

MONITORAMENTO DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS EM ALIMENTOS
COMERCIALIZADOS NO ESTADO DE SÃO PAULO EM 1994 *

HELOISA H.C.BARRETTO**
ODETE N.K. INOMATA**
VERA R.R. LEMES**
TEREZA A. KUSSUMI**
MARIA. A. SCORSFAVA**
SONIA O.B.ROCHA**

Como parte do programa de monitoramento realizado em 1994, com o propósito de avaliar as condições dos alimentos consumidos pela população do Estado de São Paulo, quanto aos resíduos de organoclorados e organofosforados, foram realizadas 4.809 determinações em 242 amostras de alimentos básicos, que chegam aos consumidores através das redes de mercados. Utilizou-se para as análises o método multirresíduo seguido de cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons, tendo como limite de determinação para pesticidas organoclorados e organofosforados 0.01 mg/kg e 0.02 mg/kg, respectivamente. Todos os alimentos pesquisados apresentaram níveis satisfatórios para os pesticidas analisados, exceto uma amostra de tomate com 0.01 mg/kg (ppm) de Endosulfan, não permitido pela legislação, indicando emprego inadequado para esta cultura.

* Trabalho apresentado no XI ENAAL Encontro Nacional de Analistas de Alimentos - 1995.
** Químicos, Pesquisadores Científicos, do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo-SP.

1 INTRODUÇÃO

Com o crescente aumento da população e a conseqüente necessidade de incrementar a produção de alimentos, os pesticidas têm sido utilizados visando combater doenças fitossanitárias, pragas e ervas daninhas que atacam as culturas, bem como os alimentos armazenados. Com esta finalidade, o uso dos pesticidas na agricultura é oficialmente permitido pelos órgãos governamentais, após registro de suas formulações para as diversas culturas nas quais serão utilizados. O uso inadequado e excessivo de pesticidas pode acarretar a contaminação de cereais, legumes e vegetais e de produtos de origem animal, inclusive através da cadeia alimentar, tendo como conseqüência o comprometimento da saúde do Homem e do meio ambiente.

As recomendações de uso de acordo com as Boas Práticas Agrícolas devem ser cumpridas para que estes resíduos não excedam os limites máximos permitidos, os quais são estabelecidos através de dados toxicológicos e da ingestão diária aceitável. O monitoramento é bastante importante para avaliar a qualidade dos alimentos proporcionando condições para se verificar tendências de aumento de uso, caracterizar a fonte de contaminação, além de fornecer dados para permitir que medidas preventivas e de controle possam ser efetuadas, antes que a contaminação se torne um perigo para a saúde do ser humano ou que cause grandes perdas econômicas. Por outro lado, medidas para avaliar o sucesso destas ações devem ser tomadas de maneira contínua para caracterizar a fonte emissora ou para ativar um sistema de alarme e controle. Neste sentido, o Instituto Adolfo Lutz juntamente com o Centro de Vigilância Sanitária da Secretaria da Saúde do Estado de São Paulo, monitorou durante o ano de 1994, os seguintes resíduos de pesticidas organoclorados, Aldrin, DDT(o-p' e p-p'DDT, p-. p'DDD, p-p'DDE), Dieldrin, Dodecaclor, Endrin, HCB, HCH (α , β , γ), Heptaclor, Heptaclor Epoxi, Clorotalonil, Endosulfan (α , β , Sulfato de Endosulfan) e organofosforados,

Paration Etílico, Paration Metílico e Malation em amostras de alimentos presentes na cesta básica paulista das diferentes regiões administrativas do Estado.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

2.1.1 Amostras

Fiscais do Centro de Vigilância Sanitária da Secretaria de Estado da Saúde de São Paulo coletaram amostras, segundo orientação de correta amostragem e acondicionamento. Foram enviadas ao laboratório carne de vaca (9), carne de frango (18), leite (12), arroz (39), cenoura (25), feijão (39), alface (8), batata (29), farinha de trigo (16), fubá Florisil (24) e tomate (23), totalizando 242 amostras.

2.1.2 Preparação das amostras

Os vegetais "in natura" foram quarteados, desprezando-se as partes não comestíveis, picados e acondicionados em vidros com tampa.

As carnes foram quarteadas, moídas e acondicionadas em frasco de vidros com tampa.

O leite foi homogeneizado e guardado em frasco de vidro com tampa em refrigerador, para análise no máximo em um dia.

Todos os frascos foram devidamente identificados e armazenados a -15°C até o momento da análise.

2.2 MÉTODOS

As amostras de leite, carne bovina e frango foram analisadas pelo método de STEIWANDTER (1,7) para determinação de pesticidas organoclorados.

Para as amostras de vegetais foi utilizado o método de MITCHEL (6) combinado com o de STEIWANDTER com modificação na tomada de amostra que foi de 10 g. Para a purificação do extrato foi utilizado Florisil e os dois eluentes dos métodos citados que proporcionaram análise simultânea de HCB, HCH (α , β , γ), DDT (o-p' e p-p' DDT, p-p'DDD, p-p'DDE), Heptaclor, Heptaclor Epoxi, Dodecaclor, Clorotalonil, α Endosulfan, Paration Etilico, Paration Metílico (1º eluente) e β Endosulfan, Sulfato de Endosulfan, Dieldrin e Malation (2º eluente).

2.2.1 Parâmetros

Os pesticidas foram identificados e quantificados em cromatógrafo a gás com detector de captura de elétrons e coluna de vidro espiralada de 1/8" de diâmetro interno, com 6 pés de comprimento, empacotada com fase estacionária (1.5% de OV-17 + 1.95% de OV-210 em Chrom QII, 100 - 120 Mesh) nas seguintes condições:

- Temperatura do detector: 260°C
- Temperatura do injetor: 240°C
- Temperatura da coluna: 210°C
- Fluxo do gás de arraste: 40 mL/min de Nitrogênio U.

A sensibilidade do aparelho foi ajustada de modo a obter-se deflexão de 60% da escala do registrador com 100 pg de Aldrin.

O limite de determinação analítica dos organoclorados e organofosforados foi de 0.01 mg/kg (ppm) e 0.02 mg/kg (ppm), respectivamente.

Para confirmação dos pesticidas foi usado cromatógrafo a gás com detector de captura de elétrons e coluna de vidro espiralada de 1/8" de diâmetro interno por 6 pés de comprimento, empacotada com fase estacionária (1.3% de SF96 + 5.3% de QF1 em Chrom WHP 100 - 120 Mesh) nas mesmas condições acima citadas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O uso, a comercialização e a distribuição de pesticidas organoclorados persistentes está proibida em todo o território brasileiro para uso agropecuário (2), enquanto Clorotalonil, Dicofol, Clorpirifós, Malation, Paration Etilico e Paration Metílico são permitidos (3) para algumas culturas, conforme discriminado na Tabela 1.

Obeve-se uma recuperação acima de 80% para os pesticidas estudados nas diferentes amostras investigadas.

A Tabela 2 mostra os resultados das análises de resíduos de pesticidas organoclorados em amostras de origem animal.

O resultado das análises de resíduos dos pesticidas Aldrin, HCB, HCH total (α + β + γ) DDT total (p-p'DDD + p-p'DDE + o-p' DDT e p-p'DDT), Dieldrin, Dodecaclor, Endrin, Heptaclor, Heptaclor Epoxi, Clorotalonil, Endosulfan (α + β + Sulfato de Endosulfan), Paration Etilico, Paration Metílico, Malation em cereais, legumes e vegetais encontram-se na Tabela 3.

TABELA 1 - LIMITES DE RESÍDUOS MÁXIMOS PERMITIDOS PELA LEGISLAÇÃO EM VIGOR PARA AS DIVERSAS AMOSTRAS ANALISADAS EM mg/kg (ppm)

Amostra	Organoclorados	Clorotalonil	Endosulfan	Malation	Paration Etilico	Paration Metilico
<i>Alface</i>	não aut.	não aut.	não aut.	8.0	1.0	0.5
<i>Batata</i>	não aut.	não aut.	não aut.	não aut.	1.0	0.5
<i>Arroz</i>	não aut.	2.0	não aut.	8.0	1.0	0.5
<i>Cenoura</i>	não aut.	não aut.	não aut.	não aut.	não aut.	não aut.
<i>Feijão</i>	não aut.	não aut.	não aut.	8.0	não aut.	não aut.
<i>Farinha de trigo</i>	não aut.	0.5	não aut.	2.0	não aut.	não aut.
<i>Fubá</i>	não aut.	não aut.	não aut.	não aut.	não aut.	não aut.
<i>Tomate</i>	não aut.	1.0	não aut.	3.0	não aut.	0.5
<i>Carne bovina</i>	não aut.	não aut.	não aut.	não aut.	não aut.	não aut.
<i>Carne de frango</i>	não aut.	não aut.	não aut.	não aut.	não aut.	não aut.
<i>Leite</i>	não aut.	não aut.	não aut.	não aut.	não aut.	não aut.

não aut. = não autorizado.

TABELA 2- RESULTADO DO MONITORAMENTO DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS EM ALIMENTOS DE ORIGEM ANIMAL, COMERCIALIZADOS NO ESTADO DE SÃO PAULO EM 1994

AMOSTRAS	Nº DE AMOSTRAS ANALISADAS	ORGANOCLORADOS (mg/kg)
CARNE DE FRANGO (GORDURA)	18	<0.01
CARNE BOVINA (GORDURA)	09	<0.01
LEITE DE VACA (GORDURA)	12	<0.01
TOTAL	39	<0.01

Limite de determinação: 0.01 mg/kg (ppm).

Das 4.809 determinações realizadas, apenas uma amostra de tomate apresentou 0.01 mg/kg (ppm) de resíduo de Endosulfan, não autorizado para esta cultura (3), indicando emprego inadequado.

Segundo dados do GEMS/FOOD, Programa de Monitoramento de Contaminação de Alimentos, realizado e publicado em 1991 pela FAO/UNEP/WHO (5) os valores das medianas obtidas para as amostras de alface, arroz, batata, cenoura, farinha de trigo, tomate, trigo para os mesmos pesticidas organoclorados encontrados foram menores que 0.010 mg/kg (ppm), exceto 0.021 mg/kg de HCH total e 0.086 mg/kg de Endrin em trigo enviada pelo Egito e 0.011 mg/kg de HCH total em farinha de trigo também enviada pelo Egito. Os valores das medianas dos pesticidas organoclorados em amostras de frango e leite estão relacionados na Tabela 4.

TABELA 3 - RESULTADO DO MONITORAMENTO DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS ORGANOCLOPORADOS E ORGANOFOSFORADOS EM CEREAIS, LEGUMES E VEGETAIS COMERCIALIZADOS NO ESTADO DE SÃO PAULO EM 1994

Amostras	Número de Amostras Analisadas	Organoclorados Persistentes* (mg/kg)	Clorotalonil (Mg/Kg)	Endosulfan (Mg/Kg)	Paration Etílico (Mg/Kg)	Paration Metílico (Mg/Kg)	Malation (Mg/Kg)
Alface	08	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02
Arroz	39	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02
Batata	29	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02
Cenoura	25	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02
Farinha de Trigo	16	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02
Feijão	39	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02
Fubá	24	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02	<0.02	<0.02
Tomate	23	<0.01	<0.01	0.01**	<0.02	<0.02	<0.02
TOTAL	203	<0.01	<0.01	0.01**	<0.02	<0.02	<0.02

* ORGANOCLOPORADOS PERSISTENTES: Aldrin, DDT total, Dieldrin, Dodecador, Endrin, HCB, HCH, Heptaclor, Heptaclor Epoxi.

** 1 amostra positiva.

Limite de determinação: 0.01 mg/kg (ppm) para Organoclorados.
0.02 mg/kg (ppm) para Organofosforados.

TABELA 4 - MEDIANAS DOS PESTICIDAS ORGANOCLOPORADOS EM AMOSTRAS DE FRANGO E LEITE (GORDURA), EM mg/kg (ppm)

AMOSTRA	PAÍS	ANO	HCB	HCH TOTAL	DDT TOTAL	DIELDRIN	ENDRIN	HEPTACLOR EPOXI	
CARNE DE	E.U.A.	1986	<0.010	<0.010	0.050	0.010	<0.030	<0.010	
		1987	0.012	<0.010	<0.040	<0.010	<0.030	<0.010	
FRANGO		1988	<0.010	<0.010	<0.040	<0.010	<0.030	<0.010	
(GORDURA)	HUNGRIA	1988	0.018	0.023	0.037	<0.010	-	<0.010	
	BRASIL	1986	-	-	0.015	0.019	<0.010	<0.010	
		1987	-	-	0.013	-	-	-	
		1988	-	-	0.030	-	<0.010	-	
LEITE DE	EGITO	1989	-	-	-	<0.010	<0.010	-	
	E.U.A.	1986	-	<0.025	<0.050	-	<0.050	<0.010	
		1987	-	<0.025	<0.050	-	<0.050	<0.010	
VACA	FINLÂNDIA	1986	-	-	-	<0.015	-	-	
		1987	-	<0.010	<0.010	-	-	-	
		1987	-	<0.010	<0.010	-	-	-	
(GORDURA)	HUNGRIA	1987	-	0.015	0.052	-	-	-	
		JAPÃO	1986	0.014	0.027	0.019	-	-	-
			1987	0.035	0.015	0.015	-	-	-
	POLÔNIA	1988	0.010	0.016	0.013	0.013	-	-	
		1988	<0.010	<0.010	<0.010	-	-	-	
		1989	<0.010	<0.010	<0.010	-	-	-	
		1990	<0.019	0.019	0.014	-	-	-	

GEMS/FOOD, Programa de Monitoramento de Contaminação de Alimentos, realizado e publicado em 1991 pela FAO/UNEP/WHO (5).

Monitoramento de 3.698 amostras, realizado na Bélgica (4), revelou a presença de Clorotalonil em 0.9% das amostras de ervilhas, 1.2% de erva, 1% de aipo e Malation em 14.5% das amostras de alho e em 1.6% das de chá, em desacordo com a legislação vigente no país, que proíbe o uso destes pesticidas nestas culturas. Por outro lado, foi encontrado Clorotalonil em 0.9% das amostras de feijão, com valores acima do permitido.

Investigação realizada pela Secretaria de Saúde do Paraná (8), evidenciou que 100% das culturas analisadas, apresentaram valores dentro dos limites máximos permitidos para os mesmos princípios ativos estudados.

4 CONCLUSÃO

Em relação aos princípios ativos pesquisados, os resultados revelaram que todos os alimentos estudados e distribuídos à população de São Paulo, com exceção de uma amostra (tomate) contendo pesticida não permitido (endossulfan), estavam dentro dos limites máximos de resíduo estabelecidos pela legislação em vigor. Neste caso pode-se afirmar que as normas regulamentadoras governamentais e as de Boas Práticas Agrícolas estão sendo obedecidas e seguidas.

Abstract

During 1994, as a part of a monitoring programme were realized residue analyses organochlorine and organophosphorous pesticides in commonly consumed food in the State of São Paulo (Brazil). This study covered 242 samples of basic food from market places and 4809 determinations were carried. Pesticides were extracted, cleaned up and concentrated using solid phase extraction column chromatography. Multiresidue analyses were conducted by gas chromatography and the determinations limits for organochlorine and

organophosphorous pesticides were 0.01 mg/kg and 0.02 mg/kg respectively. All samples showed levels bellow of the brasilian tolerance for the analysed pesticides and only one of the tomatos samples showed 0.01 mg/kg(ppm) level of Endossulfan which is not permitted.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BARRETTO, H.H.C. et al. Estudo comparativo de métodos para determinação de resíduos de pesticidas organoclorados. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v. 51, n. 1/2, p. 69-74, 1991.
- 2 BRASIL. Ministério da Agricultura. Portaria nº 329, de 02 de setembro de 1985. Proíbe em todo o território nacional, a comercialização, uso e distribuição dos produtos organoclorados destinados a agropecuária. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, p.12941, 3 de set. 1985. Seção 1, pt.1.
- 3 BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria SNVS nº 10 de 08/03/85. Relação de substâncias com ação tóxica sobre animais ou plantas cujo registro pode ser autorizado no Brasil, em atividades agropecuárias e em produtos domissanitários. **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, 14 mar.1985.
- 4 DEJONCKHEERE, W. et al. Monitoring of pesticide residues in fresh vegetables, fruits, and other selected food items in Belgium, 1991-1993. **Journal of AOAC International**, v. 79, n. 1, p. 97-110, 1996.
- 5 JOINT FAO/UNEP/WHO FOOD CONTAMINATION MONITORING PROGRAMME. **Summary of 1986 -1988**. Monitoring Data. Geneva, WHO, 1991. (WHO/HPP/FOS/91.4),
- 6 MITCHELL, L.R. Collaborative study of the determination of endossulfan, endossulfan sulfate, tetrasul and tretradifon residues in fresh fruits and vegetables. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, v. 59, n. 1, p. 209-212, 1976.
- 7 STEIWANDTER, H. Contributions to silica gel application in pesticide residue analysis. III. An on line method for extraction and isolating Chlorinated Hidrocarbon Pesticides and Polychlorinated Biphenyls (PCB's) from milk and dairy products. **Fresenius Z.Anal.Chem.**, v. 312, p. 342-5, 1982.

- 8 ZANDONÁ, M.S. & ZAPPIA, V.R.S. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: resultado de cinco anos de monitoramento realizado pela Secretaria de Saúde do Paraná. **Pesticidas R.Téc.Cient.**, v. 3, n. 3, p. 11-20, 1993.