

# RESÍDUOS DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS NA ÁGUA, NO SOLO E NOS GRÃOS DE ARROZ IRRIGADO COM MANEJO PARA ALTA PRODUTIVIDADE

Vera Regina Mussoi Macedor<sup>1</sup>; Elio Marcolin<sup>2</sup>; Claudio Mario Mundstock<sup>3</sup>; Valmir Gaedke Menezes<sup>4</sup>; Israel de Oliveira Jeronimo<sup>5</sup>

Palavras-chave: Clomazone, Cyhalofop-butyl, Fipronil, Tiametoxam, Epoxiconazole, Kresoxim-metil.,

## INTRODUÇÃO

Defensivos agrícolas são utilizados na fase de implantação da lavoura de arroz para proteger as plantas do estresse causado pela competição com plantas daninhas e do ataque de pragas e doenças que interferem negativamente no estabelecimento das plantas. Na fase reprodutiva, os defensivos agrícolas são usados para controlar a população de insetos e a disseminação de agentes causadores de doenças que afetam a produtividade da cultura e a qualidade dos grãos de arroz.

O mercado consumidor tem sido cada vez mais exigente em qualidade e segurança de produtos usados na alimentação humana e animal, atento às questões ambientais e rigoroso nas exigências fitossanitárias, especialmente para as exportações. No cenário atual de excedentes de produção, novas alternativas de mercado devem ser buscadas e, para isso, é preciso levar em conta a necessidade de priorizar a segurança do alimento e a conservação dos recursos naturais na oferta de produtos. Assim, um dos aspectos importantes a ser considerado na qualidade do grão de arroz é a observação do limite máximo de resíduos (LMR), aceito pelos países importadores e recomendado pelo Codex Alimentarius.

Recentemente, em levantamento realizado pela ANVISA (2011), foram analisados 30 princípios ativos em arroz, em que 27,2 % das amostras apresentaram como resíduos de produtos não autorizados para a cultura e em 1% com resíduos acima do LMR. Embora a relação dos princípios ativos avaliados não seja condizente com as formulações atualmente usadas no cultivo de arroz irrigado, os resultados disponibilizados podem ter impacto negativo na opinião de consumidores e de potenciais importadores. Apesar da grande importância desse tipo de informação, são poucos os estudos acerca dos resíduos em grãos, no solo e na água usada na lavoura do arroz. Neste contexto, foi realizado o monitoramento durante o cultivo de arroz com o objetivo de quantificar resíduos dos princípios ativos de defensivos agrícolas na água, no solo e nos grãos de arroz irrigado cultivado com práticas de manejo para altas produtividades.

## MATERIAL E MÉTODOS

O monitoramento dos resíduos de defensivos agrícolas foi realizado em uma área de 0,5 ha, sistematizada, situada no campo experimental da Estação Experimental do Arroz, em Cachoeirinha, RS, durante a safra agrícola 2010/11 em experimento implantado com delineamento de blocos ao acaso com quatro repetições. A cobertura vegetal foi dessecada em 31.08.10 e em pré-semeadura (05.10.10) usando Roundup (Glyphosate) na dose de 5 L ha<sup>-1</sup> do produto comercial. A área foi semeada com a cultivar IRGA 424, na densidade de

<sup>1</sup> Eng<sup>o</sup> Agr<sup>o</sup> M.Sc. EEA-IRGA Av. Bonifácio C. Bernardes, 1494 94930-030 Cachoeirinha, RS. E-mail: vera-macedo@irga.rs.gov.br

<sup>2</sup> Eng<sup>o</sup> Agr<sup>o</sup> M.Sc. EEA-IRGA E-mail: elio-marcolin@irga.rs.gov.br

<sup>3</sup> Eng<sup>o</sup> Agr<sup>o</sup> M.Sc. EEA-IRGA E-mail: claudiommm@terra.com.br

<sup>4</sup> Eng<sup>o</sup> Agr<sup>o</sup> M.Sc. EEA-IRGA E-mail: vmgaedke@yahoo.com

<sup>5</sup> Estagiário FDRH. Estudante de Agronomia da ULBRA. E-mail: israel.jeronimo23@yahoo.com.br

100 kg ha<sup>-1</sup> de sementes, no dia 06.10.10, com sementes tratadas com o inseticida Standak 250 FS (Fipronil) na dose de 1,5 mL kg<sup>-1</sup> de sementes e com o fungicida Vitavax-Thiran (Carboxin-Thiran), na dose de 2,5 mL de p.c. kg<sup>-1</sup> de sementes. Para o controle de plantas daninhas foram aplicados no dia 26.10.10, os herbicidas Nominee SC 400 (Bispyribac-sodium) + Gamit EC 500 (Clomazone) + Yahrol na dose de 100, 200 mL ha<sup>-1</sup> e 2 L ha<sup>-1</sup>, respectivamente. A segunda aplicação de herbicida foi realizada em 03.11.10 usando Clincher EC 180 (Cyhalofop-butyl) + Sirius SC 250 (Pyrazosulfuron-ethyl) + Óleo vegetal nas doses de 3,0 L ha<sup>-1</sup> + 1,5 L ha<sup>-1</sup> + 60 mL ha<sup>-1</sup>. O experimento foi conduzido com manejo para alcançar altas produtividades, segundo recomendações para a cultura SOSBAI (2010).

Amostras de 500 g de solo foram coletadas na camada de 0 a 20 cm de profundidade, antes da semeadura, em 06.10.2010 e após a colheita, em 21.03.2011, foram acondicionadas e congeladas e enviadas ao Laboratório de Análise de Pesticidas (LARP-UFSM), em Santa Maria, RS, para análise.

A inundação foi iniciada em 03.11.10 utilizando água do rio Gravataí. Posteriormente ao estabelecimento da lâmina de irrigação, foi coletada uma amostra composta de quatro subamostras de água em cada repetição. As amostras de água foram colocadas em vidros escuros esterilizados com volume de 1 litro. Após a inundação da área (03.11.10), amostragens de água foram efetuadas no canal de irrigação (fonte de irrigação) e na área experimental (lavoura), aos sete, 14, 21 e 28 dias. Posteriormente às três aplicações do inseticida Actara 250 WG (Tiametoxam), na dose de 200 g ha<sup>-1</sup> do produto comercial, em 08.12.10, 23.12.10 e 26.01.11 e a aplicação do fungicida Brio (Kresoxim-metil + Epoxiconazole) na dose de 0,80 L ha<sup>-1</sup> do produto comercial em 26.01.11, semanalmente, foram coletadas amostras de água até a supressão da irrigação, em 23.02.11.

Na colheita do arroz, em 04.03.11, amostras de 1 kg de grãos foram coletadas, sendo que 50 % deles foram descascados em engenho de provas. As amostras de solo, de água e de grãos coletadas foram acondicionadas em caixas com gelo e enviadas ao LARP para análise dos resíduos dos herbicidas Clomazone e Cyhalofop-butyl; dos inseticidas Fipronil e Tiametoxam e dos fungicidas Epoxiconazole + Kresoxim-metil usados durante o cultivo do arroz irrigado. A determinação de resíduos desses princípios ativos na água, solo e grãos foi realizada por Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas sequencial (LC-MS/MS). As análises em amostras de grãos foram realizadas 75 dias após a colheita.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações mínimas e máximas de resíduos de defensivos agrícolas quantificadas nas amostras de água de irrigação da área cultivada estão indicadas na Tabela 1. As concentrações dos princípios ativos dos defensivos agrícolas nas amostras de água coletadas no canal principal de irrigação estiveram entre resíduo não determinado (n.d.) e concentração inferior ao limite de quantificação do método (<LOQm). Resíduos do herbicida Cyhalofop-butyl não foram detectados nas amostras de água da fonte nem na água de irrigação da área cultivada com arroz. Resíduos do herbicida Clomazone foram quantificados em 56 % das amostras, variando de concentrações inferiores a 0,1 até 12,3 µg L<sup>-1</sup> que persistiram até 50 dias após a aplicação do herbicida. A persistência desse produto na água até 31 dias após a aplicação já foi relatada por Reimche et al (2008) e a manutenção da lâmina de irrigação tem sido recomendada para reduzir riscos de contaminação de mananciais hídricos. Resíduos de Fipronil não foram detectados em 80% das amostras de água de irrigação e nas demais (20 %), a concentração variou de 0,11 até 0,48 µg L<sup>-1</sup>, um comportamento previsível, pois o produto foi utilizado no tratamento de sementes e em concentrações baixas. O ingrediente ativo do inseticida Tiametoxam esteve presente em 90 % das amostras da lâmina de irrigação, até 28 dias após a terceira aplicação e em concentrações que variaram de 2,0 a 12,6 µg L<sup>-1</sup>. Embora não seja conhecido o valor máximo permitido para esse princípio ativo na água, os valores são consideráveis comparando-se com o LOQm de 2,0 µg L<sup>-1</sup> e aos oito dias que antecederam a

colheita do arroz. Resíduos do fungicida Epoxiconazole foram quantificados em 81 % das amostras da água de irrigação da lavoura e persistiram até 28 dias após a aplicação, em concentrações na faixa de < 0,4 a 0,6  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Resíduos de Kresoxim-metil foram detectados em 31% das amostras de água, mas em concentrações baixas e muito próximas ao limite de quantificação do método (0,6  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Tabela 1. Concentrações mínimas e máximas de defensivos agrícolas na água da área cultivada com arroz irrigado em diferentes épocas de amostragens realizadas na Estação Experimental do Arroz, IRGA, Cachoeirinha, RS, safra agrícola 2010/11.

Data amostragem/número dias após aplicação dos defensivos	Água da área cultivada					
	Herbicida		Inseticida		Fungicida	
	Clomazone	Cyhalofop-butyl	Fipronil	Tiametoxam	Epoxiconazole Kresoxim-metil	
	Concentrações mínimas e máximas ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )					
10.11.10/7 dias	8,7 – 12,3	n.d. - n.d. <sup>1)</sup>	n.d. - 0,32	-	-	
17.11.10/14 dias	<LOQ <sup>2)</sup> - 2,7	n.d. - n.d.	n.d. - <LOQ	-	-	
24.11.10/21 dias	<LOQ - 0,40	n.d. - n.d.	n.d. - 0,48	-	-	
31.11.10/ 28 dias	<LOQ - <LOQ	n.d. - n.d.	n.d. - n.d.	-	-	
08.12.10/35 dias	<LOQ - 0,24	n.d. - n.d.	n.d. - 0,34	-	-	
08.12.10/7 dias	- <sup>3)</sup>	-	-	n.d. - 8,1	-	
15.12.10/14 dias	-	-	-	10,9 - 12,6	-	
22.12.10/21 dias	-	-	-	2,8 - 4,9	-	
29.12.10/28 dias	-	-	-	<LOQ - 2,3	-	
05.01.11/35 dias	-	-	-	n.d. - 2,0	-	
03.02.11/7 dias	-	-	-	7,2 - 12,3	1,9 - 3,4	n.d. - 0,5
10.02.11/14 dias	-	-	-	3,6 - 6,9	1,3 - 2,7	n.d. - 0,6
17.02.11/21 dias	-	-	-	<LOQ - 3,3	<LOQ - 1,0	n.d. - 0,7
24.02.11/28 dias	-	-	-	<LOQ - 3,0	<LOQ - 0,6	n.d. - 0,5

<sup>1)</sup> n.d.: não detectado; <sup>2)</sup> LOQm (Limite de Quantificação do Método): Clomazone= 0,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; Fipronil=0,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; Tiametoxam= 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; Epoxiconazole = 0,4  $\mu\text{g L}^{-1}$  e Kresoxim-metil= 0,4  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; <sup>3)</sup> não determinado.

Nas amostras de solo, os resultados das análises de resíduos (Tabela 2) não indicaram a presença dos defensivos agrícolas analisados em solos coletados na pré-semeadura, nem detectaram a persistência no solo coletado após a colheita do arroz.

Tabela 2. Concentrações mínimas e máximas de defensivos agrícolas em amostras de solo na pré-semeadura e em pós-colheita. Estação Experimental do Arroz, IRGA, Cachoeirinha, RS, safra agrícola 2010/11.

Amostras de solo	Concentrações mínimas e máximas ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )					
	Herbicida		Inseticida		Fungicida	
	Clomazone	Cyhalofop-butyl	Fipronil	Tiametoxam	Epoxiconazole Kresoxim-metil	
Pré-semeadura	n.d. - n.d. <sup>1)</sup>	n.d. - n.d.	n.d. - <LOQ	n.d. - <LOQ	n.d. - n.d.	<LOQ - <LOQ <sup>2)</sup>
Pós-colheita	n.d. - n.d.	n.d. - n.d.	n.d. - n.d.	n.d. - n.d.	n.d. - n.d.	<LOQ - <LOQ

<sup>1)</sup> n.d.: não detectado; <sup>2)</sup> LOQ (Limite de Quantificação do Método): Clomazone, Fipronil, Tiametoxam e Epoxiconazole = 4,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$  e Cyhalofop-butyl = 20,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ; Kresoxim-metil= 6,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .

Os resultados das análises realizadas nas amostras de grãos de arroz com casca e descascados estão apresentados na Tabela 3. Os ingredientes ativos de Clomazone, Cyhalofop-butyl e Fipronil não foram detectados nas amostras de grãos de arroz, tanto com casca como nos grãos descascados (Tabela 3).

Em todas as amostras de grãos de arroz com casca, resíduos de Tiametoxam foram detectados em concentrações três a sete vezes superiores ao limite de quantificação do método. No entanto, nos grãos de arroz descascados, o inseticida não foi detectado em nenhuma amostra. Essa informação é importante considerando que o limite máximo residual (LMR) determinado para o produto e considerado como referência no Projeto de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) realizado em 2010 pela ANVISA (2011), é de 1 mg  $\text{kg}^{-1}$ .

Tabela 3. Concentrações mínimas e máximas de defensivos agrícolas em grãos de arroz com casca e em grãos descascados cultivados com práticas de manejo para altas produtividades. Estação Experimental do Arroz, IRGA, Cachoeirinha, RS, safra agrícola 2010/11.

Amostras grãos de arroz	Concentrações mínimas e máximas ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )					
	Herbicida		Inseticida		Fungicida	
	Clomazone	Cyhalofop-butyl	Fipronil	Tiametoxam	Epoxiconazole	Kresoxim-metil
Com casca	n.d. – n.d. <sup>1</sup>	n.d. – n.d.	n.d. – n.d.	61,4 – 147,3	397,8 – 510,9	<LOQ - <LOQ <sup>2</sup>
Sem casca	n.d. - <LOQ	n.d. – n.d.	n.d. - <LOQ	n.d. – n.d.	43,7 – 47,9	<LOQ - <LOQ

<sup>1</sup> n.d.: não detectado; <sup>2</sup>LOQ (Limite de Quantificação do Método): Clomazone, Cyhalofop-butyl, Fipronil, Tiametoxam, Epoxiconazole e Kresoxim-metil= 2,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .

Resíduos de Epoxiconazole foram detectados em 100 % das amostras de grãos, com e sem casca. As concentrações desse ingrediente ativo foram maiores em grãos com casca e superiores ao LMR (0,3  $\text{mg kg}^{-1}$ ). Após o beneficiamento, as concentrações nos grãos de arroz reduziram cerca de 10 vezes (Tabela 3) e ficaram abaixo do limite máximo residual. O outro princípio ativo fungicida, Kresoxim-metil, do produto comercial usado para o controle de mancha-parda nos grãos de arroz não apresentou resíduos. A persistência dos princípios agrícolas aplicados no final do ciclo da cultura nos grãos de arroz e especialmente, nos grãos descascados deve ser avaliada e acompanhada em monitoramentos. O fato deve ainda, embasar tecnicamente investimentos na implementação de ações de difusão de tecnologia para a adoção de Boas Práticas Agrícolas no cultivo de arroz irrigado para evitar a contaminação do produto.

## CONCLUSÃO

Há persistência do herbicida Clomazone na água de irrigação da área cultivada com arroz por período superior a 30 dias. Resíduos do inseticida Tiametoxam e dos fungicidas Epoxiconazole e Kresoxim-metil na água são detectados até 28 dias após a aplicação e também, em grãos de arroz irrigado. Concentrações de Epoxiconazole permanecem após o beneficiamento dos grãos, embora em quantidades inferiores ao limite máximo residual do produto. A adoção de Boas Práticas Agrícolas no manejo de plantas daninhas, pragas e doenças devem ser priorizadas para evitar resíduos de defensivos agrícolas nos grãos de arroz. Recomenda-se a continuidade de monitoramentos para gerar mais informações sobre o efeito residual dos princípios ativos de defensivos agrícolas especialmente, os usados na fase reprodutiva do arroz para minimizar os efeitos negativos no meio ambiente, na qualidade do produto e segurança do alimento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Projeto de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA). Relatórios. Disponível em <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home/agrotoxicocotologia>> Acesso em 16 de maio de 2011.

REIMCHE, G. B. et al. Persistência na água e influência de herbicidas utilizados na lavoura arrozeira sobre a comunidade zooplânctônica de Cladocera, Copepoda e Rotifera. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n.001, p. 7-13, jan-fev. 2008.