

# **MONITORAMENTO DE RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS EM GRÃOS DE ARROZ RECEBIDOS PARA PROCESSAMENTO PELAS INDÚSTRIAS CATARINENSES, SAFRA 2014-2015**

Andrey Martinez Rebelo<sup>1</sup>; José Alberto Noldin<sup>2</sup>, Fábio Norio Iasunaga<sup>3</sup>

Palavras-chave: arroz irrigado, segurança alimentar, cromatografia.

## **INTRODUÇÃO**

A obtenção de altas produtividades no cultivo de arroz irrigado é resultado das tecnologias disponibilizadas pela pesquisa e utilizadas pelos agricultores. Entre as principais tecnologias, citam-se as cultivares de alto potencial produtivo e as práticas modernas de manejo cultural para as lavouras. Em Santa Catarina, onde as condições de solo e sistematização das lavouras limitam o plantio de outras culturas em rotação ao arroz irrigado, a ocorrência de plantas daninhas, pragas e doenças constitui-se o principal fator limitante à obtenção de altas produtividades acarretando o uso frequente de herbicidas, inseticidas e fungicidas. No entanto, o emprego inadequado de agrotóxicos pode representar risco ambiental e afetar a qualidade do alimento e a segurança alimentar. O monitoramento da ocorrência de agrotóxicos em água nas principais regiões produtoras de arroz irrigado de Santa Catarina tem sido realizado por mais de 15 anos (DESCHAMPS et al., 2003; NOLDIN et al., 2015), e tem revelado a presença de resíduos de alguns produtos. Recentemente, a preocupação se estendeu à segurança alimentar relacionada ao arroz destinado ao consumo. Nesse sentido, iniciou-se em 2014, pesquisa para o desenvolvimento de metodologia de monitoramento de resíduos de agrotóxicos em arroz (REBELO et al., 2014), para avaliar se os grãos destinados às indústrias atendem os limites máximos de resíduos (LMR) permitidos pela Anvisa (ANVISA, 2015). De posse da infraestrutura, recursos humanos e metodologia para pesquisa de resíduos de agrotóxicos, executou-se este trabalho com o objetivo de avaliar a presença de resíduos de agrotóxicos nos grãos de arroz entregues nas indústrias de beneficiamento de Santa Catarina.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

Na safra 2014/15, foram coletadas 299 amostras de grãos de arroz recebidos em seis indústrias de Santa Catarina. Após secos e descascados, os grãos, na forma integral, foram moídos e analisados para determinação de resíduos de 56 compostos, entre

---

<sup>1</sup> Farmacêutico Industrial, Dr. Química Analítica, Estação Experimental de Itajaí (EEI), Epagri - Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina, Rodovia Antônio Heil, 6800, Itaipava, Itajaí, SC, Brasil, CEP 88318-112, andrey@epagri.sc.gov.br.

<sup>2</sup> Engenheiro Agrônomo, Ph.D., Pesquisador da Epagri/Estação Experimental de Itajaí, SC.

<sup>3</sup> Químico, Graduando, UFSC.

inseticidas (I), herbicidas (H) e fungicidas (F), todos com uso autorizado pelo MAPA na produção de arroz e/ou LMR estabelecidos pela Anvisa; além de quatro metabólitos (M) resultantes de degradação de alguns desses compostos. Empregou-se a cromatografia em fase líquida (LC), acoplada à espectrometria de massas quadrupolar e por tempo de voo (QToF), onde, na separação, utilizou-se uma coluna do tipo C-18 (2,1 x 100 mm x 1,8 µm) e um gradiente contendo acetronitrila:água. Para determinação de compostos no modo positivo de ionização (ESI+) adicionou-se ácido fórmico na fase móvel, para possível determinação, em apenas sete minutos por amostra, dos seguintes compostos: acefato<sup>I</sup>, acetamiprido<sup>I</sup>, aldicarbe<sup>I</sup>, atrazina<sup>H</sup>, avermectina<sup>I</sup>, azimsulfurom<sup>H</sup>, azoxistrobina<sup>F</sup>, benfuracarbe<sup>I</sup>, bispiribaque<sup>H</sup>, carbendazim<sup>F</sup>, carbofurano<sup>I</sup>, carbofurano-3-hidroxi<sup>M</sup>, carbofurano-3-keto<sup>M</sup>, carbosulfano<sup>I</sup>, carboxina<sup>F</sup>, carfentrazon-etílica<sup>H</sup>, clorantraniliprole<sup>I</sup>, clomazona<sup>H</sup>, ciclossulfamuro<sup>H</sup>, cicloxidime<sup>H</sup>, ciproconazol<sup>F</sup>, difenoconazol<sup>F</sup>, diflubenzurom<sup>I</sup>, epoxiconazol<sup>F</sup>, etiprole<sup>I</sup>, etoxissulfurom<sup>H</sup>, fenoxaprop-etil<sup>H</sup>, furatiocarbe<sup>I</sup>, imazapique<sup>H</sup>, imazapir<sup>H</sup>, imazetapir<sup>H</sup>, imidacloprido<sup>I</sup>, cresoxim-metílico<sup>F</sup>, malaoxon<sup>I</sup>, malationa<sup>I</sup>, metalaxil<sup>F</sup>, metomil<sup>I</sup>, metsulfurom-metil<sup>H</sup>, molinato<sup>H</sup>, miclobutanil<sup>F</sup>, paraoxon-metil<sup>M</sup>, penoxsulam<sup>H</sup>, picoxistrobina<sup>F</sup>, pirimifós-metílico<sup>I</sup>, propiconazol<sup>F</sup>, pirazossulfurom-etil<sup>H</sup>, quincloraque<sup>H</sup>, tebuconazol<sup>F</sup>, tetraconazol<sup>F</sup>, tiabendazol<sup>F</sup>, tiametoxam<sup>I</sup>, tiobencarbe<sup>H</sup>, tiodicarbe<sup>I</sup>, triciclazol<sup>F</sup> e trifloxistrobina<sup>F</sup>. Em uma segunda injeção por amostra, determinaram-se os compostos no modo negativo, onde formiato de amônio foi adicionado à fase móvel para indução da ionização negativa (ESI-), possibilitando a determinação dos compostos: 2,4-D<sup>H</sup>, bentazona<sup>H</sup>, bispiribaque<sup>H</sup>, ciclossulfamuro<sup>H</sup>, cicloxidime<sup>H</sup>, clortalonil<sup>F</sup>, diflubenzurom<sup>I</sup>, etiprole<sup>I</sup>, etoxissulfurom<sup>H</sup>, imazapique<sup>H</sup>, imazapir<sup>H</sup>, imazetapir<sup>H</sup>, fipronil<sup>I</sup>, fipronilsulfona<sup>M</sup>, metsulfurom-metil<sup>H</sup>, penoxsulam<sup>H</sup>, propanil<sup>H</sup> e pirazossulfurom-etil<sup>H</sup>. Previamente à injeção, os analitos foram extraídos das amostras de arroz integral por QuEChRS adaptado (REBELO et al., 2014), com *clean-up* contendo PSA e C18 (ANASTASSIADES et al., 2003).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resíduos de agrotóxicos foram constatados nos grãos de arroz recebidos nas indústrias catarinenses de beneficiamento. Fungicidas e/ou inseticidas foram detectados em nível de traços ou quantificáveis (ppb) em 99% das 299 amostras avaliadas. Dentre os fungicidas, foram detectados: azoxistrobina em 50 amostras em nível de traço; difenoconazol em 22 amostras em concentração máxima de 2,1 ppb; trifloxistrobina em 60 amostras em concentração máxima de 165 ppb; tebuconazol em 228 amostras em concentração máxima de 99 ppb; triciclazol em 254 amostras em concentração máxima de 6,0 ppb; e tiabendazol em 6 amostras em nível de traço. Dentre os inseticidas, foi detectada a presença de fipronil em 103 amostras em concentração máxima de 8,5 ppb; e 50

amostras contendo benfuracarbe em concentração máxima de 28,5 ppb. Não foi detectada a presença de resíduo de nenhum dos herbicidas analisados. Como esperado, esses não deveriam estar presentes, pois são utilizados na fase inicial da cultura do arroz, e o período de carência é inferior ao ciclo da maioria das cultivares utilizada nas lavouras.

A detecção de resíduos de fungicidas nos grão de arroz está relacionada a aplicação dos mesmos para o controle de doenças na fase final da cultura (fase reprodutiva e de enchimentos dos grãos) (SOSBAI, 2016). Apesar da ocorrência de resíduos de alguns fungicidas avaliados, as concentrações encontradas atendem os LMR previstos na legislação brasileira (ANVISA, 2015). A detecção de resíduo de diferentes compostos com ação fúngica, evidencia o uso de uma grande diversidade de produtos disponíveis no mercado, com ação diferenciada sobre as diferentes doenças incidentes na fase final do ciclo do arroz.

O inseticida fipronil foi detectado em 34% das amostras, entretanto, as concentrações estavam abaixo de 10 ppb, atendendo a legislação (ANVISA, 2015). No entanto, em 71% das amostras também foi detectada a presença de um de seus subprodutos de degradação, o fipronilsulfona. Este metabólito foi encontrado em concentrações médias de 17 ppb. Apesar de não existir na legislação brasileira, referência quanto à presença deste contaminante em grãos de arroz, deve-se destacar o fato de que existem relatos na literatura sobre os efeitos citotóxicos do fipronilsulfona em testes realizados em ratos, assim como do fipronil-desulfinil, ambos considerados hepatotóxicos (TAVARES, 2015). A presença de subprodutos originários da degradação de agrotóxicos é negligenciada no Brasil. A União Europeia, tem estabelecido tanto limites individuais para moléculas similares e/ou subprodutos, como limites para a soma da concentração destas. Atualmente, a União Europeia define como limite de 5 ppb a soma das concentrações de fipronil e seus metabólitos (EUROPEAN COMMISSION, 2016).

Apesar da detecção de vários compostos fungicidas e inseticidas, em concentrações que atendem a legislação brasileira, a presença de muitos deles pode não garantir a segurança do arroz para o consumo. Destaca-se o fato da análise ter sido realizada em arroz integral, produto este que na indústria é submetido a outros processamentos, como o polimento para a comercialização como arroz branco, ou a parboilização, processo este adotado em mais de 85% do arroz beneficiado em SC. É possível que estes processos alterem significativamente os resultados de análises similares executadas com estes grãos.

## CONCLUSÃO

O arroz recebido para beneficiamento em indústrias de Santa Catarina apresenta resíduos de fungicidas e inseticidas, todos com registro no MAPA e recomendados pela pesquisa, e os níveis de contaminação atendem o permitido pela legislação brasileira.

## AGRADECIMENTOS

À Fapesc e Finep pelo apoio financeiro; às indústrias de arroz catarinenses pelas coletas das amostras; a equipe de apoio da EEI – Epagri, Alexandre F. Corrêa e Iremar Ferreira e Técnico Agrícola Samuel B. dos Santos. Aos pesquisadores Klaus K. Schuermann, Eduardo R. Hickel, Marcelo M. de Haro e José A. Rebelo, pelas contribuições técnicas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANASTASSIADES, M. et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of Association of Official Analytical Chemistry International**, v. 86, n. 2, p. 412–431, 2003.
- ANVISA. **Limites máximos de resíduos: Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA-2015)**. Brasília-DF: Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2015.
- DESCHAMPS, F.C.; NOLDIN, J.A.; EBERHARDT, D.S. et al. Resíduos de agroquímicos em água nas áreas de arroz irrigado, em Santa Catarina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, III; REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 25. 2003. **Anais...** Balneário Camboriú-SC: SOSBAI, 2003. p.683–685.
- EUROPEAN COMMISSION. **EU Pesticides Database**. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.CurrentMRL&language=EN>>. Acesso em: 19 abr. 2017.
- CHAGURI, J.L. **Efeitos da exposição ao pesticida fipronil nas alterações pressóricas em ratos acordados Efeitos da exposição ao pesticida fipronil nas alterações pressóricas em ratos acordados**. 2016. 49f. Dissertação (mestrado)- Unesp: Botucatu-SP.
- MAPA. **Agrofit: Produtos agroquímicos e afins registrados no Ministério da Agricultura**, 2016. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/agrofit>>. Acesso em: 24 abr. 2017
- NOLDIN, J.A. et al. Resíduos de Agrotóxicos em Bacias Hidrográficas Catarinenses Adjacentes a Áreas de Produção de Arroz Irrigado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, IX. 2015. **Anais...** Pelotas-RS: SOSBAI. Disponível em: <http://www.cbai2015.com.br/docs/trab-8-2581-164.pdf>. Acesso em: 13 junho, 2017.
- REBELO, A.M. et al. Determination of twenty pesticides in rice by employing QuEChERS and LC-ESI-MS/MS. **Analytical Methods**, v.6, n.23, p. 9469–9476, 2014.
- SOSBAI. **Arroz Irrigado: Recomendações Técnicas da Pesquisa para o Sul do Brasil**. Pelotas, RS: SOSBAI, 2016. 200p., il.
- TAVARES, M.A. **Mecanismos de toxicidade dos metabólitos do fipronil, dessulfínil e sulfona, em mitocôndrias isoladas de fígado de rato**. 2015. 65f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Dracena-SP.