

Contaminação por compostos organoclorados em salsichas hot-dog comercializadas na cidade de Santa Maria (RS), Brasil¹

Contamination for organochlorine compounds in hot-dog sausages, commercialized in the city of Santa Maria (RS), Brazil

Stanislaw Bogusz Junior² Joice Sifuentes Dos Santos² Ana Augusta Odorissi Xavier^{3,4}
Jucieli Weber^{3,5} Fernanda Leal Leães² Ijoni Costabeber⁶

RESUMO

Com o objetivo de monitorar os resíduos de compostos tóxicos em alimentos, verificou-se a frequência e os níveis de praguicidas organoclorados (OC) e bifenilas policloradas (PCBs) em amostras de salsichas Hot-Dog, comercializadas na Cidade de Santa Maria, Estado do Rio Grande do Sul (RS) e, compararam-se os valores com aqueles estabelecidos pela Legislação. Para as análises, procedeu-se a extração da gordura das amostras. A partir da purificação desta, obteve-se um extrato do qual se determinaram os resíduos organoclorados por cromatografia gasosa com detector de captura eletrônica (CG - μ ECD⁶³Ni). Verificou-se que o lindano e o HCB foram os pesticidas que apresentaram as maiores concentrações médias (0,001798ppm e 0,001652ppm, respectivamente). O somatório dos níveis médios dos pesticidas organoclorados detectados foi de 0,015783ppm, sendo que deste total 0,011165ppm pertencia aos metabólitos do DDT. Quanto as bifenilas policloradas, as maiores concentrações médias corresponderam às PCBs 10 (0,001817ppm) e 28 (0,000317ppm). O somatório das PCBs foi de 0,002172ppm. As concentrações de praguicidas organoclorados e PCBs encontradas nas amostras analisadas estavam abaixo dos limites máximos permitidos pela legislação.

Palavras-chave: praguicidas organoclorados, bifenilas policloradas, salsicha Hot-Dog, contaminantes.

ABSTRACT

With the objective of monitoring toxic compounds residues in food, the frequency and levels of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls were verified in sausage samples, hot dog type, commercialized in the city of Santa Maria (RS), Brazil. Values were compared with the ones established by Brazilian legislation. For the analyses the extraction of fat from the samples was done. From the purification of the fat, there was acquisition of an extract in

which was determined the organochlorine contaminants residues by gas chromatography with electronic capture detector (CG - μ ECD⁶³Ni). It was learned that the lindane and HCB were the pesticides that presented the biggest concentration averages (0.001798ppm and 0.001652ppm, respectively). The detected sum of organochlorine pesticides average levels was 0.015783ppm; and from this sum 0.011165ppm belonged to DDT metabolites. The largest average concentration of polychlorinated biphenyls corresponded to the PCBs 10 (0.001817ppm) and 28 (0.000317ppm). Concentrations of organochlorine pesticides and PCBs found in the samples were below the maximum allowed by legislation.

Key words: organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, Hot-Dog sausage, contaminants.

INTRODUÇÃO

Os praguicidas são produtos químicos destinados a controlar pragas na agricultura, incluindo vetores de doenças que causam prejuízo na produção, no armazenamento e no transporte dos alimentos. Dentre estes, destacam-se os praguicidas organoclorados (OC) que, devido ao seu uso indiscriminado e as suas propriedades de lipofilicidade e persistência, tornaram-se uma das principais fontes de resíduos clorados em alimentos, especialmente, os de origem animal, como a carne (ALMEIDA & BARRETO, 1971; CARVALHO et al., 1980; CARVALHO et al., 1984; NISHIKAWA et al., 1982).

As bifenilas policloradas (PCBs) são compostos organoclorados que tiveram várias aplicações industriais na forma de misturas técnicas

¹Parte da Dissertação de Mestrado do primeiro autor.

²Mestrando do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Faixa de Camobi, Km 9, 97105-900, Santa Maria, RS. E-mail: sjbogusz@yahoo.com.br. Autor para correspondência.

³Acadêmico do Curso de Farmácia e Bioquímica, Tecnologia de Alimentos, UFSM.

⁴Bolsista de Iniciação Científica, Fundação de Amparo à Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

⁵Bolsista de Iniciação Científica, Conselho Nacional de Aperfeiçoamento Científico e Tecnológico (CNPq).

⁶Doutor em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Professora, Departamento de Morfologia, Centro de Ciências da Saúde, UFSM, Bolsista do Programa Especial de Fixação de Doutores (PROFIX), CNPq.

de seus isômeros, sendo usadas em componentes de capacitores e transformadores elétricos, bombas de vácuo, turbinas de transmissão de gás, fluidos hidráulicos, resinas plastificantes, lubrificantes, óleos de imersão, misturas de pesticidas e papel carbono (PENTEADO et al., 2001). Assim como os pesticidas organoclorados, as bifenilas policloradas são muito persistentes. Devido à estabilidade (GARRIDO et al., 1992; PLATONOW et al., 1971) e ao seu uso indiscriminado, acumularam-se no meio ambiente. Sabe-se que os alimentos são os principais responsáveis pela acumulação de PCBs no organismo humano (WHO, 1993), e que a carne e os produtos cárneos contribuem com 14 a 19% do valor cumulativo das PCBs, se comparados com outras formas de alimentos (LARINI, 1999).

A ingestão contínua de pequeníssimas quantidades de compostos organoclorados presentes nos alimentos impõe ao homem o risco de diversos efeitos tóxicos, como neurotoxicidade, carcinogenicidade, mutagenicidade, teratogenicidade, alterações imunológicas e hormonais, irritação e lesão ocular e cutânea (WHO, 1993). Assim, o monitoramento de resíduos de compostos tóxicos em alimentos é de grande importância para garantir à população produtos que não apresentem riscos à saúde (OVIEDO et al., 2002). Devido a importância da carne e produtos cárneos na alimentação humana e ao fato destes compostos apresentarem diversos efeitos tóxicos ao homem, o presente estudo tem como objetivo monitorar a frequência e os níveis de resíduos dos praguicidas organoclorados hexaclorociclohexano (a-HCH), hexaclorobenzeno (HCB), lindano (g-HCH), aldrin e metabólitos do DDT (o,p-DDE, o,p-DDD, o,p-DDT, p,p'-DDD) e das bifenilas policloradas 10, 28, 52, 138, 153 e 180 em amostras de salsichas Hot-Dog, comercializadas na Cidade de Santa Maria (RS) e comparar os valores encontrados com aqueles estabelecidos pela Legislação.

MATERIAL E MÉTODOS

No período de julho a agosto de 2002, foram coletadas dezesseis amostras de salsicha Hot-Dog de quatro diferentes marcas, cada uma composta por quatro lotes distintos. Todas as salsichas foram adquiridas no comércio local de Santa Maria (RS). As amostras coletadas foram devidamente identificadas, trituradas e armazenadas a -20°C até o momento das análises. Como padrões, foram utilizados os praguicidas organoclorados hexaclorociclohexano (a-HCH), hexaclorobenzeno (HCB), lindano (g-HCH), aldrin e metabólitos do DDT

(o,p-DDE, o,p-DDD, o,p-DDT, p,p'-DDD) e as bifenilas policloradas 10, 28, 52, 138, 153 e 180.

Para a extração da fração lipídica, utilizaram-se aproximadamente 25g de amostra triturada, a qual foi misturada com sulfato de sódio anidro até se obter um pó seco. A seguir, o pó foi acondicionado em uma coluna cromatográfica e eluído com éter de petróleo. A gordura foi obtida por evaporação do solvente (WALISZEWSKI et al., 1995). Tomaram-se 0,5g da gordura e procedeu-se a extração dos compostos utilizando uma coluna cromatográfica com 15g de florisil, como fase estacionária e 100mL de hexano, como fase móvel (COSTABEBER et al., 2000). Os compostos foram identificados e quantificados por cromatógrafo a gás HP 6890 dotado de micro detector de captura eletrônica (CG - $\mu\text{ECD}^{63}\text{Ni}$). Utilizou-se uma coluna capilar Agilent modelo HP 5 (Crosslinked 5% PH ME siloxane) de 30m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura da fase estacionária. As análises foram realizadas sob as seguintes condições de trabalho: temperatura do injetor 250°C , temperatura do detector 350°C , temperatura inicial do forno 110°C e uma rampa de temperatura a $17^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ até 280°C , em que permaneciam por 2 minutos. As análises estatísticas foram realizadas através do programa Statistica versão 4.5.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1, podem-se observar as frequências e as concentrações dos compostos encontradas nas amostras de salsicha. O lindano foi o pesticida detectado com a maior frequência (68%), seguido do o,p-DDE (62%), o,p-DDT (56%), a-HCH (56%), HCB (43%) e aldrin (31%). CARVALHO et al. (1984), avaliando a contaminação por resíduos de praguicidas organoclorados em gordura bovina de amostras procedentes de 11 Unidades da Federação, encontraram uma frequência de contaminação de 97% das amostras analisadas, sendo que as procedentes do Estado do Rio Grande do Sul (RS) apresentaram 100% de contaminação. Nesta pesquisa, o HCB e o aldrin foram os compostos mais frequentes, aparecendo em 52,8% e 42,3% das amostras, respectivamente. NISHIKAWA et al. (1982), analisando resíduos de praguicidas em conservas de carne bovina, encontraram frequências de 59% para o HCB, 56% para o lindano e 36% para o aldrin. Nos trabalhos de CARVALHO et al. (1984) e NISHIKAWA et al. (1982) o a-HCH não foi investigado.

Os níveis da contaminação total por pesticidas organoclorados nas amostras de salsicha analisadas, expressos como ΣOC , foram de 0,016ppm, e deste total cerca de 0,011ppm eram de

Tabela 1 - Frequência de detecção, concentração média e intervalo de concentração ($\mu\text{g/g}$ de gordura) de compostos organoclorados em amostras de salsicha tipo Hot-Dog.

| Composto | Frequência (%) | Média \pm DP | Intervalo de concentração |
|---------------|----------------|-------------------------|---------------------------|
| o,p-DDE | 62 | 0,010896 \pm 0,035931 | ND – 0,145260 |
| o,p-DDT | 56 | 0,000155 \pm 0,000234 | ND – 0,000744 |
| o,p-DDD | 25 | 0,000096 \pm 0,000289 | ND – 0,001147 |
| p,p'-DDD | 19 | 0,000018 \pm 0,000040 | ND – 0,000132 |
| Σ DDT | | 0,011165 | |
| Lindano | 68 | 0,001798 \pm 0,002955 | ND – 0,008244 |
| α -HCH | 56 | 0,000476 \pm 0,000892 | ND – 0,002452 |
| HCB | 43 | 0,001652 \pm 0,003264 | ND – 0,009705 |
| Aldrin | 31 | 0,000692 \pm 0,001855 | ND – 0,007314 |
| Σ OC | | 0,015783 | |
| PCB 10 | 37,5 | 0,001817 \pm 0,003736 | ND – 0,010051 |
| PCB 28 | 12,5 | 0,000317 \pm 0,001228 | ND – 0,004921 |
| PCB 52 | 6,25 | 0,000021 \pm 0,000085 | ND – 0,000342 |
| PCB 138 | 6,25 | 0,000014 \pm 0,000056 | ND – 0,000225 |
| PCB 153 | 6,25 | 0,000003 \pm 0,000013 | ND – 0,000053 |
| PCB 180 | 6,25 | 0,000005 \pm 0,000018 | ND – 0,000073 |
| Σ PCBs | | 0,002172 | |
| TOTAL | | 0,017955 | |

DP= Desvio Padrão.

ND = Não Detectado.

Σ DDT = somatório dos metabólitos do DDT

Σ OC = somatório dos praguicidas organoclorados

Σ PCBs = somatório das bifenilas policloradas

metabólitos do DDT. Nos trabalhos de CARVALHO et al. (1984) e NISHIKAWA et al. (1982), os valores médios para o somatório de pesticidas organoclorados foi da ordem de 0,18ppm e desta quantia cerca de 0,11ppm eram metabólitos do DDT. A comparação destes dados permite observar uma diminuição nas concentrações destes compostos, apesar da proporção entre Σ OC e metabólitos do DDT ser pequena. Assim, se observa que os metabólitos do DDT continuam sendo a maior parte dos resíduos de praguicidas organoclorados analisados. A diminuição na contaminação pode ser explicada pela restrição do uso destes compostos ao longo dos anos, fato este comprovado por SCHADE et al. (1998) que, determinando resíduos de organoclorados e PCBs em amostras de leite humano, verificaram uma diminuição de 80-90% ao longo de 12 anos.

Quanto aos valores estabelecidos pela Legislação Nacional, a Instrução Normativa número 42 de 1999 determina que os limites máximos de

resíduos em gorduras de origem animal não devem ultrapassar 2ppm para o lindano, 0,1ppm para o DDT e metabólitos e 0,2ppm para os compostos α -HCH, HCH e aldrin (BRASIL-Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, 2003). Comparando-se estes valores aos resultados das análises realizadas, verificou-se que todas as amostras apresentam níveis menores aos estabelecidos pela Legislação Nacional.

Entre os congêneres de bifenilas policloradas analisadas, a PCB 10 foi a que apresentou a maior frequência (37,5%), seguida da PCB 28 (12,5%), enquanto que, para as demais, encontrou-se uma frequência de 6,25%. Estes dados diferem dos encontrados por ZUCCATO et al. (1999), que avaliaram os níveis de PCBs na dieta italiana e encontraram os maiores níveis de contaminação para as bifenilas policloradas 153, 18 e 138 com frequências médias de 13,8%, 11,4% e 10,9% das amostras, respectivamente.

Quanto às concentrações médias, foi observado que a PCB 10 apresentou o nível mais alto (0,001817ppm); sendo que os demais congêneres apresentaram valores inferiores a este. LAZARO et al. (1999), ao analisarem PCBs em 281 amostras de diversos alimentos que compõem a dieta Aragoneza, verificaram apenas a presença das bifenilas 138, 153 e 180 com valores médios de 0,117ppm, 0,1223ppm e 0,0362ppm, respectivamente. Estes níveis foram detectados nas amostras que continham pescado, não verificando contaminação alguma nas amostras de carne ou de produtos cárneos.

Quanto aos valores estabelecidos pela Legislação, a Comunidade Européia estabelece que o somatório das PCBs residuais em alimentos não deve exceder a 0,2ppm para gorduras de origem animal (BESTER et al., 2001). Este limite é mais rigoroso que o estabelecido pela Legislação Brasileira (BRASIL-Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, 2003), que fixa em 3ppm o valor máximo de resíduos de PCBs para gorduras de origem animal. O somatório dos valores detectados para as amostras de salsicha (0,002177ppm) está abaixo dos limites estabelecidos pela Legislação Nacional e Internacional.

CONCLUSÃO

Do somatório dos níveis médios encontrados nas amostras de salsichas, 88% correspondem a resíduos de praguicidas organoclorados, enquanto, apenas 12% correspondiam a resíduos de PCBs. Referindo-se aos praguicidas organoclorados, os metabólitos do DDT representam 71% da contaminação e os demais praguicidas detectados somam um total de 29%.

O lindano foi detectado com a maior frequência nas amostras (68%), no entanto o o,p-DDE foi o composto que apresentou o maior nível médio (0,010896 ppm). Este maior nível de contaminação do o,p-DDE pode ser atribuído a sua característica de maior persistência em relação aos demais metabólitos do DDT.

Entre os congêneres de bifenilas policloradas, a PCB 10 foi a que apresentou a maior frequência (37%) e os maiores níveis médios de contaminação (0,001817 ppm).

As concentrações de praguicidas organoclorados e PCBs encontradas nas amostras analisadas estavam abaixo dos limites máximos permitidos pela Legislação. Apesar disso, o pequeno número de amostras analisadas (n=16) não permite que se tirem conclusões precisas a respeito da contaminação das salsichas comercializadas na cidade de Santa Maria (RS) por resíduos organoclorados. No entanto, os dados obtidos permitem chamar a atenção para o tema e portanto, alertar para a necessidade da continuidade de pesquisas nesta área de estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, M.E. de; BARRETO, H.H.C. Resíduos de pesticidas clorados em leite consumido em São Paulo. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v.31, p.13-20, 1971.
- BESTER, K. et al. Preparation and certification of a reference material on PCBs in pig fat and its application in quality control in monitoring laboratories during the belgian "PCB-crisis". **Chemosphere**, v.44, p.529-537, 2001.
- BRASIL. Ministério Da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Instrução normativa número 42 de 20/12/1999**. Capturado em 20 out. 2003. Online. Disponível na internet em: <http://www.agricultura.gov.br/das/dipoa/intnorm42.htm>.
- CARVALHO, J.P. de P.; NISHIKAWA, A.M.; FAY, E.F. Níveis de resíduos de praguicidas organoclorados em produtos cárneos sob inspeção federal. **Revista de Saúde Pública**, v.14, p.408-19, 1980.
- CARVALHO, J.P. de P. et al. Resíduos de praguicidas organoclorados em gordura bovina. **Biológico, São Paulo**, v.50, p.39-48, 1984.
- COSTABEBER, I. et al. Evaluación de niveles de residuos organoclorados en tejido adiposo de residentes en la Provincia de Córdoba – España. **Revista Internacional de Contaminación Ambiental**, v.16, n.3, p.119-126, 2000.
- GARRIDO, F.M.D.; JODRAL, V.M.L.; POZO, L.R. Bifenilos policlorados en leches esterilizadas españolas y estudio experimental del efecto de la temperatura sobre estos compuestos. **ILE – Industrias Lacteas Españolas**, v.179, p.35-40, 1992.
- LARINI, L. **Toxicologia dos praguicidas**. São Paulo : Manole, 1999. p.9-18.
- LAZARO, R. et al. Levels of selected polychlorinated biphenyls congeners in total diet samples from Aragon, Spain. **Journal of Food Protection**, v.62, n.9, p.1054-1058, 1999.
- MÍDIO, A.F.; MARTINS, D.I. **Toxicologia de alimentos**. São Paulo: Varela, 2000. p.163-252.
- NISHIKAWA, A.M. et al. Níveis de praguicidas organoclorados em conservas de carne bovina. **Biológico, São Paulo**, v.48, n.8, p.189-193, 1982.
- OVIEDO, M.T.P.; TOLEDO, M.C.F.; VICENTE, E. Determinação de resíduos de agrotóxicos organoclorados em hortaliças. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.12, p.111-130, 2002.
- PENTEADO, J.C.P.; VAZ, J.M. O legado das bifenilas policloradas. **Revista Química Nova**, v.24, n.3, p.390-398, 2001.
- PLATONOW, N.S.; SACHENBECKER, P.W.; FUNNELL, H.S. Residues of polychlorinated biphenyls in cattle. **Canadian Veterinary Journal**, v.12, p.115-118, 1971.
- SCHADE, G.; HEINZOW, B. Organochlorine pesticides and polychlorinated in human milk of mothers living in northern Germany: Current extent of contamination, time trend from 1986 to 1997 and factors that influence the levels of contamination. **The Science of the Total Environment**, v.215, p.31-39, 1998.
- WALISZEWSKI, S.M. et al. Determination of organochlorine pesticides residues in human adipose tissue: 1992 study in Mexico. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.55, p.43-49, 1995.
- WHO (World Health Organization). **Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls, second ed.** WHO. Geneva, 1993.
- ZUCCATO, E. et al. Level, sources and toxicity of polychlorinated biphenyls in the Italian diet. **Chemosphere**, v.38, n.12, p.2753-2765, 1999.