

Relação entre a inibição da AChE e a formação de subprodutos na degradação fotoquímica do paration metílico

Thiago M. de R. Araújo (PG)^{1,2,*}, Polyana Soares Barcellos (IC)¹ e Maria Cristina Canela (PQ)^{2*}
*e-mail: thiago_uenf@yahoo.com.br

¹IFF, Rua Dr. Siqueira, 273 – P. Dom Bosco – Campos-RJ, 28030-130; ²Laboratório de Ciências Químicas (CCT) Universidade Estadual do Norte Fluminense, Av. Alberto Lamego, 2000, 28013-602, Campos-RJ.

Palavras Chave: paration metílico, paraoxon metílico, enzima acetilcolinesterase, radiação solar.

Introdução

O paration metílico (PM), até recentemente, estava entre os pesticidas organofosforados mais utilizados no Brasil¹. Sua degradação em ambientes aquáticos pode ocorrer devido a diversos processos bióticos e abióticos. Quando o mesmo sofre fotólise direta ou indireta (ex. na presença de ácidos húmicos – AH) há formação do paraoxon metílico (POM)². Esse produto de degradação é mais tóxico que o pesticida original, pois possui maior capacidade de inibir a enzima acetilcolinesterase (AChE)³. O teste com a AChE, desenvolvido por Ellman⁴, permite determinar a porcentagem de inibição dessa enzima ao longo da degradação de um pesticida organofosforado. Nesse contexto, esse trabalho avaliou a toxicidade do meio durante a degradação do PM em diferentes condições relacionando esses dados com a formação de POM.

Resultados e Discussão

O teste de degradação foi realizado durante o período de 06/05 a 17/07/13 utilizando-se padrão analítico (Pestanal[®]) do pesticida PM. Soluções de PM 1,30 mg L⁻¹, pH neutro, em água ultra-pura (Milli-Q) com e sem AH foram preparadas. As soluções foram acondicionadas em frascos de borossilicato de 40 mL (sem “headspace”) e expostas à radiação solar. Parte dos frascos foi envolvida com papel alumínio para avaliação de processos não fotoassistidos (Escuro – E) e os demais frascos foram expostos diretamente à radiação solar (Claro – C). As concentrações de PM e do POM foram determinadas, em triplicata, ao longo do tempo, através de CG-EM (método SIM), após extrações sólido-líquido (coluna de SPE: SampliQ OPT (60 mg/3 mL) da Agilent Technologies[®]). O teste enzimático foi realizado, também ao longo do tempo e em triplicata. No mesmo, transferiu-se, para os poços de uma placa de 96 poços, 65 µL de tampão fosfato 0,20 mol L⁻¹ e pH 7,4, 10 µL do extrato enzimático extraído de cérebro de rato e 10 µL das soluções aquosas oriundas do teste de degradação ou 10 µL de água ultra-pura com ou sem AH (branco). Após a homogeneização, a placa foi incubada por 2 h a 37 °C. Após 2 h, foram acrescentados 65 µL de solução 0,001 mol L⁻¹ de DNTB (ácido 5,5'-ditiobis-2-nitrobenzóico) em tampão fosfato e 65 µL solução aquosa 0,001 mol L⁻¹

de iodeto de acetilticolina (Aldrich) e, posteriormente, foi feita a leitura da absorbância em 405 nm a cada 60 s, durante 6 minutos, no leitor de placas Hidex Chameleon Multi-technology. A Figura 1A mostra a variação da concentração do PM ao longo do tempo para as quatro condições avaliadas, enquanto que, a 1B mostra a variação da concentração do POM e da porcentagem de inibição da AChE apenas para as amostras expostas diretamente a radiação solar (AHC e ADC). Somente nessas condições o POM foi detectado e a porcentagem de inibição da AChE variou ao longo do tempo.

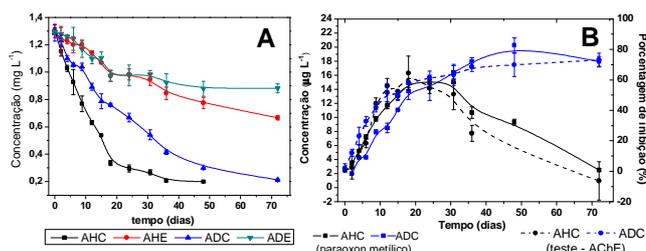


Figura 1A. Degradação do PM nas condições avaliadas. **1B.** Concentração de paraoxon metílico e inibição da AChE para as amostras expostas diretamente a radiação solar. (AHC e AHE: solução aquosa com AH de PM exposta ao sol sem e com papel alumínio; AUPC e AUPE: solução aquosa de PM exposta ao sol sem e com papel alumínio).

Nas Figuras 1 A e B, observa-se que a radiação solar acelera a degradação do PM, porém induz a formação de POM. A presença dessa substância faz com que a porcentagem de inibição da AChE aumente, ou seja, torna o meio mais tóxico, mesmo com a degradação do pesticida original (PM).

Conclusões

A radiação solar acelera a degradação do PM, porém leva à formação de POM por fotólise direta ou indireta. A elevação da concentração do POM tem relação direta com o aumento da toxicidade através da inibição da AChE.

¹Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Indicadores de Desenvolvimento Sustentável. Brasília, 2010. 443p.

²Araújo, T.M.R.; Canela, M.C.; Miranda, P.C.M.L. Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes 2013, 48, 251-259.

³Patrick, G.L. An introduction to medicinal chemistry. 2001. 2 ed. New York: Oxford University Press. 646p.

⁴Ellman, G. L.; Courtney, K. D.; Andres, V. Jr.; Featherstone, R. M., Biochem. Pharm. 1961, 7, 88-95.