

Comunicação

[Communication]

Pesticides, aflatoxins and macro and microminerals analyses of commercial citrus pulp pellets

[Análise de pesticidas, aflatoxinas e análise de macro e microminerais de polpa cítrica peletizada comercial]

N.J.F. Oliveira, M.M. Melo*, L.A. Lago

Escola de Veterinária – UFMG
Caixa Postal 567
30123-970 - Belo Horizonte, MG

A polpa cítrica, alimento concentrado fibroso, com elevado teor de fibra digestível e reduzido teor de fibra detergente neutro tem propriedades semelhantes às das forragens (DePeters et al., 1997). Pobre em fósforo e proteína, rica em cálcio e energia, é utilizada nas dietas de bovinos (Deaville et al., 1994; Grasser et al., 1995). A composição centesimal do alimento varia em razão das variações na matéria prima usada e do método de obtenção, além dos ingredientes adicionados durante o processamento (DePeters et al., 1997).

A contaminação da polpa cítrica com pesticidas utilizados na cultura da laranja pode ocorrer e a concentração residual na polpa depende de vários fatores, como: características químicas do composto e dose utilizada, ocorrência de chuvas, tempo de aplicação do pesticida, tempo de colheita e espécies de *Citrus* spp. cultivados.

A presença de pesticidas na polpa cítrica pode ser um risco para animais se não forem respeitados os períodos de carência ou se o processamento não obedecer as normas recomendadas para tempo e temperatura de secagem (Westakle et al., 1972; 1973; Laffluente et al., 1987; Pico et al., 1990; Saitta et al., 2000; West e Tuner, 2000).

O principal problema na armazenagem da polpa cítrica está relacionado a sua capacidade higroscópica, favorecendo o crescimento e desenvolvimento de fungos e até mesmo a combustão espontânea (Carvalho, 1996). Pesquisadores detectaram aflatoxinas B1, B2, G1 e G2 em polpa cítrica (Jain, Hatch, 1980; Paulsch et al., 1988) e aflatoxina B1 em rações contendo polpa cítrica em sua formulação (Van Egmond et al., 1988; Van Egmond et al., 1990; Melo et al., 1999).

Devido à importância da polpa cítrica nas dietas dos animais domésticos no Brasil, este estudo teve o objetivo de investigar a presença de resíduos de agentes tóxicos (pesticidas e aflatoxinas) e determinar os macro e micro-elementos existentes em três amostras de polpa cítrica de um mesmo lote, coletadas até 86 dias de armazenagem.

A polpa cítrica (600kg) foi comprada na cidade de Bebedouro (SP), transportada para Belo Horizonte (MG), acondicionada em sacos de polipropileno trançado, com capacidade para 50kg cada, costurados nas duas extremidades e armazenados sem a utilização de estrados. As amostras do alimento destinadas às análises foram coletadas com amostrador de grãos, na porção superior média e inferior de todos os

Recebido para publicação em 12 de março de 2004

Recebido para publicação, após modificações, em 9 de agosto de 2004

*Autor para correspondência

E-mail: marilia@vet.ufmg.br

sacos. De cada saco foram retirados 250g do alimento, procedendo-se novamente o fechamento da embalagem, para evitar excesso de exposição ao ar e aerobiose favorável ao crescimento fúngico. As datas das coletas foram: início do armazenamento (amostra 1), 43 (amostra 2) e 86 dias (amostra 3) de armazenamento.

Pesquisou-se a presença de: organoclorados (aldrin, dieldrin, endrin, BHC, DDT, HCB, endossulfano, heptacloro, heptacloro epóxido, lindano, metoxicloro, mirex, dicofol), organofosforados (malation, paration etílico, paration metílico), carbamatos (carbendazin e seus produtos de metabolismo, benomil, thiofanato metil), cloroalquil tiofungicidas (captan, folpet), triazóis (ciproconazol, clorotalonil, difenoconazol, propiconazol, tebuconazol), piretróides (betaciflurina, bifentrina, cipermetrina, deltametrina, fenpropatrina, fenvalerato, lambdacialotrina, permetrina) e o composto misto (propargita) usando-se a cromatografia gasosa, associada à espectrometria de massa com monitoramento iônico e cromatografia líquida de alta eficiência conforme descrito por Toledo et al. (1998).

As micotoxinas pesquisadas foram as aflatoxinas B1, G1, B2 e G2, pelo método DOU, utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (Ministério ..., 2000).

Dosaram-se os macro-elementos fósforo, magnésio, potássio e sódio pelo método de destruição de matéria orgânica a alta temperatura, dissolução de cinzas em meio ácido e posterior análise por espectrofotometria de absorção atômica (Guide..., 1991). Os micro-elementos alumínio, antimônio, arsênio, bário, cobalto, cobre, escândio, ferro, lantânio, manganês, samário, titânio, tório, vanádio e zinco foram dosados utilizando-se ICP-MS de alta resolução pelo método K_0 -ativação neutrônica paramétrica (De Corte, 1986).

A polpa cítrica foi considerada livre de resíduos dos principais grupos de pesticidas. Estes resultados assemelham-se aos de Saitta et al. (2000), que relataram níveis de recuperação de

pesticidas mais baixos nos últimos anos, principalmente os organoclorados e organofosforados.

Macroscopicamente, foram observadas placas acinzentadas e endurecidas e ao exame microscópico direto, presença de hifas de fungos após 80 dias de armazenamento. É importante salientar que a polpa cítrica foi armazenada nos meses de julho a setembro (estação seca do ano), quando a região apresenta baixa umidade do ar (50 a 61%) e temperatura entre 22 a 22,5°C (Instituto ..., 2000). O fato de a característica higroscópica da polpa cítrica favorecer o crescimento de fungos, e o alimento ser altamente fermentável devido à presença de pectina, mesmo assim estas particularidades não foram suficientes para causar o estresse fúngico com conseqüente produção de micotoxinas, isto é, mesmo com a presença de fungos, não foram encontradas aflatoxinas (B1, B2, G1 e G2) nas amostras pesquisadas.

Os teores dos macro-elementos, cálcio (16.200ppm), magnésio (688ppm) e potássio (9.800 ppm) encontram-se dentro dos limites descritos na literatura (Nutrient..., 1984; Deaville et al, 1994; Carvalho, 1996). O teor de fósforo apresentou-se nos limites mínimos (800ppm) semelhantes aos encontrados por Deaville et al. (1994) e Grasser et al. (1995). A análise dos micro-minerais indicou presença de alumínio, antimônio, arsênio, bário, cobalto, cobre, escândio, lantânio, manganês, titânio, tório e zinco (Tab. 1), todos dentro dos níveis descritos pelo Nutrient... (1984), com exceção do sódio e zinco que apresentaram baixos teores. O teor de arsênio, elemento químico classificado como metal pesado, foi muito baixo (Tab. 1), considerado inócua para o animal. A presença dos micro-minerais samário e vanádio, presente em terras raras, pode ter ocorrido por contaminação, no momento da colheita dos frutos cítricos, quando muitos deles caem no solo. É importante ressaltar que as diferenças podem ser justificadas pela diversidade de matéria prima, preparo do solo com adubação e herbicidas, métodos de processamento e adição de ingredientes na indústria cítrica (DePeters et al., 1997).

Tabela 1. Micro-elementos (minerais) na polpa cítrica detectados pelo método paramétrico do K₀ (ativação neutrônica)

Elemento	Quantidade (ppm)
Alumínio	37,29
Antimônio	0,28
Arsênio	0,13
Bário	19,24
Cobalto	0,38
Cobre	8,02
Escândio	0,02
Lantânio	1,08
Manganês	6,65
Samário	0,45
Titânio	9,93
Tório	4,09
Vanádio	2,68
Zinco	1,40

Conclui-se que as amostras de polpa cítrica estudadas não contêm pesticidas nem aflatoxinas. A análise de macro e micro-minerais mostrou valores dentro dos limites permitidos além de não terem sido encontrados resíduos de cádmio, chumbo e mercúrio, elementos químicos classificados como metais pesados.

Palavras-chave: polpa cítrica, pesticida, aflatoxina, macrominerais, microminerais

ABSTRACT

Pesticides, aflatoxins, and nutritional analyses of commercial citrus pulp pellets in Brazil were performed in samples from São Paulo State. They were stored during 86 days and were processed for detection of toxic agents. Residual pesticides (organochlorinated, organophosphorus, pyrethroids, carbamates, chloroalkyl tio fungicides, triazols, and the miscellaneous compound propargit) and aflatoxins (B1, B2, G1 and G2) were assayed at 0, 43 and 86 days of storage. It was not detected residual pesticide and aflatoxins in any sample. The analysis indicated reduced levels of phosphorous and high values of calcium. Assessment of micro minerals indicated the presence of aluminum, barium, titanium, cooper, manganese, thorium, vanadium, zinc, lanthanum, samarium, cobalt, antimony, arsenic, and scandium.

Keywords: citrus pulp, pesticide, aflatoxin, nutritional composition

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos pela colaboração da Dr^a Eugênia Azevedo Vargas, Dr^a Eliane Hopper Amaral, Dr^a Ilka Fioravanate Altoé e Dr^a Maria Adelaide Rabelo Vasconcelos Veado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CARVALHO, M.P. Citros. In: *Alimentos*. São Paulo: FEALQ, 1996. P.171-214.

De CORTE, F. The K₀- standardization method: A move to the optimization of neutron activation analysis. Ryksuniversiteit Gent, Faculteit Van de Wetenschappen, 1986. 464p.

DEAVILLE, E.R.; MOSS, A.R.; GIVENS, D.J. The nutritive value and chemical composition of energy-rich byproducts for ruminants. *Anim. Feed. Sci. Technol.*, v.49, p.261-276, 1994.

DePETERS, E.J.; FADEL, J.G.; AROSEMENA, A. Digestion kinetics of neutral detergent fiber and chemical composition within some selected by-products feedstuffs. *Anim. Feed. Sci. Technol.*, v.67, p.127-140, 1997.

GRASSER, L.A.; FADEL, J.G.; GARNETT, I. et al. Quantitative and economic importance of nine selected by-products used in California dairy rations. *J. Dairy Sci.*, v.78, p.962-971, 1995.

GUIDE to specifications for general notices, general analytical techniques, identification tests, tests solutions and other reference materials. Rome: Food and Agriculture Organization of United Nations, 1991. 307p.

INSTITUTO Nacional de Meteorologia. Climatologia: gráficos climatológicos. Disponível em: <www.inmet.gov.br>. Acessado em 02/08/2000.

- JAIN, A.V.; HATCH, R.C. Determination of aflatoxins in compound feedstuffs containing citrus pulp. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, v.63, p.626-630, 1980.
- LAFUENTE, M.T.; TADEO, J.L.; TUSET, J.J. et al. Analysis of thiabendazole residues in citrus fruit. *J. Chromatog. Sci.*, v.25, p.84-87, 1987.
- MELO, M.M.; NASCIMENTO, E.F.; OLIVEIRA, N.J.F. Intoxicação por aflatoxina B1 (AFB1) em bovinos: relato de um surto. *Arq. Bras. Med. Vet. Zootec.*, v.51, p.555-558, 1999.
- MINISTÉRIO da Agricultura. Instrução normativa nº 9 de 24 de março de 2000. *Diário Oficial da União*, Brasília, 30 de março de 2000. Seção 1, p.35-36.
- NUTRIENT requirements of beef cattle. 6.ed. Washington: National Academy, 1984. 90p.
- PAULSCH, W.E.; SIZOO, E.A.; VAN EGMOND, H.P. Liquid chromatographic determination of aflatoxins in feedstuffs containing citrus pulp. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, v.71, p.957-961, 1988.
- PICO, Y.; ADELBA, C.; MOLTO, J.C. et al. Aldicarb residues in citrus soil leaves and fruits. *Food Addit. Contam.*, v.7, supl.1, p.529-534, 1990.
- SAITTA, M.; DI BELLA, G.; SALVO, F. et al. Organochlorine pesticide residues in Italian citrus essential oils, 1991-1996. *J. Agric. Food Chem.*, v.48, p.797-801, 2000.
- TOLEDO, H.H.B.; INOMATA, O.N.K.; KUSSUMI, T. A. et al. *Método multiresíduo para análise de resíduos de pesticidas*. Manual de resíduos de pesticidas em alimentos. GARP, associação do grupo de analistas de resíduos de pesticidas. São Paulo, 1998, p.80-114.
- VAN EGMOND, H.P.; PAULSCH, W.E.; SIZOO, E.A. Comparison of six methods of analysis for the determination of aflatoxin B1 in feeding stuffs containing citrus pulp. *Food Addit. Contam.*, v.5, p.321-332, 1988.
- VAN EGMOND, H.P.; WAGSTAFFE, P.J. Aflatoxin B1 in compound-feed reference materials: an intercomparison of methods. *Food Addit. Contam.*, v.7, p.239-251, 1990.
- WEST, S.D.; TURNER, L.G. Determination of Spinosad and its metabolites in citrus crops and orange processed commodities by HPLC with UV detection. *J. Agr. Food Chem.*, v.48, p.366-372, 2000.
- WESTAKLE, W.E.; ITTIG, M.; OTT, D.E. et al. Persistence residues of the insecticide Phosphamidon on and in oranges, lemons and grapefruit and on and in oranges leaves and in dried citrus pulp cattle feed. *J. Agr. Food Chem.*, v.21, p.846-850, 1973.
- WESTAKLE, W.E.; O'NEAL, J.R.; GUNTER, F.A. et al. Persistence of insecticide/acaricide Phosalone on and in oranges and in laboratory processed citrus pulp cattle feed. *J. Agr. Food Chem.*, v.20, p.161-162, 1972.