

RESÍDUOS DE DDT E ENDRIN EM CAROÇOS, ÓLEOS E FARELO DE ALGODÃO¹

JOSÉ POLEZE SOARES NOVO², GILBERTO CASADEI DE BATISTA³,
URGEL DE ALMEIDA LIMA⁴ e EDIVALDO CIA⁵

RESUMO - Resíduos de DDT e endrin foram determinados em caroços, óleos e farelo de algodão (*Gossypium hirsutum* L., cultivar IAC-17) por cromatografia a gás. As aplicações foram feitas aos 76, 56 e 31 dias antes da colheita, nas dosagens de 2.000 g i.a. DDT/ha e 800 g i.a. endrin/ha, sendo a formulação do DDT a de pó molhável e a do endrin, concentrado emulsionável. Em caroços, a persistência dos dois inseticidas foi semelhante, considerando a quantidade aplicada e o resíduo final que foi de 0,099 ppm de DDT total (soma de p,p'-DDE, o,p'-DDT e p,p'-DDT) e 0,04 ppm de endrin. O óleo bruto apresentou resíduos mais altos: 0,181 ppm de DDT total e 0,083 ppm de endrin. No farelo, os resíduos foram menores: 0,025 ppm de DDT total e 0,01 ppm de endrin. Os resultados em caroços, respeitado o período de carência de 30 dias, estiveram abaixo dos limites de tolerância (1,0 ppm para DDT total e 0,1 ppm para endrin) estabelecidos pela legislação brasileira.

Termos para indexação: resíduos em algodão, cromatografia.

DDT AND ENDRIN RESIDUES IN COTTON SEEDS, OILS AND MEALS

ABSTRACT - Residues of DDT and endrin in cotton seeds (*Gossypium hirsutum* L., cultivar IAC-17), oils and meals were determined by gas chromatography in the State of São Paulo, Brazil. Spraying applications were made at 76, 56 and 31 days before harvest at the following dosages: 2000 g a.i./ha DDT and 800 g a.i./ha endrin, applied as a wettable powder formulation for DDT and as an emulsifiable concentrate for endrin. The persistence of both insecticides in cotton seeds was similar, considering the amount applied and the final residues, which were 0.099 ppm of total DDT residues (sum of p,p'-DDE, o,p'-DDT and p,p'-DDT) and 0.04 ppm of endrin residues. The crude oil has showed higher residue levels: 0.181 ppm and 0.083 ppm for total DDT and endrin, respectively. The meals have showed lower residue levels: 0.025 ppm of total DDT and 0.01 ppm of endrin. The residue levels found in cotton seeds were in accordance with the official tolerances, which are 1.0 ppm for total DDT residues and 0.1 ppm for endrin residues, with a safety interval of 30 days.

Index terms: residues in cotton, chromatography.

INTRODUÇÃO

A cultura do algodão (*Gossypium hirsutum* L.) é uma das mais importantes de nossa agricultura, situando-se o Brasil entre os dez maiores produtores do mundo. O interesse nessa cultura é devido, principalmente, à produção de fibras, sendo também obtidos subprodutos, alguns utilizados na alimentação humana e animal, como óleo e farelo.

Essa cultura é uma das que mais consomem

inseticidas em todo o mundo, segundo Matsumura (1976). No Brasil é uma das que mais consomem inseticidas por unidade de área.

Apesar do desenvolvimento promissor de outros métodos de controle, há de se reconhecer que os métodos químicos continuarão a desempenhar um papel importante em programas de controle de pragas, ainda por várias décadas, não só nessa cultura, mas também em muitas outras.

Após a aplicação, existe a possibilidade de os inseticidas, em seus vários estágios de alteração ambiental, entrarem em contato com muitas formas de sistemas biológicos e, principalmente, de serem ingeridos pelo homem e por animais domésticos, através de alimentos contaminados.

No Brasil, é autorizado o uso de alguns inseticidas clorados na cultura do algodão, como o DDT para o controle da lagarta-rosada, e o endrin para o do ácaro branco e curuquerê, dois defensivos, reconhecidamente, muito persistentes.

¹ Aceito para publicação em 14 de dezembro de 1981.

² Eng^o Agr^o, M.Sc., Coordenadoria de Assistência Técnica Integral (CATI), Caixa Postal 960, CEP 13100 Campinas, SP.

³ Eng^o Agr^o, Prof. Adjunto, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - (ESALQ), Caixa Postal 9, CEP 13400 - Piracicaba, SP.

⁴ Eng^o Agr^o, Prof. Titular, ESALQ.

⁵ Eng^o Ag^o, Ph.D., Instituto Agrônomo de Campinas Caixa Postal 28, CEP 13100 - Campinas, SP.

Pelo desconhecimento do comportamento desses inseticidas nessa cultura, nas condições locais, idealizou-se este trabalho, cujos objetivos foram determinar os resíduos remanescentes nos caroços, após um programa de três pulverizações, e a distribuição desses resíduos em produtos do processamento, usados em alimentação humana e animal: óleo de prensa, óleo extraído da torta por solvente, óleo bruto e farelo.

MATERIAL E MÉTODOS

Instalação e condução do experimento

O experimento foi instalado no município de Tietê, na Estação Experimental do Instituto Agrônomo de Campinas, SP. Constou de dois tratamentos (DDT e endrin), com três repetições, distribuídos ao acaso, em seis parcelas de 90 m² cada, que foram plantadas no dia 26/10/79, com sementes de algodão da cultivar IAC-17.

Os inseticidas foram aplicados em pulverizações em alto volume, aos 76, 56 e 31 dias antes da colheita. Os produtos usados e suas dosagens foram: DDT 50% pó molhável, 2.000 g i.a./ha e endrin 20% concentrado emulsional, 800 g i.a./ha. A composição aproximada do DDT técnico, determinada por cromatografia em fase gasosa foi: 70% de p,p'-DDT, 20% de o,p'-DDT, 5% de p,p'-DDE e 5% de outros isômeros e análogos.

No intuito de evitar contaminações foi utilizado um pulverizador costal manual para cada inseticida, além de se considerar a direção e a velocidade do vento durante as aplicações.

Colheita e preparo das amostras

A colheita foi realizada no dia 7/4/80. As linhas externas e 1,5 metro de cada extremidade das parcelas não foram colhidas, sendo consideradas bordaduras. O algodão colhido foi, em seguida, desfibrado, e os caroços, homogeneizados manualmente.

O processamento dos caroços foi realizado no Departamento de Tecnologia Rural da ESALQ, segundo um procedimento semelhante ao industrial, ou seja: 1.000 g de caroços de cada parcela foram descascados mecanicamente, obtendo-se as amêndoas, que passaram por uma trituração, cozimento a 60°C e prensagem, sendo obtidos o óleo prensa e a torta. Esta foi submetida a uma extração por solvente (éter de petróleo) em extrator de Soxhlet, obtendo-se o óleo solvente e o farelo. Todas as amostras foram analisadas em duplicata.

Substratos oleosos. As amostras de substratos oleosos (caroço e óleos) foram preparadas pelo método de Yokomizo (1979), com as seguintes modificações: (1) partição do extrato cru em éter de petróleo apenas uma vez; (2) o extrato etéreo obtido na partição não foi concentrado, sendo usado um volume cinco vezes maior na coluna de Florisil. O método, com as modificações incluídas, é descrito a seguir.

Extração. Extrair em liquidificador de alta rotação, por três minutos, 15 g de caroços ou 4 g de óleo, com 10 g de óxido de alumínio neutro e 125 ml de uma mistura de acetonitrilo e água destilada (100 + 25). Filtrar a vácuo.

Purificação. Fazer partição em funil de separação, juntando-se 80 ml do extrato, 50 ml de éter de petróleo, e agitar por um minuto; juntar 10 ml de uma solução saturada de Na₂SO₄ e 250 ml de água destilada, agitar novamente por um minuto, eliminar a camada aquosa inferior e filtrar o extrato etéreo em Na₂SO₄. Limpar o extrato em coluna cromatográfica de 10 x 300 mm, contendo 4 g de Florisil, desativado no dia anterior com 5% de água destilada, transferindo 10 ml do extrato para a coluna. Nas amostras de DDT, eluir essa coluna com 35 ml de uma mistura de éter de petróleo e diclorometano (80 + 20). Nas amostras de endrin, eluir com 35 ml de uma mistura de diclorometano, éter de petróleo e acetonitrilo (50 + 48,5 + 1,5). Recolher os eluentes de cada amostra em um concentrador Kuderna-Danish, concentrar até cerca de 1 ml e completar o volume para 5 ml com n-hexano.

Substrato não oleoso. As amostras do substrato não oleoso (farelo) foram preparadas pelo método de Ribas (1974), descrito a seguir.

Extração. Extrair em liquidificador de alta rotação, por três minutos, 20 g de farelo, com 100 ml de uma mistura de acetonitrilo e água destilada (65 + 35). Filtrar a vácuo.

Purificação. Fazer partição em funil de separação, juntando-se 40 ml do extrato, 40 ml de éter de petróleo e agitar por um minuto; juntar 5 ml de uma solução saturada de Na₂SO₄ e 200 ml de água destilada, agitar novamente por um minuto, eliminar a camada aquosa inferior e filtrar o extrato etéreo em Na₂SO₄. Limpar o extrato em coluna cromatográfica de 10 x 30 mm contendo camada de 12 cm de Florisil desativado no dia anterior com 5% de água destilada, e sobre ela, uma de 1 cm de Na₂SO₄. Transferir 30 ml do extrato para a coluna. Eluir essa coluna com 50 ml de uma mistura de 6% de éter etílico em éter de petróleo, recolher os eluentes de cada amostra em um concentrador Kuderna-Danish, concentrar até cerca de 1 ml e completar o volume para 5 ml com n-hexano.

Análise.

As análises foram efetuadas no Departamento de Entomologia da ESALQ em um cromatógrafo marca CG, modelo 3700, equipado com detector de captura de elétrons (Ni⁶³) e coluna cromatográfica de vidro, diâmetro 1/8", comprimento 1,8 m, empacotada com 2,5% de SE 30/Chrom. WHP. As condições de operação do cromatógrafo foram:

Fluxo de nitrogênio = 35 ml/min.
 Temperatura de coluna = 215°C
 Temperatura do vaporizador = 230°C
 Temperatura do detector = 250°C
 Atenuação do amplificador = 0,1 a 1 x
 Compensador de corrente = 10⁻⁸A
 Velocidade de registro = 0,25 ou 0,5 pol/min.

Tempos de retenção:

p,p'-DDE = 3 min. 45 seg.

o,p'-DDT = 4 min. 55 seg.

p,p'-DDT = 5 min. 50 seg.

endrin = 4 min. 20 seg.

A quantificação dos picos cromatográficos foi feita pela sua área (a altura do pico vezes sua largura tomada na metade da altura).

Limites de detecção e percentagens de recuperação

A fim de estabelecer o limite de detecção e as percentagens de recuperação de DDT e endrin pelos métodos analíticos empregados, foram preparadas amostras de maneira idêntica àquelas provenientes de plantas tratadas, que foram fortificadas de maneira a obter concentrações variáveis de 0,5 a 0,001 ppm dos inseticidas. Também, neste caso, as determinações foram feitas em duplicata.

O limite de detecção foi considerado como a concentração que possibilitou a obtenção de picos das substâncias com, pelo menos, o dobro da altura do ruído de fundo. O método usado para caroços e óleos apresentou limite de detecção de 0,005 ppm para DDT total (soma de p,p'-DDE, o,p'-DDT e p,p'-DDT) e endrin, com percentagens de recuperação de DDT total de 85% ou mais, com média de 97%, e de endrin de 86% ou mais, com média de 101%.

O método usado para farelo apresentou limite de detecção de 0,005 ppm para DDT total e de 0,002 ppm para endrin, com percentagens de recuperação de DDT total de 78% ou mais, com média de 93%, e de endrin, 92% ou mais, com média de 99%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O rendimento do processamento efetuado foi avaliado, obtendo-se os resultados constantes da Tabela 1.

Os resultados das 48 análises de resíduos (média das três repetições e das duas análises realizadas de cada amostra) acham-se inseridos na Tabela 2, que apresenta também os resíduos no óleo bruto.

TABELA 1. Rendimento dos diversos subprodutos obtidos no processamento de caroços de algodão.

Substrato	Rendimento (g/100 g)
Óleo prensa (A)	8,22
Óleo solvente (B)	11,10
Óleo bruto (A + B)	19,32
Farelo (0,75% de óleo)	48,78
Linter + cascas	31,90

Este é a mistura do óleo prensa e solvente, realizada industrialmente. O cálculo dos resíduos nesse substrato foi feito com base nos teores de óleo solvente, extraídos no processamento, e nos resíduos neles contidos, através da fórmula:

$$\text{ppm no óleo bruto} = \frac{(8,22 \times P) + (11,1 \times S)}{19,32}$$

onde:

P = resíduo no óleo prensa, ppm

S = resíduo no óleo solvente, ppm

Observa-se, pelos resultados, que a relação entre os resíduos de DDT total e os de endrin, encontrados nos caroços, foi a mesma existente entre as quantidades de ingredientes ativos aplicados (DDT total/endrin = 2,5) mostrando que a ocorrência de resíduos desses inseticidas nos caroços, levando-se em conta as quantidades aplicadas, foi idêntica.

A origem desses resíduos, entretanto, não pode ser atribuída, somente à aplicação direta dos produtos, uma vez que até a última aplicação, a grande maioria dos frutos não estava aberta, e também por se esperar que o comportamento dos depósitos iniciais, na superfície das maçãs, fosse semelhante ao ocorrido em folhas, onde, segundo Novo (1981), o endrin aplicado como concentrado emulsionável apresenta maior persistência que o DDT como pó molhável.

Deve-se considerar também que uma parte dos inseticidas arrastada das folhas pela chuva, vento ou volatilização, pode ter sido transferida para os capulhos ou para o solo, e daí retornado aos capulhos, por remoção dos resíduos do solo pelo vento, respingos de chuva, volatilização e mesmo translocação, apesar da quantidade de inseticidas utilizada não ter sido excessiva, o que, segundo Matsumura (1976), dificulta a ocorrência desse fenômeno com inseticidas clorados.

Como era esperado, por serem os inseticidas clorados lipofílicos, os óleos apresentaram resíduos mais altos que caroços e farelos; nesses óleos, os resíduos estiveram presentes tanto no da prensa, como no extraído da torta por solvente e, conseqüentemente, no óleo bruto; sabe-se, entretan-

TABELA 2. Resíduos de p,p'-DDE, o,p'-DDT, p,p'-DDT, DDT total e endrin em caroços, óleo prensa, óleo solvente, óleo bruto e farelo de algodão, provenientes de algodoeiros pulverizados três vezes com 2.000 g i.a./ha de DDT e 800 g i.a./ha de endrin (média de três repetições).

Substrato	Inseticidas (ppm)				endrin
	DDT				
	p,p'-DDE	o,p'-DDT	p,p'-DDT	DDT total	
Caroços	0,009	0,02	0,07	0,099	0,04
Óleo prensa	0,02	0,03	0,2	0,25	0,06
Óleo solvente	0,01	0,02	0,1	0,13	0,1
Óleo bruto*	0,014	0,024	0,143	0,181	0,083
Farelo (0,75% de óleo)	0,002	0,003	0,02	0,025	0,01

* calculado pela fórmula descrita no texto.

to, que o processamento comercial para a obtenção do óleo refinado, destinado ao consumo humano, envolve várias operações, que contribuem para a remoção do inseticida contido no óleo bruto. Smith et al. (1968) estudaram a influência dessas operações na remoção de resíduos de diversos clorados, entre eles DDT e endrin, de óleo bruto de algodão e concluíram que a neutralização e a clarificação não reduziram a contaminação, enquanto a desodorização a reduziu de forma drástica; o processamento completo, incluindo neutralização, clarificação e desodorização, reduziu a contaminação do óleo bruto de algodão, de DDT, de 21 ppm para menos de 0,03 ppm e de endrin, de 1 ppm para menos de 0,03 ppm, que foi o limite de detecção do método utilizado.

A distribuição percentual do total de inseticidas contidos nos caroços, em seus subprodutos, considerando-se o rendimento do processamento e os níveis de resíduos em cada substrato, é mostrada na Fig. 1.

O DDT apresentou-se em maior quantidade no óleo prensa (1,4 vezes) enquanto o endrin esteve presente em maior quantidade (2,3 vezes) no óleo solvente, estando, portanto, mais firmemente retido nos tecidos das amêndoas que o DDT. Verifica-se, ainda, que o resíduo contido no farelo representa cerca de 12% do inseticida existente nos caroços, pois, embora a concentração (ppm) de inseticidas no farelo seja baixa, este represen-

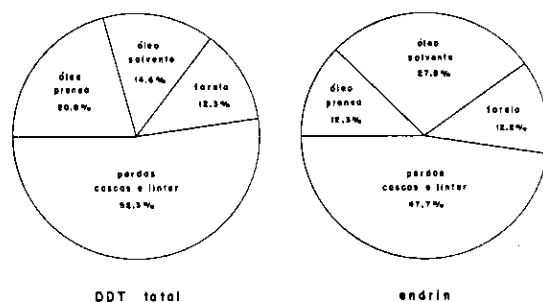


FIG. 1. Distribuição percentual dos resíduos de DDT total e endrin em caroço de algodão.

ta 49% do peso dos caroços. Cerca de 48% do DDT total e 52% do endrin existentes nos caroços foram recuperados no óleo bruto e no farelo, podendo-se inferir que uma parte do inseticida não recuperado perdeu-se no processamento e que o restante estava contido nas cascas e no línter, não sendo possível avaliar essa quantidade, uma vez que esses substratos não foram analisados.

Entre os componentes do DDT, a relação entre p,p'-DDE e p,p'-DDT nos caroços foi, aproximadamente, o dobro daquela encontrada na formulação, o que pode ser considerado uma indicação da maior degradação de p,p'-DDT e, principalmente, de sua possível conversão a p,p'-DDE, um dos seus principais metabólitos. Essa relação foi menor nos óleos (bruto, prensa e solvente) e no

farelo, indicando uma perda maior de p,p'-DDE no processamento, ou um acúmulo desta substância no línter e/ou nas cascas.

A relação entre o o,p'-DDT e p,p'-DDT nos caroços foi a mesma da existente na formulação, sugerindo um desaparecimento semelhante desses produtos. Nos óleos e no farelo, essa relação foi menor, indicando, também, perda maior de o,p'-DDT no processamento ou um acúmulo no línter e/ou nas cascas. O desaparecimento dos componentes do DDT em caroços foi semelhante ao ocorrido com esses produtos em folhas de algodoeiro, segundo Novo (1981).

A legislação vigente no Brasil estabelece como limites de tolerância em caroços de algodão 1,0 ppm para DDT total e 0,1 ppm para endrin, e em óleos comestíveis 0,02 ppm para endrin, com um período de carência de 30 dias. Verifica-se então que, nas quantidades aplicadas e nas condições do experimento, os resíduos encontrados estiveram abaixo das tolerâncias, em caroços de algodão, o que evidencia que a boa prática agrícola conduz a resíduos finais satisfatórios.

Os resíduos de endrin no óleo bruto foram maiores que a tolerância estabelecida para óleos comestíveis; entretanto, é esperado que durante a refinação, que transforma o óleo bruto em óleo comestível, esses resíduos sejam reduzidos a um valor abaixo da tolerância, uma vez que a refinação, segundo Smith et al. (1968), promove uma

remoção drástica de resíduos de inseticidas clorados, presentes em óleos brutos como consequência de seu uso durante o cultivo do algodoeiro.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), através do Programa Integrado de Pesquisa em Parasitologia Agrícola, pelo apoio financeiro concedido.

REFERÊNCIAS

- MATSUMURA, F. *Toxicology of insecticides*. 2.ed. New York, Plenum Press, 1976. 503p.
- NOVO, J.P.S. *Resíduos de DDT e endrin em folhas, caroços, óleos e farelos de algodoeiro (Gossypium hirsutum L., cultivar IAC-17), determinados por cromatografia em fase gasosa*. Piracicaba, ESALQ, 1981. 85p. Tese Mestrado.
- RIBAS, C. Método rápido para a determinação de resíduos de inseticidas clorados em café. In: CONGRESSO BRASILEIRO SOBRE PESQUISAS CAFEEIRAS, 2, Resumos... Poços de Caldas, 1974. p.368-9.
- SMITH, K.J.; POLEN, P.B.; DEVRIES, D.M. & COON, F.B. Removal of chlorinated pesticides from crude vegetable oils by simulated commercial processing procedures. *J.Am. Oil Chem. Soc.*, 45: 866-9, 1968.
- YOKOMIZO, Y. Resíduos de pesticidas em alimentos. In: ANGELUCCI, E. & YOKOMIZO, Y. *Contaminantes metálicos e resíduos de pesticidas em alimentos*. Campinas, ITAL, 1979. p.47-132.