

RESÍDUOS DE ENDOSULFAN EM TUBÉRCULOS E FRUTOS*

Vera R.R. LEMES**
Odete N.K. INOMATA**
Heloísa H.C. BARRETTO**

RIALA6/746

LEMES, V.R.R.; INOMATA, O.N.K.; BARRETTO, H.H.C. - Resíduos de Endosulfan em tubérculos e frutos. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 53(1/2):49-54, 1993.

RESUMO: Endosulfan é um inseticida do grupo éster do ácido sulfuroso de um diol cíclico clorado. Com a finalidade de registro no Brasil para extensão de uso foi realizado um estudo de seus isômeros Endosulfan I (alfa), Endosulfan II (beta) e metabolito sulfato de Endosulfan, remanescentes das culturas de batata, tomate, laranja, mamão, maçã, maracujá, morango, tratadas com o produto formulado Thiodan, concentrado emulsionável com teor de 350g/l do ingrediente ativo, seguindo-se as boas práticas agrícolas. O método utilizado foi o descrito por Mitchell, com modificações que permitiram obter melhores recuperações (82,1% de Endosulfan I, 84,4% de Endosulfan II e 91,0% de sulfato de Endosulfan, média obtida nas amostras testemunhas fortificadas). O limite de quantificação pela técnica de cromatografia em fase gasosa com detector de captura de elétrons foi de 0,01 mg/kg (ppm). Das 60 amostras analisadas, 20 testemunhas e 40 provenientes de culturas tratadas, foram encontrados Endosulfan I em 19 (47,5%), Endosulfan II em 21 (52,5%) e sulfato de Endosulfan em 17 (42,5%). Nas amostras de polpa de laranja e maracujá e na batata não foram encontrados resíduos, enquanto que na polpa de mamão foi detectado apenas o metabolito sulfato de Endosulfan. Resíduos de Endosulfan I, Endosulfan II e sulfato de Endosulfan foram os mais elevados na casca da laranja, apresentando níveis de 0,48 e 0,69 mg/kg de Endosulfan total. As amostras de maçã, tomate e morango apresentaram valores dentro dos limites máximos de resíduos (LMR) estabelecidos pelo Codex Alimentarius.

DESCRITORES: alimentos, resíduos de Endosulfan, pesticidas organoclorados, detecção por cromatografia a gás; resíduos de pesticidas, determinação.

INTRODUÇÃO

Uma formulação de pesticida somente poderá ser comercializada no Brasil após ter sido previamente registrada nos órgãos competentes. Para isso deverá atender às exigências dos órgãos federais responsáveis pelos setores da agricultura, saúde e meio ambiente.²

Na obtenção do registro, os requerentes terão de fornecer dados e documentos sendo um deles dirigido ao Ministério da Saúde que depois, juntamente com o Ministério da Agricultura, estabelecerá os intervalos

de segurança, tendo em vista os limites máximos residuais apresentados nos diferentes tipos de cultura.

Como se sabe, os resíduos que permanecem nas culturas dependem de muitos fatores de variada importância, tais como grau de adsorção nas camadas superficiais, degradação química ou metabolismo, desaparecimento aparente devido a diluição pelo crescimento da planta e volatilidade do depósito. Para se obter subsídios para estimar um limite máximo de resíduos, produtos que receberam tratamentos conhecidos de pesticidas, realizados sob condições agrícolas e climáticas representativas, seguindo uma boa prática agrícola, devem ser analisados.

* Realizado na Seção de Aditivos e Pesticidas Residuais do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, SP.

** Do Instituto Adolfo Lutz.

Com esta finalidade e para conhecer os níveis de resíduos remanescentes, diversas culturas tratadas com o produto técnico Thiodan, nas dosagens de 2 e 4 l/ha nas culturas de batata, laranja, mamão, maçã, tomate e 1,5 e 3,0 l/ha em morango, foram analisadas em diferentes tempos de carência.

Endosulfan, princípio ativo da formulação, é um inseticida do grupo éster do ácido sulfuroso de um diol cíclico clorado. O nome químico segundo IUPAC é C,C'- (1, 4, 5, 6, 7, 7-hexachoro-8, 9, 10-trinorbon-5-en-2, 3, -ylene) (dimethylsulphite) 6, 7, 8, 9, 10, 10-hexacloro- 1, 5, 5a, 6, 9,9a- hexahydro-6, 9-metano-2, 4, 3-benzodioxathiepin 3-oxide. É constituído por estes dois estereoisômeros alfa (I) e beta (II).¹⁰

O fato de o Endosulfan ser um éster, favorece a hidrólise do composto, transformando seus isômeros nos dióis e sulfatos correspondentes.

Os principais produtos de biotransformação do Endosulfan são o Endosulfan diol e o sulfato de Endosulfan, sendo que o primeiro não é tóxico enquanto que o segundo apresenta uma toxicidade similar ao composto precursor e por isso considera-se resíduo de Endosulfan a soma dos níveis encontrados dos isômeros I e II mais sulfato de Endosulfan.⁹

O problema ambiental dos pesticidas organoclorados não se restringe a compostos orgânicos com cloro na molécula, mas àqueles que apresentem cadeia cíclica de carbonos (inclusive cadeias aromáticas), compostos apolares e lipofílicos, pouco reativos quimicamente e conseqüentemente muito estáveis no meio ambiente.

Com uma meia vida de aproximadamente seis meses no solo e a possibilidade de hidrólise na água, Endosulfan não é persistente e acumulativo como outros compostos organoclorados do grupo dos ciclodienos.

O Endosulfan pode ser absorvido através do trato gastrointestinal, inalação ou contato com a pele. A DL50 oral e dérmica para ratos é 18 e 74 mg/kg, respectivamente, e a LC 50 via pulmonar é 80 mg/kg/4h.⁷ Em caso de intoxicação aguda no homem, podem ocorrer manifestações neurológicas, como irritabilidade e convulsões.⁹

Deve-se tomar cuidados especiais com o seu uso em locais muito próximos a mananciais, rios ou lagos ou com declives que facilitem o seu arraste. Isto se deve ao fato de o Endosulfan ser altamente tóxico para algumas espécies aquáticas, particularmente peixes.⁹ Pesquisas realizadas em amostras de água e sedimento no sul da Austrália detectaram a presença de Endosulfan em concentração suficiente para causar efeitos adversos no ambiente aquático.⁸

No Brasil é autorizado o uso em partes aéreas de diversas culturas. O produto, formulado como concentrado emulsionável (CE), tem classificação toxicológica I até 360 g/l.¹

O maior risco para o homem associado ao Endosulfan é a intoxicação aguda através de exposição acidental ou ocupacional, devendo-se

seguir as normas de segurança para manipulação e aplicação do produto.

A principal fonte de exposição da população em geral é o alimento, sendo importante o controle dos resíduos remanescentes nas culturas tratadas para se estabelecer o limite máximo permitido, o tempo de carência necessário e correlacioná-los com as normas do país ou do Codex Alimentarius. Segundo dados WHO⁹ têm sido encontrado resíduos de Endosulfan bem abaixo do limite máximo permitido⁹.

MATERIAL E MÉTODO

Amostras

Foram analisadas 60 amostras, assim distribuídas: batata(15), laranja casca(6), laranja polpa(6), maçã(3), mamão(3), maracujá(3), morango(12) e tomate(12), sendo que 40 amostras foram provenientes de culturas tratadas com o produto Thiodan, concentrado emulsionável com 350 g/l de Endosulfan, nas seguintes dosagens: 2 e 4 l/ha nas culturas de batata, laranja, mamão, maçã, tomate; 1,5 e 3 l/ha em morango, designadas como tratamento 1 e 2, respectivamente, e 20 amostras testemunhas para controle, plantadas nas mesmas condições das demais, porém sem aplicação do inseticida.

As amostras foram coletadas de acordo com as seguintes carências: batata com 1, 3, 7, tomate com 1, 3, laranja, maçã com 21, mamão com 22, morango com 6, 7, 14, 15 dias. Foram acondicionadas em papel laminado, devidamente identificadas, armazenadas e enviadas ao laboratório congeladas.

Reagentes

Florisil ativado a 135°C durante uma noite armazenado em dessecador por dois dias. Pesar 20 g em erlenmeyer com tampa, adicionar 1 ml de água desmineralizada e agitar até completa homogeneização.

Sulfato de sódio anidro granulado.

Acetonitrila, hexano, diclorometano grau resíduo.

Eluente: Em balão volumétrico de 1000 ml adicionar 3,5 ml de acetonitrila, 496,5 ml de diclorometano; completar o volume com hexano.

Método

O método utilizado foi o descrito por Mitchell, 1976⁶ com modificação na extração para uma mistura de diclorometano: hexano na proporção de 1:4 em volume e na purificação com florisil desativada a 5%, onde foi realizado um estudo comparativo de recuperação do método nas etapas testadas.

Os estudos de recuperações foram feitos nos diferentes tipos de amostras testemunhas fortificadas com 5 ml de uma mistura de padrões nas seguintes concentrações: 100 ng/ml de Endosulfan I e II e 200 ng/ml de sulfato de Endosulfan.

Procedimento

Pesar 25 g da amostra em erlenmeyer com tampa e adicionar 100 ml de acetonitrila deixando em contato por 60 minutos. Em seguida agitar por 30 minutos e filtrar em Buchner. Transferir o filtrado para funil de separação e adicionar 500 ml de água desmineralizada e 10 ml de solução saturada de cloreto de sódio. Agitar e adicionar 100 ml de uma mistura de diclorometano:hexano (1:4). Passar a camada superior através de um funil contendo sulfato de sódio anidro, para balão de 300 ml. Lavar o funil com 30 ml da mistura diclorometano: hexano (1:4) recebendo no balão. Concentrar em rotavapor a aproximadamente 5 ml. Transferir o concentrado para o topo de uma coluna cromatográfica contendo 20 g de florisil desativado com 1 ml de água tendo na parte superior 1 g de sulfato de sódio anidro. Eluir os pesticidas com 200 ml do eluente.

Receber em balão de 300 ml e concentrar em rotavapor a cerca de 3 ml. Adicionar 5 ml de hexano e concentrar novamente. Transferir o concentrado para tubo graduado de 5 ml, completar o volume com hexano e injetar no cromatógrafo.

Fazer a identificação e quantificação por cromatografia gasosa nas seguintes condições: cromatógrafo CG 90 com detector de captura de elétrons, fonte de níquel, equipado com coluna espiralada de vidro de 6 pés de comprimento por 1/8 de polegada de diâmetro interno, com fase estacionária, 1,5% OV17 + 1,95% OV210 em Chromosorb Q II 100/120 mesh, nas seguintes condições: temperatura da coluna, 208°C temperatura de injetor, 220°C, temperatura do detector, 260°C, fluxo de nitrogênio, 40 ml/min. A sensibilidade do aparelho foi ajustada de forma a conseguir uma deflexão de aproximadamente 60% da escala do papel do registrador com 200 pg de Endossulfan I.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As porcentagens das recuperações dos diferentes tipos de amostras estudadas encontram-se na tabela 1. Todas as recuperações foram feitas pelo método descrito por Mitchell modificado que apresentou um melhor resultado. O estudo da etapa de extração do método modificado demonstrou um acréscimo da ordem de 5-10% para Endossulfan I e II e de 2-5% para sulfato de Endossulfan. Florisil desativada a 5% foi a que apresentou melhor resultado (87,6% para Endossulfan I, 102,1% para Endossulfan II e 100,0% para sulfato de Endossulfan) contra (73,8%, 95,6%, 95,6%, respectivamente sem desativação e 69,2%, 89,1%, 86,9%, respectivamente desativada com 2% de água.

A média de porcentagem de recuperação para os diferentes tipos de amostras fortificadas com Endossulfan foi de 82,1% para Endossulfan I, 84,4% para Endossulfan II e 91,0% para sulfato de

Endossulfan e os valores individuais encontram-se na tabela 1.

TABELA 1

Porcentagens das recuperações segundo método de Mitchell, 1976, modificado.

Amostra	Endossulfan I (%)	Endossulfan II (%)	Sulfato de Endossulfan (%)
Batata	80	87	91
Laranja (casca)	71	62	97
Laranja (polpa)	71	83	91
Maçã	91	91	93
Mamão	79	83	92
Maracujá	86	82	79
Morango	75	83	92
Tomate	104	104	93

As amostras testemunhas não apresentaram resíduos de Endossulfan I, Endossulfan II ou sulfato de Endossulfan no limite de quantificação do método que é de 0,01 mg/kg/(ppm). Uma amostra testemunha de morango que apresentou 0,01mg/kg de sulfato de Endossulfan indica problemas na aplicação (Tabela 2).

Das 40 amostras de culturas tratadas, foram detectados Endossulfan I em 19 (47,5%), Endossulfan II em 21 (52,5%) e sulfato de Endossulfan em 17 (42,5%), conforme Tabela 2.

Como era de se esperar, as amostras de batata (aplicação por pulverização nas ramagens), polpa de laranja e de maracujá (aplicação nas laranjeiras e maracujazeiros), não apresentaram resíduos detectáveis. Na batata, um dos fatores prováveis é o de se encontrar embaixo da terra e nas polpas de laranja e de maracujá pelo fato de a casca ser muito espessa e de difícil penetração.

As análises das cascas de laranja mostraram que os resíduos foram detectados em todas as amostras dos tratamentos 1 e 2 com valores médios de 0,48 mg/kg e de 0,69 mg/kg de Endossulfan total, respectivamente. Valores sempre mais altos na casca do que na polpa são relatados por alguns autores⁵ sendo esta distribuição bastante conhecida em frutas cítricas.

Já na amostra de mamão, tanto no tratamento 1 (21/ha) como no tratamento 2 (41/ha) foi encontrado sulfato de Endossulfan apesar de ter sido retirada a casca antes do início da análise. Isto indica que a casca é permeável ao princípio ativo e que na carência estabelecida de 22 dias ele já foi metabolizado.

TABELA 2

Concentração média de resíduos de Endossulfan I e II e sulfato de Endossulfan em mg/kg (ppm)

AMOSTRA	n° total amostras	CARÊNCIA dias	NÃO TRATADA			TRATAMENTO 1 (2 l/ha):			TRATAMENTO 2 (4 l/ha)					
			N° END.I	END.II	S. END.	N° END.I	END.II	S. END.	N° END.I	END.II	S. END.			
Batata	6	1	2	<0.01	<0.01	<0.01	2	<0.01	<0.01	<0.01	2	<0.01	<0.01	<0.01
	3	3	1	<0.01	<0.01	<0.01	1	<0.01	<0.01	<0.01	1	<0.01	<0.01	<0.01
	6	7	2	<0.01	<0.01	<0.01	2	<0.01	<0.01	<0.01	2	<0.01	<0.01	<0.01
Tomate	6	1	2	<0.01	<0.01	<0.01	2	0.05	0.07	<0.01	2	0.24	0.25	<0.01
	6	3	2	<0.01	<0.01	<0.01	2	0.04	0.04	<0.01	2	0.26	0.24	<0.01
Laranja (casca)	6	21	2	<0.01	<0.01	<0.01	2	0.06	0.19	0.23	2	0.12	0.33	0.24
Laranja (polpa)	6	21	2	<0.01	<0.01	<0.01	2	<0.01	<0.01	<0.01	2	<0.01	<0.01	<0.01
Mamão	3	22	1	<0.01	<0.01	<0.01	1	<0.01	<0.01	0.02	1	<0.01	<0.01	0.02
Maçã	3	21	1	<0.01	<0.01	<0.01	1	0.01	0.01	0.02	1	0.02	0.03	0.01
Maracujá	3	21	1	<0.01	<0.01	<0.01	1	<0.01	<0.01	<0.01	1	<0.01	<0.01	<0.01
								TRAT. 1 (1,5 l/ha)			TRAT. 2 (3 l/ha)			
Morango	3	6	1	<0.01	<0.01	0.01	1	0.03	0.06	0.03	1	0.12	0.21	0.06
	3	7	1	<0.01	<0.01	<0.01	1	0.01	0.07	0.04	1	0.07	0.17	0.03
	3	14	1	<0.01	<0.01	<0.01	1	0.01	0.01	0.01	1	0.01	0.01	0.01
	3	15	1	<0.01	<0.01	<0.01	1	0.02	0.04	0.02	1	0.03	0.05	0.03

CONCLUSÃO

Analisando os valores obtidos e as diferenças encontradas nas amostras de tomate e morango se observa que houve um decréscimo significativo durante o período de carência, indicando uma decomposição do pesticida. (Fig. 1).

Nas amostras de maçãs provenientes das plantas que receberam os tratamentos 1 e 2 os valores médios foram de 0,04 mg/kg e 0,06 mg/kg para Endossulfan total após 21 dias da aplicação. Estes valores encontram-se abaixo dos níveis de tolerância de resíduos de Endossulfan estabelecidos para frutas em geral que é de 2 mg/kg(ppm)³. No Canadá, um monitoramento de Endossulfan realizado no período de 1978 a 1986 com 305 amostras de maçãs⁴ apresentou resíduos sempre abaixo dos limites máximos estabelecidos.

Pelos resultados encontrados foi observado que os níveis de resíduos apresentam valores considerados baixos frente àqueles estabelecidos para outras culturas. Isto se deve provavelmente ao rápido metabolismo ou decomposição do Endossulfan no período de carência estudado. Também é uma indicação de que as boas práticas agrícolas devem ser sempre seguidas para que cada vez mais os resíduos de pesticidas em alimentos se situem dentro dos parâmetros que não causem problema de saúde ao consumidor. O estudo propiciou também a implantação do método modificado para as diversas matrizes estudadas.

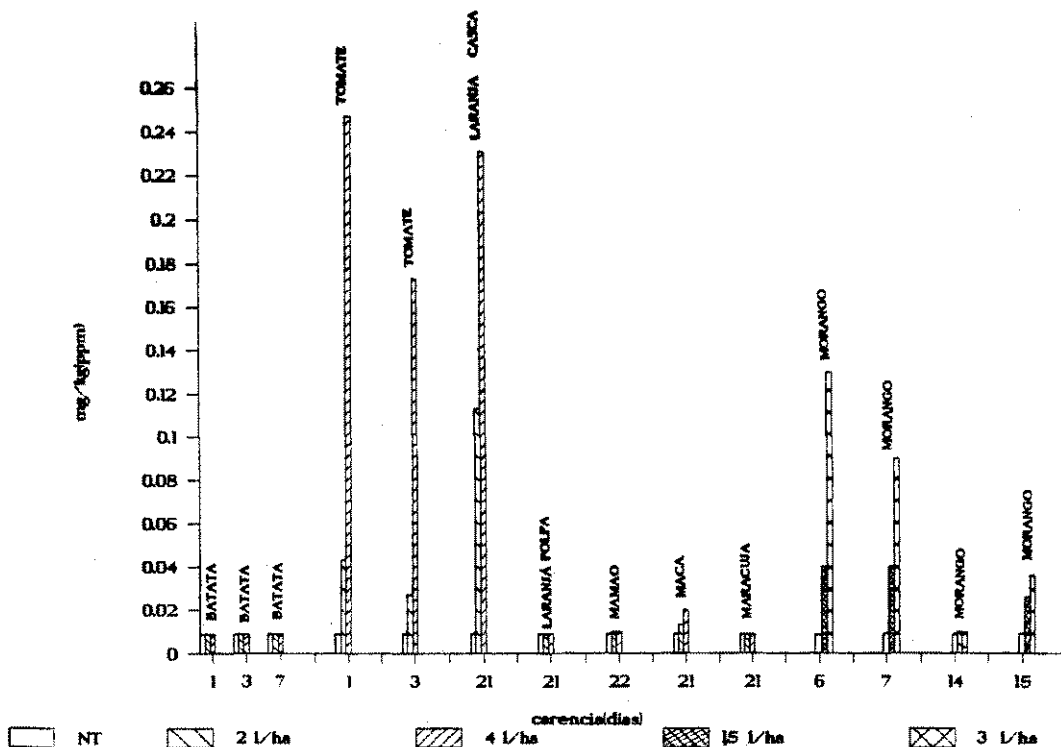


FIGURA 1

Níveis de Endosulfan total em mg/kg(ppm) em amostras de batata, tomate, laranja, mamão, maçã, maracujá, morango, não tratadas (NT) e tratadas com Thiodan, de acordo com as respectivas dosagens em (l/ha) e carências em (dias).

RIALA6/746

LEMES, V.R.R.; INOMATA, O.N.K.; BARRETTO, H.H.C. – Residues from Endosulfan on fruit and tubers. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 53(1/2):49-54, 1993.

ABSTRACT: Endosulfan is a pesticide by ester group with sulphurous acid of the chlorinated cyclic dial. For registering purposes with the aim of extending its range of uses for other applications in Brazil, a study of its residues, as well as of its metabolite, endosulfan sulfate, was performed on potato, tomato, orange, papaya, apple, maracuja and strawberry crops, on which it was applied according to good agricultural practices. The methodology employed was the described for Mitchell with modification. It was satisfactory recovery (82,1% to Endosulfan I, 84,4% to Endosulfan II and 91,0% to Endosulfan sulfate, medians of the fortified samples). The lower quantification threshold 0,01 mg/kg(ppm) by gas chromatography with electron capture detector. Among the 60 samples analysed, 20 untreated samples (control) and 40 samples for crops treated with Thiodan, emulsionable concentrate with 350 g/l of active ingredient, Endosulfan I was detected in 19 samples (47,5%), Endosulfan II in 21 (52,5%), and Endosulfan sulfate in 17 (42,5%). No residues were detected in the samples of orange and maracujá pulp, as well as in those of potato, whereas in the papaya pulp samples only the metabolite, endosulfan sulfate, was detected. The highest levels of Endosulfan I, Endosulfan II and Endosulfan sulfate were those detected in orange peel samples, with a total amount reaching the 0.48 and 0.69 mg/kg levels. In the apple, tomato and strawberry samples, the detected values were comparatively low, all of them remaining inside the range for maximum residue limits (MRL) according to Codex Alimentarius.

DESCRIPTORS: food, Endosulfan residues, organochlorine pesticide, gas chromatography detection, pesticide residues, determination.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRASIL. Leis, decretos, etc. – Portaria SNVS nº 10 de 08/03/85, Ministério da Saúde. Diário Oficial, Brasília, 14 mar. 1985.
2. BRASIL. Leis, decretos, etc. Decreto nº 98.816, de 11/01/90. Diário Oficial, Brasília, 12 jan. 1990. Seção I, p. 876-888.
3. CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION, Codex maximum limits for pesticide residues. 2nd ed. Rome, FAO/WHO, 1986, vol. 13 (FAO/WHO Food Standards Programme).
4. FRANK R.; BRAUN, H. E. & RIPLEY B. D. – Monitoring Ontario-grown apples for pest control chemicals used in their production, 1978-86. *Food Additives and Contaminants*, 6(2): 227-234, 1989.
5. IWATA, Y.; WESTLAKE, W.E; BARKLEY, J.H.; CARMAN, G.E. & GUNTHER, F.A. – Aldicarb residues in oranges, citrus by products, orange leaves, and soil after an aldicarb soil-application in orange grove. *J. Agric. Food Chem.*, 25(4): 933-936, 1977.
6. MITCHELL, L.R. – Collaborative study of the determination of endosulfan, endosulfan sulfate, tetrasul and tetradifon residues in fresh fruits and vegetables, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 59(1):209-212, 1976.
7. SAX, N.L. – Dangerous properties of industrial materials. Van Nostrand Reinhold – ed. New York, 2:384-385, 1988.
8. THOMA K. & NICHOLSON B.C. – Pesticide losses in runoff from a horticultural catchment in South Australia and their relevance to stream and reservoir water quality. *Environ. Technol. Lett.*, 10(1):117-129, 1989.
9. WORLD HEALTH ORGANIZATION, Geneva, 1984. Endosulfan. Geneva, WHO, 1984. 62p. (Environmental Health Criteria 40).
10. WORTHING, C.R. – *The Pesticide Manual*. The British Crop Protection Council – 7 ed. Croydon, 1983.

Recbido para publicação em 04 de dezembro de 1992.