

RESÍDUOS DE PESTICIDAS ORGANOCOLORADOS ESTÁVEIS EM ÁCIDO NO QUEIJO PARMESÃO

Maria Lúcia RIBEIRO*
Marilda SCHIAVON*
Aerovaldo DEL'ACQUA*

RESUMO: Um procedimento simples e rápido é proposto para a análise rotineira de resíduos de pesticidas organoclorados, estáveis em ácido sulfúrico concentrado, em amostras de queijo Parmesão. As etapas experimentais estão descritas detalhadamente e os dados de recuperação obtidos se situam entre 80 e 98% para os clorados estudados.

UNITERMOS: Análise de resíduos; pesticidas organoclorados; queijo Parmesão.

INTRODUÇÃO

O interesse pelo estudo de resíduos de pesticidas organoclorados em amostras de queijo é consequência de um trabalho anterior¹ onde foi relatado um processo simples de "clean-up", usando ácido sulfúrico para a análise daquelas substâncias em leite. Julgou-se que, ainda era necessário trabalhar com produtos lácteos, para tentar efetuar uma comparação com os níveis de resíduos detectados em leite, bem como para avaliar a experiência adquirida.

A viabilidade da aplicação deste procedimento em queijo, considerando a escassez de estudos realizados no Brasil^{2, 3, 4} sobre a presença de resíduos de pesticidas organoclorados em produtos lácteos, é a proposta principal deste trabalho.

* Departamento de Química Orgânica — Instituto de Química-UNESP — 14800 — Araraquara-SP.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão, serão inicialmente abordados os métodos para a análise de resíduos de pesticidas organoclorados que empregam ácido sulfúrico para efetuar o "clean-up", numa grande variedade de amostras. Desse modo, pretende-se dar um enfoque especial à metodologia utilizada no desenvolvimento da parte experimental deste trabalho, independente do tipo da amostra em estudo.

O número de métodos descritos na literatura que utilizam ácido sulfúrico para purificação de pesticidas organoclorados, cresceu razoavelmente a partir de 1978 com os trabalhos de VEIEROV & AHARONSON^{5, 6, 7}. Estes artigos descrevem procedimentos para purificação de extratos de alimentos com alto teor de gordura como por exemplo, manteiga e leite, e evidenciam, além do potencial destes processos para adaptação a outros tipos de amostra, o fator econômico, como uma grande vantagem. O estudo é bastante amplo e envolve investigação sobre o tamanho das amostras a serem analisadas, o teor da gordura obtido após o "clean-up", as análises de recuperação, as limitações e a versatilidade do método.

Além destas publicações, devem ser citadas as divulgadas paralelamente por MURPHY⁸ e NORHEIM & ØKLAND⁹. Na primeira, o ácido sulfúrico foi empregado para eliminar interferências na análise de resíduos de pesticidas organoclorados e PCBs estáveis em meio ácido em extratos hexânicos de peixes. Na segunda, um tratamento rápido e simples foi descrito, onde as amostras de bacalhau são submetidas à digestão com ácido sulfúrico antes da análise cromatográfica.

KAPOOR *et alii*¹⁰ combinando o procedimento de extração de MAUNDER *et alii*¹¹ e a técnica de VEIEROV⁵ propuseram um método simplificado para determinar resíduos de DDT e HCH em leite, com excelentes resultados para os testes de recuperação (83,4 a 99,8%).

A extrapolação e avaliação do uso de ácido sulfúrico para efetuar "clean-up" de extratos hexânicos de alimentos não gordurosos foi realizada por SING & CHAWLA¹² ao efetuarem a determinação dos níveis de isômeros de HCH, de DDT e de seus derivados em 36 alimentos (inclusive amostras com alto teor lipídico), da dieta total dos habitantes do Norte da Índia. A substituição de uso de cromatografia por adsorção (florisil, alumina, sílica, etc.) por essa técnica de purificação (simples, econômica e rápida) foi ressaltada pelos autores, para determinação de clorados, estáveis em meio ácido.

Em 1985, os fatores economia e precisão foram outra vez evidenciados, na descrição de um processo para determinação de resíduos de pesticidas organoclorados em solo¹³. Uma hidrólise preliminar com ácido acético libera os pesticidas e o "clean-up" é realizado com 10ml de ácido sulfúrico. O tratamento é recomendado para estudos de monitoramento.

Um método ainda mais simplificado¹⁴, que efetua a purificação do extrato, contendo até 0,5g de gordura, em um tubo de ensaio calibrado, usando apenas 0,5ml de ácido sulfúrico, foi desenvolvido para ser aplicado a um tecido humano. A recuperação de doze pesticidas adicionados à manteiga foi da ordem de 100%, enquanto que a recuperação de β -HCH ficou em 76,9% e a de Kepone em 47,9%.

Estão apresentados a seguir, os trabalhos que estudam especificamente amostras de queijo. Em algumas dessas publicações o objetivo principal é o desenvolvimento de métodos, mas a maioria delas relata a determinação de teores de organoclorados para levantamento de dados com as seguintes finalidades:

- avaliação do efeito do processamento tecnológico nos níveis de clorados em derivados de leite;
- avaliação dos níveis de clorados em produtos lácteos em função do tempo.

Um dos primeiros autores a registrar a determinação de resíduos de pesticidas organoclorados em amostras de queijo foi MILLS¹⁵ em 1959; trata-se de um método de detecção semiquantitativo, por cromatografia em papel em uma grande variedade de amostras, que inclui entre outras: frutas, vegetais congelados, alimentos secos, leite, gorduras, óleos, queijo e tecidos de animais. Este procedimento foi aplicado para desenvolver um amplo estudo colaborativo¹⁶ em amostras de leite, manteiga e queijo.

Entre 1967 e 1981, métodos para a análise de clorados em produtos lácteos e/ou matrizes com alto teor de gordura onde o queijo é sempre incluído, estão descritos na literatura¹⁷⁻²¹. Eles se diferenciam nas técnicas propostas para a extração dos pesticidas, mas a purificação dos extratos é sempre efetuada por cromatografia em coluna de florisil.

De um modo geral, não houve até hoje nenhuma inovação relevante nos procedimentos para determinação de resíduos de pesticidas clorados em queijo além daquele proposto por VENANT *et alii*²² para produtos lácteos; a determinação de resíduos organoclorados é efetuada por cromatografia de permeação em gel usando o sistema Bio-Beads Sx3/ ciclohexano-acetato de etila (1:1), obtendo-se valores de recuperação da ordem de 99%, para os pesticidas estudados; entretanto, quando os níveis de resíduos se situam acima de 0,1 μ g/g é recomendado efetuar a purificação em coluna de florisil.

A preocupação com a presença de pesticidas organoclorados em leite e em queijo e/ou os efeitos da cura e do processamento tecnológico sobre o teor dos mesmos, está refletida em trabalhos desenvolvidos em países como: Polónia²³⁻²⁷, Bélgica²⁸, Grécia²⁹ e Estados Unidos³⁰.

Os resultados obtidos indicaram com uma única exceção²⁷, que não ocorre diferenças significativas nos níveis de clorados quando as matrizes são submetidas ao processamento lácteo.

A avaliação quantitativa dos níveis de pesticidas organoclorados em leite e seus derivados, durante médios e curtos períodos de tempo, está também registrada na literatura. Um levantamento que cobre os períodos de 1969 a 1970³¹ e de 1973 a 1976³², foi efetuado para determinar o grau de contaminação de produtos lácteos poloneses. O monitoramento de leite bovino e de seus produtos manufaturados foi realizado em Illinois³³ entre 1971 e 1976, no Japão³⁴, entre 1968 e 1971, na França³⁵ entre 1970 e 1976 na Checoslováquia³⁶ entre 1975 e 1976 e em 1985³⁷. Em todos eles, de um modo geral, os níveis de clorados detectados apresentaram-se inferiores, aos recomendados pela FAO/WHO (1,25 e 0,2mg/kg para DDT e HCH) ou pela legislação vigente no respectivo país.

Em 1980, um trabalho amplo e detalhado de revisão³⁸, analisou a situação, na Itália, da presença de resíduos de pesticidas organoclorados em alimentos de origem animal. Para amostras de queijo especificamente, a revisão abrange doze referências para diferentes tipos de queijos de diversas regiões do país. Não foi possível entretanto, estabelecer generalizações sobre a redução dos teores dos resíduos de pesticidas em um período de tempo definido, a não ser para HCH total. Nesse caso, as análises mais recentes acusaram um decréscimo acentuado, embora houvesse marcadas diferenças entre as várias regiões, supostamente provenientes da variedade de pesticidas usada na agricultura.

O número de trabalhos sobre a avaliação quantitativa de clorados em matizes específicas de queijo, desvinculados de objetivos mais abrangentes, como os já relacionados, é bastante reduzido.

ALBERT & REYES³⁹, efetuaram a determinação de resíduos de pesticidas organoclorados em 30 amostras de queijo mexicano procedentes de várias regiões do país. Do número total de amostras analisadas 6 apresentaram contaminação acima do limite permitido pela FAO/WHO para endrin, derivados de DDT e de HCH. Deve-se ainda observar, que o México não havia estabelecido limites máximos para clorados, até a publicação deste trabalho.

Todas as 135 amostras (de 29 tipos de queijo espanhol) contém resíduos de organoclorados, inferiores àqueles recomendados pela FAO/WHO, com exceção de heptacloro e endrin, como constatado por POZO LORA *et alii*⁴⁰ em 1984.

No Brasil, a investigação de organoclorados em queijo se resume a dois trabalhos, em ambos, as análises foram efetuadas aplicando-se o método oficial, para avaliar a contaminação de produtos de laticínios.

No primeiro², as análises de quatro amostras de queijo parmesão acusaram a presença apenas de isômeros do HCH. O segundo, foi desenvolvido por YOKO-MIZO *et alii*⁴ para 72 amostras de queijo, coletadas em Campinas, São Paulo e Santos. Foi verificada a presença freqüente de clorados, principalmente os do grupo do DDT, dieldrin e endrin; os valores máximos determinados em queijo foram respectivamente 0,04, 0,01 e 0,02ppm, todos inferiores àqueles permitidos

pela legislação brasileira vigente⁴¹, que não inclui o dieldrin. Os autores ressaltam dois pontos importantes:

— os pesticidas organoclorados são tóxicos e cumulativos quando ingeridos por organismos vivos e sua ingestão, mesmo em baixa concentração pode acarretar sérios prejuízos à saúde humana;

— as técnicas de processamento de queijo e de manteiga não influenciam na redução dos níveis de pesticidas clorados.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e Equipamentos

a) n-hexano p.a., foi refluxado durante 6 horas com hidróxido de sódio p.a., na proporção de 100g/l, e então destilado fracionadamente, empregando-se uma coluna de Vigreux de 120cm de altura.

b) éter de petróleo p.a., foi purificado segundo procedimento descrito anteriormente⁴².

c) éter de petróleo, grau pesticida, procedência Producta.

d) isooctano p.a., foi submetido à destilação fracionada.

e) ácido sulfúrico p.a., 95-97% (Dens. 1,84g.cm⁻³), procedência Merck.

A purificação dos solventes foi acompanhada por controle cromatográfico conforme as condições de trabalho usadas na análise de resíduos.

f) As soluções padrões de pesticidas organoclorados foram preparadas em isooctano a partir de padrões fornecidos pela Environmental Protection Agency (EPA).

g) cromatógrafo a gás, modelo CG-35370, equipado com detectores de captura de elétrons, fonte de ³H e ⁶³Ni e uma coluna de níquel de 180cm de comprimento, 0,25cm de diâmetro externo empacotada com 1,5% OV-17 e 1,95% QF-1, sobre Chromosorb WHP.

As condições de operação usadas foram: t° injetor 204°; t° coluna 200°; t° detector 206°; nitrogênio U.P. como gás de arraste com fluxo de 40ml/min.

Limpeza do Material de Vidro

A limpeza da vidraria foi realizada obedecendo a seguinte seqüência de operações:

— enxaguar com acetona p.a.

— tratar com solução 15% de hidróxido de sódio, durante 15-20 minutos

— enxaguar com água

— tratar com solução sulfocrômica, durante 15 minutos

- enxaguar com bastante água
- enxaguar com água destilada pelo menos dez vezes
- secar em estufa a 100°. O material volumétrico deve ser seco à t° ambiente
- guardar o material devidamente protegido com papel alumínio.

Amostras

As amostras de queijo ralado, tipo parmesão de diferentes marcas, foram adquiridas em supermercados em 1981 e em 1982; na cidade de Araraquara, SP, em embalagens de PROVAC de 50g; o seu conteúdo foi transferido para frascos de vidro em atmosfera de nitrogênio e conservados em congelador.

Extração da Gordura e "clean-up"

A gordura do queijo foi obtida por extração de 20g de amostra com n-hexano durante 150 minutos em aparelho de Soxhlet. O extrato foi concentrado em evaporador rotatório e a massa de gordura determinada. Esta foi dissolvida em um volume adequado de éter de petróleo de modo a se obter uma solução contendo 0,1g de gordura por ml de solução (solução A). As possíveis contaminações nesta etapa foram testadas efetuando-se extrações em branco (papel de filtro e solvente); os cromatogramas obtidos indicaram que aqueles materiais não interferem na análise.

Um volume de éter de petróleo correspondente a 5,0ml, foi adicionado a 20,0ml de solução A (massa de gordura = 2,0g) para permitir que se obtivesse o volume de extrato recomendado pelo método original⁷. A sequência de operações necessárias para a extração dos pesticidas e "clean-up" do extrato de lipídeos foi efetuada segundo o procedimento relatado por RIBEIRO *et alii*⁴².

Estudo de Recuperação

As análises preliminares de recuperação foram efetuadas adicionando-se solução padrão de HCB (0,1µg/g); β-HCH (0,2µg/g) e o,p'-DDT (0,4µg/g) à amostra finamente espalhada em uma cápsula de cristalização, de modo a contaminar todo o material. Este foi transferido para o cilindro de papel, após um repouso de 18 horas à t° ambiente, para a seguir se proceder à extração de gordura.

Como os dados de recuperação inicialmente obtidos (Tabela 1) indicaram a viabilidade deste procedimento de "clean-up", foi selecionada uma marca de queijo para um estudo mais abrangente. Neste caso, uma simplificação foi introduzida adicionando-se a solução padrão dos 4 isômeros de HCH e de p,p'-DDE, no cilindro de papel.

TABELA 1 — Análise preliminar de recuperação de pesticidas organoclorados em amostras fortificadas de queijo Parmesão.

Pesticida	Nível de Fortificação (µg/g)	A	B	C
HCB	0,1	93	89	98
β-HCH	0,2	80	85	90
o, p'-DDT	0,4	90	80	85

A, B e C: amostras de queijo de três marcas diferentes.

* Os dados percentuais correspondem à média de três análises.

Todas as análises foram efetuadas em triplicatas e os níveis de fortificação foram calculados com base no teor de gordura das amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Valores de recuperação acima de 80% foram obtidos tanto nas análises preliminares de recuperação (Tabela 1) como naquelas efetuadas para realizar um estudo mais abrangente (Tabela 2).

TABELA 2 — Recuperação de pesticidas organoclorados em amostras fortificadas de queijo Parmesão.

Pesticida	Nível de Fortificação (µg/g)	A ₁	A ₂	A ₃
α-HCH	0,10	92	87	90
β-HCH	0,05	93	86	91
γ-HCH	0,05	91	90	86
δ-HCH	0,05	91	94	92
p, p'-DDE	0,10	96	83	98

A₁, A₂ e A₃: amostras de queijo de uma só marca.

* Os dados percentuais correspondem à média de três análises.

Os pesticidas foram selecionados para este estudo de recuperação, tendo como base aqueles detectados com maior frequência no leite. Os valores de recuperação obtidos variaram de 83 a 98%, para os cinco compostos estudados, dentro da faixa (74-107%) encontrada para estes organoclorados em leite e derivados por SING¹². Este autor utilizou um processo em que também promove inicialmente a extração da gordura das amostras, para em seguida aplicar um procedimento de "clean-up" via ácido sulfúrico concentrado. Os resultados obtidos indicaram a viabilidade deste processo de "clean-up" para a análise de resíduos de pesticidas organoclorados em queijo. Foi verificado também que a fortificação das amostras pode ser efetuada no próprio cartucho de papel que será inserido no Soxhlet para a extração da gordura, mantendo-se a amostra em repouso durante cerca de 18 horas; à *t* ambiente.

Entretanto, as análises de recuperação efetuadas fortificando diretamente a gordura extraída do queijo não se mostraram adequadas. Mesmo considerando tal procedimento artificial pretendia-se verificar a possibilidade de incorporação dos pesticidas. Os valores de recuperação obtidos para α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH e p,p'-DDE foram respectivamente: 55, 31, 21, 22 e 41%, indicando que sob as condições experimentais testadas não ocorre incorporação maior que 55% dos compostos analisados.

A extração da gordura das amostras foi realizada com n-hexano, em função do seu ponto de ebulição mais elevado que o éter de petróleo, dadas as condições climáticas da região de Araraquara. Para se estabelecer o tempo necessário para a extração total dos lipídeos foi efetuada uma série de extrações em tempos diferentes. A análise dos resultados indicou 150 minutos como tempo suficiente para extrair 98% de gordura da amostra.

Um dado importante nos procedimentos de purificação de extratos, obtidos a partir de matrizes ricas em lipídeos, é a determinação de gordura residual, isto é, a gordura co-extraída com os pesticidas; esta determinação foi efetuada gravimetricamente nos extratos concentrados até a secura após aplicação do processo de "clean-up". Foram obtidos valores inferiores a 0,5% compatíveis com aqueles descritos na literatura para procedimentos que usam ácido sulfúrico para realizar a purificação dos extratos⁷.

Fixadas as condições experimentais, sete marcas de queijo parmesão foram analisadas, com o objetivo de aplicar o procedimento e de comparar qualitativa e quantitativamente os resíduos detectados em amostras de diferentes procedências. Basicamente foram determinados, α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH e p,p'-DDE em todas as amostras analisadas (Tabela 3). Os teores mais elevados variaram de 0,01 a 0,09 μ g/g para α -HCH e de 0,01 a 0,05 μ g/g para p,p'-DDE.

Um 1.º critério para a análise dos níveis de resíduos detectados é a comparação com aqueles permitidos pela legislação brasileira⁴¹, que estabelece os seguintes limites de resíduos não intencionais com base na gordura: 0,1ppm para HCH total, 1,25ppm para DDT total e 0,02ppm para endrin. A comparação

TABELA 3 — Resíduos de pesticidas organoclorados em queijo Parmesão expressos em μ g/g (Base de Gordura).

Pesticida	A*		B	C	D	E	F	G
	min. — máx.							
α -HCH	0,01	— 0,03	0,09	0,03	0,04	0,05	0,05	0,04
β -HCH	tr	— 0,01	0,04	tr	tr	0,02	tr	tr
γ -HCH	tr	tr	0,01	tr	0,02	0,02	0,01	0,01
δ -HCH	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Σ -HCH	0,01	— 0,04	0,14	0,03	0,06	0,09	0,06	0,05
p,p'-DDE	0,01	— 0,04	0,03	0,04	0,02	0,05	0,05	0,03

A, B, C, D, E, F e G: amostras de queijo de marcas diferentes.

* valores correspondentes a cinco análises.

tr = abaixo de 0,01 μ g/g.

destes teores, com os detectados em queijo, para HCH total mostra que com exceção das amostras codificadas como B e E, todas as demais apresentaram valores inferiores aos da legislação nacional. Então os resultados da análise de apenas 7 marcas, indicaram que há necessidade de que queijos sejam submetidos a um controle rotineiro de teor de pesticidas organoclorados para evitar que produtos eventualmente contaminados sejam colocados à disposição do consumidor.

Estes dados mostram entretanto, uma marcante diferença em relação aqueles determinados por YOKOMIZO *et alii*⁴ em queijos brasileiros, onde foram detectados principalmente compostos do grupo do DDT, endrin e dieldrin, sem referência aos isômeros do HCH. Embora os dados apresentados em seu trabalho sejam para DDT total (máx. = 0,04ppm), este valor é bastante próximo ao máximo detectado neste estudo para p,p'-DDE (0,05ppm).

Mesmo considerando restritivo o número de amostras estudadas, uma comparação dos teores detectados neste trabalho com aqueles obtidos em queijos poloneses no período de 1969-1976^{31, 32}, tchecos em 1985³⁷, japoneses no período de 1968-1971³⁴, em mexicanos em 1978³⁹ e espanhóis em 1984⁴⁰, mostra uma razoável concordância, pois de modo geral os níveis são inferiores aos limites estabelecidos pela FAO/OMS, para HCH total, DDT total e endrin. Uma outra análise apenas qualitativa indica que os pesticidas organoclorados detectados em leite consumido em Araraquara¹, são os mesmos determinados em queijo. Estas observações são feitas com base em constatações evidenciadas em poucas análises selecionadas, com a finalidade precípua de testar o método

18. WOOD, N.F. — *Analyst*, 94, 399 (1969).
19. ROGERS, W.M. — *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 55, 1053 (1972).
20. JINDRICH, H. & KOCICINOVA, M. — *Prum. Potravin.*, 29, 49. Apud *C.A.*, 89, 4690k (1978).
21. CIUPE, R. & MANCAS, D. — *Rev. Ig. Bacteriol. Virusol. Parasitol., Epidemiol., Pneumofitolog.*, 30, 341 (1981). Apud *C.A.*, 97, 54110g (1982).
22. VENAT, A.; CUMONT, G. & RICHOU-BAC, L. — *Analisis*, 12, 266 (1984).
23. SMOCZYNSKI, S.; JAWORSKI, J.; TOMASIK, M. & MARKERWICZ, K. — *Zesz. Nauk. Akad. Roln.-Tech. Olszynie, Technol. Zyrn.*, 3, 111 (1974). Apud *C.A.*, 82, 153896q (1975).
24. SMOCZYNSKI, S. — *Rocz. Inst. Przem. Mlecz.*, 15, 37 (1973). Apud *C.A.*, 82, 84582v (1975).
25. SMOCZYNSKI, S.; JAWORSKI, J.; BOREJSKO, Z. & KLEPPIN, R. — *Rocz. Inst. Przem. Mlecz.*, 16, 55 (1974). Apud *C.A.*, 83, 56882v (1975).
26. SMOCZYNSKI, S.; JAWORSKI, J.; TOMASIK, M. & BOREJSKO, Z. — *Zesz. Nauk. Akad. Roln.-Tech. Olszynie Technol. Zyrn.*, 4, 137 (1975). Apud *C.A.*, 83, 95080b (1975).
27. GERTIG, H. & MARUSZEWSKA, M. — *Bromatol. Chem. Toksykol.*, 6, 55 (1973). Apud *C.A.*, 79, 30581p (1973).
28. VAN RENTERGHEM, R. — *Le Lait*, 573-4, 141 (1978).
29. FYTIANOS, K.; VASILIKIOTIS, G.; WEIL, L.; KAVLENDIS, E. & LASKAUDIS, N. — *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, 34, 504 (1985).
30. LI, C.F.; BRADLEY, R.L., JR. & SCHUTZ, L.H. — *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 53, 127 (1970).
31. LASKOWSKI, K. & BIEBSKA, J. — *Rocz. Inst. Przem. Mlecz.*, 14, 17 (1972). Apud *C.A.*, 78, 14547n (1973).
32. BIEBSKA, J.; LASKOWSKI, K.; GARSZCZYNSKA, H. & KAMINSKI, J. — *Rocz. Inst. Przem. Mlecz.*, 20, 47 (1978). Apud *C.A.*, 90, 202347n (1979).
33. WEDBERG, J.L.; MOORE III, S.; AMORE, F.J. & MC AVOY, H. — *Pesticid Monit. J.*, 11, 161 (1978).
34. SAKAI, K.; MORI, K.; MINAGAWA, O.; NARAFU, T.; KASHIMOTO, T.; MATSUNAGA, K.; UYETA, M.; NISHIKAWA, M.; OTSUKI, K. & et al. — *Shokuhin Eisei gakei Zasshi*, 13, 310 (1972). Apud *C.A.*, 78, 28049g (1973).
35. MAHIEU, H.; LUQUET, F.M. & MOUILLET, L. — *Le Lait*, 569-570, 663 (1977).
36. CAVAZK, Z. & CERNA, E. — *Mlek. Listy*, 4, 461 (1978). Apud *C.A.*, 90, 4564u (1979).
37. SALITROSOVA, H.; BREYLOVA, M. & AUGUSTINSKY, V. — *Veterinarstvi*, 35, 399 (1985). Apud *C.A.*, 103, 195070y (1985).
38. CAMPANINI, G.C.; MAGGI, E. & ARTIOLI, D. — *Wild. Rev. Nutr. Diet.*, 35, 129 (1980).
39. ALBERT, L. & REYES, R. — *Rev. Soc. Quim. Mex.*, 22, 65 (1978).
40. POZO LORA, R.; POLO VILLAR, L.M.; JODRAL VILLAREJO, M.; JORDANO SALENA, R. & ZURERA COSANO, G. — *Arch. Zootec.*, 33, 143 (1984).
41. *Diário Oficial da União* de 14/03 e de 26/04 de 1983.
42. RIBEIRO, M.L.; DEL'ACQUA, A.; MONFARDINI, J.L. & DAVID, J.M. — *Ecl. Quím.*, 8, 21 (1983).

Recebido para publicação em 14.07.87.

Ecl. Quím., São Paulo, 11/12:47-57, 1986/87.

proposto e na procura de matrizes com baixos teores de organoclorados para serem posteriormente contaminados no estudo de recuperação.

A metodologia proposta se caracteriza por ser um procedimento simples (envolve um pequeno número de operações), rápida (gasta-se ca. de 40 minutos para realizar o "clean-up"), e econômica (gasta-se ca. de 30ml de n-hexano e 8ml de ácido sulfúrico conc.). Entretanto, como desvantagem, ela não permite a detecção de dieldrin e endrin, que são solubilizados por ácido sulfúrico concentrado.

RIBEIRO, M.L. et alii — Organochlorine pesticide residues, stable in sulfuric acid in parmesan cheese. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 11/12:47-57, 1986/87.

ABSTRACT: A simple and rapid procedure is proposed for routine analysis of chlorinated hydrocarbon residues, stable in concentrated sulphuric acid, in Parmesan cheese samples. The experimental steps are described in details and the recuperation values ranged from 80 to 98% for the investigated organochlorine pesticides.

KEY-WORDS: Residue analysis; organochlorine pesticides; Parmesan cheese.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. DEL'ACQUA, A.; RIBEIRO, M.L.; TREVISAN, L.M.V. & CERQUEIRA, M. — *Ecl. Quím.*, 7, 49 (1982).
2. ALMEIDA, M.E.W. & BARRETO, H.H.C. — *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 51, 13 (1971).
3. LARA, W.H.; BARRETO, H.H.C. & INOMATA, O.N.K. — *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 40, 65 (1980).
4. YOKOMIZO, Y.; MANTOVANI, D.M.B.; ANGELUCCI, E.; PASQUINELLI, S.R. & OLIVER, G.M.C. — *Bol. ITAL*, 21, 469 (1984).
5. VEIEROV, D. & AHARONSON, N. — *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 61, 253 (1978).
6. VEIEROV, D. & AHARONSON, N. — *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 63, 202 (1980).
7. VEIEROV, D. & AHARONSON, N. — *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 63, 532 (1980).
8. MURPHY, P.G. — *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 55, 1300 (1972).
9. NORHEIM, G. & ØKLAND, E.M. — *Analyst*, 105, 990 (1980).
10. KAPOOR, S.K.; CHAWLA, R.P. & KALRA, R.L. — *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 64, 14 (1981).
11. MAUNDER, M.J.F.; EGAN, H.; GODLY, E.W.; HAMMOND, E.W.; ROBURN, J. & THOMSON, J. — *Analyst*, 89, 68 (1964).
12. SING, P.P. & CHAWLA, R.P. — *Talanta*, 29, 231 (1982).
13. WALISZEWSKI, S.M. & SZYMZYNSKI, G. — *J. Chromatogr.*, 321, 480 (1985).
14. WALISZEWSKI, S.M. & SZYMZYNSKI, G. — *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 65, 677 (1982).
15. MILLS, P.A. — *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 42, 734 (1959).
16. MILLS, P.A. — *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 44, 171 (1961).
17. MOUBRY, R.P.; MYRDAL, G.R. & JENSEN, H.P. — *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 50, 885 (1967).

Ecl. Quím., São Paulo, 11/12:47-57, 1986/87.