

130

Circular  
Técnica

Pelotas, RS  
Dezembro, 2011

### Autores

**Maria Laura Turino Mattos**

Engenheira-agrônoma,  
D.Sc. em Ciência do Solo,  
Pesquisadora da Embrapa Clima Temperado,  
Pelotas, RS  
maria.laura@cpact.embrapa.br

**Izabela Miranda de Castro**

Engenheira-agrônoma,  
D.Sc. em Química Analítica,  
Pesquisadora da Embrapa Agroindústria  
de Alimentos,  
Rio de Janeiro, RJ  
imcastro@ctaa.embrapa.br

**Walkyria Bueno Scivittaro**

Engenheira-agrônoma, D.Sc. em Ciências,  
Pesquisadora da Embrapa Clima Temperado,  
Pelotas, RS  
walkyria.scivittaro@cpact.embrapa.br

## Resíduos de Agrotóxicos em Grãos, Casca e Farelo de Arroz Irrigado

### Considerações gerais

A produção e o fornecimento de um alimento que seja seguro e de boa qualidade é um pré-requisito para o sucesso de negociações comerciais domésticas e internacionais em alimentos e a chave para o desenvolvimento sustentável de uma nação (FAO, 2010). Assim, a produção de alimentos no Brasil deve estar pautada pelo compromisso com a saúde do consumidor e a proteção do meio ambiente.

O Rio Grande do Sul (RS) destaca-se na produção nacional de arroz, com expressiva contribuição no abastecimento interno (> 67%) e diferencial na qualidade do grão. No Brasil, a qualidade do arroz produzido na safra 2009/10 foi boa, devido ao uso de variedades desenvolvidas, não só visando produtividade, mas, também bom desempenho na cocção. O rendimento do arroz irrigado ficou na média de 58% de grãos inteiros (CONAB, 2010).

A qualidade de grãos é fundamental para o RS enquadrar-se nas diretrizes nacionais de aumento da capacidade produtiva do setor primário e do valor agregado dos produtos, salvaguardando também a qualidade dos alimentos. Dentre os agroecossistemas estratégicos do



estado, destaca-se o de arroz irrigado por inundação, situado no Bioma Pampa.

Neste sentido, a qualidade do arroz irrigado, assegurada pela certificação, passará a ser uma exigência não somente de mercados externos, mas também dos grandes centros consumidores do Brasil, que irão requerer a garantia da qualidade produto comercializado, por meio de programas e legislações específicas que garantam o controle e a fiscalização permanente de toda a cadeia produtiva (MATTOS, 2008).

Recentemente, diversos trabalhos têm investigado a segurança do arroz produzido e consumido no Brasil, alertando para problemas como presença de micotoxinas e resíduos de agrotóxicos, e contribuindo para a melhoria das práticas fitossanitárias nos segmentos campo e pós-colheita (ANVISA, 2010; MATTOS et. al., 2009).

Em 2008, após monitoramento realizado pelo Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), nas regiões Norte, Nordeste, Centro-Oeste, Sudeste e Sul, onde foram analisadas 136 amostras de arroz, verificou-se que 4,41% foram consideradas insatisfatórias. Todos os ingredientes ativos detectados nestas amostras não são autorizados para cultura (metamidofós, flutriafol, ciproconazol e miclobutanil). Em função disto, embora relativamente baixo, o percentual de resultados insatisfatórios indicou a necessidade de utilização das Boas Práticas Agrícolas (BPA) visando ofertar ao consumidor um produto com níveis seguros de resíduos, já que a cultura apresenta uma ampla grade de agrotóxicos autorizados com as mais diferentes indicações de uso (ANVISA, 2010).

Em 2009, monitoramento de agrotóxicos e micotoxinas realizado em grãos de arroz produzidos em área piloto da Produção

Integrada de Arroz (PIA), na Fronteira Oeste do RS, detectou a presença dos fungicidas mancozeb e tebuconazole em amostras de grãos e casca, e ausência das aflatoxinas B1, B2, G1 e G2 e zearalenona. A detecção de resíduos desses fungicidas em grãos e cascas demonstra a aplicabilidade e a necessidade dos monitoramentos na indicação da qualidade desse cereal produzido em determinado agroecossistema, onde a PIA está sendo praticada, para obtenção da certificação (MATTOS et. al., 2009).

Em seguimento aos monitoramentos realizados, desenvolveu-se o presente trabalho, que teve como objetivo determinar a concentração de agrotóxicos em grãos, casca e farelo de arroz irrigado produzido em lavoura experimental cultivada no sistema convencional.

## Características do monitoramento

O monitoramento foi realizado em dois talhões (TLH) experimentais cultivados com arroz irrigado no sistema convencional, na Estação Experimental Terras Baixas, Embrapa Clima Temperado, Capão do Leão, RS, durante as safras agrícolas 2007/08 e 2008/09:

- 1.TLH30 = efeito da época de início da irrigação sobre a eficiência de uso da água pelo arroz (tratamentos 1 e 2);
- 2.TLH31 = influência da época de supressão da irrigação sobre a eficiência de uso da água pelo arroz (tratamentos 1, 2, 3 e 4).

Os talhões foram instalados sobre um PLANOSSOLO HÁPLICO Eutrófico utilizando-se o delineamento de blocos casualizados com três repetições de parcelas/tratamento. Utilizaram-se sementes da cultivar BRS Querência tratadas com os fungicidas carboxina + tiram (200 g + 200 g 100 kg<sup>-1</sup> de sementes), na densidade de 100 kg ha<sup>-1</sup>, e o

inseticida fipronil (30 g 100 kg<sup>-1</sup> de sementes). O penoxsulam foi aplicado em pré-emergência do arroz na dose de 200 mL ha<sup>-1</sup> de uma formulação comercial concentrado solúvel (SC) contendo 48 g do ingrediente ativo ha<sup>-1</sup>.

Coletaram-se 15 amostras compostas (três subamostras/tratamento) de grãos de arroz. Imediatamente após a coleta, as amostras foram identificadas, acondicionadas em caixas de isopor com gelo e armazenadas sob refrigeração. Realizaram-se análises de resíduos de agrotóxicos [(fungicidas = carboxina e tiram); (herbicida = penoxulam); (inseticida = fipronil)], nas matrizes grãos, casca e farelo de arroz nos Laboratórios Bioensaios Análises e Consultoria Ambiental Ltda. em Porto Alegre, RS [limites de quantificação (LQ) para carboxina e ditiocarbamatos de 0,01 mg kg<sup>-1</sup> e para penoxulam de 0,01 µg kg<sup>-1</sup>] e Laboratório de Resíduos de Agrotóxicos da Embrapa Agroindústria de Alimentos, Rio de Janeiro, RJ (LQ para ditiocarbamatos de 0,060 mg kg<sup>-1</sup>).

Do ponto de vista analítico, tiram, que é um fungicida do grupo químico dimetilditiocarbamato, tem sua determinação baseada na detecção do dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>) (ANVISA, 2010), liberado na hidrólise ácida dos ditiocarbamatos (DTCs) contidos nos alimentos (BASTOS et al., 2007).

Na safra 2007/08, resíduos dos ingredientes ativos investigados não foram detectados em amostras de grãos e cascas. A ausência de detecção de resíduos do penoxulam e do fipronil pode estar relacionada às indicações de uso, solo e semente, respectivamente, e ao seu comportamento ambiental. Os herbicidas podem estar presentes nos alimentos de origem vegetal, como resíduos após a aplicação direta sobre as culturas, ou indiretamente através da contaminação do

solo (MIDIO; MARTINS, 1997). Para carboxina e tiram, a ausência de resíduos pode ser atribuída ao modo de ação e a elementos climáticos como temperatura, precipitação pluvial condições meteorológicas verificadas após aplicação dos fungicidas, favorecendo a dissipação ou degradação das moléculas. O resíduo resultante de uma ou várias aplicações de um mesmo agrotóxico corresponde a uma interação complexa de fatores químicos biológicos e físicos. Entre os químicos, tal interação depende primariamente da composição molecular do agrotóxico e, em menor grau, da formulação comercial; também o ingrediente ativo e os metabólitos formados na planta e no solo. Outro fator de menor importância é o pH da água das formulações e a concentração iônica do solo. Entre os biológicos, tem a fenologia da planta, estado de crescimento, grau de absorção ou retenção (por exemplo a fixação em cascas que é um processo químico-físico). Entre os físicos, há principalmente componentes do clima que afetam os resíduos (chuvas, temperatura e radiação solar). As precipitações afetam a qualidade (processos de hidrólise) e o depósito dos resíduos (por arraste mecânico). Nesse caso, a intensidade da precipitação é mais importante que a quantidade total, em função do efeito de arraste que uma chuva intensa em poucas horas pode causar (GONZALES, 2002).

Na safra 2008/09, resíduos de ditiocarbamatos foram detectados, em nível traço, em amostras de grãos e farelo de arroz, em concentrações que variaram de 0,09 a 0,23 mg kg<sup>-1</sup>, em amostras de casca (Tabela 1). A presença de resíduos de fungicidas em casca de arroz, comprovada também em monitoramento de resíduos de agrotóxicos realizado por Mattos et al. (2009), pode comprometer o seu aproveitamento para a composição de ração animal, de substratos para crescimento de plantas, bem como a sua utilização como condicionador físico do solo.

Tratando-se de alimentos, como é o caso de arroz, a significância toxicológica de resíduos de bisditiocarbamatos etilene está relacionada ao metabólito ou ao seu produto da degradação: etilenetiourea, conhecido por ser carcinogênico e teratogênico em ratos (WHO, 1994; Belpoggi et al., 2002, citados por Caldas et al., 2004). Animais de laboratório que ingeriram ditiocarbamatos mostraram o desenvolvimento de neuropatologia, toxicidade para tireoide e para o sistema nervoso central (EPA, 2011; WHO, 1994, citados por Caldas et al., 2004).

Tiram foi detectado em concentração abaixo do Limite Máximo de Resíduos (LMR) permitido ( $3,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ), como ditiocarbamatos ( $\text{CS}_2$ ), para o consumo de arroz (ANVISA, 2010). No entanto, há necessidade de gerenciar os riscos desses resíduos frente a esse cereal que compõe a cesta básica do brasileiro, bem como em função de barreiras não tarifárias no agronegócio nacional. Fungicidas do grupo químico ditiocarbamatos apresentam em sua estrutura química o etilenobisditiocarbamato, que pode ser o precursor de etilenotiureia, a qual possui propriedades carcinogênicas e teratogênicas (CATALAN, 1988). É importante salientar que somente uma formulação comercial de fungicida recomendada para a cultura do arroz irrigado contém o ingrediente ativo mancozeb do grupo dos ditiocarbamatos (SOCIEDADE, 2010).

A detecção de resíduos de ditiocarbamatos reforça a necessidade de aplicação do MIP para o controle de doenças, insetos-praga e plantas daninhas em lavouras de arroz irrigado por inundação (MARTINS et al., 2004), visando racionalizar o uso de agrotóxicos, conservando os recursos naturais e protegendo a saúde do consumidor. Além disso, salienta a importância de investigação dos metabólitos

dos agrotóxicos em grãos, casca e farelo de arroz irrigado.

**Tabela 1.** Concentrações de carboxina, tiram (ditiocarbamatos CS<sub>2</sub>), penoxulam e fipronil no grão, casca e farelo de arroz de lavouras experimentais. Estação Experimental Terras Baixas, Embrapa Clima Temperado, Pelotas, RS. 2011.

Talhão	Tratamentos	Matriz	Carboxina	Tiram (ditiocarbamatos em CS <sub>2</sub> )		Penoxulam	Fipronil
				mg kg L <sup>-1</sup>			
<b>Safra Agrícola 2007/2008</b>							
30	1,2,3	Grão	ND <sup>*</sup>	ND	ND	ND	ND
30	1,2,3	Casca	ND	ND	ND	ND	ND
31	1,2,3,4	Grão	ND	ND	ND	ND	ND
31	1,2,3,4	Casca	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Controle</b>		Grão, Casca, Farelo	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Safra Agrícola 2008/2009</b>							
30	1	Grão	ND	ND	ND	ND	ND
30	1	Casca	ND	0,09	ND	ND	ND
30	1	Farelo	ND	ND	ND	ND	ND
30	2	Grão	ND	LD < R < LQ <sup>**</sup>	ND	ND	ND
30	2	Casca	ND	0,15	ND	ND	ND
30	2	Farelo	ND	ND	ND	ND	ND
30	3	Grão	ND	ND	ND	ND	ND
30	3	Casca	ND	ND	ND	ND	ND
30	3	Farelo	ND	ND	ND	ND	ND
31	1	Grão	ND	ND	ND	ND	ND
31	1	Casca	ND	0,19	ND	ND	ND
31	1	Farelo	ND	LD < R < LQ	ND	ND	ND
31	2	Grão	ND	ND	ND	ND	ND
31	2	Casca	ND	0,13	ND	ND	ND
31	2	Farelo	ND	LD < R < LQ	ND	ND	ND
31	3	Grão	ND	ND	ND	ND	ND
31	3	Casca	ND	0,23	ND	ND	ND
31	3	Farelo	ND	LD < R < LQ	ND	ND	ND
31	4	Grão	ND	ND	ND	ND	ND
31	4	Casca	ND	ND	ND	ND	ND
31	4	Farelo	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Controle</b> 1		Grão, Casca, Farelo	ND	ND	ND	ND	ND
* Não detectado							
** Resíduo traço							
<sup>1</sup> Tratamento sem aplicação de agrotóxicos							

## Referências

### ANVISA. Agrotóxicos e toxicologia:

monografias de agrotóxicos. Monografias autorizadas. Brasília, DF: Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2010. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/7776ed8047459779a046f43fbc4c6735/t161imp?MOD=AJPER&useDefault=0&useDefaultDesc=0>>. Acesso em: 17 abr. 2012.

BASTOS, L. H. P.; GÓES, H. C. A.; CARDOSO, M. H. W. M.; GOUVÊA, A. V.; DIAS, D. P.; ALMEIDA, R. R.; ABRANTES, A. N. Ensaio de proficiência para análise de ditiocarbamatos em polpa de banana. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1. 2007.

CALDAS, E. D.; MIRANDA, M. C. C.; CONCEIÇÃO, M. H. ; SOUZA, L. C. K. R. de Dithiocarbamates residues in Brazilian food and the potencial risk for consumers. **Food and Chemical Toxicology**, Nova York, v. 42, p. 1877-1883, 2004.

GONZALES, R. H. **Degradacion de residues de plagicidas en huetors frutales em Chile**. Santiago: Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Agronómicas, 2002. 164 p. (Serie ciencias agronomicas , 4)

FAO. **Food Safety and Quality**. Disponível em: <[http://www.fao.org/ag/agn/agns/foodcontrol\\_en.asp](http://www.fao.org/ag/agn/agns/foodcontrol_en.asp)>. Acesso em: 23 nov. 2010.

MIDIO, A. F. ; MARTINS, D. I. **Herbicidas em alimentos: aspectos gerais, toxicológicos e analíticos**. São Paulo: Livraria Varela, 1997.109 p.

PEREIRA, E. C. Resíduos de fungicidas orgânicos do grupo dos ditiocarbamatos em frutas e outros produtos de origem vegetal. **Revista Brasileira de Toxicologia**, São Paulo, v.1, n. 1/2. p. 41-43. 1988.

MARTINS, J. F. da S.; GRÜTZMACHER, A. D.; CUNHA, U. S da Descrição e manejo integrado de insetos-praga em arroz irrigado. In: GOMES, A. da S.; MAGALHÃES JUNIOR, A. M. (Ed). **Arroz irrigado no Sul do Brasil**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado; Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004. 899 p.

MATTOS, M. L. T. Certificação e rastreabilidade na produção integrada de arroz irrigado. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE QUALIDADE DE ARROZ, 3., 2009, Camaquã. **Anais...** Pelotas: Santa Cruz, 2009. p. 31-35.

MATTOS, M. L. T.; MARTINS, J. F. da S.; NUNES, C. D. M.; AFONSO, A. P. S. **Monitoramento de agrotóxicos e micotoxinas em grãos de arroz produzidos em áreas piloto da produção integrada de arroz irrigado na fronteira oeste do Rio Grande do Sul**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2009. 4 p. (Embrapa Clima Temperado. Comunicado técnico, 218).

### Circular

### Técnica, 130

Ministério da Agricultura,  
Pecuária e Abastecimento

GOVERNO  
FEDERAL

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:

**Embrapa Clima Temperado**

**Endereço:** BR 392, Km 78, Caixa Postal 403  
Pelotas, RS - CEP 96010-971

**Fone:** (0xx53)3275-8100

**Fax:** (0xx53) 3275-8221

**E-mail:** [www.cpact.embrapa.br](http://www.cpact.embrapa.br)  
[sac@cpact.embrapa.br](mailto:sac@cpact.embrapa.br)

1ª edição

1ª impressão (2011) 30 cópias

### Comitê de publicações

**Presidente:** Ariano Martins de Magalhães Júnior

**Secretária- Executiva:** Joseane Mary Lopes Garcia

**Membros:** Márcia Vizzotto, Ana Paula Schneid Afonso, Giovani Theisen, Luis Antônio Suita de Castro, Flávio Luiz Carpena Carvalho, Christiane Rodrigues Congro Bertoldi, Regina das Graças Vasconcelos dos Santos, Isabel Helena Vernetti Azambuja, Beatriz Marti Emygdio.

### Expediente

**Supervisor editorial:** Antônio Luiz Oliveira Heberlé

**Revisão de texto:** Bárbara Chevallier Cosenza

**Editoração eletrônica:** Juliane Nachtigall (estagiária)