

PESQUISA DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS NO LEITE DO ESTADO DO CEARÁ *

LÚCIA DE FÁTIMA P. ARAÚJO**
JORGE FERNANDO F. ZAPATA**
CARLOS B. MARTINS***
GERALDO A. MAIA***
MARIA ANGELA T. BARROSO***
AFRÂNIO A. CRAVEIRO****

RESUMO

Foram analisadas cinco amostras de leite de vaca pasteurizado, comercializado em Fortaleza, provenientes de quatro Usinas leiteiras, no período de setembro de 1983 a janeiro de 1984, perfazendo um total de vinte amostras. O método de análise empregado foi aquele descrito no A.O.A.C., com algumas modificações. A identificação foi feita em cromatógrafo de gás, equipado com detector de captura de elétrons, com auxílio de padrões fornecidos pela Environmental Protection Agency (E.P.A.) dos Estados Unidos. O nível de contaminação por resíduos de pesticidas organoclorados no leite estudado, mostrou-se relativamente baixo. O HCH apresentou níveis residuais ao redor do limite de tolerância, tendo sido observado um declínio na sua concentração através do período de análise. O DDT e dieldrin mostraram valores abaixo do limite, durante toda a época de amostragem.

Palavras-Chaves: Leite, Resíduos de Pesticidas, Pesticidas Organoclorados.

SUMMARY

ORGANOCHLORINE PESTICIDE RESIDUES RESEARCH IN THE MILK OF THE CEARÁ STATE

This study was to measure organochlorine pesticide residues in bovine milk in Fortaleza, Ceará, in Northeast Brazil. The material analysed was fresh, pasteurized, 3,2% fat milk, purchased in one liter polyethylene containers in a local food market. Samples were collected once a month from september, 1983, to january, 1984, from four different dairy plants. HCH, DDT and dieldrin residues were analyzed as described in A.O.A.C. with slight modifications to meet local laboratory conditions. Pesticide identification and quantification were by a gas-liquid chromatograph equipped with an electron capture detector. Two different columns for organochlorine substances were used for both the samples and the standards. Pesticide standards were provide by the U. S.

* Trabalho extraído da Dissertação para obtenção do grau de M. Sc. em Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará.

** Eng.º Químico da Superintendência do Desenvolvimento do Estado do Ceará — SUDEC.

*** Professores do Departamento de Tecnologia de Alimentos do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará.

**** Professor do Departamento de Química Orgânica do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará.

Environmental Protection Agency. Organochlorine residue levels in the milk samples were relatively low. DDT and dieldrin levels were below maximum acceptable limits for this type of food. BHC showed levels near the limit at the beginning of the experimental period. However, these values decreased near the end of the sampling period. The results suggest that the low level of pesticide contamination might be associated with reduced agricultural activities in the region provoked by a five-year drought from about 1979 to 1984.

Key-Words: Milk, Pesticide Residues, Organochlorine Pesticides.

INTRODUÇÃO

Estudos realizados sobre o consumo diário de pesticidas, calculado a partir da dieta total, revelaram uma distribuição que consiste de 70-80% de resíduos de inseticidas organoclorados, seguidos pelos organofosforados, numa faixa de 5-20%, 5-10% dos carbamatos e menos que 5% de herbicidas⁴.

Os alimentos de origem animal, que compreendem aproximadamente 25% da dieta, são as principais fontes de resíduos de pesticidas organoclorados. Na maioria dos casos esses resíduos não provêm do uso legal ou direto, mas da exposição indireta ou do meio ambiente^{4, 6, 10, 14}.

LARA *et al*⁷, estudando os níveis de HCH e DDT em peixes, camarões e ostras do litoral de Santos, Estado de São Paulo, detectaram isômeros de HCH em 84% das amostras e isômeros e metabólitos de DDT em 8% das amostras, mesmo não sendo agrícola a região escolhida para amostragem.

PEREIRA¹¹, estudando os níveis de inseticidas organoclorados em frangos de corte no Rio de Janeiro, alertou para os altos níveis destes pesticidas encontrados, tanto em frangos como na ração proveniente do Estado de São Paulo.

No Nordeste Brasileiro, assolado por grandes estiagens, são bastante utili-

zados, para a alimentação do gado leiteiro, concentrados à base de torta de algodão, restolhos de cultura, como palha de arroz, de milho, cana-de-açúcar e a própria capoeira do algodão. Em todas essas culturas ainda há a utilização legal de alguns pesticidas organoclorados^{12,13}.

A carência de quaisquer dados relativos à presença de resíduos de pesticidas organoclorados nestes alimentos regionais em especial no leite, nos levou à necessidade desta investigação preliminar.

O presente trabalho teve como objetivos principais: a) Detectar a presença de resíduos de pesticidas organoclorados no leite pasteurizado distribuído à população de Fortaleza; b) Relacionar os níveis de resíduos encontrados com a época de produção e a procedência do leite; c) Verificar a periculosidade dos níveis encontrados, dando enfoque à proteção do consumidor.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras constaram de leite pasteurizado, comercializados em Fortaleza, e oriundas de quatro usinas diferentes, que aqui foram discriminadas como usinas A, B, C e D. De cada usina foram analisadas cinco amostras coletadas em cinco meses consecutivos no período de setembro de 1983 a janeiro de 1984.

O método de análise empregado foi aquele descrito no A.O.A.C. (Association of Official Agricultural Chemists)² com algumas modificações. Neste estudo o éter de petróleo utilizado na técnica original, foi substituído por n-hexano, de acordo ao proposto por LARA *et al*⁸.

Inicialmente, foi feita uma padronização das condições analíticas, para, depois, proceder-se a análise propriamente dita que constou de: extração da gordura do leite; extração dos pesticidas da gordura, através de uma partição com acetoneitrila; purificação dos extratos em coluna de florissil; concentração dos extratos, identificação e quantificação dos resíduos encontrados.

A identificação foi feita em cromatógrafo de gás, modelo CG-260, equipado com detector de captura de elétrons, fonte de níquel. Para confirmação dos resultados, foram utilizadas duas colunas diferentes:

- 1) 1,5% OV - 17 + 1,9% QF - 1/
Chromossorb WHP, 100-200
mesh.
- 2) 4,0% SE - 30 + 6,0% QF - 1/
Chromossorb WHP, 80-100
mesh.

A FIG. 1 mostra o nível de sensibilidade no qual a pesquisa foi desenvolvida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de leite padronizado com 3,2% de gordura distribuído à população de Fortaleza mostrou um teor residual relativamente baixo de pesticidas organoclorados, como pode ser observado na Tabela 1.

O único metabólito do DDT encontrado neste estudo foi o pp'-DDE. Sendo este o metabólito mais persistente do DDT, sua presença dá uma indicação de contaminação mais antiga⁵. É interessante observar que LARA *et al*⁸, pesquisando a variação dos níveis de resíduos de pesticidas organoclorados em leite consumido na cidade de São Paulo em 1979, verificaram que, em apenas 15,9% das amostras contendo pp'-DDE, ele vinha acompanhado de op'-DDT e pp'-DDT. Os mesmos pesquisadores verificaram que os níveis de DDT foram sempre menores que os níveis de HCH total.

Com relação ao dieldrin, os valores encontrados apresentaram-se baixos durante todo o período deste trabalho. Sendo esta substância um produto do metabolismo do aldrin no organismo animal, de acordo com BANN *et al*³, os resultados sugerem que os animais desta região leiteira tiveram baixa exposição ao aldrin.

Neste estudo, o único resíduo presente no leite, em níveis ao redor do

limite de tolerância, foi o HCH. Porém, esta substância se apresentou em declínio durante o período de análise deste trabalho, sendo que os valores maiores foram obtidos nas amostras coletadas em setembro e os menores naquelas coletadas em janeiro. Mesmo havendo um declínio dos níveis de HCH total, nossos resultados estão bem acima daqueles encontrados por ALMEIDA e BARRETO¹, em 1971 e por LARA *et al*⁸ em 1979.

MAIA & BRANT⁹, estudando a contaminação da carne bovina por pesticidas organoclorados, em regiões do Estado de Minas Gerais, encontraram os mesmos resíduos de HCH, dieldrin e DDT, encontrados neste estudo com leite, com uma média final dentro dos limites de tolerância estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde e pela Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos.

Não houve diferenças marcantes nos níveis de resíduos de pesticidas entre as quatro usinas estudadas neste experimento, porém, a usina D, mostrou níveis residuais menores que as usinas A, B e C.

Os resultados deste estudo sugerem que a análise residual destes pesticidas no leite, deveria ser conduzida durante o ano todo, incluindo épocas de chuvas e estiagem. O declínio do nível de HCH, de setembro a janeiro, poderia ser decorrente de níveis maiores de contaminação do leite nos meses anteriores a setembro.

O prolongado período de estiagem e seca no Nordeste, que caracterizou os últimos anos, deve ser considerado um fator de importância do baixo nível residual encontrado neste estudo, uma vez que, a utilização de pesticidas nas lavouras neste período foi substancialmente menor.

CONCLUSÃO

O nível de contaminação por resíduos de pesticidas organoclorados no leite distribuído à população de Forta-

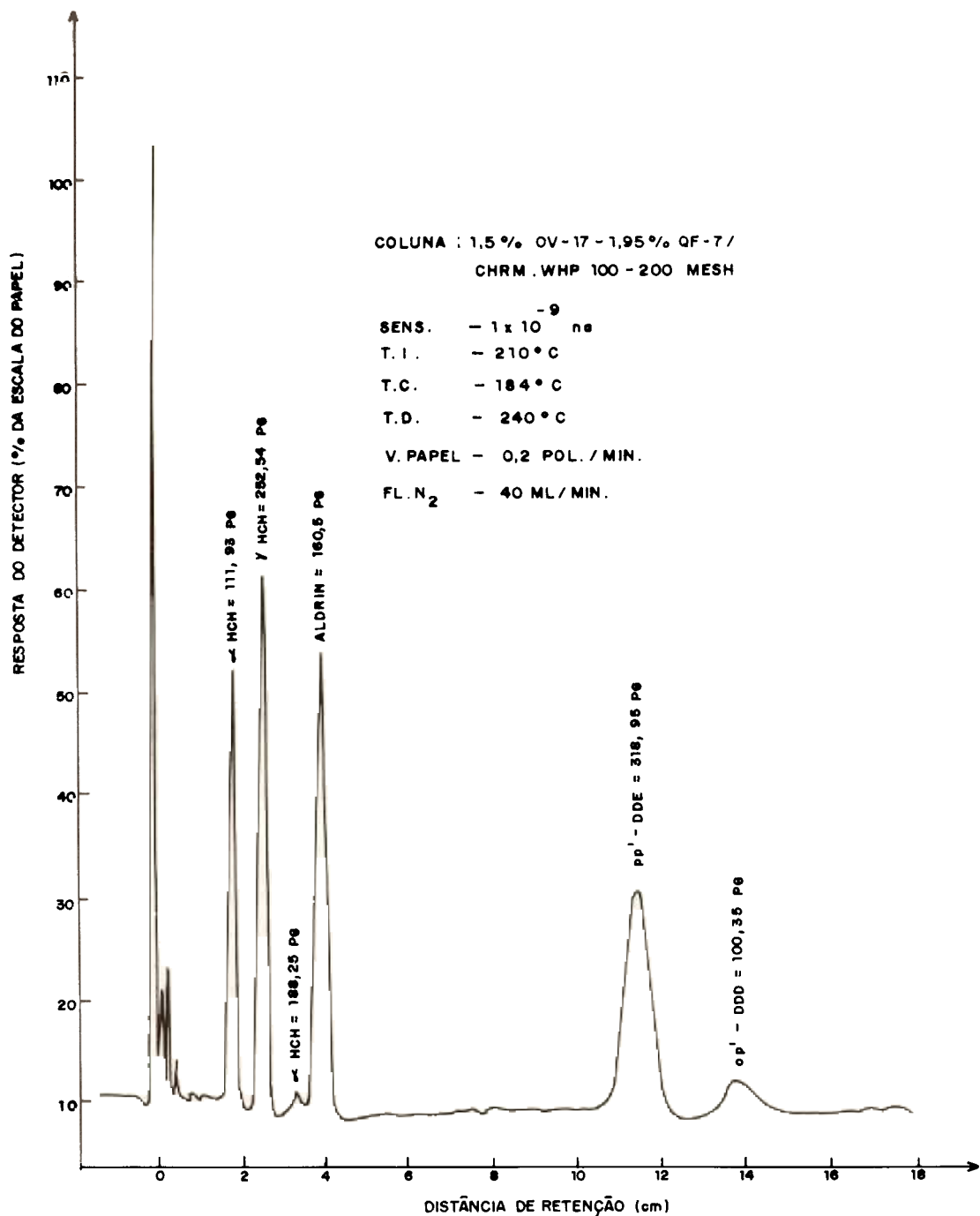


Figura 1 — Cromatograma obtido para uma mistura de seis padrões.

leza, no período de setembro de 1983 a janeiro de 1984, em geral não ultrapassou os limites de tolerância aceitáveis pela nossa legislação.

O HCH apresentou níveis residuais ao redor do limite de tolerância. Porém esta substância apresentou um declínio durante a época de amostragem, tendo-se

Faculdade de Veterinária – CCM da
Universidade Federal Fluminense.

12. SILVA, D. H. – Normas Nacionais de Registro de Pesticidas. IN: *Relatório do VII Encontro Nacional de Analistas de Resíduos de Pesticidas* – Instituto Adolfo Lutz. São Paulo, maio, 1982.
13. STELLFELD; A. M. C.; GONÇALVES, A. L.; ROSS, J. R.; ALMEIDA, M. E. W. & LARA, W. H. – *Resíduos de Pesticidas em Alimentos no Brasil*: Coordenadoria de Assistência Técnica

Integral – Campinas, 1981. 239p.
(Documento Técnico, 32).

14. YOKOMIZO, Y.; TEIXEIRA, R.; LEITÃO, M. F. F.; FUJIARA, H. F. – Resíduos de Pesticidas Organoclorados em Peixes de Água Doce no Estado de São Paulo. *Síntese*. 3: 3-8, 1982.

Agradecimentos:

À U. S. Environmental Protection Agency pelo fornecimento gratuito dos padrões.

TABELA 1

Níveis Residuais de Pesticidas Organoclorados, no Período de Setembro de 1983 a Janeiro de 1984, no Leite de Quatro Usinas Estudado em Fortaleza-Ceará, Expressos em mg/kg de Gordura do Leite.

Usina leiteira/mês	Pesticida		
	HCH*	DDT**	Dieldrin
A/set	0,132	0,047	tr
A/out	0,101	0,066	0,153
A/nov	tr	0,044	0,056
A/dez	tr	0,057	tr
A/jan	nd	tr	tr
B/set	0,886	tr	tr
B/out	0,664	tr	nd
B/nov	0,097	0,023	tr
B/dez	0,041	tr	tr
B/jan	nd	tr	tr
C/set	1,535	0,233	0,051
C/out	0,184	0,067	nd
C/nov	0,100	0,126	0,025
C/dez	nd	0,062	0,017
C/jan	nd	0,116	nd
D/set	nd	0,021	tr
D/out	0,191	tr	0,048
D/nov	0,041	0,028	tr
D/dez	nd	0,023	tr
D/jan	nd	0,026	nd

* — Soma dos isômeros α -HCH, β -HCH, δ -HCH e θ -HCH.

** — Valor correspondente ao metabólito pp' — DDE.

tr — Concentração abaixo de 0,01 mg/kg.

nd — Não detectável nas condições de trabalho deste estudo.

observado os maiores valores nas amostras coletadas em setembro e os menores, naquelas coletadas em janeiro.

Os resultados deste estudo deverão ser considerados em caráter preliminar, visando um trabalho mais profundo e que os dados sejam relativos ao período de um ano, para que tenhamos assim uma melhor análise sobre a pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, M. E. W. & BARRETO, H. H. C. — Resíduos de pesticidas clorados em leite consumido em São

Paulo. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, São Paulo, 31: 13-20, 1971.

- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS — A. O. A. C. — official Methods of Analysis. 13.^a ed., Washington, 1980 p. 466.
- BANN, V. M.; DECINO, I. I.; EARLE, W. W. & SUN, Y. P. — The fate of aldrin and dieldrin in the animal body. *J. Agricultural Food Chemistry*, 4: 937-41, 1956.
- DUGGAN; R. E. & LIPSCOMB, G. O. — Regulatory Control of Pesticide. Residues in Foods. In: Symposium: Pesticides — Where are we today? *Journal of Dairy Science*, 54 (5): 695-701, 1971.
- DURHAM, W. F. — Significance of Pesticide Residues to Human Health. IN: Symposim: Pesticides — Where are we today? *Journal of Dairy Science*, 54 (5): 701-6, 1971.
- LARA, W. H. & BARRETO, H. H. C. — Resíduos de Pesticidas Clorados em Alimentos. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, 32: 89 — 94, 1972.
- LARA, W. H.; BARRETO, H. H. C. & INOMATA, O. N. K. — Níveis de BHC e DDT em Peixes, Camarões e Ostras do Litoral de Santos, Estado de São Paulo. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, 40 (1): 29-33, 1980.
- LARA, W. H.; BARRETO, H. H. C. & INOMATA, O. N. K. — Variação dos Níveis de Resíduos de Pesticidas Organoclorados em Leite Consumidos na Cidade de São Paulo em 1979. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, 40 (1): 65-73, 1980.
- MAIA, R. & BRANT, P. C. — Estudo Comparativo da Contaminação da Carne Bovina por Resíduos de Pesticidas Organoclorados nas Regiões do Estado de Minas Gerais, Brasil. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, 40 (1): 15-21, 1980.
- PASCHOAL, A. D. — *Pragas, Praguicidas e a Crise Ambiental: Problemas e Soluções*. — Rio de Janeiro, Fundação Getúlio Vargas, 1979. 102 p.
- PEREIRA, D. A. — *Aplicação do Método de Co-distilação por Arraste na Determinação de Resíduos de Inseticidas Clorados em Aves de Consumo*. Rio de Janeiro, 1977/Tese de Mestrado —