

RESÍDUOS DE PESTICIDAS CLORADOS EM ALIMENTOS (1)

CHLORINATED PESTICIDE RESIDUES IN FOODS

WALKYRIA H. LARA (2)
HELOISA H. C. BARRETTO (2)

SUMMARY

LARA, W.H. & BARRETTO, H.H.C. — Chlorinated pesticide residues in foods. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 32: 89-94, 1972.

Samples of several foods for sale in São Paulo, S.P., Brazil, such as rice, beans, potatoes, eggs and vegetables have been examined by means of the gas liquid chromatography method, with electron capture detector, in order to determine the chlorinated pesticide residues.

Hexachlorocyclohexane (BHC) alfa, beta and gama isomers were found in all the samples analysed. DDT was found in only few samples of the grains and vegetables. Other organochlorinated pesticides residues have not been found.

These results as well those of our previous surveys allowed us to calculate that the daily intake of BHC by the population, according to a certain diet, is 0,0004 mg/kg body wt/day. More than half of the daily intake is accounted for by foods of animal origin. The problem of remanescence of pesticides in foods in São Paulo differs from that found in European countries and in U.S.A., where the major contamination is due to DDT.

INTRODUÇÃO

Entre os vários aspectos da poluição ambiental, a remanescência de pesticidas clorados altamente tóxicos e persistentes é um dos que têm preocupado os pesquisadores e legisladores. Isto é demonstrado pelo número de investigações sobre os mesmos e leis que proibem ou regulamentam seu uso, como é o caso recente do DDT.

Resíduos de pesticidas podem atingir o homem por diferentes vias. A principal é representada pelos alimentos pois, colocado no final da cadeia alimentar, é o homem quem recebe e acumula os resíduos que os vegetais e animais já acumularam por sua vez.

O maior ou menor teor de resíduos de pesticidas nos alimentos varia com a natureza do

pesticida empregado, as características da planta ou animal, o tempo de aplicação, o intervalo entre esta e a colheita e, finalmente, com o tratamento que o produto sofre para consumo. O uso correto e adequado dos pesticidas não acarreta grande contaminação dos alimentos, mas sim o uso indiscriminado e excessivo de alguns pesticidas.

É importante um levantamento de dados que permitam conhecer qual a ingestão diária de resíduos de pesticidas clorados nos diferentes centros populacionais. Isto depende da análise de um grande número de fatores, entre os quais as próprias diferenças de hábitos alimentares. Pode-se proceder a uma análise direta dos alimentos já prontos para o consumo à mesa, em diferentes regiões geográficas, durante um certo espaço de tempo, como foi feito

(1) Realizado na Seção de Aditivos e Pesticidas Residuais do Instituto Adolfo Lutz. Apresentado na 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, São Paulo, julho de 1972.

(2) Do Instituto Adolfo Lutz.

por DUGGAN & LIPSCOMB⁶ ou analisar os alimentos na forma em que são oferecidos ao mercado e calcular a ingestão diária mediante uma dieta conhecida. Seguindo este último critério, analisamos diferentes grupos de alimentos, tais como são oferecidos ao consumo, na cidade de São Paulo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de arroz, feijão, farinhas, hortaliças, óleos vegetais comestíveis e ovos de granja, perfazendo um total de quarenta e três amostras, foram adquiridas em mercados que abastecem a população de São Paulo e analisadas para determinação de resíduos de pesticidas clorados (Aldrin, BHC, Clordana, DDT, Heptacloro, Dieldrin e Endrin). Os grãos foram extraídos diretamente, sem lavar e sem escolher. Batata foi descascada e lavada e as hortaliças lavadas, como em uso doméstico. Em ovos, foram analisadas apenas as gemas, pois é nestas que se encontram os resíduos de pesticidas clorados. Foram analisados também três tipos de ração para galinhas, afim de comparar com os resíduos encontrados nos ovos.

Os métodos empregados para extração e análise foram os descritos em "Determinação de resíduos de pesticidas organoclorados em alimentos"⁷ e são iguais aos métodos oficiais da A.O.A.C.², com exceção do usado para extração em ovos, em que se empregou o processo descrito por ZABIK & DUGGAN JR¹² e que consiste em: Bater no liquidificador, por 10 min., 20 g de gema com 200 ml de hexano-metanol (1:1); filtrar em funil de Buchner com papel Whatman nº1; lavar o precipitado com mais 100 ml de hexano-metanol (1:1) e, em seguida, com 4 porções de 50 ml de hexano; transferir o filtrado para o funil de separação de 1 000 ml, com torneira de teflon; extrair com 4 porções de 100 ml de solução saturada de cloreto de sódio, afim de retirar o metanol. A solução em hexano é secada com sulfato de sódio anidro, concentrada em evaporador Kuderna-Danish e então purificada pelo "clean up" em coluna de Florisil.

A cromatografia em fase gasosa foi feita utilizando um cromatógrafo Varian Aerograph modelo 2.100-00, colunas de vidro em forma de U, de 1/4 de polegada de diâmetro interno e 6 pés de comprimento, uma com QF1-DC200 e outra com OV.225, como fase estacionária; as condições de otimização foram: 210°C para temperatura do detector, 200°C para o injetor e 190°C para a coluna; gás de arraste: Nitrogênio tipo U com fluxo igual a 30 ml por minuto.

A identificação dos picos no cromatograma foi feita por 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 foram expressos em miligramas por quilo (mg/kg); os valores abaixo de 0,001 mg/kg, considerados traços, e 0,000, não aparecimento de pico no processo empregado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em todas as amostras analisadas encontramos resíduos dos isômeros alfa, beta e gama, de hexaclorociclohexana (BHC). Resíduos de DDT foram encontrados em níveis bem mais baixos e com menor frequência, com exceção dos apresentados pelas amostras de feijão; estes níveis levam a crer que os grãos foram tratados para armazenamento.

Os quadros de I a V reúnem os resultados obtidos:

Os valores encontrados na literatura, referentes a resíduos de BHC, são de países onde DDT é mais amplamente usado e o uso de Lindana (isômero gama do BHC) substituiu o do BHC. Mesmo assim DUGGAN, BANY & JOHNSON⁵, nos Estados Unidos, em análise de 260 amostras de alimentos, encontraram

QUADRO I

Resíduos de pesticidas clorados em alimentos
Arroz, Feijão, Farinha

Nº	Amostra	BHC total mg/kg	DDT mg/kg
1	Arroz	0,008	0,000
2	Arroz	0,012	0,000
3	Arroz	0,010	0,000
4	Arroz	0,008	0,000
5	Arroz	0,005	0,000
6	Feijão preto	0,030	0,250
7	Feijão preto	0,050	0,250
8	Feijão preto	0,030	0,300
9	Feijão preto	0,004	Tr
10	Feijão jalo	0,004	Tr
11	Feijão rosinha	0,036	0,300
12	Feijão roxinho	0,140	0,250
13	Feijão branco	0,013	0,200
14	Feijão mulatinho	0,010	0,250
15	Farinha de mandioca	0,035	Tr
16	Farinha de mandioca	0,045	Tr
17	Farinha de mandioca	0,034	Tr
18	Fubá	0,011	Tr
19	Fubá	0,024	Tr

0,000 = Não aparecimento de pico no cromatograma

Tr = Traços — Valores abaixo de 0,001 mg/kg

QUADRO II

Resíduos de pesticidas clorados em alimentos
Hortaliças

Nº	Amostra	BHC total mg/kg	DDT mg/kg
1	Alface	0,007	Tr
2	Alface	0,020	Tr
3	Batata	0,001	0,000
4	Cenoura	0,024	Tr
5	Cenoura	0,013	Tr
6	Cenoura	0,025	Tr
7	Couve	0,012	Tr
8	Cebolinha	0,120	Tr
9	Salça	0,050	Tr
10	Salça	0,009	Tr
11	Tomate	0,007	Tr
12	Tomate	0,016	Tr
13	Tomate	0,010	Tr

0,000 = Não aparecimento de pico no cromatograma

Tr = Traços — Valores abaixo de 0,001 mg/kg

QUADRO III

Resíduos de pesticidas clorados em alimentos
Óleos comestíveis

Nº	Amostra	BHC total mg/kg	DDT mg/kg
1	Óleo de algodão	0,280	0,000
2	Óleo de algodão	0,200	0,000
3	Óleo de amendoim	0,130	0,000
4	Óleo de milho	0,430	0,020
5	Óleo de soja	0,210	0,000
6	Óleo de soja	0,270	0,000

0,000 = Não aparecimento de pico no cromatograma

QUADRO IV

Resíduos de pesticidas clorados em alimentos
Ovos de granja (gema)

Amostra	BHC total mg/kg	DDT mg/kg
1	0,018	Tr
2	0,038	Tr
3	0,200	Tr
4	0,036	Tr
5	0,020	Tr

Tr = Traços – Valores abaixo de 0,001 mg/kg

QUADRO V

Resíduos de pesticidas clorados em rações para galinhas

Nº	Amostra	BHC mg/kg	DDT mg/kg
1	Ração para pintos de 1 – 30 dias	0,014	0,000
2	Ração para frangas até início de postura	0,018	0,000
3	Ração para poedeiras	0,012	0,000

0,000 = Não aparecimento de pico no cromatograma

0,015 ppm em hortaliças, 0,008 ppm em batatas e traços de BHC em grãos e produtos de cereais, em amostras onde o teor de DDT encontrado variou de traços a 0,024 ppm em grãos e cereais, 0,004 a 0,010 em batatas e de 0,004 a 0,099 ppm em hortaliças. DICKES & NICHOLAS⁴, na Inglaterra, encontrou em ovos e legumes teores de gama-BHC de 0,06 a 0,20 e até 1,86 ppm, ao lado de 0,33 ppm de DDT.

A atual legislação brasileira³ não permite resíduos de BHC em alimentos; entretanto, o Grupo de Trabalho encarregado da elaboração das Normas Gerais sobre Remanescência de Pesticidas em Alimentos, da Comissão Nacional de Normas e Padrões de Alimentos do Mi-

nistério da Saúde já propôs uma nova norma para BHC, prevendo limites de resíduos não intencionais em carne (na gordura) de 1 ppm; leite e derivados (na gordura), 0,1 ppm e em ovos (na gema), 0,2 ppm, o que está mais de acordo com a realidade brasileira.

Com os valores médios das determinações de resíduos de BHC obtidos e os de trabalhos anteriores em água⁹, em leite¹ e em conservas de carne⁸, organizamos o quadro VI, onde são apresentados os valores médios de resíduos de BHC em alimentos, na região de São Paulo. Neste quadro pode-se ver claramente que são os alimentos de origem animal os que mais contribuem para maior ingestão de resíduos de BHC.

QUADRO VI

Valores médios de resíduo de BHC total encontrados em alimentos

Alimento	BHC total ppm
Água	0,002
Arroz	0,009
Feijão	0,035
Farinha de mandioca	0,038
Fubá	0,017
Hortaliças	0,024
Óleos	0,253
Ovos (gema)	0,025
Leite	0,032
Carne (gordura)	0,390
Queijo (gordura)	1,579

Com estes dados, calculamos que um indivíduo adulto, de 70 kg, consumindo os alimentos mais usados na região sul, segundo a dieta apresentada pelo levantamento elaborado pelo Ministério da Saúde¹¹, estaria ingerindo cerca de 0,0004 mg de BHC por quilo de peso corpóreo por dia. Como não está estabelecida a dose diária aceitável, para BHC, só podemos comparar este valor ao da dose diária aceitável proposta pela Comissão dos Peritos

em Resíduos de Pesticidas da FAO/OMS¹⁰ para Lindana, e que é de 0,0125 mg/kg peso corpóreo/dia.

CONCLUSÃO

Pela variedade de alimentos analisados e considerando os teores determinados anteriormente em leite, conservas de carne bovina e

em águas, chegamos à conclusão de que, na região de São Paulo, o resíduo de pesticida clorado mais difundido é o de BHC. Como o BHC técnico é um pesticida amplamente usado e, além do preço mais acessível, é bastante eficiente, dificilmente decrescerá, nos próximos anos, o teor de resíduos encontrados. Uma das medidas aconselháveis seria a substituição do BHC técnico por Lindana, isômero gama puro, único com ação inseticida, e para o qual já se tem valor de dose diária aceitável e já se estabeleceram tolerâncias.

Os resultados até agora obtidos indicam que o problema de remanescente de pesticidas em alimentos na região de São Paulo é bastante diverso do encontrado em países europeus e nos Estados Unidos, onde a contaminação maior é devida ao DDT e onde Lindana substituiu o BHC técnico.

RESUMO

LARA, W.H. & BARRETO, H.H.C. — Resíduos de pesticidas clorados em alimentos. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 32: 89-94, 1972.

Amostras de vários alimentos expostos ao consumo na cidade de São Paulo, como arroz, feijão, batata, ovos e legumes, foram examinadas pelos métodos de cromatografia em fase gasosa com detector de captura de elétrons, afim de determinar resíduos de pesticidas clorados.

Os isômeros alfa, beta e gama de Hexaclorociclohexana (BHC) foram encontrados em todas as amostras analisadas. DDT foi encontrado apenas em poucas amostras de cereais e legumes. Outros organoclorados, como aldrin, dieldrin e heptacloro não foram encontrados.

Estes resultados, reunidos aos anteriormente obtidos em leite, carne e águas, permitem calcular a ingestão diária de resíduos de BHC pela população, segundo uma certa dieta, no valor de 0,0004 mg/kg peso corpóreo/dia; nesta, os alimentos de origem animal contribuem com as maiores proporções de resíduo.

O problema de remanescente de pesticidas em alimentos em nosso meio é bastante diverso do encontrado em países europeus e nos Estados Unidos, onde a maior contaminação se deve ao DDT.

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*. 11th ed. Washington, A.O.A.C., 1970.
3. BRASIL. Comissão Permanente de Aditivos para Alimentos — *Resolução nº 23/66*. Diário Oficial da União, Rio de Janeiro, 22 fev. 1967. p. 2193.
4. DICKES, G.J. & NICHOLAS, P.V. — A survey of selected foodstuffs for certain pesticide residues. *J. Ass. Publ. Anal.*, 7: 14-21, 1969.
5. DUGGAN, R.E.; BANY, H.C. & JOHNSON, L.Y. — Pesticide residues in total diet samples (II). *Pestic. Monit. J.*, 1(2): 2-12, 1967.
6. DUGGAN, R.E. & LIPSCOMB, G.Q. — Dietary intake of pesticide chemicals in the United States (II) June 1966 — April 1968. *Pestic. Monit. J.*, 2: 153-162, 1969.
7. INSTITUTO ADOLFO LUTZ — Determinação de resíduos de pesticidas organoclorados em alimentos. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 32: 125-132, 1971.
8. LARA, W.H.; BARRETTO, H.H.C. & TAKAHASHI, M.Y. — Resíduos de pesticidas clorados em conservas de carne bovina. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 31: 63-70, 1971.
9. LARA, W.H. & BARRETO, H.H.C. — Resíduos de pesticidas clorados em águas. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 32, 1972. [No prelo].
10. ORGANISATION MONDIALE DE LA SANTÉ — Résidus de pesticides dans les produits alimentaires. Rapport de la réunion conjointe du Group de travail FAO d'experts des résidus de pesticides et du Group OMS d'experts des résidus de pesticides, tenue en 1969. Genève, O.M.S., 1970. Sér. Rapp. Techn. n.º 458.
11. SANTIAGO, O.F. — *Consumo de alimentos*. [Rio de Janeiro], Ministério da Saúde, 1971. [Mimeografado].
12. ZABIK, M.E. & DUGGAN Jr., L.R. — Potential of freeze drying for removal of chlorinated hydrocarbon insecticides from eggs. *J. Food Sci.*, 36: 87-92, 1971.

Recebido para publicação em 18 de julho de 1972.