

DETERMINAÇÃO DE PLASTIFICANTES EM ÁGUA POTÁVEL UTILIZANDO CROMATOGRAFIA GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Renata Rodrigues Souza*, Elaine Arantes Jardim Martins, Juliana Ikebe Otomo, Hélio Akira Furusawa e Maria Aparecida Faustino Pires

Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, 05508-000 São Paulo – SP, Brasil

Recebido em 11/10/11; aceito em 6/2/12; publicado na web em 15/5/12

DETERMINATION OF PLASTICIZERS IN DRINKING WATER USING GAS CHROMATOGRAPHY AND MASS SPECTROMETRY. This study investigated the levels of plasticizer endocrine disruptors (diethyl phthalate, dibutyl phthalate, and bisphenol A) in drinking water at Paraíba do Sul River region and release of these compounds from bottled water. An analytical method employing solid phase extraction and GC/MS was optimized and validated. The results showed that the method is selective, linear ($r^2 > 0.99$), precise (RSD $< 12\%$), accurate (recoveries between 62 and 105%), sensitive and robust. Applying the method, the presence of all studied pollutants in drinking water was observed for the three sampled plasticizers. These plasticizers were not found in mineral bottled water, before or after storage.

Keywords: endocrine disruptors; method validation; mineral bottled water.

INTRODUÇÃO

Plastificantes são compostos orgânicos adicionados a materiais poliméricos, com intuito de facilitar a produção e aumentar a flexibilidade e a resistência do produto final. Dentre as famílias dos plastificantes, os ésteres de ácido ftálico, comumente denominados de ftalatos, são os mais utilizados.¹ O dietilftalato (DEP) e o dibutilftalato (DBP) são ftalatos de baixa massa molecular e podem ser encontrados em medicamentos, perfumes, esmaltes, xampus e loções, além de fazerem parte da constituição de tintas para impressoras e adesivos.²

O bisfenol A (BPA) é um monômero, cuja produção é destinada principalmente à fabricação do plástico policarbonato e à síntese de resinas epóxi, sendo estas empregadas em revestimentos de latas para bebidas e alimentos, embalagens para fármacos, adesivos e selantes dentários. Os policarbonatos podem ser encontrados em produtos eletroeletrônicos, equipamentos automotivos, embalagens para alimentos, garrafas plásticas para água e mamadeiras.^{3,4}

Atenção especial tem sido destinada a estes compostos, nos últimos anos, pelo potencial que possuem de interferir negativamente no sistema hormonal de animais e de seres humanos, pertencendo aos disruptores endócrinos,^{3,5} substâncias exógenas que alteram as funções do sistema endócrino e causam efeitos adversos na saúde, no crescimento e na reprodução do organismo, sua descendência ou de (sub)populações mesmo em concentrações reduzidas, na ordem de μg e ng por litro.^{6,7}

Ftalatos e bisfenol A são considerados importantes poluentes ambientais pelo uso generalizado e ampla aplicação,^{8,9} sendo investigados por diversos autores em amostras biológicas,¹⁰⁻¹² ambientais¹³⁻¹⁵ e de alimentos.^{3,16} A presença desses compostos com ação estrogênica na água potável pode ocorrer pela contaminação dos mananciais por descarga de efluentes *in natura* ou tratados, uma vez que o tratamento convencional de água e esgoto não é capaz de remover com eficiência esses poluentes orgânicos,^{7,17} assim como durante o armazenamento ou distribuição da água à população.¹⁸ Já a migração dessas substâncias químicas de garrafas plásticas é a principal fonte de contaminação para a água mineral, podendo esta ainda ser proveniente da fonte

mineral utilizada, ocorrer durante o processo de engarrafamento ou pela reutilização das garrafas.^{3,19}

Pelo possível risco à saúde humana, ftalatos e bisfenol A estão na lista de substâncias prioritárias de agências regulatórias da União Europeia e dos Estados Unidos,^{6,7,18} todavia, até o momento não há valores regulamentados nas legislações nacionais ou internacionais para os compostos aqui investigados, seja em águas de abastecimento público ou minerais, cujo consumo mundial *per capita* vem crescendo nas últimas décadas e que despertam importante interesse econômico.^{20,21} Embora os parâmetros físico-químicos, microbiológicos e alguns compostos inorgânicos sejam bem caracterizados nessas matrizes, controle semelhante não é aplicado aos compostos orgânicos.

As amostras são usualmente concentradas pela técnica de extração em fase sólida (*solid phase extraction*, SPE), com o intuito de alcançar os níveis necessários para quantificação desses poluentes, que se encontram em níveis traço.^{8,18} Todavia, as técnicas de extração líquido-líquido (ELL),³ ou mais modernas, como a extração sortiva em barra de agitação (SBSE),⁸ também podem ser encontradas na literatura. A análise por cromatografia gasosa acoplada ao detector por espectrometria de massas (CG/EM) é a técnica mais empregada na determinação de plastificantes, por estes compostos não requerem a etapa de derivatização, além da vasta aplicabilidade e alta sensibilidade da técnica, especialmente quando combinada à SPE.^{22,23}

Neste estudo procurou-se otimizar e validar um método analítico para quantificação dos compostos dietilftalato, dibutilftalato e bisfenol A em amostras de água potável. Foram contempladas amostras de água após o tratamento convencional em estações de tratamento de água (ETA) de quatro municípios paulistas (Guararema, Taubaté, Pindamonhangaba e São José dos Campos) e amostras de água mineral. Avaliou-se ainda a migração dos plastificantes para a água mineral após ser submetida ao armazenamento.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e soluções

Os padrões analíticos dos compostos dietilftalato (DEP), dibutilftalato (DBP) e bisfenol A (BPA) utilizados foram de procedência

*e-mail: re_rodrigues_souza@yahoo.com.br

Sigma Aldrich, com pureza acima de 98%. Os reagentes metanol (MeOH) e acetato de etila (EtOAc), marca J.T. Baker, de grau cromatográfico, e água ultrapura de baixa condutância, tipo 1.

Para descontaminação das vidrarias utilizou-se uma solução de ácido nítrico p.a. e ácido sulfúrico p.a. concentrados, ambos de procedência Merck, na proporção 1:1 (v/v). Para acidificação das amostras foi usada uma solução de ácido clorídrico 50%, também da Merck. O reagente tiosulfato de sódio anidro ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), da J.T. Baker, foi utilizado para eliminação de cloro residual e o gás nitrogênio com 99.999% de pureza, da White Martins, para secagem dos extratos.

As soluções de trabalho contendo a mistura de compostos estudados foram preparadas em mistura dos solventes EtOAc/MeOH (60:40) a partir das soluções estoque individuais dos padrões em metanol. Todas as soluções foram armazenadas ao abrigo de luz e sob refrigeração.

Coleta e preparação das amostras

As amostras de água tratada foram coletadas entre os meses de junho e novembro de 2010, no processo de saída de estações de tratamento de água, ETA, de quatro municípios localizados no vale do Paraíba Paulista, São Paulo. O volume de 1 L das amostras foi coletado em frascos de vidro âmbar e armazenadas a aproximadamente 4 °C, em período máximo de 48 h, até a análise cromatográfica. Às mesmas foram adicionados 0,5 g L⁻¹ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para eliminação do cloro residual,^{24,25} principal agente desinfetante que atua sobre microrganismos patogênicos, mas que pode oxidar os compostos fenólicos, como o bisfenol A, formando subprodutos mais tóxicos.²⁶ Em laboratório, as amostras foram filtradas a vácuo através de membranas de nitrocelulose de 0,45 µm e acidificadas para pH 3.

As amostras de água mineral em garrafas PET (polietileno tereftalato) foram adquiridas diretamente no posto de venda. Uma amostra (1 L) foi acidificada para pH 3 e imediatamente analisada. Outra alíquota (1 L) da mesma amostra foi armazenada a temperatura ambiente (25 °C), porém protegida da luminosidade direta, e analisada após 60 dias da data de envase.

Extração dos analitos por SPE

Após testes preliminares e otimização do método para concentração e extração dos analitos, no procedimento final utilizaram-se cartuchos de extração em fase sólida (SPE) de sílica ligada ao grupo octadecil ($\text{SiO}_2\text{-C}_{18}$), com capacidade de 6 mL (500 mg, Supelclean™ ENVI™). O condicionamento do cartucho ocorreu com 5 mL de EtOAc, seguido de 5 mL de MeOH/H₂O ultrapura (50:50, v/v). A amostra (1 L) previamente filtrada e acidificada foi percolada pelo cartucho a um fluxo de aproximadamente 5 mL min⁻¹. Para a eliminação de impurezas, utilizou-se 5 mL de MeOH/H₂O ultrapura (10:90, v/v). Visando a eliminação completa da água, o cartucho foi seco inicialmente sob vácuo e, em seguida, centrifugado por 25 min a 2.500 rpm. A dessorção dos analitos foi feita com duas alíquotas de 3 mL de EtOAc/MeOH (60:40) a um fluxo de 1-2 mL min⁻¹. O

extrato foi seco em fluxo suave de nitrogênio e o volume completado para 1 mL com a solução de EtOAc/MeOH (60:40, v/v).

Uma das maiores dificuldades na análise de plastificantes é a contaminação das diversas matrizes por estes compostos que se encontram disseminados no meio ambiente, além de poderem ser encontrados em materiais de laboratórios analíticos, como ponteiras, cartuchos de SPE, reagentes e vidrarias.^{2,27} Dessa forma, foram realizadas análises de brancos para controle da contaminação.

Determinação analítica

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás, GC 17A, acoplado a um detector por espectrometria de massas quadrupolo, QP 5000, ambos Shimadzu. Hélio foi utilizado como gás de arraste e para separação dos analitos empregou-se a coluna capilar DB-5 (30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm da fase dimetilpolisiloxano, J&W Scientific). O volume de 1 µL do extrato foi injetado no modo sem divisão de fluxo (*splitless*). As temperaturas do injetador e da interface foram estabelecidas em 270 e 290 °C, respectivamente. A programação da temperatura do forno teve início em 80 °C e foi finalizada em 240 °C, com isotermas em 210 e 240 °C e taxas de aquecimento de 25 e 21 °C min⁻¹, respectivamente. O fluxo na coluna foi de 1,6 mL min⁻¹. A aquisição dos dados foi realizada no modo *full scan* (intervalo de varredura entre 70 e 350 *m/z*) e no modo SIM (*select ion monitoring*) utilizando-se ionização por elétrons com energia de 70 eV.

A identificação dos analitos foi realizada por comparação dos tempos de retenção e dos espectros de massas das amostras com os obtidos pela análise da solução mista dos padrões analíticos. Para cada composto monitoraram-se cinco fragmentos da relação massa/carga (*m/z*), identificados na Tabela 1; para quantificação das amostras foi utilizada a soma dos sinais de todos os fragmentos. As concentrações foram determinadas usando-se as áreas dos picos cromatográficos aplicadas à equação da reta de cada analito.

Validação do método

Muitos são os estudos para avaliação de compostos orgânicos em matrizes ambientais, porém não são suficientes apenas boas técnicas analíticas para garantir a qualidade dos dados gerados e a confiabilidade dos resultados. Dessa forma, torna-se imprescindível acrescentar a etapa de validação de ensaios químicos no processo de desenvolvimento de um método analítico, a fim de garantir que este atenda corretamente aos objetivos a que está sendo proposto.

Para a avaliação do desempenho do método analítico, seguiu-se o documento DOQ-CGCRE-008 do INMETRO,²⁸ onde os parâmetros seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limites de detecção e quantificação, recuperação e robustez foram avaliados. Como não há uma matriz de referência, neste estudo foi utilizado o método de superposição de matriz,²⁹ onde os ensaios de validação foram realizados na própria amostra de água tratada. Para execução dos cálculos estatísticos foi utilizada a planilha "Validação de Ensaios Químicos",³⁰ que se baseia nas orientações do documento citado.²⁸

Para os ensaios de seletividade foram preparados dois conjuntos

Tabela 1. Identificação dos analitos, tempos de retenção e íons monitorados na análise quantitativa por CG/EM

	Dietilftalato (DEP)	Dibutilftalato (DBP)	Bisfenol A (BPA)
Número CAS	84-66-2	84-74-2	80-05-7
Massa molecular	222,24 g mol ⁻¹	278,34 g mol ⁻¹	228,28 g mol ⁻¹
Tempo de retenção	6.71 min	9.83 min	12.56 min
Íons monitorados (<i>m/z</i>)	149*, 176, 177, 221, 222	149*, 150, 223, 278, 279	119, 213*, 214, 228, 229

*Íon de maior intensidade.

de soluções com 8 concentrações cada, sendo um preparado somente na solução de solventes (EtOAc/MeOH, 60:40) e outro na matriz de água tratada. As análises foram realizadas em setuplicata e a partir das áreas dos picos cromatográficos foram aplicados os testes F (Snedecor) de homogeneidade das variâncias e t (Student) de significância da diferença das médias. Em ambos os testes estatísticos considerou-se $n = 7$ e um nível de confiança de 95%.

A curva analítica foi confeccionada com cinco níveis de fortificação na matriz, considerando a análise de uma amostra em branco para avaliação da presença dos analitos. O modelo matemático de regressão linear, determinado pelo método dos mínimos quadrados, foi utilizado para estimar os coeficientes da curva analítica.²⁹

A análise da precisão foi realizada sob condições de repetitividade e de reprodutibilidade, ou seja, foram considerados os desvios padrões relativos (DPR) das análises sucessivas ($n = 7$) em três níveis de concentrações (baixa, média e alta) dos padrões adicionados à matriz, realizadas no mesmo dia (repetitividade) e em dias diferentes (reprodutibilidade).³¹ Da mesma forma, a exatidão do método foi avaliada nas três faixas de concentração, com sete replicatas para cada nível.

Diferentes métodos podem ser utilizados para o cálculo do limite de detecção (LD).²⁹ Neste estudo, este parâmetro foi estabelecido conforme procedimento do INMETRO,²⁸ onde o valor de t-Student (considerando 6 graus de liberdade, $n-1$, e 95% de confiança) é multiplicado pelo desvio padrão das sete replicatas da menor concentração dos analitos (pré-definida após experimentos com a solução mista dos compostos). Para o cálculo do limite de quantificação (LQ) considerou-se a média do branco da matriz mais cinco vezes o desvio padrão dessas determinações.

A eficiência do método foi avaliada por meio dos ensaios de recuperação, onde a amostra de água tratada foi fortificada com a mistura dos padrões em três níveis de concentração e, a seguir, submetida ao procedimento de extração.²⁸

A capacidade do método em fornecer resultados semelhantes mesmo quando as condições experimentais sofrem pequenas e deliberadas variações é avaliada pela robustez.³² Neste estudo foram selecionados os sete parâmetros listados na Tabela 2. Os mesmos foram agrupados em uma combinação fatorial (planejamento fracionário saturado) resultando em 8 experimentos distintos como proposto no documento de referência.²⁸ A partir dos resultados obtidos é possível avaliar se o método é robusto, se os efeitos são ou não significativos, assim como ordenar a influência das variações nos resultados finais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudos preliminares apontaram que o processo de descloração da água tratada não é uma etapa obrigatória na análise dos ftalatos investigados, uma vez que foram obtidos os mesmos tempos de retenção e intensidade dos sinais analíticos para os compostos dietilftalato e dibutilftalato nas amostras com e sem tratamento com tiosulfato de sódio. Contrariamente, os resultados observados para o bisfenol A indicaram a importância da descloração da amostra, uma vez que na amostra sem adição do preservante ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) não houve identificação dos fragmentos de massa derivados do bisfenol A, indicando que o cloro residual foi capaz de oxidá-lo.

Problemas com contaminação de amostras de branco têm sido comumente relatados na determinação de plastificantes, como os

ftalatos e o bisfenol A.^{3,8,18} Neste estudo, pela análise dos brancos do processo de extração por SPE foram identificados os três analitos em concentrações inferiores aos limites de quantificação. A contribuição da contaminação pode ser avaliada pelo estudo detalhado dos brancos do processo, sendo esta contribuição desconsiderada na quantificação das amostras.

Desempenho analítico

Seletividade e efeito matriz

O método proposto mostrou-se seletivo, uma vez que não foram observados picos interferentes nos tempos de retenção dos compostos estudados, quando analisadas soluções com e sem matriz, dopadas com os padrões em concentrações próximas aos limites de quantificação. Os valores calculados dos testes F - Snedecor e t - Student foram superiores aos valores tabelados de $F_{(6, 95\%)} = 4,28$ e $t_{(12, 95\%)} = 2,179$ em praticamente todas as oito concentrações consideradas. Estes resultados evidenciam que a matriz investigada tem influência sobre a precisão do método, portanto, para a quantificação dos analitos deve ser utilizada uma curva analítica preparada na própria amostra, ou em matriz semelhante, uma vez que existirá diferença nos resultados obtidos frente a uma curva preparada somente na solução de solventes.

Linearidade e faixa de trabalho

Para confecção das curvas analíticas, o intervalo linear de trabalho variou entre 0,025 e 1,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os ftalatos, e para o bisfenol A esteve entre 0,10 e 1,40 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os coeficientes de correlação (r) superiores a 0,999 estão em conformidade com as exigências do INMETRO²⁸ ($r > 0,90$) e da ANVISA³³ ($r > 0,99$), e os coeficientes de determinação (r^2) acima de 0,998 indicam que na faixa de concentração considerada o método é linear e pode ser seguramente utilizado para quantificação das amostras.

Precisão e exatidão

Os resultados da precisão e da exatidão do método são apresentados na Tabela 3. O DPR ou coeficiente de variação aceito para análise de traços é de até 20%.³⁴ O DPR das medidas no estudo de repetitividade variou entre 3 e 12%, já a variação das análises de reprodutibilidade esteve entre 2 e 12%. A ANVISA³³ recomenda que o desvio da exatidão do método não ultrapasse 15%, exceto para o limite de quantificação, onde são aceitos desvios de até 20%. Como pode ser observado na Tabela 3, o método sugerido para análise dos compostos estudados possui exatidão.

As porcentagens de recuperação (Tabela 4), exceto para o BPA no nível médio, estão dentro da faixa recomendada pela literatura, que é de 70 a 120% para análise de resíduos e de 50 a 120% para amostras de matrizes muito complexas.²⁹

Sensibilidade do método

A sensibilidade do método é demonstrada pelos limites de detecção e de quantificação.³¹ O LD pode ser entendido como a menor concentração do analito que pode ser distinguida do branco com um determinado limite de confiança, enquanto o LQ representa a menor quantidade do analito que pode ser quantificada com segurança, ou seja, com um nível aceitável de exatidão e precisão.^{29,32} Os limites alcançados neste estudo (Tabela 3) são equivalentes ou menores que

Tabela 2. Parâmetros nominais e suas variações selecionadas para o ensaio de robustez

Parâmetro	pH amostra	% solventes de eluição	Vol. solventes de eluição	Temp. injetor	Temp. interface	Fluxo coluna	Voltagem detector
Nominal	3	60 EtOAc:40 MeOH	2 x 3 mL	270 °C	290 °C	1,6 mL min ⁻¹	2,5 kV
Varição	original	40 EtOAc:60 MeOH	4 mL	280 °C	280 °C	1,8 mL min ⁻¹	2,3 kV

Tabela 3. Precisão do método avaliada sob condições de repetitividade (repe) e reprodutibilidade (repro), exatidão e limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ)

	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Precisão (DPR, %) ^a		Exatidão (%)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
		Repe	Repro			
Dietilftalato	0,05	6,7	5,7	102,8	0,007	0,023
	0,20	4,7	3,4	97,3		
	0,55	3,7	2,6	105,2		
Dibutilftalato	0,05	11,8	11,6	110,4	0,010	0,034
	0,20	3,6	3,4	103,9		
	0,55	3,1	2,0	113,0		
Bisfenol A	0,20	12,2	11,3	97,2	0,029	0,044
	0,80	10,8	8,4	101,9		
	1,40	11,6	12,7	87,2		

^a desvio padrão relativo (%) das medidas no mesmo dia (repetibilidade) e em dias diferentes (reprodutibilidade).

Tabela 4. Média das recuperações e desvio-padrão para os três níveis de fortificação (n = 3)

Composto	Níveis de fortificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	0,075 ^a / 0,300 ^b	0,40 ^a / 1,60 ^b	1,00 ^a / 4,00 ^b
Dietilftalato	105% \pm 2	76% \pm 3	82% \pm 1
Dibutilftalato	87% \pm 10	72% \pm 4	94% \pm 2
Bisfenol A	105% \pm 5	62% \pm 2	80% \pm 1

^a concentrações adicionadas dos ftalatos; ^b concentrações adicionadas do bisfenol A.

os reportados por outros autores, utilizando um equipamento CG/EM semelhante como instrumento analítico.^{8,13}

Robustez

Os resultados do teste de robustez podem ser melhores compreendidos pelos gráficos dos efeitos e de *rankit* ilustrados nas Figuras 1S e 2S, material suplementar, respectivamente. Nas representações gráficas dos efeitos (Figura 1S) observa-se que o fator de maior influência positiva para os três compostos, e que deve exigir maior atenção na execução do método proposto, foi a diminuição na voltagem do detector, seguida do pH da amostra. A utilização de uma alíquota de solventes de 4 mL para eluição mostrou beneficiar apenas os ftalatos. O aumento no fluxo da coluna cromatográfica, as alterações nas temperaturas da interface e do injetor e a modificação na proporção de solventes usados na eluição dos analitos prejudicariam a análise. Porém, quando os gráficos de meia-normal (*rankit*) (Figura 2S) são analisados, observa-se que todos os fatores ficaram abaixo da margem de erro mais crítica (ME), indicando que não é necessária a adequação de nenhum parâmetro do método e evidenciando a robustez do mesmo.

Tabela 5. Concentração média (n=3) em $\mu\text{g L}^{-1}$ dos compostos dietilftalato e dibutilftalato nas amostras de água tratada coletas em três períodos distintos mais as incertezas associadas (k = 1,96 e nível de confiança de aproximadamente 95%)

Município	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
	Dietilftalato			Dibutilftalato		
	Junho	Setembro	Novembro	Junho	Setembro	Novembro
Guararema	< 0,023 ^a	< 0,023 ^a	< 0,023 ^a	0,081 \pm 0,004	0,175 \pm 0,011	0,105 \pm 0,012
São José dos Campos	0,048 \pm 0,004	0,029 \pm 0,003	0,027 \pm 0,004	0,080 \pm 0,010	0,188 \pm 0,022	0,187 \pm 0,026
Taubaté	0,129 \pm 0,017	0,039 \pm 0,003	0,024 \pm 0,002	0,247 \pm 0,040	0,070 \pm 0,003	0,093 \pm 0,007
Pindamonhangaba	0,143 \pm 0,008	0,080 \pm 0,006	0,024 \pm 0,002	0,154 \pm 0,008	0,454 \pm 0,033	0,132 \pm 0,007

^a limite de quantificação

Quantificação das amostras de água potável

O método desenvolvido foi aplicado em amostras de água destinada ao abastecimento público, após o processo convencional de tratamento nas ETA, e em amostras de água mineral. Todos os compostos foram identificados nas amostras de água tratada dos quatro municípios e nas três campanhas amostrais (Tabela 5).

As concentrações do BPA ficaram abaixo do limite de quantificação (0,044 $\mu\text{g L}^{-1}$) em 100% das amostras (n = 12). No município de Guararema os níveis de DEP foram menores que 0,023 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo a maior concentração avaliada de 0,143 $\mu\text{g L}^{-1}$ na cidade de Pindamonhangaba e no período seco. Para o DBP os valores mensurados estiveram entre 0,070 e 0,454 $\mu\text{g L}^{-1}$. Essas concentrações são inferiores ou similares às encontradas por estudos conduzidos no Brasil^{35,36} e na Europa.^{8,18}

Nas Figuras 1 e 2 podem ser observados os cromatogramas dos compostos dietilftalato e dibutilftalato obtidos pela fortificação da amostra de água tratada com as soluções padrão na concentração de 0,025 $\mu\text{g L}^{-1}$, e pela análise da amostra de Pindamonhangaba da segunda campanha (setembro). Nas Figuras 3S e 4S, material suplementar, são apresentados os espectros de massas também dos ftalatos, uma vez que as concentrações para o bisfenol foram inferiores ao limite de quantificação, desta mesma amostra positiva (água tratada de Pindamonhangaba).

As análises das amostras de água mineral de garrafas PET (polietileno tereftalato) demonstraram não haver contaminação pelos plastificantes investigados, tanto na amostra extraída imediatamente após a compra, quanto na que foi armazenada e posteriormente analisada. Estes resultados indicam que a água comercializada pela marca avaliada não apresenta contaminação na fonte mineral utilizada e que, nas condições de armazenamento a que foi submetida a amostra, os

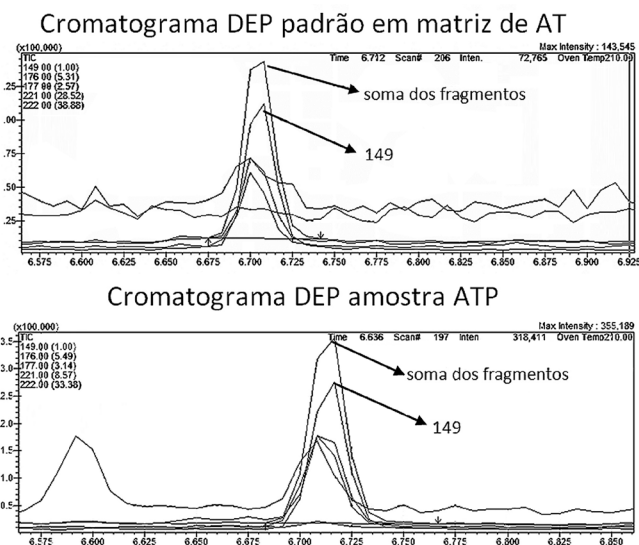


Figura 1. Comparação dos cromatogramas do dietilftalato (DEP) obtidos no modo SIM na matriz de água tratada (AT) fortificada com $0,025 \mu\text{g L}^{-1}$ da solução padrão e na amostra positiva de Pindamonhangaba (coleta de setembro)

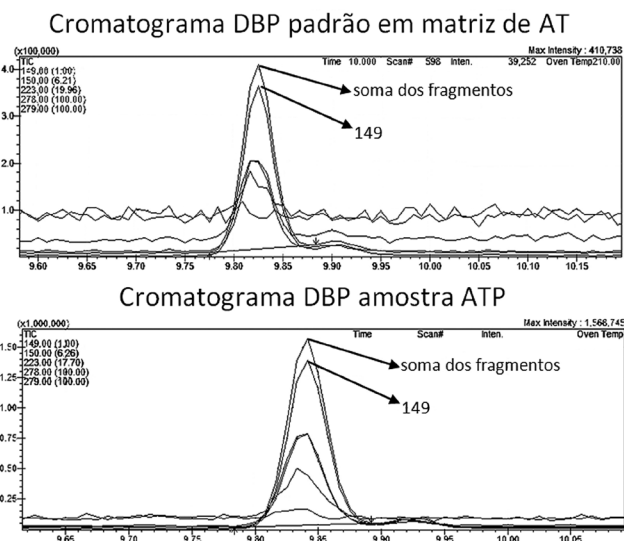


Figura 2. Comparação dos cromatogramas do dibutilftalato (DBP) obtidos no modo SIM na matriz de água tratada (AT) fortificada com $0,025 \mu\text{g L}^{-1}$ da solução padrão e na amostra positiva de Pindamonhangaba (coleta de setembro)

compostos plásticos constituintes da embalagem não foram lixiviados para a água mineral. No estudo de Casajuana e Lacorte,¹⁸ das cinco marcas analisadas inicialmente, em apenas uma foi detectada a presença de DBP e de BPA e em nenhuma amostra foi encontrado DEP, todavia, após 10 semanas de estocagem todas as marcas apresentaram contaminação por DEP e DBP, com concentrações médias de $0,214$ e $0,046 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O BPA foi identificado em 3 amostras (média de $0,007 \mu\text{g L}^{-1}$) neste mesmo estudo.¹⁸ Diana e Dimitra³ encontraram concentrações superiores a $7,9$; 33 e 44 ng L^{-1} para os compostos BPA, DEP e DBP, respectivamente, em amostras de água mineral de garrafas PET. A liberação dos plastificantes após exposição das amostras por diferentes períodos (15 e 30 dias) não foi estatisticamente significativa.

Como mencionado, no Brasil não há até o momento valores guias na legislação de água potável para os compostos abordados neste estudo, todavia, se compararmos com o valor proposto pela União

Europeia, de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para compostos sem regulamentação, tendo em vista o princípio da precaução,³⁷ as concentrações encontradas para o BPA ficaram bem abaixo deste limiar, enquanto que em 2 (17%) e 8 (67%) das 12 amostras analisadas as concentrações estiveram acima de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para os compostos DEP e DBP, respectivamente. A dose oral de referência proposta pelo Sistema Integrado de Informação de Risco da USEPA (IRIS)³⁸ para esses compostos é: BPA $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ de massa corporal/dia; DEP $0,8 \text{ mg kg}^{-1}$ de massa corporal/dia; DBP $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ de massa corporal/dia. Considerando a ingestão diária de 2 L de água para um indivíduo adulto, as concentrações mensuradas nas águas potáveis avaliadas não representam risco à saúde.

CONCLUSÃO

Neste estudo, o método empregando a técnica de extração em fase sólida (SPE) seguida da determinação por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG/EM) mostrou-se adequado para a separação e quantificação dos plastificantes dietilftalato (DEP), dibutilftalato (DBP) e bisfenol A (BPA) em amostras de água potável.

A confiabilidade analítica foi comprovada pelos resultados dos parâmetros investigados na validação do método. Foram obtidas elevadas seletividade, linearidade, precisão, exatidão, além de sensibilidade em níveis traço. As porcentagens de recuperação estão dentro da faixa de referência²⁹ e o método é robusto frente a pequenas variações, demonstrando que pode ser aplicado com segurança no controle da contaminação por estes compostos nas matrizes consideradas.

Pela aplicação do método validado nas amostras de água tratada, foi possível constatar a presença dos três poluentes com ação estrogênica nos quatro municípios em todos os períodos de amostragem. As concentrações do BPA ficaram abaixo do LQ ($0,044 \mu\text{g L}^{-1}$) em todas as amostras, já o DBP apresentou os níveis de contaminação mais elevados. A avaliação da água mineral não identificou os analitos investigados, indicando que, nas condições do ensaio, não houve migração dos plastificantes para a amostra de água.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Os gráficos do ensaio de robustez e os espectros de massas dos compostos dietilftalato e dibutilftalato que apresentaram resultados positivos encontram-se disponíveis em <http://quimicanova.sbg.org.br>, em arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

À SABESP pelo apoio nas coletas, ao IPEN-CNEN pela viabilização desta pesquisa e ao CNPq pelo aporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- Viecelli, N. C.; Lovatel, E. R.; Cardoso, E. M.; Nascimento Filho, I.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 1150.
- Gómez-Hens, A.; Aguillar-Caballos, M. P.; *Trends Anal. Chem.* **2003**, *22*, 847.
- Diana, A.; Dimitra, V.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, *185*, 281.
- EC – European Communities; *European Union Risk Assessment Report: 4,4'-isopropylidenediphenol (bisphenol-A)*, European Communities: Luxembourg, 2003, vol. 37.
- Li, X.; Ying, G-G.; Su, H-G.; Yang, X-B.; Wang, L.; *Environ. Int.* **2010**, *36*, 557.
- CEC - Commission of the European communities; *Communication from the commission to the council and the European parliament*, COM: Brussels, 1999, 706 final.
- Bila, D. M.; Dezotti, M.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 651.

8. Serôdio, P.; Nogueira, J. M. F.; *Water Res.* **2006**, *40*, 2572.
9. Staples, C. A.; Philip, B. D.; Klecka, G. M.; O'Block, S. T.; Harris, L. R.; *Chemosphere* **1998**, *36*, 2149.
10. Lang, I. A.; Galloway, T. S.; Scarlett, A.; Henley, W. E.; Depledge, M.; Wallace, R. B.; Melzer, D.; *JAMA, J. Am. Med. Assoc.* **2008**, *300*, 1303.
11. Ye, X.; Pierik, H.; Hauser, R.; Duty, S.; Angerer, J.; Park, M. M.; Burdoff, A.; Hofman, A.; Jaddoe, V. W. V.; Mackenbach, J. P.; Steegers, E. A. P.; Tiemeier, H.; Longnecker, M. P.; *Environ. Res.* **2008**, *108*, 260.
12. Lind, P. M.; Lind, L.; *Atherosclerosis* **2011**, *218*, 207.
13. Fromme, H.; Kuchler, T.; Otto, T.; Pilz, K.; Müller, J.; Wendel, A.; *Water Res.* **2002**, *36*, 1429.
14. Ballesteros, O.; Zafra, A.; Navalón, A.; Vílchez, J. L.; *J. Chromatogr., A* **2006**, *1121*, 154.
15. Sánchez-Avila, J.; Bonet, J.; Velasco, G.; Lacorte, S.; *Sci. Total Environ.* **2009**, *407*, 4157.
16. Del Carlo, M.; Pepe, A.; Sacchetti, G.; Compagnone, D.; Mastrocola, D.; Cichelli, A.; *Food Chem.* **2008**, *111*, 771.
17. Liu, Z.-H.; Kanjo, Y.; Mizutani, S.; *Sci. Total Environ.* **2009**, *407*, 731.
18. Casajuana, N.; Lacorte, S.; *Chromatographia* **2003**, *57*, 649.
19. Wagner, M.; Oehlmann, J.; *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2009**, *16*, 278.
20. Montuori, P.; Jover, E.; Morgantini, M.; Bayona, J. M.; *Food Addit. Contam., Part A* **2008**, *25*, 511.
21. ABINAM – Associação Brasileira de Indústria de Água Mineral; <http://www.abinam.com.br/>, acessada em Agosto 2011.
22. Ying, G. Em *Handbook of water analysis*; Nollet, L. M. L., ed.; CRC Press: Boca Raton, 2007, cap. 25.
23. Mansilha, C.; Melo, A.; Rebelo, H.; Ferreira, I. M. P. L. V. O.; Pinho, O.; Domingues, V.; Pinho, C.; Gameiro, P.; *J. Chromatogr., A* **2010**, *1217*, 6681.
24. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB); *Guia de coleta e preservação de amostras de água*, CETESB: São Paulo, 1987.
25. USEPA; *Method 1698 – Steroids and Hormones in Water, Soil, Sediment and Biosolids by HRGC/HRMS*, USEPA: Washington, 2007.
26. Gomes, R. L.; Lester, J. N. Em *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*; Birkett, J. W.; Lester, J. N., eds.; CRC Press: Boca Raton, 2003, cap. 7.
27. Ballesteros-Gómez, A.; Rubio, S.; Pérez-Bendito, D.; *J. Chromatogr., A* **2009**, *1216*, 449.
28. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO); *Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos*, DOQ-CGCRE-008: Rio de Janeiro, Revisões 01, de 03/2003; 02, de 06/2007; 03, de 02/2010.
29. Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. C.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 771.
30. Furusawa, H. A.; *Validação de Ensaios Químicos*, IPEN-CNEN/SP: São Paulo, 2007 (adaptação eletrônica baseada no documento DOQ-CGCRE-008 de 01/03/2003 do INMETRO).
31. Ribeiro, F. A. L.; Ferreira, M. M. C.; Morano, S. C.; Silva, L. R.; Schneider, R. P.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 164.
32. Thompson, M.; Ellison, S. L. R.; Wood, R.; *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 835.
33. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA); *Resolução RE nº 899*, de 29/05/2003.
34. Horwitz, W.; Albert, R.; *J. AOAC Int.* **2006**, *89*, 1095.
35. Ghiselli, G.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2006.
36. Raimundo, C. C. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2007.
37. Henriques, M.; Cardoso, V. V.; Rodrigues, A. M.; Ferreira, E.; Benoliel, M. J.; Almeida, C. M. M.; *J. Water Resour. Prot.* **2010**, *2*, 818.
38. Integrated Risk Information System (IRIS); www.epa.gov/IRIS, acessada em Agosto 2011.

DETERMINAÇÃO DE PLASTIFICANTES EM ÁGUA POTÁVEL UTILIZANDO CROMATOGRAFIA GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Renata Rodrigues Souza*, Elaine Arantes Jardim Martins, Juliana Ikebe Otomo, Hélio Akira Furusawa e Maria Aparecida Faustino Pires

Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, 05508-000 São Paulo – SP, Brasil

Material Suplementar

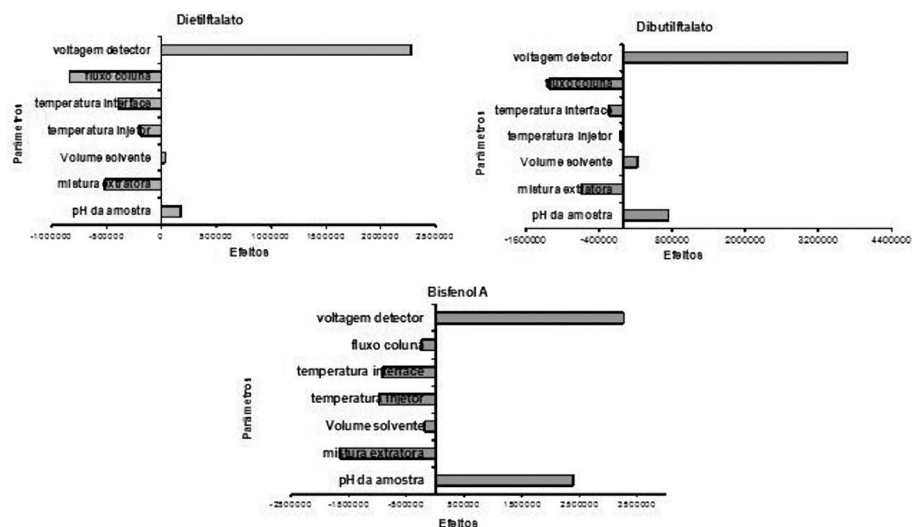


Figura 1S. Representações gráficas dos efeitos de cada parâmetro sobre o método para os três compostos considerados

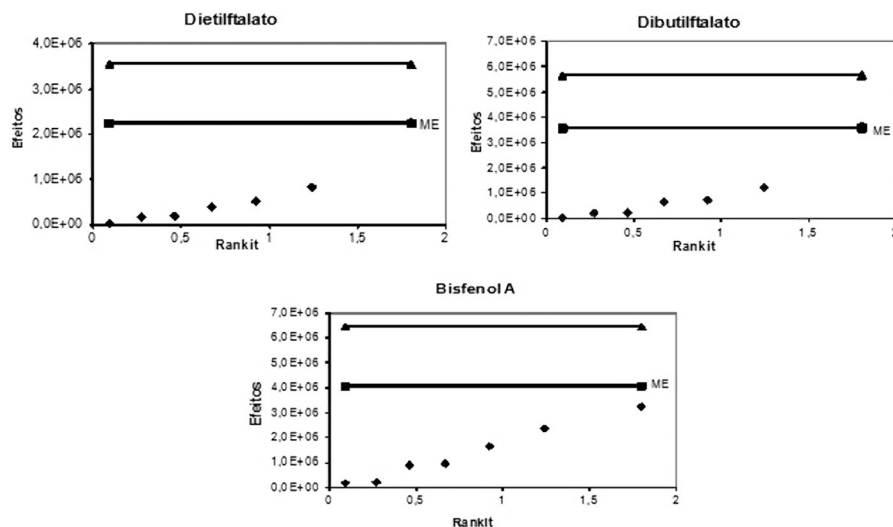


Figura 2S. Gráficos de meia-normal (rankit) do ensaio de robustez para os plastificantes

*e-mail: re_rodrigues_souza@yahoo.com.br

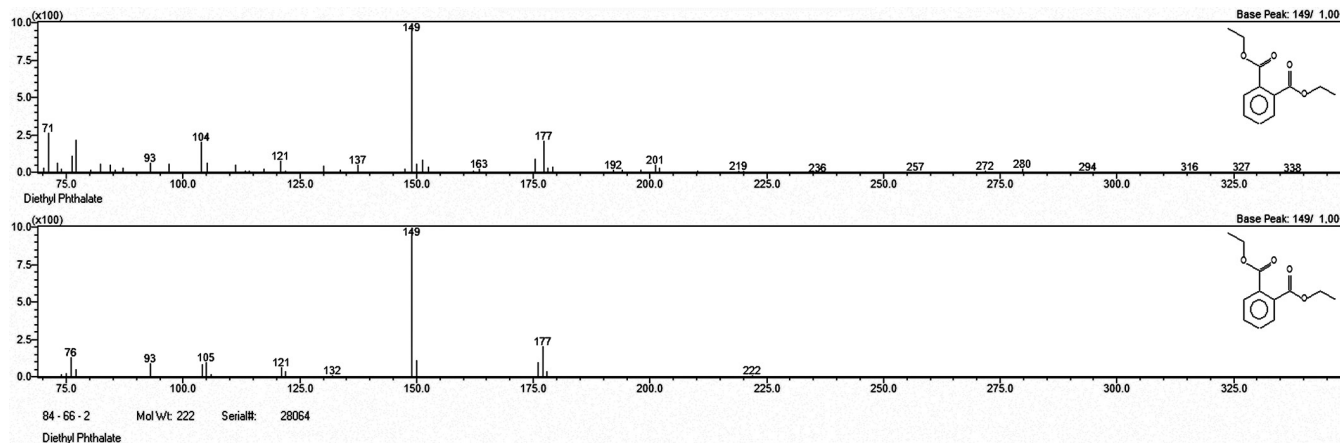


Figura 3S. Acima, espectro de massas do dietilftalato (DEP) na amostra positiva de Pindamonhangaba (coleta de setembro) e, abaixo, espectro de massas da biblioteca NIST 98

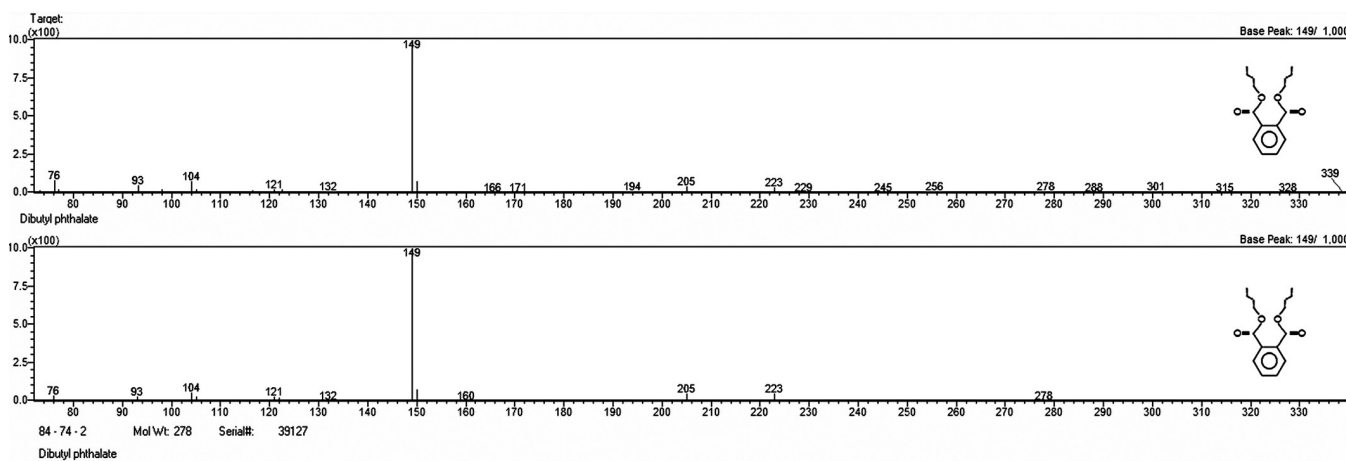


Figura 4S. Acima, espectro de massas do dietilftalato (DBP) na amostra positiva de Pindamonhangaba (coleta de setembro) e, abaixo, espectro de massas da biblioteca NIST 98