

RESÍDUOS DE PESTICIDAS CLORADOS EM CONSERVAS DE CARNE BOVINA ⁽¹⁾

CHLORINATED PESTICIDE RESIDUES IN PRESERVED MEAT

WALKYRIA H. LARA ⁽²⁾
HELOISA H. C. BARRETO ⁽²⁾
MICKIKO Y. TAKAHASHI ⁽²⁾

SUMMARY

A total of 120 samples of preserved meat were analysed for chlorinated pesticide residues by gas chromatographic methods. The alpha, beta and gamma isomers of BHC were found in all samples. The delta isomer was found only in very small amounts in the majority of samples. The amounts of total BHC (on fat) varied from 0.02 to 1.69 ppm with an average of 0.39 ppm. This represents an appreciable degree of contamination. In general it was found that "corned beef" which contains deposit fat shows higher values than the "roast beef" which contains interstitial fat.

INTRODUÇÃO

Durante os últimos trinta anos, o uso de um grande número de substâncias tóxicas na agricultura e pecuária, como os inseticidas, fungicidas, herbicidas e acaricidas, trouxe de um lado, benefícios para a produção e proteção de alimento mas, de outro lado, novos problemas. Estas substâncias tóxicas, acumulando-se em pequenas quantidades no solo, águas, plantas e animais constituem os resíduos de pesticidas.

Com os estudos toxicológicos já realizados, a melhoria dos métodos de detecção de resíduos, a síntese de novos produtos mais específicos e que deixam menos resíduos, foram estabelecidos limites de tolerância para resíduos de pesticidas nos mais variados alimentos e rações para animais.

Na década de 60, inúmeros levantamentos foram feitos em vários países, a fim de determinar resíduos de pesticidas nos mais variados alimentos e rações e em séres humanos ^{1, 4, 5, 6, 7, 8, 9}.

No Brasil, onde o uso de pesticidas clorados somente agora vem sendo substituído por fosforados e onde o controle do uso correto de pesticidas é dificultado por inúmeras razões — falta de conhecimentos por parte dos aplicadores, e a extensão do país — é de grande importância o levantamento de dados a respeito de resíduos de pesticidas em alimentos, a fim de se ter conhecimento da situação existente, ou melhor, do grau de contaminação já alcançado.

ALMEIDA e BARRETO ², em determinações em leite consumido na cidade de São Paulo, verificaram a presença constante de resíduos de BHC em todas as amostras analisadas.

O presente trabalho mostra os resultados do controle de conservas de carne bovina.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram analisadas 120 amostras de conserva de carne bovina, enlatada, para exportação; 45, de "Corned Beef", 45 de "Roast Beef" e 30, de "Chopped Beef" que, no mercado interno, são vendidas com o nome de

(1) Trabalho realizado na Seção de Aditivos e Pesticidas Residuais do Instituto Adolfo Lutz. Apresentado na 23.^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Curitiba, Paraná, 1971.

(2) Da Seção de Aditivos e Pesticidas Residuais do Instituto Adolfo Lutz.

“Carne Bovina em Conserva” “Carne Assada com Mólho” e “Fiambre de Carne Bovina”. Essas amostras correspondem a uma produção de 3.000 toneladas de conservas, de um frigorífico de São Paulo que recebe gado procedente de vários pontos do estado, da região norte e noroeste.

Os métodos de análise empregados foram, em linhas gerais, os descritos nos “Métodos Oficiais da A.O.A.C.”³.

Compreendem a preparação e homogeneização da amostra, a extração com solventes, da gordura e dos pesticidas dissolvidos na gordura, a separação dos pesticidas por partição em acetronitrila, a cromatografia em coluna de Florisil, a concentração dos eluatos e a determinação em cromatografia em fase gasosa com detector de captura eletrônica.

Na eluição dos resíduos na coluna de Florisil foi empregada uma solução a 6%, e a seguir uma, a 15%, de éter etílico em éter de petróleo 30-60°C. Na primeira, *fração A*, podem ser encontrados os seguintes resíduos: aldrin, BHC, clordana, heptaclor, heptaclor epóxido, DDT; na segunda, *fração B*, endrin, dieldrin e endosulfan.

Para a cromatografia em fase gasosa foi usado um aparelho Varian Aerograph modelo 2100-00, com colunas de vidro em forma de U, de 1/4 de polegada de diâmetro interno, 6 pés de comprimento, uma com 2,5% QF-1 e 2,5% DC-200 em 100/120 Aeropack 30 e outra com OV, 225.

As condições de otimização foram: 210°C para a temperatura do detector, 200°C para o injetor e 190°C para a coluna, e fluxo de nitrogênio igual a 30 ml por minuto. A iden-

tificação dos picos encontrados nos cromatogramas foi feita pela comparação dos tempos de retenção com padrões submetidos às mesmas condições de análise, nas duas colunas. A determinação quantitativa foi feita pelo método de comparação de áreas.

Os resultados são expressos em partes por milhão e calculados para a gordura da amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em todas as amostras analisadas foram encontrados resíduos de BHC (alfa, beta, gama e delta isômeros, sendo o delta quase sempre abaixo de 0,01 p.p.m.).

Em algumas amostras, o cromatograma da *fração A* mostrou um pico com tempo de retenção próximo ao do aldrin, na coluna de QF-1 e DC-200, mas distinto deste na coluna de OV 225. Este pico não pôde ser identificado e não corresponde a nenhum dos padrões disponíveis.

Nos cromatogramas da *fração B* não foram detectados resíduos de aldrin ou dieldrin. Em algumas amostras, apareceu um pico amplo, após 60 min. e, por ser o único componente, procuramos identificá-lo por meio de espectro de absorção no Infra-vermelho. O espectro obtido da *fração* concentrada leva a crer que seja um glicérideo. Este provavelmente foi eluído na coluna de Florisil juntamente com os resíduos.

Os resultados de todas as amostras para o BHC total, isto é, a soma do alfa, beta, gama e delta isômeros encontrados, estão resumidos no quadro:

BHC total na gordura

Amostras Conserva	N.º	Menor valor encontrado p.p.m.	Maior valor encontrado p.p.m.	Média aritmética de todos os valores p.p.m.	% de amostras acima de 0,3 p.p.m
Corned Beef	45	0,02	1,20	0,40	60
Chopped Beef	30	0,02	1,30	0,37	66
Roast Beef	45	0,02	1,69	0,41	46

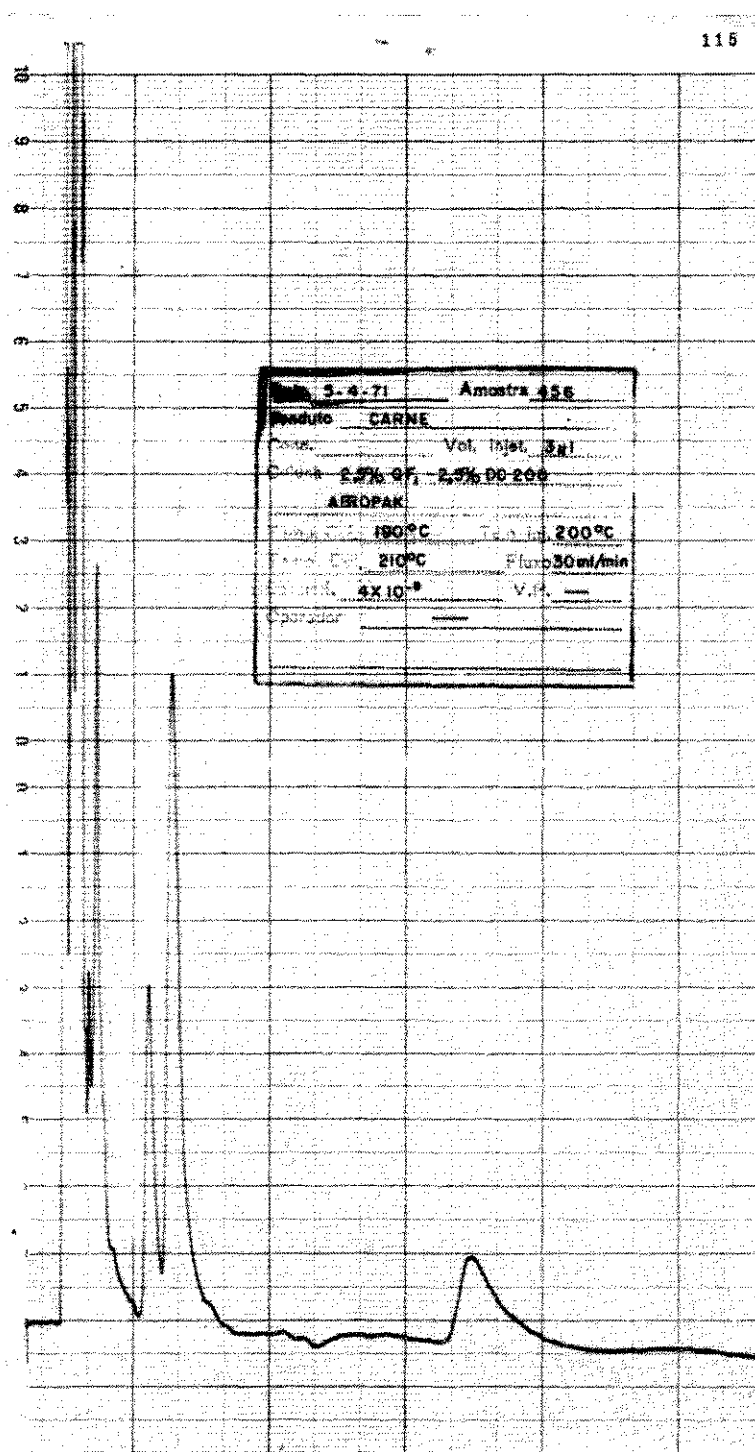


Fig. 1 — Cromatograma de uma fração A com os picos de solventes seguidos do pico de alfa BHC, beta mais gama BHC, e o pico não identificado (QF-1. DC-200).

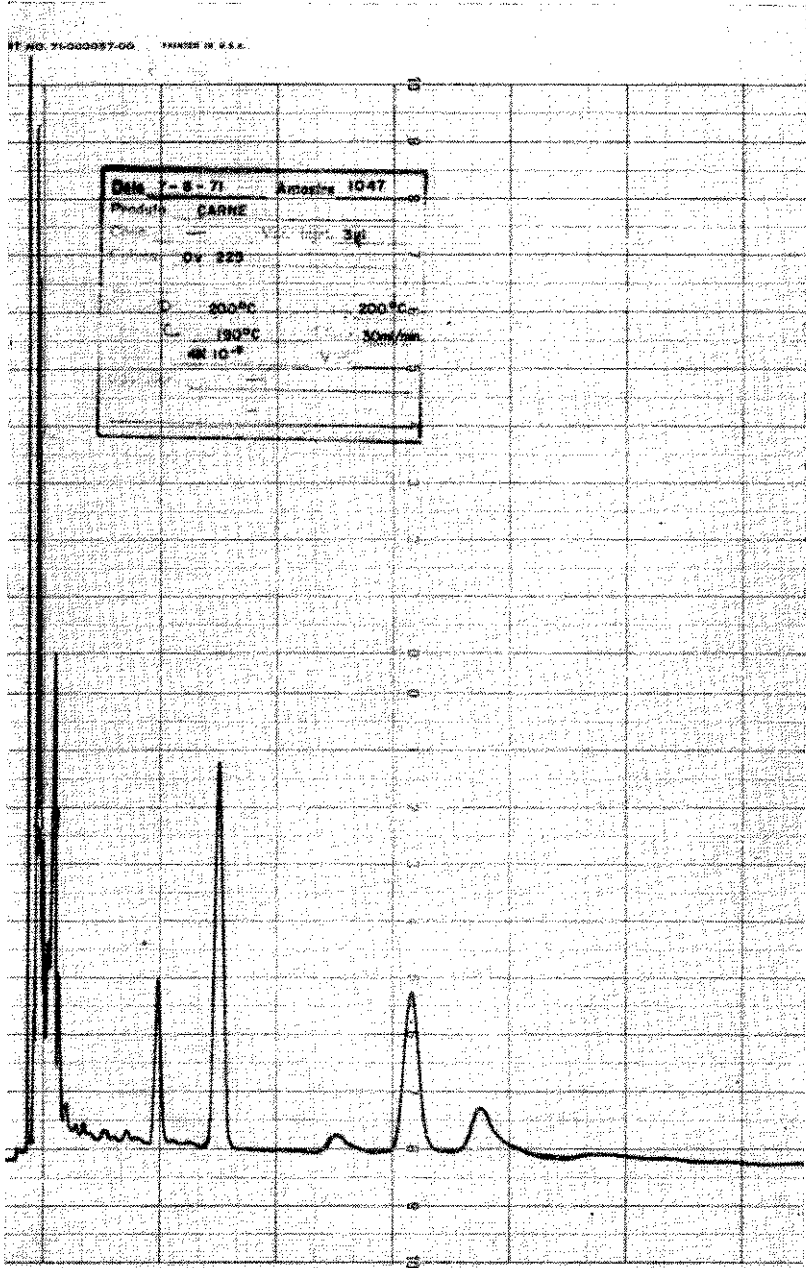


Fig. 2 — Cromatografia de uma *Fração A*, com os picos de solventes seguidos de pico de alfa BHC, gama BHC, picos não identificados, e beta mais delta BHC (coluna OV. 225).

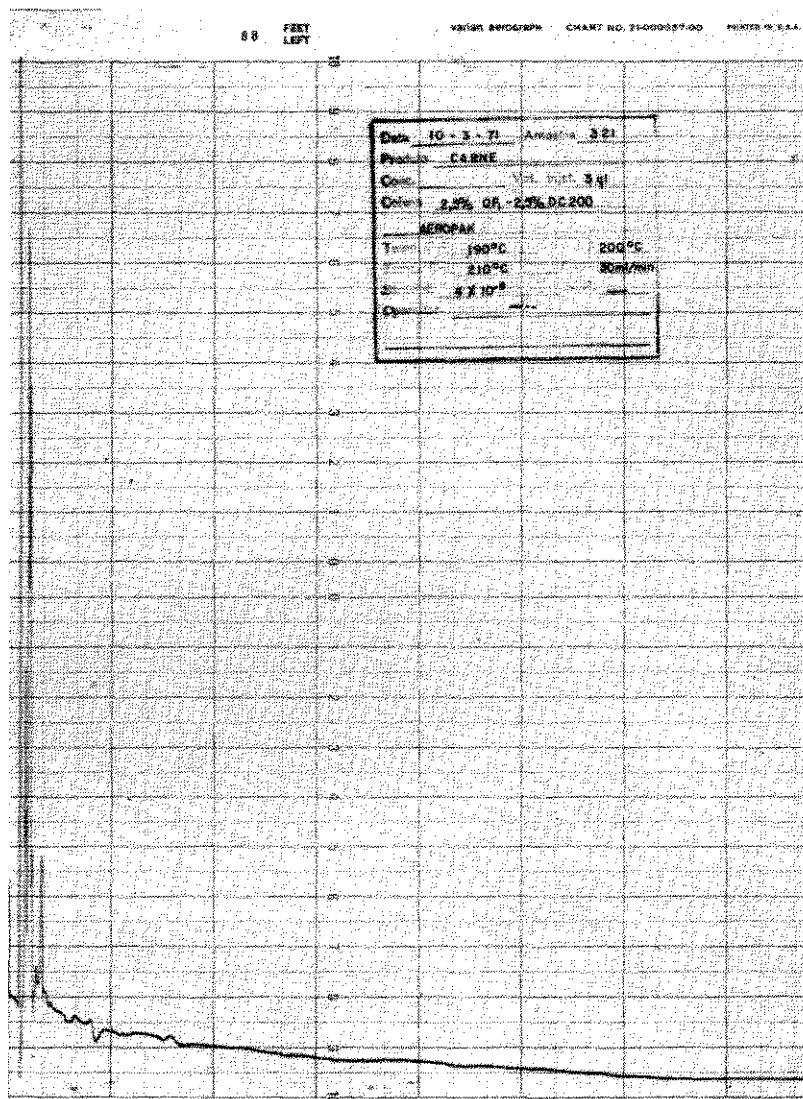


Fig. 3 — Cromatografia de uma *Fração B* com os picos dos solventes.

Os cromatogramas das figuras 1 e 2 mostram os picos correspondentes a uma *fração A* onde aparece o que não pôde ser identificado; e o da fig. 3 corresponde a uma *fração B* onde aparecem apenas os picos dos solventes.

Dos valores obtidos, um dado interessante se refere à diferença no resíduo de BHC, em relação ao tipo de gordura da carne. O "Roast Beef" é obtido de carne magra, apenas com gordura intersticial, branca, enquanto que o "Corned Beef" é obtido de carne

mais gorda, com gordura de depósito, amarela.

Examinando os gráficos, fig. 4, em que se relacionam os valores, em partes por milhão de BHC total, até o valor de 0,95 p.p.m., com o número de amostras, vemos a distribuição dos valores encontrados para as amostras de "Roast Beef" e "Corned Beef" bem distintas. Os gráficos da fig. 5 mostram a distribuição para o isômero alfa nas mesmas amostras e, neste caso, são mais semelhantes e, na maioria, abaixo de 0,3 p.p.m.

GRÁFICO I

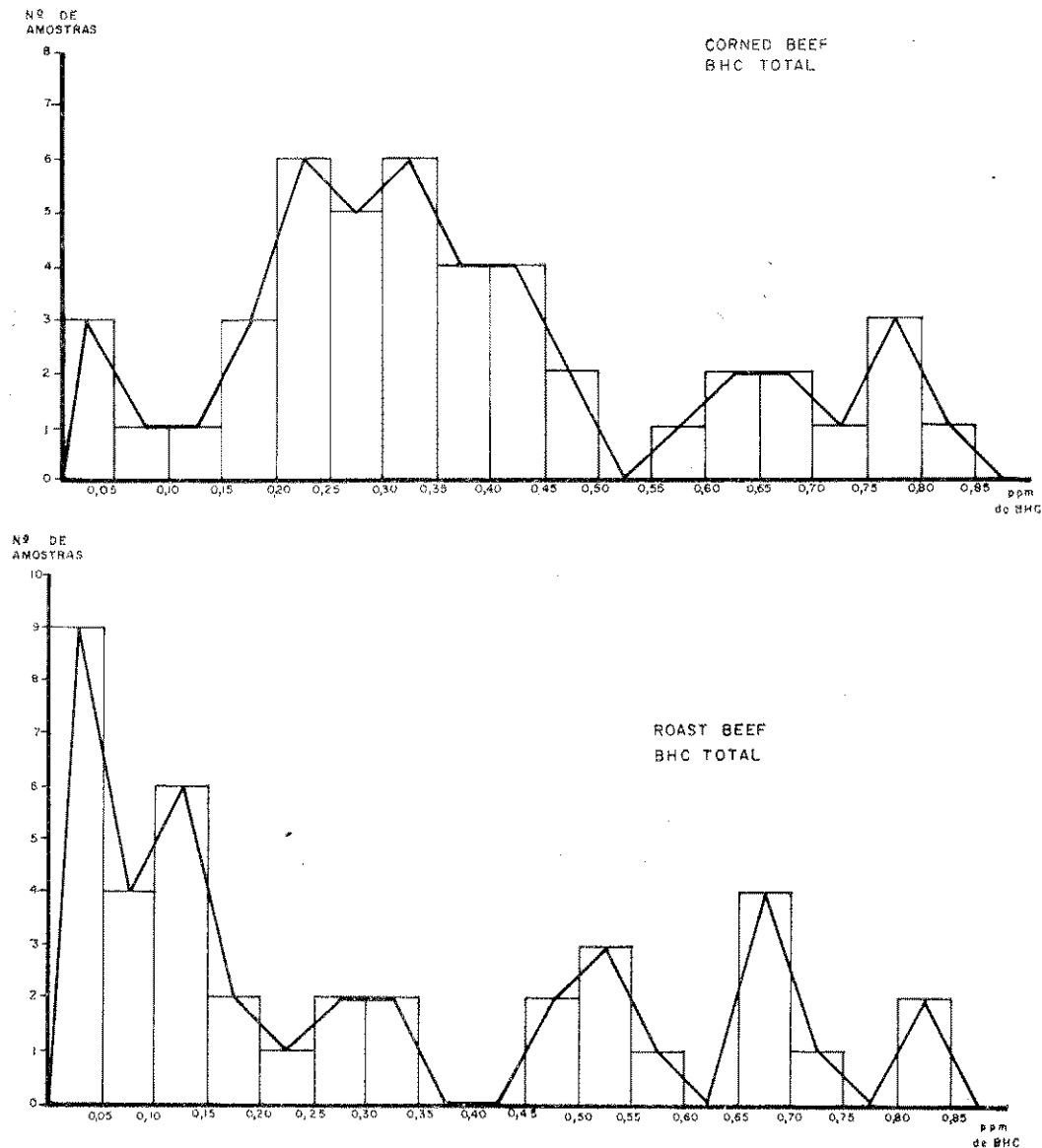


Fig. 4

Os valores para o BHC total variaram desde 0,02 p.p.m. até 1,69 p.p.m. Pelo exame dos gráficos pode-se ver que não há uma distribuição regular dos resíduos, mas em média estão em valores acima de 0,3 p.p.m. que é um limite prático em algumas legislações. Também são mais elevados que alguns referidos em levantamentos feitos em outros países^{5, 9}. Em relação à le-

gislação brasileira, vigente, estão em desacôrdo, pois não é tolerado nenhum limite para resíduos de "hexacloreto de benzeno" (BHC) em carne e derivados (Tabela II de Decreto 55.871 de 26-3-65 modificada pela Resolução n.º 23/66 da C.N.N.P.A.).

É difícil precisar qual seja a origem dos resíduos, pois as informações são contradi-

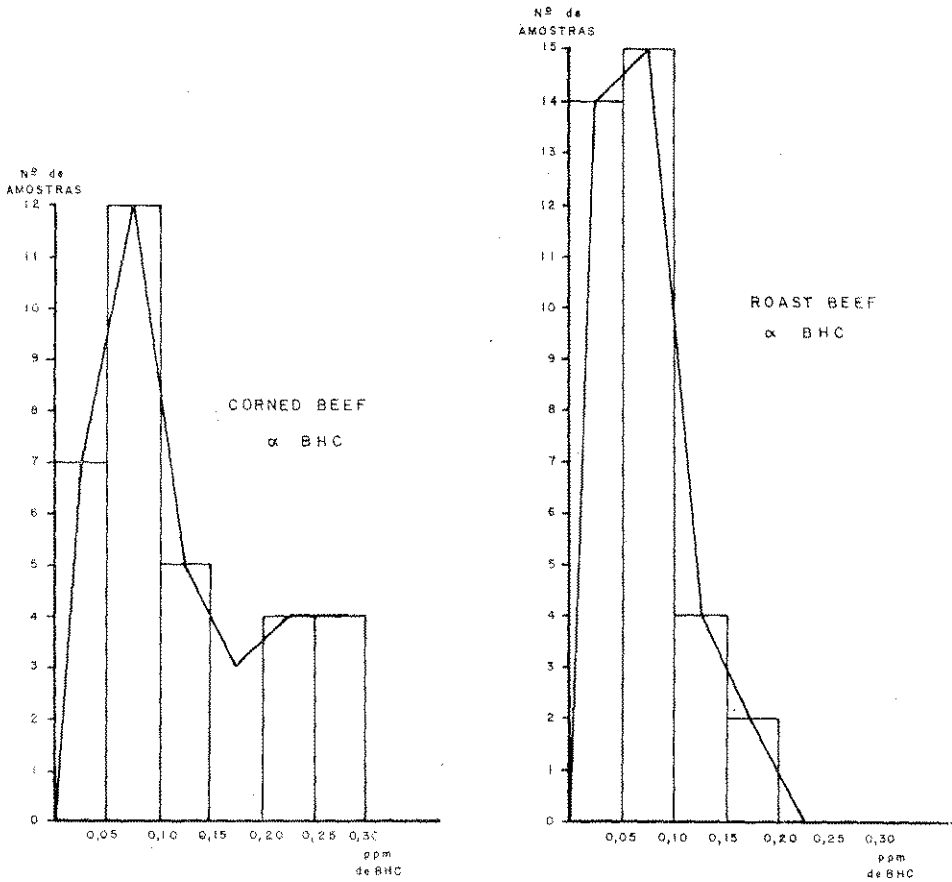


Fig. 5

tórias. Algumas confirmam o uso do BHC em vários produtos pecuários (tratamento de bernes, carrapatos) e outras, que a maioria das atuais pastagens já foi campo de cultivo de algodão onde se empregou largamente BHC no combate à lagarta do algodão.

RESUMO

Usando técnicas cromatográficas, 120 amostras de conservas de carne bovina foram analisadas para determinação de resíduos de pesticidas clorados. Em tôdas foram detectados os isômeros alfa, beta, gama e delta do hexaclorociclohexano (BHC). Os valores variaram de 0,02 a 1,69 p.p.m. para BHC total, na gordura, sendo os valores de delta BHC baixos — menos de 0,01 p.p.m. — na maioria das amostras. A média aritmética dos valores obtidos é de 0,39 p.p.m. para BHC total o que representa um grau de

contaminação bastante apreciável. Os resultados mostram uma relação entre a natureza da gordura da amostra (de depósito em "Corned Beef" e intersticial em "Roast Beef") e o resíduo de BHC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABBOTT, D. C.; GOULDING, R. & TATTON, J. O'G. — Organochlorine pesticide residues in human fat in Great Britain. *Brit. Med. J.*, 3:146-9, 1968.
2. ALMEIDA, M. E. W. & BARRETO, H. H. C. — Resíduos de pesticidas clorados em leite de consumo em São Paulo. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 31, 1971. No prelo.
3. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS — *Official Methods of Analysis*. 11.ed. Washington, A.O.A.C., 1970.

LARA, W. H.; BARRETO, H. C. C. & TAKAHASHI, M. Y. — Resíduos de pesticidas clorados em conservas de carne bovina. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 31:63-70, 1971.

4. DALE, W. E. & QUIMBY, C. E. — Chlorinated insecticides in the body fat of people in the United States — *Science*, 142:593-5, 1963.
5. DICKES, G. J. & NICHOLAS, P. V. — A survey of selected foodstuffs (for certain pesticide residues). *J. Ass. Publ. Anal.*, 14:21, 1969.
6. DUGGAN, R. E. — Residues in food and feed. Chlorinated pesticide residues in fluid milk and other dairy products in the United States. *Pest. Monit. J.*, 1(3):2-8, 1967.
7. EGAN, H.; GOULDING, R.; ROBURN, J. & TATTON, J. O'G. — Orgachlorine pesticide residues in human fat and human milk. *Brit. Med. J.*, 2:66-9, 1965.
8. FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION — Evaluations of some pesticide residues in food. Genève, WHO, 1968. [FAO/PL 1968/M/9/; WHO/FOOD/ADD/69.35]
9. RUZICKA, J. H. A.; SIMMONS, J. H. & TATTON, J. O'G. — Pesticide residues in foodstuffs in Great Britain. IV. Organochlorine residues in pesticide welfare foods. *J. Sci. Fd. Agric.* 18:579-82, 1967.

Recebido para publicação em 4 de agosto de 1971