

RESÍDUOS DE PESTICIDAS ORGANOCORADOS EM LEITE HUMANO, SÃO PAULO, BRASIL, 1979-1981 *

Walkyria H. LARA **
Heloisa H. C. BARRETTO **
Odete N. K. INOMATA **

RIALA6/545

LARA, W.H.; BARRETTO, H.H.C. & INOMATA, O.N.K. — Resíduos de pesticidas organoclorados em leite humano, São Paulo, Brasil, 1979-1981. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 42(1/2):45-52, 1982.

RESUMO: Um estudo foi feito na cidade de São Paulo, Brasil, com 25 amostras de leite humano obtido de doadoras no Banco de Leite do Hospital do Servidor Público do Estado de São Paulo, e de algumas voluntárias. Isômeros de HCH e metabolitos de DDT foram encontrados em todas as amostras e, em apenas uma, foi encontrado dieldrin. Os níveis de HCH total (soma dos isômeros alfa, beta e gama) estão entre 3 $\mu\text{g/l}$ e 758 $\mu\text{g/l}$, mas 90% das amostras apresentaram valores abaixo de 38 $\mu\text{g/l}$. Para o complexo de DDT (somatória de p-p'DDE e p-p'DDT), os níveis estão entre 10 $\mu\text{g/l}$ e 2610 $\mu\text{g/l}$. Este máximo de 2610 $\mu\text{g/l}$ é muito mais alto que os outros níveis encontrados, pois 80% das amostras estão abaixo de 318 $\mu\text{g/l}$.

DESCRITORES: leite humano, análise; pesticidas organoclorados (resíduos), determinação em leite humano; cromatografia em fase gasosa com detector de captura de elétrons.

INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental por resíduos de pesticidas organoclorados tem sido altamente estudada em razão da persistência e acumulação na cadeia alimentar desses compostos.

O exame dos fluídos biológicos e tecido adiposo humano tem servido como índice do nível de contaminação das populações, causada pela poluição do ambiente e, principalmente, dos alimentos.

O leite humano tem sido objeto de investigações de resíduos de pesticidas desde 1951, quando LAUG *et alii*⁷ encontraram resíduos de DDT em 30 das 32 amostras analisadas. Desde então, inúmeros estudos têm sido feitos em várias áreas rurais e urbanas, servindo como indicador da contaminação do meio ambiente pelos organoclorados.

O Programa Conjunto FAO/OMS de Monitoramento da Contaminação de Alimentos e Rações inclui o leite materno entre os alimentos em que se devem pesquisar os níveis de organoclorados. O relatório desse programa mostra as variações observadas nos vários países que realizam esse controle. Uma avaliação desses níveis em São Paulo, Brasil, empregando o método utilizado pela "U.S. Environmental Protection Agency (EPA)"⁴, foi obtido pela análise de 25 amostras de leite humano, sendo um composto de 15 amostras colhidas junto ao Banco de Leite do Hospital do Servidor Público do Estado de São Paulo, coletadas de fevereiro a março de 1979, e outro misto de 4 amostras de leite de voluntárias e 6 amostras do Banco de Leite do Hospital do Servidor Público do Estado de São Paulo, coletadas em diferentes datas de 1981.

* Realizado na Seção de Aditivos e Pesticidas Residuais do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, SP. Apresentado no 5.º Congresso Internacional de Química de Pesticidas da IUPAC, Kyoto, 1982.

** Do Instituto Adolfo Lutz.

MATERIAL E MÉTODO

Material

O histórico das amostras provenientes do Hospital do Servidor Público do Estado de São Paulo, coletadas de doadoras normais do Banco de Leite, está exposto na tabela 1; o histórico das doadoras de leite das voluntárias está na tabela 2.

As amostras do Banco de Leite foram obtidas por sucção mecânica para frascos de vidro de 20 ml, com tampa, e congeladas até o momento da extração dos pesticidas, nunca excedendo a 70 horas. As demais foram coletadas manualmente para frascos de vidro e feita a extração imediatamente.

Reagentes

Sulfato de sódio anidro granulado, p.a.

Hexana, acetonitrila e material (isentos de impurezas para cromatografia em fase gasosa, nas condições de análise)

Florisil, 60-110 "meshes", ativado a 650°C

Padrões de pesticidas organoclorados

Equipamento

Centrifuga com capacidade rotacional de 2.000 rpm

Concentrador de evaporação de 10 ml com coluna modificada (micro Snyder Cat. Kontes n.º R — 569250)

Funil de separação de 50 ml

Concentrador Kuderna-Danish de 150 ml

Microcolunas de vidro de 20 cm de comprimento por 1,0 cm de diâmetro interno, preparadas como segue: colocar uma pequena porção de algodão na extremidade inferior de uma microcoluna, em seguida colocar 1,6 g de florisil e, logo após, adicionar 1,6 g de sulfato de sódio anidro granulado. Lavar a coluna com 50 ml de metanol e, em seguida, com 50 ml de hexana e deixar em estufa a 135°C, durante uma noite. Para rotina de trabalho é conveniente preparar um grande número de colunas ao mesmo tempo e guardá-las na estufa até o momento de serem usadas.

TABELA 1

Histórico das doadoras normais do Banco de Leite do Hospital do Servidor Público do Estado de São Paulo, Brasil

N.º	Idade (anos)	Zona de procedência	Contato com a lavoura
1	25	urbana	não
2	39	rural	não
3	36	rural	não
4	18	urbana	não
5	30	rural	não
6	35	rural	sim
7	38	urbana	não
8	34	urbana	não
9	28	rural	sim
10	24	urbana	não
11	35	rural	não
12	36	rural	não
13	35	urbana	não
14	27	urbana	não
15	35	rural	não
16	30	urbana	não
17	27	urbana	não
18	25	urbana	não
19	35	urbana	não
20	(*)	urbana	não
21	(*)	urbana	não

(*) Não foi fornecida.

TABELA 2

Histórico das doadoras de leite voluntárias, Estado de São Paulo, Brasil

N.º	Idade (anos)	Zona de procedência	Contato com a lavoura
22	29	urbana	não
23	27	urbana	não
24	28	urbana	não
25	29	rural	sim

Método

O método usado foi o da EPA⁴, com pequena diferença na tomada da amostra, que foi de 1 ml e não de 500 mg, como recomendado, por razões de facilidade de medida. Consiste no seguinte:

Extração: Colocar 1 ml da amostra de leite em tubo de centrífuga de 15 ml e adicionar 2,5 ml de acetoneitrila e 0,1 ml de hexana contendo 20 ng de aldrin (serve como referência na recuperação, e para marcar o tempo de retenção relativa). Centrifugar e passar o sobrenadante com auxílio de uma pipeta Pasteur para um funil de separação de 50 ml. Repetir a extração duas vezes com 2,5 ml de acetoneitrila.

Reunir os extratos do funil de separação. Adicionar 25 ml de solução aquosa, a 2%, de sulfato de sódio. Agitar e extrair com três porções de 5,2 e 2 ml de hexana. Reunir os extratos em concentrador Kuderna-Danish de 150 ml e concentrar até mais ou menos 5 ml. Retirar a coluna de Vigreux e colocar a microcoluna Snyder para concentrar até 0,3 ml.

Partição com florissil⁴ Tirar da estufa a microcoluna de florissil (preparada anteriormente) e deixar atingir a temperatura ambiente. Umedecer com 10 ml de hexana e desprezar o eluato. Transferir o extrato concentrado para o topo da coluna e iniciar imediatamente a eluição, passando um total de 12 ml de hexana, em seguida, 12 ml de solução de metanol a 1%, em hexana. Reunir os eluatos em concentrador Kuderna-Danish. Esta fração I pode conter: heptaclor, aldrin, p-p'DDE, o-p'DDT e p-p'DDT. Coletar uma segunda fração em outro concentrador Kuderna-Danish, eluindo com mais 12 ml de solução de metanol a 1%, em hexana. Esta fração II pode conter dieldrin, heptaclorepoxi, endrin, alfa-HCH, beta-HCH, gama-HCH e p-p'DDD. Evaporar ambas as frações e ajustar o volume para 1 ml. Proceder à determinação dos organoclorados, por cromatografia em fase gasosa.

Observações: a) Preparar um branco para cada série de amostras, passando por todas as etapas do método. b) Beta-HCH, gama-

-HCH e p-p'DDD podem aparecer em pequena quantidade na fração I.

Cromatografia em fase gasosa: Foram usados dois cromatógrafos com as seguintes especificações:

a) Cromatógrafo Varian Aerograph 2.100-00, com detector de captura de elétrons, fonte de trítium e com coluna de vidro, em forma de U, de 1/4 de polegada de diâmetro interno, 6 pés de comprimento com fase estacionária 2,5% de QF-1 mais 2,5 de DC-200 em Chromosorb W, 100-120 "meshes", nas seguintes condições: temperatura da coluna, 190°C; temperatura do injetor, 210°C; temperatura do detector, 210°C; fluxo do nitrogênio, 40 ml/min.

b) Cromatógrafo CG-370 com detector de captura de elétrons, fonte de trítium e com coluna de vidro espiral de 1/8 de polegada de diâmetro interno, 6 pés de comprimento, com fase estacionária de 2% OV-17 em Chromosorb W, 100-120 "meshes", nas seguintes condições: temperatura da coluna, 204°C; temperatura do injetor, 216°C; temperatura do detector, 218°C; fluxo de nitrogênio, 40 ml/min.

A sensibilidade dos aparelhos foi ajustada de modo a se obter uma deflexão de 50% da escala do registrador, com 60 picogramas de aldrin, com ruído de 0,1 mm.

As bifenilas policloradas (PCBs), se presentes, poderiam ser detectadas num limite mínimo de 1 mg/l, sendo que não foi evidenciada a presença de PCBs em nenhuma das amostras. Caso isto tivesse ocorrido, dever-se-ia modificar a técnica de extração, pois os picos de PCBs iriam interferir nos resultados.

RESULTADOS

Todas as amostras analisadas continham alguns dos seguintes pesticidas organoclorados: alfa-HCH, beta-HCH, gama-HCH, p-p'DDE e p-p'DDT. A tabela 3 apresenta os resultados das análises feitas e a tabela 4 mostra os valores dos isômeros de HCH reunidos como HCH total e os isômeros e metabólitos de DDT como somatória de DDT.

Na comparação dos resultados em nosso país, com os de outros estudos em outros países, uma dificuldade bastante grande é apresentada pela diferente forma de expressão dos resultados: ppm, ppb, mg/kg, $\mu\text{g}/\text{kg}$, mg/l, $\mu\text{g}/\text{l}$, expressos no leite total ou na gordura. São de grande importância as recomendações de uniformização que têm sido feitas nos últimos anos pelas organizações internacionais FAO e OMS.

Os níveis de HCH total variaram de 3 $\mu\text{g}/\text{l}$ a 758 $\mu\text{g}/\text{l}$, com média de 49 $\mu\text{g}/\text{l}$ e 90º percentil de 38 $\mu\text{g}/\text{l}$, sendo que apenas duas amostras apresentaram valores acima de 100 $\mu\text{g}/\text{l}$. Os níveis da somatória de DDT variaram de 15 $\mu\text{g}/\text{l}$ a 2.610 $\mu\text{g}/\text{l}$ (sendo este valor encontrado na mesma amostragem que apresentou 758 $\mu\text{g}/\text{l}$ de HCH total), com média de 278 $\mu\text{g}/\text{l}$ e 90º percentil de 686 $\mu\text{g}/\text{l}$.

TABELA 3

Níveis dos pesticidas organoclorados em leite humano ($\mu\text{g}/\text{l}$)

Amostra n.º	α -HCH	γ -HCH	β -HCH	p-p'DDE	p-p'DDT
01	10	1	2	209	30
02	4	2	3	144	22
03	19	13	1	564	150
04	6	2	1	252	61
05	16	18	140	142	42
06	1	5	9	142	36
07	8	6	6	180	30
08	5	6	1	630	56
09	32	66	660	1752	858
10	13	1	1	160	1
11	11	12	15	55	40
12	5	3	6	60	39
13	10	8	14	72	22
14	4	5	9	135	40
15	6	3	4	267	44
16	2	1	1	28	1
17	3	3	1	291	27
18	1	1	1	22	1
19	2	1	1	15	1
20	1	1	1	23	1
21	1	1	1	23	1
22	1	2	1	26	1
23	2	1	1	74	1
24*	6	1	1	105	1
25**	1	1	1	76	1

* Nesta amostra foi encontrado 1 $\mu\text{g}/\text{l}$ de p-p'DDD.

** Nesta amostra foram encontrados 2 $\mu\text{g}/\text{l}$ de Dieldrin.

TABELA 4
Níveis do HCH total e somatória de DDT em leite humano ($\mu\text{g/l}$)

Amostra n.º	HCH total	Σ DDT
01	13	239
02	9	166
03	33	714
04	9	313
05	174	184
06	15	178
07	20	210
08	12	686
09	753	2610
10	15	161
11	33	95
12	14	99
13	32	94
14	18	175
15	13	311
16	4	29
17	7	318
18	3	23
19	4	16
20	3	24
21	3	24
22	4	27
23	4	75
24	8	106
25	3	77

DISCUSSÃO

Em 1951, LAUG *et alii*⁷, em Washington, Estados Unidos, num estudo de 32 amostras de leite humano, verificaram a presença de DDT em 30, com um mínimo de 0,01 ppm e um máximo de 0,77 ppm.

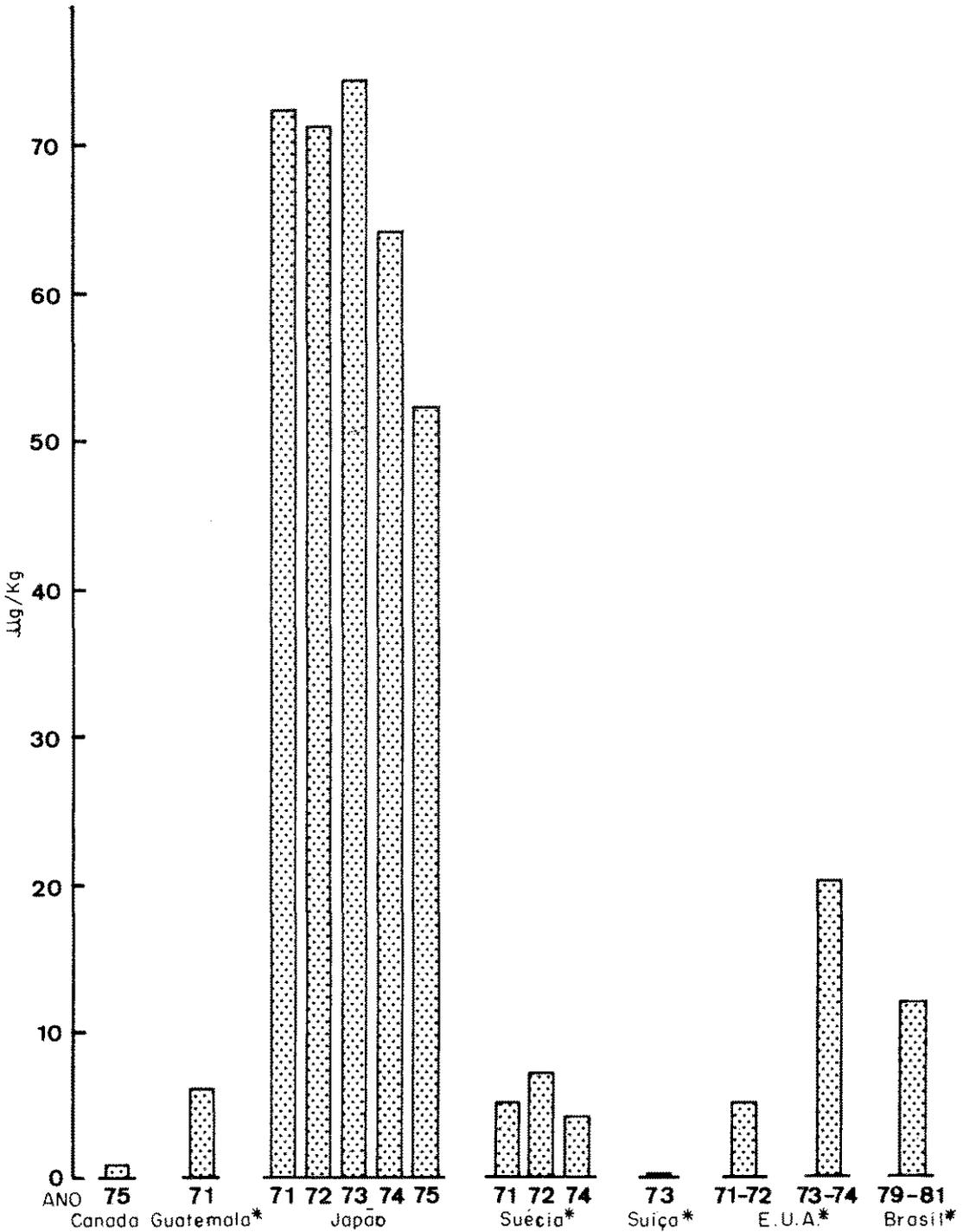
SAVAGE *et alii*⁸, no período de 1971 a 1972, analisaram 40 amostras de leite de mulheres que moravam na zona rural do Colorado, EUA. Neste trabalho foi relatada a presença de resíduos de p-p'DDE e p-p'DDT em todas as amostras, de beta-HCH em 87,5% das mesmas, dieldrin em 45% e PBCs, em 20%; os mais altos níveis encontrados foram os de p-p'DDE, num intervalo de 19 a 386 ppb na gordura do leite, e p-p'DDT entre 70 a 109 ppb na gordura do leite.

STRASSMAN & KUTZ⁹, de 1973 a 1974, analisaram 57 amostras coletadas de doadoras que residiam em diferentes regiões de Arkansas e Mississipi, EUA. Todas as amostras indicaram que houve exposição das mães ao DDT, com um valor médio de contaminação de 0,344 ppm de DDT total. Este trabalho relata, ainda, a presença de beta-HCH, dieldrin e heptaclorepoxi em algumas amostras analisadas.

Em 1979, CURRIE *et alii*² descreveram dois estudos de determinação de resíduos de pesti-

cidas organoclorados na gordura do leite, feitos em Alberta, Canadá, no período de 1966 a 1970, e de 1977 a 1978. Os resultados mostraram a presença de beta-HCH em todas as amostras coletadas no período de 1977 a 1978, e a ausência no período de 1966 a 1970. Verificaram, também, que os níveis de p-p'DDT em metabolitos foram substancialmente mais baixos no segundo estudo do que no primeiro. Para alfa-HCH, no primeiro período, a média foi de 0,107 ppm e, no segundo, 0,109 ppm; para p-p'DDT, no primeiro período, 1,14 ppm e, no segundo, 0,437 ppm. Todos esses dados indicaram uma diminuição nos valores que foram encontrados no primeiro período, mas mostraram um aumento no número de pesticidas encontrados. Os autores atribuem esse fato a uma mudança no uso de pesticidas na região e uma melhoria das técnicas de análise. Verificaram, também, que não havia correlação entre os valores encontrados e a idade das doadoras.

Em 1981, DILLON *et alii*³ analisaram 154 amostras de leite materno, em Quebec, Canadá. Verificaram que 30% das amostras analisadas excediam o valor de 1,25 mg/kg de DDT na gordura do leite, limite esse estabelecido pela Comissão do Codex Alimentarius para leite de vaca. Dado importante neste



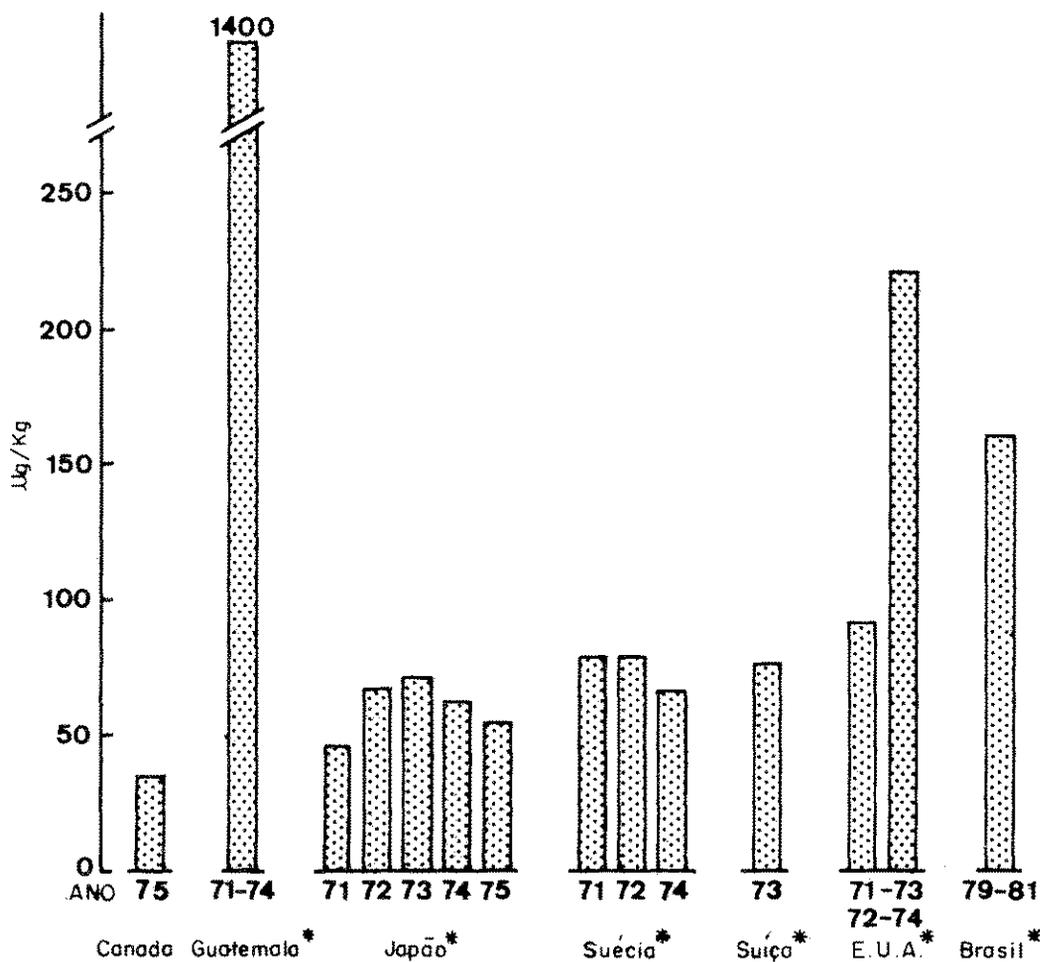
*Não representativo do país como um todo.

FIGURA 1 — Comparação da mediana de HCH total, em leite humano, São Paulo, Brasil, com as medianas dos relatórios dos Centros Colaboradores do Programa Conjunto FAO/OMS de Monitoramento de Contaminação de Alimentos.

trabalho foi a correlação positiva entre as mães que fumavam e a quantidade de resíduo de p-p'DDE encontrado na gordura do leite.

CAMPOS & OLSZINA-MARZYS¹, estudando a contaminação do leite materno, na Guatemala e em El Salvador, encontraram resultados bastante elevados para DDT, com médias de até 3,54 ppm, em Escuintla, região algodoeira da Guatemala, e de 0,695 ppm em Santiago de Maria, em El Salvador. Relatarem, também, a existência de resíduos de outros organoclorados em leite materno, tais como HCH, dieldrin, heptacloropóxido.

Nos relatórios dos Centros Colaboradores do Programa Conjunto FAO/OMS de Monitoramento de Contaminação de Alimentos², o Japão, em 1975, apresentou, para o leite materno, a mediana de 54 $\mu\text{g}/\text{kg}$ para HCH total, enquanto que a encontrada por nós, no Brasil, foi de 13 $\mu\text{g}/\text{l}$. Os valores encontrados pela Suíça, Suécia, Guatemala, Estados Unidos e Canadá foram inferiores a 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Se compararmos a mediana da somatória de DDT de 161 $\mu\text{g}/\text{l}$, notaremos que está próxima da encontrada pelos Estados Unidos, em 1974, que foi de 215 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (fig. 1 e 2).



* Não representativo do país como um todo.

FIGURA 2 — Comparação da mediana da somatória de DDT, em leite humano, São Paulo, Brasil, com as medianas dos relatórios dos Centros Colaboradores do Programa Conjunto FAO/OMS de Monitoramento de Contaminação de Alimentos.

RIALA6/545

LARA, W.H.; BARRETTO, H.H.C. & INOMATA, O.N.K. — Organochlorine pesticide residues in human milk, São Paulo, Brazil, 1979-1981. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 42(1/2):45-52, 1982.

ABSTRACT: A survey was carried out in the city of São Paulo, Brazil, 25 samples obtained in the milk bank of the "Hospital do Servidor Público do Estado de São Paulo", Brasil, as well from some volunteering nursing women. The method of analysis was that described by the Manual of Methods for Pesticide Residues in Human and Environmental Samples — EPA-USA. HCH isomers and metabolites of DDT were found in all samples but just one showed dieldrin. The levels of HCH total (sum of alpha, beta and gamma isomers) ranged from 3 to 758 $\mu\text{g/l}$, but 90% of the samples had levels below 38 $\mu\text{g/l}$. For the complex DDT (sum of metabolites) the levels ranged from 16 to 2610 $\mu\text{g/l}$. This maximum is very far from the other levels because 80% of the samples remained below 318 $\mu\text{g/l}$.

DESCRIPTORS: milk, human, analysis; organochlorine pesticide residues in milk, detection; electron capture gas-liquid chromatography.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CAMPOS, M. & OLSZYNA-MARZYS, A.E. — *Plaguicidas clorados en leche humana, en Guatemala y en El Salvador*. [Apresentado ao Seminário sobre Química Ambiental e Ecotoxicologia, São Paulo, 1977] 21 p.
2. CURRIE, R.A.; KADIS, V.W.; BREITKREITZ, W.E.; CUNNINGHAM, G.B. & BRUNS, G.W. — Pesticide residues in human milk, Alberta, Canada — 1966-1970, 1977-1978. *Pestic. monit. J.*, 13:52-5, 1979.
3. DILLON, J.C.; MARTIN, G.B. & O'BRIEN, H.T. — Pesticide residues in human milk. *Food Cosmet. Toxicol.*, 19:437-42, 1981.
4. ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency, Environmental Toxicology Division. *Analysis of pesticide residues in human and environmental samples: a compilation of methods selected for use in pesticide monitoring programs*. Revisions by A.O.A.C. Research Triangle Park, N.C., 1980. Seção 5, A(2), (a) & (b), p. 1-5.
5. JOINT/FAO/WHO Food and animal feed contamination monitoring programme, Phase II. *Summary report of data received from collaborating centres for food contamination monitoring*. Stage 1-1977. Genève, 1978. [FAO: ESN/MON/78.2. WHO: HCS/FCM/78.2]
6. LARA, W.H.; BARRETTO, H.H.C. & INOMATA, O.N.K. — Variação dos níveis de resíduos de pesticidas organoclorados em leite consumido na cidade de São Paulo em 1979. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 40:65-73, 1980.
7. LAUG, E.P.; KUNZE, F.M. & PRICKETT, C.S. — Occurrence of DDT in human fat and milk. *Arch. ind. Hyg. occup. Med.*, 3:245-6, 1951.
8. SAVAGE, E.P.; TESSARI, J.D.; MALBERG, J.W.; WHEELER, H.W. & BAGBY, J.R. — Organochlorine pesticide residues and polychlorinated biphenyls in human milk, Colorado — 1971-1972. *Pestic. monit. J.*, 7:1-5, 1973.
9. STRASSMAN, S.C. & KUTZ, F.W. — Insecticide residues in human milk from Arkansas and Mississippi, 1973-74. *Pestic. monit. J.*, 10:130-3, 1977.

Recebido para publicação em 26 de março de 1982.