

VARIAÇÃO DOS NÍVEIS DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS ORGANOCORADOS EM LEITE CONSUMIDO NA CIDADE DE SÃO PAULO EM 1979 *

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

RIALA6/501

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(1):65-73, 1980.

RESUMO: Quarenta e quatro amostras de leite comercializado na cidade de São Paulo foram coletadas de fevereiro a dezembro de 1979 e analisadas para determinação de resíduos de pesticidas organoclorados, a fim de comparar os dados atuais com os anteriores e avaliar as variações decorrentes das medidas regulamentares do uso dos organoclorados, tomadas nos últimos anos. Foram encontrados isômeros de BHC (hexaclorociclo-hexano) em todas as amostras e pp'DDE (metabolito do DDT) em 95,4% das mesmas, sendo que, em apenas 15,9%, este metabolito estava acompanhado dos isômeros pp'DDT e op'DDT. O valor médio para BHC total foi de 0,21 mg/kg com um máximo de 0,48 mg/kg e um mínimo de 0,03 mg/kg. Embora em níveis de três a sete vezes menores que o máximo e o mínimo encontrados em 1971 para o BHC total, 88,6% das amostras apresenta níveis acima do limite de resíduo não intencional de 0,1 mg/kg estabelecido pela legislação vigente. Quanto aos níveis de DDT, não encontrados em 1971, apresentam-se abaixo do limite permitido de 1,6 mg/kg, sendo a média de 0,03 mg/kg com um máximo de 0,21 mg/kg e um mínimo de 0,00 mg/kg. Todos os valores são expressos em termos de gordura do leite. As medidas de regulamentação tomadas nos últimos anos parece não terem influenciado suficientemente nos níveis de organoclorados no leite.

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

INTRODUÇÃO

Nos últimos dez anos houve conscientização geral da possível contaminação dos alimentos por produtos químicos utilizados nas culturas, no processamento e armazenamento das matérias-primas ou produtos prontos para o consumo.

O uso destas substâncias tem sido benéfico, aumentando e melhorando a produção de alimentos mas, de outro lado, estas substâncias podem remanescer ou transformarem-se nos

alimentos, causando prejuízo à saúde pública. Isto leva a uma demanda de informações e controle. Em vários países e a nível internacional foram organizados programas específicos sobre contaminação de alimentos. Nesses programas foram selecionados três grupos de contaminantes: pesticidas, metais (cádmio e chumbo) e aflatoxinas a serem pesquisados nos alimentos periodicamente. Entre os pesticidas, pela sua persistência e pelo uso que tiveram e continuam tendo, foi recomendada a investigação dos resíduos organoclorados.

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

** Da Seção de Aditivos e Pesticidas Residuais do Instituto Adolfo Lutz.

Em 1971, ALMEIDA & BARRETTO¹ determinaram pesticidas organoclorados em 17 amostras de leite do comércio de São Paulo, encontrando isômeros de BHC (hexaclorociclo-hexano) em teores de 0,007 mg/kg a 0,055 mg/kg de BHC total (soma dos isômeros α , β , γ e δ hexaclorociclo-hexano). Desde então, houve mudanças no campo agrícola, como a expansão de monoculturas como a soja, aumento de emprego de aviação agrícola para aplicação de pesticidas e introdução de novos pesticidas no mercado.

Para uma avaliação atual, foram coletadas amostras de leite comercializado na cidade de São Paulo, e analisadas com método específico para pesticidas organoclorados.

MATERIAL E MÉTODO

Quarenta e quatro amostras de leite pasteurizado de marcas conhecidas e comercializadas na cidade de São Paulo (designadas A, B, C e D) foram coletadas mensalmente de fevereiro a dezembro de 1979.

O método de análise empregado foi o descrito nos métodos oficiais da "Association of Official Agricultural Chemists"², substituindo-se o éter de petróleo por hexana, em todas as suas etapas.

Inicialmente foi feita a homogeneização da amostra e a extração da gordura; na gordura, foi feita a extração dos pesticidas por partição em acetoneitrila; a purificação dos extratos foi feita por eluição em coluna de Florisil com solventes que permitem a separação de α BHC, γ BHC, β BHC e δ BHC aldrin, op'DDE, pp'DDE, op'DDD, pp'DDD, op'DDT, pp'DDT, PCBs, heptacloro, heptacloro hepóxido, metoxicloro, mirex numa eluição, e endrin, dieldrin em outra. Seguiu-se a concentração dos eluatos e a determinação dos organoclorados em cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons.

Para a cromatografia em fase gasosa foram usados dois aparelhos:

Cromatógrafo Varian Aerograph 2.100-00, com coluna de vidro em U de 1/4 de polegada de diâmetro interno, 6 pés de comprimento, com fase estacionária de 2,5% QF-1 + 2,5% do DC-200 em Chromosorb W 100-120 "mesh", com as seguintes condições de otimização:

- Temperatura da coluna — 190 °C;
- Temperatura do detector — 210 °C;
- Temperatura do injetor — 210 °C;
- Fluxo de nitrogênio — 40 ml/min

Cromatógrafo CG 370, com coluna de vidro espiralada, de 1/4 de polegada de diâmetro interno, 6 pés de comprimento, com fase estacionária de 2% de OV-17 em Chromosorb

W 100-120 "mesh", com as seguintes condições de otimização:

- Temperatura da coluna — 204 °C;
- Temperatura do detector — 218 °C;
- Temperatura do injetor — 216 °C;
- Fluxo de nitrogênio — 40 ml/min

A sensibilidade dos aparelhos foi ajustada de modo a se conseguir uma deflexão de 60% da escala do registrador com 300 picogramas de aldrin, com ruído de 0,1 mm.

A identificação dos picos encontrados nos cromatogramas foi feita pela comparação dos tempos de retenção com padrões submetidos às mesmas condições de análise nas duas colunas, e a determinação quantitativa foi feita pela comparação das áreas dos picos. A recuperação foi testada com uma mistura de padrões, sendo de 95% para isômeros de BHC, acima de 80% para pp'DDE, op'DDD, pp'DDD, op'DDT e pp'DDT, e de 77% para op'DDE.

Bifenilas policloradas (PCBs), se presentes em níveis acima de 2 mg/kg na gordura, poderiam ser detectadas sem modificação do processo. Em nenhuma das amostras se obteve evidência da presença de PCBs. Caso isto tivesse ocorrido, teriam sido introduzidas modificações na técnica de separação dos pesticidas, pois os PCBs iriam interferir nos resultados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram encontrados resíduos dos isômeros α , β , δ BHC, dos isômeros op'DDT e pp'DDT, e dos metabolitos pp'DDE e pp'DDD.

Os isômeros de BHC foram somados e apresentados com BHC total e os isômeros e metabolitos de DDT foram somados e apresentados como Σ DDT.

Não foram detectados outros organoclorados, o que significa que os níveis devem estar abaixo de 0,01 mg/kg (limite de sensibilidade do método). Como as usinas de pasteurização recebem quantidades diferentes vindas de várias procedências, o leite por elas produzido representa uma mistura de várias amostras que portanto terão, em níveis detectáveis, aqueles resíduos mais difundidos.

Nas tabelas 1, 2, 3 e 4 estão os resultados encontrados na gordura das amostras A, B, C e D e os teores de gordura das mesmas para cálculo no leite, se necessário.

Nas tabelas 5 e 6 estão os resultados expressos em BHC total e Σ DDT.

Em todas as amostras foram encontrados isômeros de BHC, com exceção do isômero delta.

É interessante observar a presença de pp'DDE, metabolito mais persistente do DDT,

LARA, W. H.; BARRETTO, H. H. C. & INOMATA, O. N. K. — Variação dos níveis de pesticidas organoclorados em leite consumido na cidade de São Paulo em 1979. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 40(1): 65-73, 1980.

TABELA 1

Resíduos de pesticidas organoclorados, mg/kg (ppm), na gordura do leite

Amostra A

Mês	Gordura %	α BHC	γ BHC	β BHC	pp'DDE	pp'DDD	op'DDT	pp'DDT
Fevereiro	3,5	0,05	0,01	0,02	0,05	0,02	tr *	0,02
Março	3,2	0,15	0,02	0,04	0,06	tr	nd **	tr
Abril	3,3	0,02	0,01	0,03	0,01	nd	tr	tr
Maiο	3,8	0,26	0,07	0,05	0,02	tr	nd	tr
Junho	3,3	0,30	0,01	0,06	0,02	0,01	nd	0,01
Julho	2,9	0,10	0,01	0,09	0,03	0,01	nd	0,01
Agosto	3,6	0,40	0,01	0,05	tr	nd	nd	nd
Setembro	3,6	0,14	0,02	0,09	0,03	nd	nd	nd
Outubro	3,5	0,08	tr	0,02	0,03	nd	0,04	0,01
Novembro	4,2	0,15	0,01	0,03	nd	nd	nd	nd
Dezembro	3,5	0,23	0,01	0,02	0,02	tr	nd	tr

* tr = traços (abaixo de 0,01 mg/kg).

** nd = não detectado (não aparecimento de pico no cromatograma).

TABELA 2

Resíduos de pesticidas organoclorados, mg/kg (ppm), na gordura do leite

Amostra B

Mês	Gordura %	α BHC	γ BHC	β BHC	pp'DDE	pp'DDD	op'DDT	pp'DDT
Fevereiro	3,1	0,05	0,02	0,04	0,03	0,02	nd *	nd
Março	3,8	0,07	0,01	0,03	0,08	nd	nd	0,03
Abril	3,6	0,12	0,01	0,02	0,01	tr **	tr	tr
Maiο	4,0	0,26	0,07	0,01	0,01	tr	nd	tr
Junho	3,5	0,13	0,01	0,03	0,01	nd	nd	nd
Julho	3,6	0,12	0,01	0,07	tr	tr	nd	tr
Agosto	3,8	0,07	0,01	0,03	0,02	0,05	nd	0,01
Setembro	3,6	0,11	0,01	0,01	0,04	0,12	nd	0,05
Outubro	3,6	0,14	0,01	0,02	0,02	tr	nd	tr
Novembro	3,8	0,17	0,06	0,01	0,01	nd	tr	tr
Dezembro	3,8	0,23	0,01	0,03	0,01	tr	nd	tr

* nd = não detectado (não aparecimento de pico no cromatograma).

** tr = traços (abaixo de 0,01 mg/kg).

LARA, W. H.; BARRETTO, H. H. C. & INOMATA, O. N. K. — Variação dos níveis de pesticidas organoclorados em leite consumido na cidade de São Paulo em 1979. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 40(1): 65-73, 1980.

TABELA 3

Resíduos de pesticidas organoclorados, mg/kg (ppm), na gordura do leite
Amostra C

Mês	Gordura %	α BHC	γ BHC	β BHC	pp'DDE	pp'DDD	op'DDT	pp'DDT
Fevereiro	2,4	0,10	0,33	0,01	0,03	0,01	nd *	0,01
Março	3,5	0,15	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
Abril	3,2	0,28	0,01	nd	0,01	nd	tr **	tr
Mai	2,4	0,15	0,02	0,01	0,05	nd	nd	tr
Junho	3,9	0,15	0,01	0,07	0,01	nd	nd	nd
Julho	3,0	0,05	0,01	tr	tr	nd	nd	nd
Agosto	3,3	0,12	0,01	0,05	nd	nd	nd	nd
Setembro	3,1	0,13	tr	0,01	0,02	nd	nd	nd
Outubro	3,9	0,14	0,01	0,02	0,01	tr	nd	tr
Novembro	3,4	0,41	0,05	0,02	tr	tr	nd	tr
Dezembro	3,4	0,10	0,01	tr	tr	nd	nd	nd

* nd = não detectado (não aparecimento de pico no cromatograma).

** tr = traços (abaixo de 0,01 mg/kg).

TABELA 4

Resíduos de pesticidas organoclorados, mg/kg (ppm), na gordura do leite
Amostra D

Mês	Gordura %	α BHC	γ BHC	β BHC	pp'DDE	pp'DDD	op'DDT	pp'DDT
Fevereiro	3,6	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	nd *	nd
Março	3,0	0,07	0,01	0,02	tr **	nd	nd	nd
Abril	3,2	0,03	0,01	0,03	tr	nd	nd	nd
Mai	1,8	0,16	0,01	0,01	0,01	nd	nd	nd
Junho	3,7	0,10	0,01	0,11	0,02	nd	nd	tr
Julho	3,2	0,24	0,01	0,03	0,02	tr	nd	tr
Agosto	3,7	0,12	0,01	0,02	0,01	nd	nd	nd
Setembro	3,3	0,16	0,02	0,08	0,01	nd	nd	nd
Outubro	3,3	0,06	tr	tr	0,01	nd	nd	nd
Novembro	3,8	0,27	0,04	0,03	0,01	tr	nd	tr
Dezembro	3,2	0,10	0,07	0,01	0,01	tr	nd	tr

* nd = não detectado (não aparecimento de pico no cromatograma).

** tr = traços (abaixo de 0,01 mg/kg).

LARA, W. H.; BARRETTO, H. H. C. & INOMATA, O. N. K. — Variação dos níveis de pesticidas organoclorados em leite consumido na cidade de São Paulo em 1979. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 40(1): 65-73, 1980.

TABELA 5

Níveis de BHC total, mg/kg (ppm), na gordura do leite encontrados nos meses de fevereiro a dezembro de 1979

Amos- tra	Fev.	Mar.	Abr.	Maió	Jun.	Jul.	Ago.	Set.	Out.	Nov.	Dez.	Média
A	0,08	0,21	0,06	0,38	0,37	0,20	0,46	0,25	0,11	0,19	0,26	0,24
B	0,11	0,11	0,15	0,34	0,17	0,20	0,11	0,13	0,17	0,34	0,37	0,20
C	0,44	0,18	0,29	0,18	0,23	0,06	0,18	0,15	0,15	0,48	0,11	0,22
D	0,03	0,10	0,07	0,18	0,22	0,28	0,15	0,36	0,11	0,35	0,18	0,18

TABELA 6

Níveis de Σ DDT, mg/kg (ppm), na gordura do leite encontrados nos meses de fevereiro a dezembro de 1979

Amos- tra	Fev.	Mar.	Abr.	Maió	Jun.	Jul.	Ago.	Set.	Out.	Nov.	Dez.	Média
A	0,10	0,08	0,03	0,04	0,05	0,06	0,01	0,03	0,08	nd	0,04	0,04
B	0,05	0,11	0,04	0,03	0,01	0,03	0,03	0,21	0,04	0,03	0,03	0,06
C	0,05	0,05	0,03	0,06	0,01	0,01	nd	0,02	0,03	0,03	0,01	0,02
D	0,04	0,01	0,01	0,01	0,03	0,04	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03	0,02

* nd = não detectado (não aparecimento de pico no cromatograma).

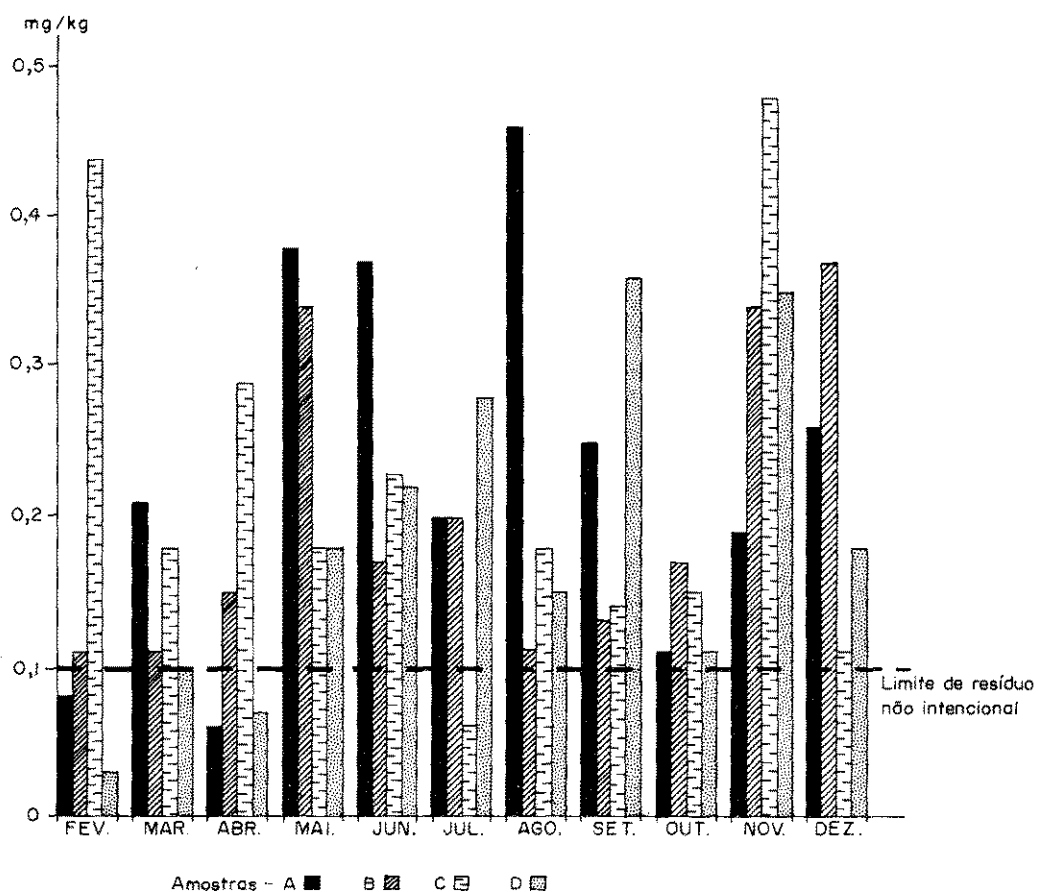


FIGURA 1 — Níveis de BHC total na gordura do leite.

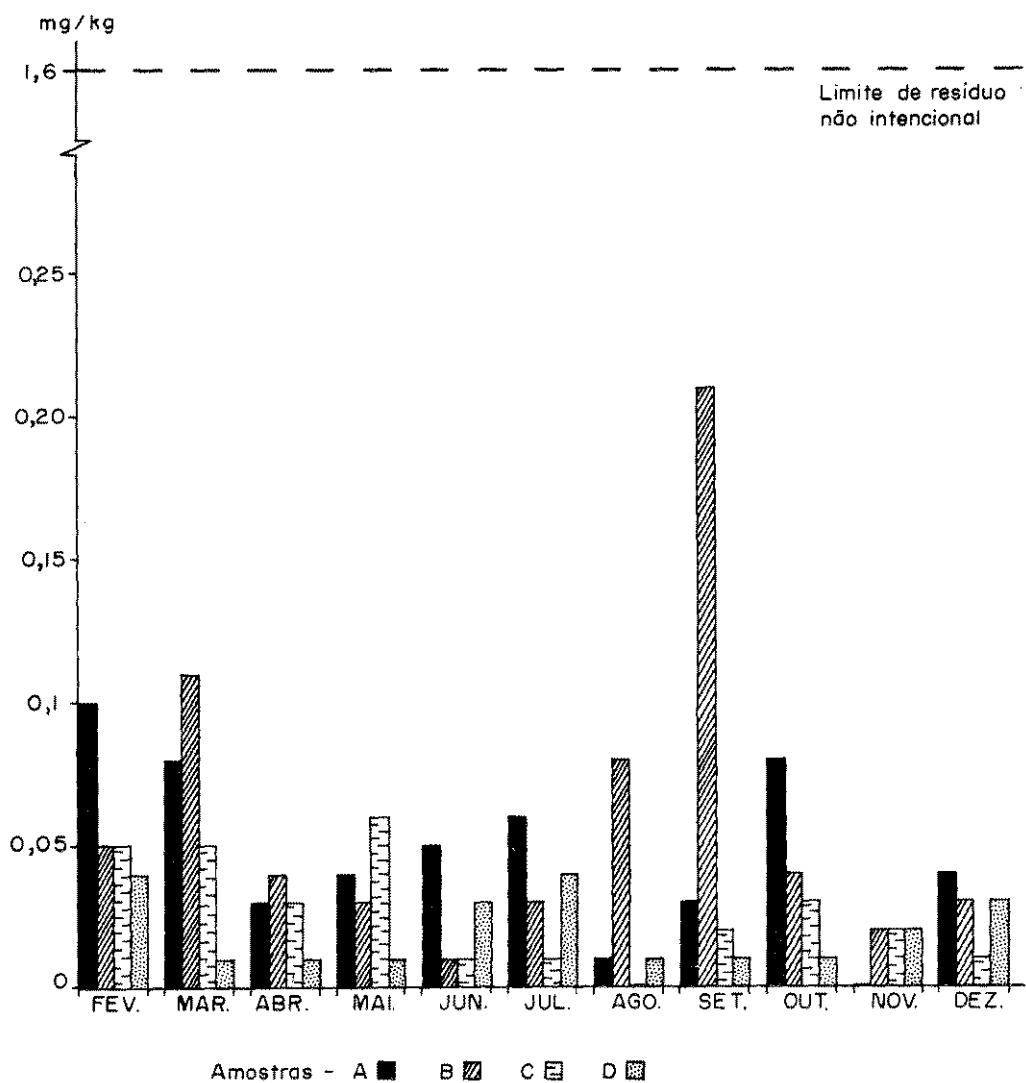


FIGURA 2 — Níveis de Σ DDT na gordura do leite.

em 95,4% das amostras, sendo que, em apenas 15,9% das mesmas, ele vem acompanhado de op-DDT e pp-DDT.

Os níveis da Σ DDT são sempre menores que os níveis de BHC total.

A legislação brasileira, através das Resoluções 41/77 e 18/79, estabeleceu limites de resíduos não intencionais na ordem de 0,05 mg/kg para DDT no leite e de 0,1 mg/kg para BHC total na gordura do leite^{3,4}.

Essa diferente maneira de expressar os resultados também aparece na literatura, havendo trabalhos que se referem a resultados na gordura e outros no produto, exigindo cálculo e conhecimento do teor de gordura do mesmo. Para leite, normalmente se considera 3% de gordura, o que transformaria o limite de 0,05 mg/kg de DDT no leite em 1,6 mg/kg na gordura do mesmo.

Se for considerado 4% de gordura, esse valor seria 1,25 mg/kg, que é o limite máximo estabelecido pela Comissão do Codex Alimentarius⁵.

Assim, se compararmos os valores encontrados, a Σ DDT está bastante abaixo do limite permitido. O mesmo não ocorre com os resíduos de BHC total que se encontram em 88,6% das amostras analisadas acima do limite de 0,1 mg/kg. Nas figuras 1 e 2 isto pode ser bem visualizado.

A situação atual dos resíduos organoclorados no leite da cidade de São Paulo é diferente da encontrada em 1971. Os resíduos de BHC total passaram de um máximo de 0,05 mg/kg e mínimo de 0,007 mg/kg a um máximo de 0,016 mg/kg e mínimo de 0,001 mg/kg, significando uma redução de 3 a 7 vezes nos valores encontrados respectivamente. Resíduos de DDT foram detectados em 1979 enquanto não o foram em 1971.

A situação atual dos níveis de resíduos de BHC total e Σ DDT não é muito diversa daquela apresentada por outros países, como mostra o relatório da 1.ª fase do Programa FAO/OMS para Monitoria da Contaminação de Alimentos, em que treze países (Áustria, Canadá, Dinamarca, Estados Unidos, Holanda, Hungria, Inglaterra, Irlanda, Japão, Polônia, República Federal Alemã, Suécia, Suíça) forneceram dados destes resíduos⁶.

Os dados fornecidos pelos Centros Colaboradores daquele programa para Σ DDT na gordura do leite mostram um declínio nos valores encontrados para Σ DDT na Hungria, Japão e Holanda, de 1971 a 1975, enquanto que no Canadá, Estados Unidos e Suíça, durante esse período, os valores se mantiveram relativamente baixos. Para o ano de 1975 os valores dos seis países mostram um nível de 0,03 a 0,04 mg/kg na gordura do leite. Os níveis por nós encontrados apenas em alguns meses ultrapassaram esses valores.

Sendo a injeção diária aceitável (IDA) para Σ DDT, estabelecida pela Comissão do Codex Alimentarius⁵, de 0,005 mg/kg de peso corpóreo, um adulto de 60 kg, consumindo um litro de leite por dia com nível de 0,007 mg/kg (máximo Σ EDT encontrado) estaria ingerindo 0,0001 mg/kg de peso corpóreo, o que representaria 2,3% do valor da IDA.

Quanto ao BHC total, os dados fornecidos pelo Japão mostram um declínio da presença de BHC total, na gordura do leite, de 1,49 mg/kg em 1971, para 0,48 mg/kg, em 1972, chegando a 0,15 mg/kg, em 1975. Esses dados estão relacionados com a proibição da fabricação e uso de BHC no Japão, em 1971. Os níveis encontrados em 1975 no Canadá, de 0,01 mg/kg; na Holanda, de 0,04 mg/kg, e nos Estados Unidos, menores do que 0,02 mg/kg, mostram que os níveis de BHC não apresentam problemas nesses países.

Quanto à injeção diária aceitável, o fato de não haver IDA estabelecida para BHC total não permite calculá-la. Para o isômero gama 99,9% puro, Lindano, a IDA estabelecida é de 0,01 mg/kg de peso corpóreo⁵.

A figura 1 mostra uma grande variação entre as amostras analisadas, em relação aos meses da coleta. A média final de 0,21 mg/kg de resíduos na gordura do leite coloca o Brasil em situação semelhante à do Japão, em 1974.

CONCLUSÃO

As medidas de regulamentação tomadas nos últimos anos pelos Ministérios da Agricultura e da Saúde do Brasil, visando a restrição do uso dos pesticidas organoclorados, parece não terem influído de maneira efetiva nos níveis desses pesticidas no leite de consumo na cidade de São Paulo.

No período de 1971 a 1979 houve um ligeiro decréscimo nos níveis de BHC total, mas aparecem níveis de Σ DDT antes não existentes.

A necessidade de maior fiscalização e educação para uso correto dos pesticidas organoclorados continua existindo.

Agradecimentos

Agradecemos à U. S. Environmental Protection Agency, Health Effects Research Laboratory Environmental Toxicology Division — Research Triangle Park, N. C. pelo fornecimento dos padrões de pesticidas, e à Divisão de Alimentação Pública da Coordenadoria da Saúde da Comunidade da Secretaria de Estado da Saúde de São Paulo pela coleta das amostras.

RIALA6/501

LARA, W. H.; BARRETTO, H. H. C. & INOMATA, O. N. K. — Variation in the levels of organochlorine pesticide residues in cow milk consumed in the city of São Paulo, Brazil, in 1979. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 40(1): 65-73, 1980.

ABSTRACT: Forty-four samples of cow milk commercially available in the city of São Paulo, collected from February to December, 1979, were analysed for organochlorine pesticide residues. Isomers of BHC (hexachlorocyclohexane) were found in all samples while pp'DDE was found in 95.4% of the samples. Only 15.9% of the samples included also the pp'DDT and op'DDT isomers. The average for total BHC was 0.21 mg/kg with a maximum of 0.48 mg/kg and a minimum of 0.03 mg/kg. These levels are three to seven times lower than the levels found for total BHC in a previous survey in 1971. Nevertheless, 86.6% of the samples is above the limit of "non-intentional" residue (0.1 mg/kg) established by Brazilian laws. DDT was not detected in 1971, but the current level (average, 0.03 mg/kg, with a maximum of 0.02 mg/kg and a minimum of 0.00 mg/kg) is below the level allowed, 1.6 mg/kg. All values are expressed in terms of milk fat. It seems that the legal requirements established in the last years have not yet had an acceptable and practical effect.

DESCRIPTORS: milk, organochlorine pesticide residues detection; pesticides, organochlorine residues (in milk) detection; electron capture gas-liquid chromatography.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALMEIDA, M. E. W. & BARRETTO, H. H. C. — Resíduos de pesticidas clorados em leite consumido em São Paulo. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 31:13-20, 1971.
2. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS — *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. 12th ed. Washington, A.O.A.C., 1975. p. 523, item 29.012c.
3. BRASIL. Leis, Decretos, etc. — Resolução normativa N.º 18/79. *Diário Oficial*, Brasília, 8 out. 1979. Seç. II, pt. I, p. 14758-62. Aprova monografias para os produtos: Maneb, Mancozeb, Oxicarboxim, Protoato, Metomil, Binapacril, Metoxicloro, Omeato, Dimetoato, Dicofol, Lindano e BHC.
4. BRASIL. Leis, decretos, etc. — Resolução N.º 41/77. *Diário Oficial*, Brasília, 3 jan. 1978 Seç. I, pt. I, p. 103. Aprova monografia para o pesticida DDT.
5. COMMISSION DU CODEX ALIMENTARIUS — *Guide concernant les limites maximales codex pour les résidus de pesticides*. Rome, FAO/OMS, 1978. (CAC/PR 1-1978)
6. 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 I — 1977. Geneva, 1979.

Recebido para publicação em 3 de junho de 1980.

