

DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE FOSFINA EM ALIMENTOS *

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

RIALA6/585

BARRETTO, H.H.C.; INOMATA, O.N.K. & LARA, W.H. — Determinação de resíduos de fosfina em alimentos. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 44(2):149-153, 1984.

RESUMO: Fosfina é um fumigante que está sendo usado em nosso país em larga escala. Como é tóxico a bem baixas concentrações, é necessário que se controlem os alimentos em que foi aplicado. Quarenta e cinco amostras de alimentos variados foram analisadas pelo método espectrofotométrico, sendo que em 77,8% destas foram encontrados resíduos. Os níveis variaram entre um máximo de 5,50 mg/kg e um mínimo de 0,01 mg/kg.

DESCRITORES: fosfina, resíduos, determinação em alimentos; contaminantes em alimentos, resíduos de fosfina.

INTRODUÇÃO

Os fumigantes são usados no controle dos insetos, roedores e nematóides. Como geralmente são gases, eles possuem a propriedade de penetrar em áreas às vezes inatingíveis por outros pesticidas. Seu uso está ligado principalmente à área de expurgo de grãos, a granel ou em sacos, em silos ou armazéns.

O fumigante pode causar um problema pela poluição do ar ou contaminação de alimentos pois, apesar de sua grande volatibilidade, seus resíduos podem persistir em produtos alimentares tratados.

No uso crescente dos fumigantes tem-se destacado a utilização de produtos que liberam fosfina.

Estes fumigantes vêm sob a forma de tabletes ou comprimidos de fosfeto de alumínio o qual, em contato com o ar, reage por hidrólise, liberando fosfina. Esta reação é realizada lentamente, sendo necessários de

dois a cinco dias para que o tablete se decomponha.

Fosfina é um gás altamente venenoso para o homem, mas seu mecanismo de ação no organismo humano ainda não é bem conhecido. Parece causar uma depressão do sistema nervoso central, irritação dos pulmões, dando edema pulmonar e dilatação no coração³.

Provas de toxicidade por inalação em ratos acusam uma concentração letal LC_{50} de 11 ppm em quatro horas, e uma concentração tóxica para humanos TC_{LO} de 8 ppm em uma hora³. Estudos mostram que uma exposição, mesmo a baixa concentração, pode levar a um envenenamento crônico. Uma concentração máxima aceitável (MAC) é de 0,18 mg/m³ na Alemanha, e de 0,54 mg/m³ nos Estados Unidos da América⁴.

De acordo com a legislação em vigor¹, fosfina pode ser usada em expurgo de grãos armazenados de amendoim, arroz, aveia, cacau, café, cevada, feijão, girassol, milho,

* Realizado na Seção de Aditivos e Pesticidas Residuais do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, SP.

** Do Instituto Adolfo Lutz.

soja, sorgo e trigo, com as seguintes tolerâncias:

Grãos armazenados	0,1 ppm
Farinha preparada a partir de grãos	0,01 ppm
Cacau	0,01 ppm
Café	0,1 ppm
Girassol (sementes)	0,1 ppm

Poucos são os dados a respeito de resíduos de fumigantes em alimentos em nosso país. Café, um dos produtos de grande comércio do Brasil, tem sido tratado em armazéns, tanto do Instituto Brasileiro do Café como do porto de Santos, com vários produtos como brometo de metila, malation e, atualmente, malation e deltametrina (K-biol). Quando há infestação de carunchos, a fumigação é feita com fosfina. Até hoje nunca houve problemas com resíduos de fosfina em café, pois esse tratamento é feito por técnicos especializados, e com rigoroso controle.

Entre as amostras recebidas para análise de resíduos de fosfina, na Seção de Aditivos e Pesticidas Residuais do Instituto Adolfo Lutz, foi verificado que, em amostras de arroz, soja, amendoim, cacau, chocolate, banana e alho, o uso de fosfina nestes produtos era evidente.

O método utilizado para determinar resíduos de fosfina foi o que se baseia na liberação da fosfina em presença de ácido sulfúrico diluído, recebida em água de bromo. A fosfina é oxidada pelo bromo, passando a fosfato, que é determinado colorimetricamente².

MATERIAL E MÉTODO

Foram analisadas 45 amostras de diferentes espécies de alimentos da região da Grande São Paulo.

Material

Conjunto para destilação: balão de fundo redondo de 1.000 ml com duas bocas laterais de 24/40 e uma central de 45/50; frascos lavadores de gases; banho-maria; cilindro de nitrogênio. Montar em capela, conforme figura da página seguinte.

Funil de separação de 500 ml

Tubos graduados

Frascos de Kjeldahl de 800 ml

Espectrofotômetro

Nota — Todo o material de vidro deverá ser lavado com solução aquosa de HCl 6 N e posterior lavagem com água bidestilada.

Reagentes

Sulfato de hidrazina a 0,15%

Molibdato de amônio a 2,5%

Solução-padrão de KH_2PO_4 (8 $\mu\text{g/ml}$ de fósforo)

Ácido sulfúrico a 10%

Comprimido de Gastoxin ou Fostoxin

Nota — Todos os reagentes deverão ser preparados com água bidestilada.

Procedimento

Transferir 300 g da amostra para o frasco de três bocas do conjunto de destilação e, com o auxílio de um funil de separação, adaptado à boca central, adicionar 300 ml de H_2SO_4 a 10%. Colocar cerca de 150 ml de água de bromo saturada em cada um dos frascos lavadores de gases. Borbulhar nitrogênio durante 30 minutos e, em seguida, aquecer por duas horas em banho-maria. A temperatura final da solução deverá estar em torno de 90°C. Após o aquecimento, transferir o conteúdo dos frascos lavadores para o frasco Kjeldahl de 800 ml, lavar os frascos novamente com duas porções de 30 ml de água bidestilada e reunir as águas de lavagem no Kjeldahl. Concentrar em mantas de aquecimento até aproximadamente 2 ml, em capela de boa tiragem. Transferir quantitativamente o concentrado para uma proveta de 10 ml com tampa esmerilhada. Adicionar a este 2 ml de H_2SO_4 5 N, 0,5 ml de sulfato de hidrazina a 0,15% e 1 ml de molibdato de amônio a 2,5%. A proveta deverá ser invertida várias vezes após a adição de cada reagente. Ajustar o volume para 10 ml com água bidestilada. Fechar o tubo e colocar em banho-maria por 10 minutos. Após o resfriamento a temperatura ambiente, medir a intensidade de cor desenvolvida em espectrofotômetro a 730 nm, usando como branco a solução resultante de todo o procedimento anterior, sem a amostra. Deverá ser feito um branco dos reativos para verificar a possível presença de fosfatos. Calcular a quantidade de fósforo da amostra, usando a curva-padrão previamente estabelecida.

Curva-padrão — Fazer a curva-padrão pipetando alíquotas de solução-padrão correspondentes a 0,4; 0,8; 1,6; 2,4; 3,2; 4,0 e 4,8 μg de fósforo. Desenvolver a cor como descrito no procedimento acima e fazer a leitura. Para obter fosfina, multiplique o conteúdo do fósforo pelo fator 1,097 (fosfina % = $P \times 1,097$).

Recuperação — Colocar um comprimido de Gastoxin ou Phostoxin num frasco Erlenmeyer de 250 ml, com junta esmerilhada, e 50 ml de água. Destilar rapidamente através de uma conexão de vidro em U, tendo uma das pontas ligada ao Erlenmeyer, de maneira bem vedada, e a outra mergulhada em um frasco contendo 100 ml de dissulfeto de carbono. Após 2 horas, retirar o frasco

da conexão e preparar com a solução obtida uma solução de trabalho, diluindo, numa proporção de 1:200, com dissulfeto de carbono. (Estocar a solução-padrão mãe à temperatura de 0°C, e renovar a solução de trabalho a cada 5 dias).

Tomar uma alíquota de 3 ml da solução de trabalho e colocar em frasco Kjeldahl contendo 10 ml de água de bromo. Concentrar até 2 ml e determinar a concentração de fosfina, seguindo o procedimento já descrito. Transferir 300 g de uma amostra isenta de fosfina para o frasco de 3 bocas do conjunto de destilação, adicionar 300 ml de H₂SO₄, a

10%, e 3 ml da solução de trabalho. Seguir como descrito no procedimento e determinar a quantidade de fosfina recuperada.

RESULTADOS E CONCLUSÃO

A tabela da página seguinte mostra os níveis de resíduos de fosfina das análises efetuadas em 45 amostras. Observamos que em 10 amostras (22,2%) não foram encontrados resíduos de fosfina, em 22 amostras (48,8%) os resíduos estavam abaixo de 0,01 ppm e, em 13 amostras (28,8%), estavam acima de 0,01 ppm.

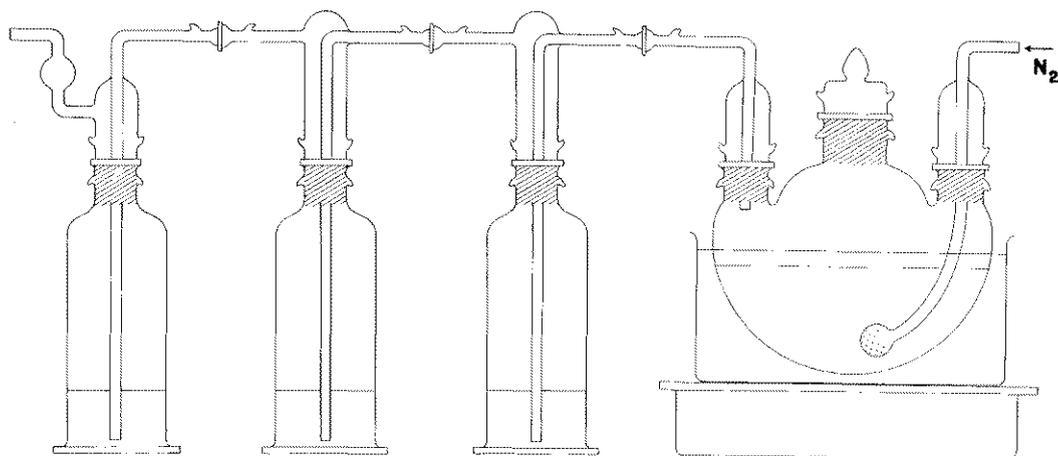


FIGURA -- Conjunto para destilação.

O valor mais significativo, de 5,5 ppm, foi encontrado em uma amostra de alho, o que está em desacordo com a legislação em vigor que não prevê resíduos de fosfina neste produto.

A presença de resíduos de fosfina em amostras de alho, banana e chocolate mostra que está havendo um uso inadequado deste fumigante. Mesmo nos produtos para os quais há permissão de uso (arroz, cacau), nem sempre os valores por nós encontrados estão dentro dos limites legais. Assim, a amostra n.º 3 (arroz) e a n.º 4 (cacau) apresentam

níveis muito altos, demonstrando falta de técnica na aplicação deste fumigante.

Nenhuma comparação dos resultados com os de trabalhos já realizados pôde ser feita, devido à falta de pesquisas similares publicadas.

Em virtude dos resultados encontrados, é evidente a necessidade de uma fiscalização atuante, constante e enérgica quanto à aplicação deste fumigante em produtos armazenados e, até mesmo, em produtos a eles relacionados.

TABELA

Níveis de fosfina encontrados em amostras analisadas em 1980

N.º	Amostra	mg/kg (ppm)	N.º	Amostra	mg/kg (ppm)
1	Arroz	0,05	24	Soja	< 0,01
2	Arroz	ND	25	Alho	0,33
3	Arroz	2,53	26	Alho	< 0,01
4	Arroz	ND	27	Alho	5,50
5	Arroz	ND	28	Alho	< 0,01
6	Arroz	ND	29	Amendoim	ND*
7	Arroz	ND	30	Amendoim	ND
8	Arroz	ND	31	Amendoim	0,06
9	Arroz	0,01	32	Chocolate	0,02
10	Arroz	< 0,01	33	Banana	< 0,01
11	Arroz	< 0,01	34	Banana	0,01
12	Arroz	< 0,01	35	Banana	< 0,01
13	Arroz	< 0,01	36	Banana	0,03
14	Arroz	< 0,01	37	Banana	ND
15	Arroz	< 0,01	38	Banana	0,01
16	Arroz	< 0,01	39	Banana	0,04
17	Arroz	< 0,01	40	Cacau	1,05
18	Arroz	< 0,01	41	Cacau	ND
19	Arroz	< 0,01	42	Cacau	0,01
20	Arroz	< 0,01	43	Cacau	< 0,01
21	Feijão	< 0,01	44	Cacau	< 0,01
22	Feijão	< 0,01	45	Cacau	< 0,01
23	Soja	< 0,01			

* ND = Não detectado.

RIALA6/585

BARRETTO, H.H.C.; INOMATA, O.N.K. & LARA, W.H. — Determination of phosphin residues in foods. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 44(2):149-153, 1984.

ABSTRACT: Phosphin is an agricultural spray which is much used in Brazil. Because of its toxicity at even low concentrations, 45 samples of various foods were examined by the spectrophotometric procedure. Residues were found in 77.8% of the specimens. Levels ranged from 0.01 to 5.5 mg/kg.

DESCRIPTORS: phosphin residues in foods, determination; food contaminants, phosphin residues.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRASIL. Leis, decretos, etc. — Portaria SNVS n.º 10 de 8 de março de 1985, Ministério da Saúde. *Diário Oficial*, Brasília, 14 mar. 1985. Seção I, p. 4591-4641. Atribui à DINAL a compilação da Relação de substâncias com ação tóxica sobre animais ou plantas...
2. ESTADOS UNIDOS. Department of Health, Education, and Welfare. Food and Drug Administration — *Pesticide analytical manual*. v. 2: *methods for individual pesticide residues*. Rockville, Md., 1968. p. 1-6. (Pesticide Reg. Sec. 120.225)
3. SAX, N.I. — *Dangerous properties of industrial materials*. 5th ed. New York, Van Nostrand/Reinhold, 1979.
4. WORTHING, C.R., ed. — *The pesticide manual, a world compendium*. 6th ed. London, British Crop Protection Council, 1979. p. 10.

Recebido para publicação em 28 de fevereiro de 1984.

