, 20 e 30% de NaCl). Os estudos para determinar estes parâmetros foram realizados em solução contendo os 18 pesticidas organoclorados a uma concentração de 50 ng L<sup>-1</sup>. Todas as análises foram feitas em triplicata.

### Validação do método SPME-GC-MS/MS

Os parâmetros analíticos investigados na validação do método foram seletividade, linearidade, sensibilidade (limites de detecção, LD e quantificação, LQ), precisão e exatidão. Para determinar a seletividade obteve-se o cromatograma da matriz, água ultrapura e água superficial não contaminada com organoclorado, e da matriz enriquecida com padrões (Figura 1).

Os limites de detecção e quantificação foram calculados baseados na razão sinal ruído dos picos, assumindo a razão 10:1 para LQ e 3:1 para LD. O método de quantificação foi o da padronização interna. As curvas analíticas foram obtidas para concentrações dos analitos entre 0,005-16 µg L<sup>-1</sup>. A precisão e a exatidão do método foram investigadas através de ensaios de recuperação relativa e coeficientes de variações das replicatas. Os testes de recuperação relativa foram feitos adicionando-se os analitos às amostras reais (água superficial) em três níveis de concentração para cada analito que foram estabelecidos em torno de 2, 5 e 10 vezes o valor do limite de quantificação.

### Estudo de interferências

Foram preparadas soluções contendo os 18 pesticidas organoclorados em soluções com 5, 10, 20, 40 mg L<sup>-1</sup> de ácido húmico, em pH 6, com a finalidade de avaliar possíveis interferências da matéria orgânica na quantificação dos pesticidas em água superficiais. As concentrações avaliadas dos pesticidas foram 2,5 µg L<sup>-1</sup> para δ-HCB, endrin, endrin cetona, endossulfan II e metoxicloro, 8,5 µg L<sup>-1</sup> para endossulfan sulfato e para demais pesticidas a concentração foi 0,05 µg L<sup>-1</sup>. O ácido húmico utilizado nos experimentos foi extraído do solo da região da ilha de Cananeia, SP, com solução de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> em atmosfera de N<sub>2</sub> e purificado usando cromatografia líquida de troca iônica (IR – 120) até obtenção do teor de cinza inferior a 0,5%.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

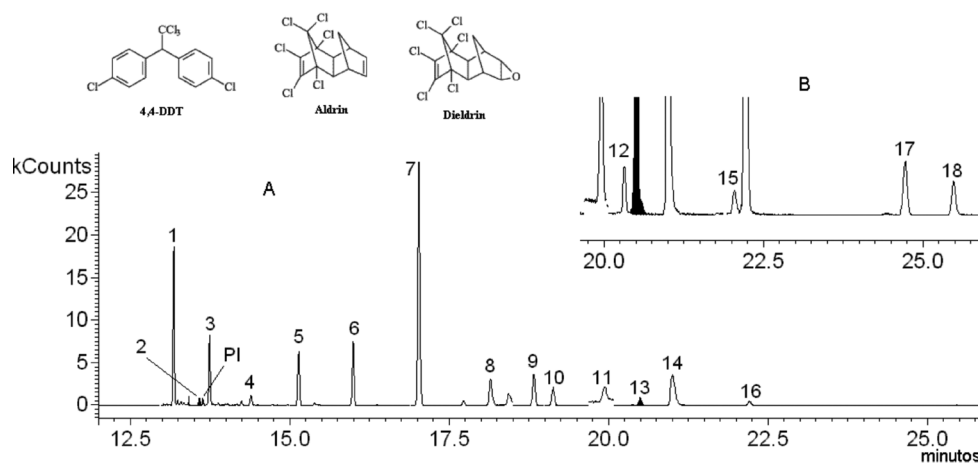
### Otimização da técnica HS-SPME

Os experimentos realizados para determinar o tempo de extração mostraram valores máximos para as áreas dos picos entre 50 e/ou 60 min de extração para 12 dos 18 pesticidas estudados, a temperatura de 70 °C. Os pesticidas 4,4'-DDE, aldrin, heptacloro, 4,4'-DDD, dieldrin e 4,4'-DDT apresentaram áreas crescentes até 70 min de extração (maior valor estudado), não atingindo o equilíbrio. O tempo de 60 min foi selecionado para as análises subsequentes. Tempo e temperatura de dessorção foram estabelecidos, respectivamente, em 2 min e 260 °C. A fibra ficou inserida no injetor durante toda a corrida cromatográfica para limpeza (28 min) eliminando o "efeito de memória", caracterizado pelo dessorção incompleta dos analitos. Um branco da fibra foi obtido todos os dias antes do início das análises. O estudo da força iônica do meio mostrou que a extração feita sem adição NaCl obteve a melhor eficiência. Os resultados obtidos em pH ácido e básico foram inferiores a aquele em pH neutro.

### Validação do método

Os cromatogramas obtidos das análises da água ultrapura e da amostra de água superficial (matriz isenta do analito) não apresentaram pico interferentes, conferindo seletividade ao método desenvolvido. A Tabela 2 mostra a faixa de linearidade investigada para os analitos (n=6), os coeficientes de correlação linear, LD, LQ e valores máximos estabelecidos pelo Ministério da Saúde na Portaria n. 518 de 2004. Foi observada linearidade com coeficiente de correlação linear (r) entre 0,9948 e 0,9985. Os limites de detecção para o método permaneceram na faixa de 5,0 x 10<sup>-4</sup> a 1,0 µg L<sup>-1</sup>, e os limites de quantificação ficaram entre 3,3 x 10<sup>-3</sup> e 3,3 µg L<sup>-1</sup>, atendendo assim os valores estabelecidos pela legislação. Os valores de recuperação relativa situaram-se entre 88 e 110%, com coeficientes de variações inferiores a 7,6%, mostrados na Tabela 3.

São relatados estudos prévios envolvendo a validação de metodologias para análise de pesticidas organoclorados em água usando a SPME-GC/MS. Alguns autores utilizaram analisador de massas do tipo *ion trap* no modo de análise em varredura linear (*scan*) e MS/MS. Outros utilizaram analisador de massas do tipo quadrupolo no modo de monitoramento de íon seletivo (SIM; *Selective Ion Monitoring*).



**Figura 1.** A: cromatograma obtido da análise por HS-SPME/GC-MS/MS de uma amostra fortificada com 0,5 µg L<sup>-1</sup> de pesticidas. B: ampliação do cromatograma (20-26 min) da amostra fortificada com 8,5 µg L<sup>-1</sup>. Picos: 1: α-HCB, 2: γ-HCB, PI: padrão interno pentacloronitrobenzeno, 3: β-HCB, 4: δHCB, 5: heptacloro, 6: aldrin, 7: heptacloro epóxido, 8: endossulfan I, 9: 4,4'-DDE, 10: dieldrin, 11: endrin, 12: endossulfan II, 13: 4,4'-DDD, 14: endrin aldeído, 15: endossulfan sulfato, 16: 4,4'-DDT, 17: endrin cetona, 18: metoxicloro

**Tabela 2.** Parâmetros analíticos obtidos para o método HS-SPME/GC-MS/MS

Pesticidas	Faixa Linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	r	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Portaria MS n° 518, 2004 $\mu\text{g L}^{-1}$
$\alpha$ -HCB	0,05 – 0,5	0,9985	$1,0 \times 10^{-2}$	$3,3 \times 10^{-2}$	1
$\gamma$ -HCB	0,05 – 0,5	0,9966	$1,0 \times 10^{-2}$	$3,3 \times 10^{-2}$	2
$\beta$ -HCB	0,05 – 0,5	0,9965	$1,0 \times 10^{-2}$	$3,3 \times 10^{-2}$	1
$\delta$ -HCB	0,5 – 2,5	0,9972	$5,0 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-1}$	1
Heptacloro	0,05 – 0,5	0,9981	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-2}$	$3 \times 10^{-2}$
Aldrin	0,005 – 0,05	0,9976	$5,0 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-2}$
Heptacloro epóxido	0,005 – 0,05	0,9982	$5,0 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-2}$
Endosulfan I	0,005 – 0,05	0,9978	$1,0 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$	20
4,4' - DDE	0,005 – 0,05	0,9948	$5,0 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-3}$	2
Dieldrin	0,005 – 0,05	0,9959	$1,0 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-2}$
Endrin	0,5 – 2,5	0,9982	$5,0 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-1}$	$6 \times 10^{-1}$
Endosulfan II	1,7 – 8,5	0,9974	$5,0 \times 10^{-1}$	1,7	20
4,4' - DDD	0,005 – 0,05	0,9951	$1,0 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$	2
Endrin aldeído	0,5 – 2,5	0,9966	$5,0 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-1}$	-
Endosulfan sulfato	3,3 – 16,0	0,9952	1,0	3,3	-
4,4' - DDT	0,005 – 0,05	0,9971	$1,0 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$	2
Endrin cetona	0,5 – 2,5	0,9978	$5,0 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-1}$	-
Metoxicloro	1,7 – 8,5	0,9982	$5,0 \times 10^{-1}$	1,7	20

r = coeficiente de correlação linear; LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação; - valores não estabelecidos na Portaria n° 518/04.

**Tabela 3.** Recuperação relativa e precisão do método

Pesticida	0,005 $\mu\text{g L}^{-1}$		0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$		0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$		0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$		0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$		1,7 $\mu\text{g L}^{-1}$		2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$		5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$		8,5 $\mu\text{g L}^{-1}$		16 $\mu\text{g L}^{-1}$	
	R	CV	R	CV	R	CV	R	CV	R	CV	R	CV	R	CV	R	CV	R	CV	R	CV
	(%)																			
Aldrin	102,9	5,0	98,1	2,6	101,9	4,4														
Heptacloro epóxido	93,8	2,0	95,1	0,7	96,7	2,0														
Endosulfan I	101,6	4,5	99,2	2,5	98,3	3,0														
4,4'-DDE	98,2	6,1	100,9	4,4	97,6	2,0														
Dieldrin	98,6	2,6	103,1	6,0	99,4	3,9														
4,4'-DDD	96,8	5,7	99,8	5,7	99,8	3,0														
4,4'-DDT	95,2	1,2	98,3	0,9	100,8	1,6														
$\alpha$ -HCB					101,9	6,4	100,1	3,8	100,2	3,1										
$\gamma$ -HCB					100,2	4,4	106,3	6,1	106,2	6,2										
$\beta$ -HCB					97,2	6,7	98,8	5,7	99,0	3,0										
Heptacloro					106,3	5,9	96,6	1,9	101,1	5,7										
$\delta$ -HCB									100,3	2,7	100,0	3,7	102,2	3,3						
Endrin									93,8	4,9	93,1	6,9	95,4	7,6						
Endrin cetona									102,5	6,1	99,4	3,6	99,0	2,6						
Endrin aldeído									105,4	4,6	109,7	1,6	103,4	1,8						
Endosulfan II													104,9	3,2	101,9	1,5	101,2	2,7		
Metoxicloro													91,6	2,6	103,9	4,9	97,6	2,6		
Endosulfan sulfato															90,8	5,2	95,8	2,9	87,9	3,8

\* R: Recuperação relativa; CV: Coeficiente de variação

Ambos obtiveram valores de limites de detecção entre  $6,0 \times 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$  e  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , mostrando que os resultados encontrados neste trabalho são da mesma ordem de grandeza daqueles obtidos com diferentes analisadores e/ou modo de análise (*scan*, *SIM* e *MS/MS*).<sup>15,16</sup>

### Estudo de interferentes

O método SPME tem sido aplicado para encontrar a concentração livre de poluentes em soluções aquosas de ácido húmico e determinar os coeficientes de partição dos analitos.<sup>17</sup>

Neste trabalho, os valores percentuais encontrados de recuperações dos analitos, em presença de ácido húmico, situaram-se entre 88 e 110%, com coeficiente de variação entre 0,7 e 7,6%. Estes resultados sugerem que em pH 6, temperatura de 70 °C e baixas concentrações dos pesticidas, condições em que os experimentos foram realizados, não ocorre adsorção dos pesticidas no ácido húmico e/ou a dessorção é favorecida. Não havendo interferência o método pode ser aplicado na determinação dos pesticidas em amostras de águas superficiais.

### Análises de amostras reais

Os resultados das análises dos pesticidas organoclorados nas amostras de águas coletadas em Culturama mostraram a presença destes analitos em 16 amostras das 31 analisadas. Dos 18 pesticidas organoclorados estudados 7 foram detectados e 4 quantificados. Os valores de concentração dos pesticidas nas amostras variaram entre 1,9-153 ng L<sup>-1</sup>. O 4,4'-DDT não foi detectado nas amostras, porém seus metabólitos, o 4,4'-DDD e o 4,4'-DDE sim. O 4,4'-DDD foi quantificado em uma amostra com 3,8 ng L<sup>-1</sup>. O 4,4'-DDE foi encontrado em 12 amostras e quantificado em 7 delas com concentrações entre 1,9 e 9,0 ng L<sup>-1</sup>, comprovando que é o metabólito mais estável.<sup>18</sup>

O heptacloro sofre epoxidação tornando-se o heptacloro epóxido, pertencentes à classe toxicológica II, altamente tóxicos, apresentando uma longa persistência no ambiente.<sup>19</sup> O heptacloro epóxido, a exemplo de seu precursor, apresentou valores inferiores (2,87 ng L<sup>-1</sup>) ao valor máximo permitido estipulado pela atual Portaria que é de 30 ng L<sup>-1</sup>. O endrin é um inseticida pertencente à classe toxicológica I, usado principalmente em culturas de cana-de-açúcar, soja, algodão e milho. Este possui efeitos tóxicos similares ao aldrin e dieldrin, mas é menos estável.<sup>20</sup> O valor de 153 ng L<sup>-1</sup> para endrin cetona foi encontrado em uma das amostras. Esta substância não está entre os pesticidas relacionados pela Portaria nº 518/04, que estabelece valor máximo de 600 ng L<sup>-1</sup> apenas para o endrin.

### CONCLUSÃO

O método HS-SPME/GC-MS/MS desenvolvido neste trabalho para determinação de 18 pesticidas organoclorados em água apresentou boa seletividade, linearidade, sensibilidade, precisão e exatidão adequadas e foi aplicado com sucesso nas análises de amostras reais. Os limites encontrados foram baixos suficientes para se detectar essas substâncias a um nível inferior ao estabelecido pela legislação nacional.

A presença de matéria orgânica, mesmo em diferentes concentrações, não interferiu nas extrações, atribuindo ao método robustez e aplicabilidade a amostras sujas como de águas superficiais.

Nas amostras de águas dos poços de monitoramento do distrito de Culturama foram detectados 7 pesticidas organoclorados, sendo o endrin cetona o mais abundante. Devido aos efeitos que estes pesticidas podem causar à saúde e ao meio ambiente o monitoramento das águas é importante para a qualidade de vida.

### AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro fornecido pela FUNDECT, CAPES, CNPq e PROPP-UFMS.

### REFERÊNCIAS

1. Shukla, G.; Kumar, A.; Bhandi, M.; Joseph, P. E.; Taneja, A.; *Environ. Int.* **2006**, *32*, 244.
2. Tsunehiro, A.; Coelho, P. J.; Miura, M.; *Análise e Indicadores do Agronegócio* **2010**, *5*, 3.
3. <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/link.php?uf=ms>, acessada em Dezembro 2010.
4. <http://fantastico.globo.com/Jornalismo/FANT/0,,MUL1509636-15605,00.html>, acessada em Dezembro 2010.
5. Hermes, L. C.; Silva, A. S.; *Avaliação da qualidade das águas: Manual Prático*, Embrapa Informação Tecnológica: Brasília, DF, 2004.
6. OPAS (Organização Pan-Americana da Saúde); *Manual de Vigilância da Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos*, Brasília, 1997.
7. <http://www.revistacafeicultura.com.br>, acessada em Agosto 2010.
8. Rissato, S. R.; Libânio, M.; Gíafferis, G. P.; Gerenutti, M.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 739.
9. Arruda, T. L.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1628.
10. Menezes, A. F.; Santos, F. N.; Pereira, P. A. P.; *Microchem. J.* **2010**, *96*, 139.
11. Zacharis, C. K.; Tzanavaras, P. D.; Roubos, K.; Dhima, K.; *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 5896.
12. Ratola, N.; Santos, L.; Herbert, P.; Alves, A.; *Anal. Chim. Acta* **2006**, *573*, 202.
13. Derouiche, A.; Driss, M. R.; Morizur, J. P.; Taphanel, M. H.; *J. Chromatogr. A* **2007**, *1138*, 231.
14. Carasek, E.; Martendal, E.; Budziak, D.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, *598*, 254.
15. Komatsu, E.; Vaz, J. M.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 720.
16. Sakamoto, M.; Tsutsumi, T.; *J. Chromatogr. A* **2004**, *1028*, 63.
17. Prosen, H.; Fingler, S.; Zupancic-Kralj, L.; Drevenkar, V.; *Chemosphere* **2007**, *66*, 1580.
18. D'amato, C.; Torres, J. P. M.; Malm, O.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 995.
19. Calheiros, D. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1993.
20. Rodriguez, M. P.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2001.