Resíduos de Pesticidas em Grãos no Brasil

Lêda Rita D'Antonino Faroni[1]; Fernanda Fernandes Heleno[2]; Mariane Borges Rodrigues de Ávila[3] - [1]Professora do Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa (UFV), 36570-900 – Viçosa (MG) E-mail: lfaroni@ufv.br; [2]Pós-Doutoranda do Programa Nacional de Pós-Doutorado (PNPD) Institucional, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa (UFV), 36570-900 – Viçosa (MG) E-mail: fernanda.heleno@ufv.br; [3] Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Entomologia, Universidade Federal de Viçosa (UFV), 36570-900 – Viçosa (MG) E-mail: mariane.avila@ufv.br

Os insetos-praga são responsáveis por consideráveis perdas, tanto qualitativas como econômicas, no setor de armazenamento. Em decorrência disto, o controle destes organismos nas unidades armazenadoras tem sido intensificado nas ultimas décadas, sendo prioritário o uso de inseticidas protetores com ação residual. Estes inseticidas além promover a morte dos insetos por ocasião da aplicação evitam reinfestações, uma vez que podem persistir nos grãos por longos períodos em concentrações letais para os insetos (Arthur, 1996; Hagstrum & Subramanyam, 2006). Os inseticidas dos grupos piretróides e organofosforados vêm sendo empregados desde a década de 1960 em programas de manejo de insetos-praga em produtos armazenados, em todo o mundo (Arthur, 1996). No Brasil, são indicados para o tratamento de grãos armazenados os piretróides bifentrina, deltametrina, esfenvalerato e permetrina e os organofosforados fenitrotiona e pirimifós-metílico.

Embora necessários à proteção dos grãos, o uso de inseticidas protetores tem sido questionado. Observa-se uma crescente preocupação da sociedade com relação aos níveis de resíduos destes inseticidas presentes nos alimentos e os riscos oferecidos por estes à saúde dos consumidores. Os inseticidas piretróides, quando ingeridos, agem no sistema nervoso provocando a indução de atividades repetitivas e duradouras como tremores, salivação, hipersensibilidade e convulsões (Miyamoto et al., 1995). Os inseticidas organofosforados agem no sistema nervoso central, inibindo a ação da enzima

colinesterase, com consequente acúmulo de acetilcolina nas fibras nervosas, impedindo a transmissão dos impulsos nervosos e gerando uma série de efeitos no organismo como convulsões, paradas respiratórias, coma e morte (Coutinho et al., 2005).

Na expectativa de conciliar a proteção residual dos grãos com sua utilização subsequente, órgãos nacionais e internacionais têm estabelecido limites e tolerâncias destes resíduos por meio de parâmetros toxicológicos como Intervalo de Segurança (IS), Limite Máximo de Resíduos (LMR) e Ingestão Diária Aceitável (IDA), os quais quando atendidos podem anular os riscos oferecidos pelos resíduos dos inseticidas à saúde dos consumidores. O intervalo de segurança corresponde ao tempo decorrido entre o tratamento dos grãos com o inseticida e a comercialização dos grãos. Este intervalo corresponde ao período após o qual os grãos poderão ser destinados ao consumo, em que os níveis de resíduos do inseticida atendam ao estabelecido pela lei e não represente risco à saúde do consumidor. O LMR consiste na concentração máxima de resíduos de inseticida remanescente nos grãos a serem comercializados, a qual pode ser consumida pelo homem sem causar danos à saúde; e o IDA corresponde à quantidade do inseticida que pode ser ingerida diariamente sem riscos apreciáveis à saúde do consumidor. Estes parâmetros são estabelecidos com base em testes toxicológicos feitos em roedores e extrapolados para humanos. Internacionalmente, o LMR e o IDA são estabelecidos pelo *Codex Alimentarius*, porém cada país pode ter um órgão que fiscaliza e estabelece tais parâmetros para o seu mercado interno.

No Brasil, a lei dos agrotóxicos (Lei Federal no 7.802, de 11 de julho de 1989, regulamentada pelo Decreto 4.074, de 4 de janeiro de 2002), estabelece todos os aspectos relacionados a agrotóxicos, incluindo registro, uso, produção, armazenamento, transporte e eliminação. De acordo com essa Lei, cabe à Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) avaliar e classificar toxicologicamente os agrotóxicos, e juntamente com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), no âmbito de suas respectivas áreas de competência, monitorar os resíduos de agrotóxicos em alimentos de origem vegetal. Atualmente, 238 ingredientes ativos possuem LMR estabelecidos para uma variedade de produtos alimentares no país (ANVISA, 2014a), entre eles os grãos armazenados: amendoim, arroz, café, cevada, feijão, milho, soja e trigo (Tabela 1).

O estabelecimento desta lei é muito importante, pois comumente é observada a falta de comprometimento por parte dos produtores e armazenadores com o intervalo de segurança de cada agrotóxico, assim como, a observação de qual agrotóxico é autorizado pra o uso em uma determinada cultura. Porém,

fiscalizar quais ingredientes ativos estão sendo utilizados e em quais culturas é um desafio para um país como o Brasil que possui dimensões continentais e é o principal consumidor mundial de agrotóxicos. Assim, mesmo com uma legislação que regulamenta o uso de agrotóxicos, ainda há muitas falhas, principalmente na fiscalização, observadas pela frequente presença de resíduos de agrotóxicos acima dos níveis autorizados nos alimentos adquiridos no mercado varejista e consumidos pela população.

Dois programas de monitoramento de resíduos de agrotóxicos em alimentos de origem vegetal estão atualmente em vigor no Brasil: o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA), coordenado pela ANVISA, e o Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes (PNCRC), coordenado pelo MAPA. O relatório com os resultados obtidos pelo programa PARA são postados anualmente no site da ANVISA e os do PNCRC são publicados no Diário Oficial da União.

O PARA teve inicio em 2001, com o objetivo de avaliar continuamente os níveis de resíduos de agrotóxicos nos alimentos de origem vegetal que chegam à mesa do consumidor. O monitoramento dos grãos, arroz e feijão, foi inserido no programa a partir do ano de 2008 e o do milho em 2012. Porém, os resultados relativos ao monitoramento de milho e feijão no ano de 2012 ainda não foram divulgados.

Das 869 amostras de arroz avaliadas pelo PARA, entre os anos de 2008 e 2012, 89 (10,2%) estavam irregulares. As irregularidades encontradas estavam principalmente relacionadas ao uso de ingredientes ativos não autorizados. Os ingredientes ativos detectados nestas amostras foram Acefato, Alacloro, Aldicarbe, Captana, Carbaril, Ciproconazol, Clorpirifós, Clortiofos, Diclorvós, Endossulfam, Epoxiconazol, Etofenproxi, Fenitrotiona, Flufenoxurom, Flutriafol, Imidacloprido, Metamidofós, Metiocarbe, Metomil, Metoxicloro, Miclobutanil, Paclobutrazol, PBO (piperonyl butoxide), Pirimicarbe, Procimidona, Procloraz, Vinclozolina. Embora relativamente baixo, o percentual de resultados insatisfatórios indica uma necessidade de utilização das Boas Práticas Agrícolas (BPAs) 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. Apenas no ano de 2009 foram encontrados resíduos de Propiconazol acima do LMR estabelecido para a cultura de arroz (ANVISA, 2014b).

Os resultados do monitoramento do feijão também foram apresentados nos relatórios do PARA nos anos de 2008 a 2012. Foram analisadas 671 amostras, das quais 4,8% (32 amostras) apresentaram irregularidades.

Tabela 1. Limite Máximo de Resíduos e Intervalo de Segurança estabelecidos pela ANVISA para inseticidas em grãos armazenados.

Ingrediente Ativo	Cultura	Limite Máximo de Resíduo (mg kg^{-1})	Intervalo de Segurança (dias)
Bifentrina	Arroz	0,7	30
	Cevada	0,5	30
	Feijão	0,5	30
	Milho	0,02	30
	Trigo	0,7	30
Deltametrina	Amendoim	0,5	30
	Arroz	1,0	15
	Café	1,0	15
	Cevada	1,0	15
	Feijão	0,2	30
	Milho	1,0	30
	Soja	0,5	30
	Trigo	1,0	30
Esfenvalerato	Arroz	1,0	15
	Milho	1,0	15
	Trigo	1,0	15
Fenitrotiona	Milho	1,0	180
	Trigo	1,0	120
Permetrina	Arroz	0,1	60
	Milho	0,1	60
	Trigo	0,02	60
Pirimifós-metílico	Arroz	5,00	45
	Milho	5,00	45
	Trigo	5,00	45

Foram encontrados resíduos de agrotóxicos não autorizados para a cultura (Ciproconazol, Clorfenvinfos, Diurom, Dieldrina, Endossulfam, Fenitrotiona, Fenotrina, Flufenoxurom, Metomil, Miclobutanil, Paclobutrazol) ou acima do LMR (Cipermetrina, Clorpirifos, Metamidofós, Tebuconazol). A ANVISA destaca no relatório de 2008, a presença do IA diurom, um herbicida não autorizado para uso na cultura de feijão, que provavelmente foi utilizado incorretamente como dessecante ou para antecipar a colheita (ANVISA, 2014b).

O Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Produtos de Origem Vegetal (PNCRC/Vegetal) tem como função inspecionar e fiscalizar a qualidade dos produtos de origem vegetal produzidos em todo o território nacional, em relação à ocorrência de resíduos de agrotóxicos e contaminantes químicos e biológicos. São monitorados produtos de origem vegetal destinados ao mercado interno e à exportação. Os grãos (arroz, café, feijão, milho, soja e trigo) foram monitorados quanto à presença de agrotóxicos pelo programa nos ano-safra 2010/2011, 2011/2012 e 2012/2013 (Brasil, 2011, 2013a, 2013b). Durante estas safras foram avaliadas 83 amostras de arroz, 59 de café, 62 de feijão, 84 de milho, 38 de soja e 63 amostras de trigo. Foram encontradas irregularidades em duas amostras de arroz (2,4%), seis amostras de milho (7,1%), oito amostras de soja (21%) e 21 amostras de trigo (33,3%). As amostras irregulares continham resíduos de agrotóxicos acima do LMR, agrotóxicos não autorizados para a cultura e agrotóxicos de uso proibido no Brasil (Tabela 2).

Estes resultados refletem a falta de estruturas adequadas à armazenagem dos grãos e a falta de mão de obra especializada, aliadas à baixa disponibilidade de técnicas alternativas para o controle das pragas que tem gerado o uso abusivo de inseticidas nas unidades armazenadoras. Esta situação tem sido motivo de grande preocupação pelos consumidores e tem ocasionado o aumento na demanda por produtos isentos de resíduos de agrotóxicos.

O desenvolvimento de tecnologias capazes de degradar os resíduos dos agrotóxicos nos alimentos antes do consumo são, atualmente, o principal desafio. As tecnologias modernas adotadas com este fim incluem o uso de radiação ultra-violeta (UV), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), óxido de titânio (TiO_2) e o gás ozônio (O_3). O uso do ozônio vem se destacando, graças ao elevado poder oxidativo e facilidade de obtenção deste gás (Ikeura et al., 2011; Lin et al., 2012). Alguns estudos têm apontado o potencial do ozônio como agente de degradação de resíduos de agrotóxicos (Wu et al., 2009; Gabler et al., 2010; Heleno et al., 2014) e micotoxinas (Alencar et al., 2012) em produtos vegetais.

Tabela 2. Ingredientes ativos detectados nas amostras insatisfatórias de grãos nos ano-safra 2010/2011, 2011/2012 e 2012/201.

Cultura	Agrotóxicos		
	>LMR	IA não autorizados	Proibidos
Arroz		Acetamiprido Metamidofós	
Milho	Bifentrina Cipermetrina Tricorfon	Diclorvós	Triclorfom
Trigo	Carbendazim Fipronil	Cipermetrina	Clorpirifós Metílico Diclorvós Propoxur Triclorfom
Soja	Imidacloprido	Pirimifós-metílico	

O ozônio também foi efetivo na degradação de resíduos dos inseticidas bifentrina e pirimifós-metílico em milho armazenado (Freitas et al., 2014). Nesse trabalho, grãos de milho com teor de água de 12% b.u. foram pulverizados com uma calda inseticida contendo bifentrina na concentração de 0,4 mg kg^{-1}. Outra amostra destes grãos foi pulverizada com uma calda contendo pirimifós-metílico na concentração de 12 mg kg^{-1}. As caldas foram preparadas a partir da diluição dos produtos comerciais, Prostore 25 CE® (bifentrina) na dose recomendada pelo fabricante (16 mL t^{-1}) e Actellic 500 CE® (pirimifós-metílico) na dose de 1,5 vezes a recomendada pelo fabricante (24 mL t^{-1}), em 1,0 L de água. A calda foi aplicada nos grãos espalhados sobre lona plástica utilizando-se um pulverizador manual. Em seguida, os grãos foram homogeneizados com auxilio de um rôdo e deixados em repouso por cerca de 3 h. Após esse período os grãos foram divididos em amostras de 1,0 kg, as quais foram acondicionadas em sacos plásticos e mantidas sob refrigeração até o momento da ozonização. Os grãos tratados com bifentrina foram fumigados com o ozônio nas concentrações de 0,0; 1,1; 2,1; 3,2 e 4,3 mg L^{-1}. Os grãos contendo pirimifós-metílico foram ozonizados nas concentrações de 0,0; 0,2; 0,4; 0,6 e 0,9 mg L^{-1}. O gás foi aplicado em fluxo contínuo de 1,0 L min^{-1}, durante 1 h. A fumigação dos grãos com ozônio foi feita no interior de recipientes cilíndricos de PVC (0,20 x 0,25 m) dotados de conexões na parte inferior e superior para entrada e saída do ozônio, respectivamente. Em cada câmara foi instalada uma tela metálica, a

10 cm do fundo, para sustentação dos grãos e formação de um *plenum*, para melhor distribuição do gás. Os ensaios foram conduzidos com temperatura controlada de 25±2 °C. Após a exposição ao gás ozônio, as amostras de milho foram homogeneizadas, separadamente, em homogeneizador tipo Boerner. Em seguida, foram trituradas e submetidas à extração do analito, utilizando-se o método de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (SLE/LTP) otimizado e validado, sendo os extratos analisados por cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons (GC/ECD).

Tabela 3. Concentração residual (mg kg^{-1}) e taxa de degradação (%) de bifentrina e pirimifós-metílico em grãos de milho fumigados com ozônio em diferentes concentrações e fluxo contínuo de 1,0 L min^{-1}, durante 1,0 h.

Ozônio (mg L^{-1})	Bifentrina		Pirimifós-metílico	
	Resíduos (mg kg^{-1})*	Degradação (%)	Resíduos (mg kg^{-1})*	Degradação (%)
0,0	0,4±0,01	00,0	8,8±0,5	00,0
0,2	_	_	< LQ**	> 64
0,4	_	_	< LQ	> 64
0,6	_	_	< LD***	> 88
0,9	_	_	< LD	> 88
1,1	< LD	> 28	_	_
2,1	< LD	> 75	_	_
3,2	< LD	> 75	_	_
4,3	< LD	> 75	_	_

*Média de três repetições ± erro padrão médio; **LQ = Limite de quantificação do método SLE/LTP (bifentrina 0,29 mg kg^{-1} e pirimifós-metílico 3,19 mg kg^{-1}); ***LD = Limite de detecção do método SLE/LTP (bifentrina 0,09 mg kg^{-1} e pirimifós-metílico 1,05 mg kg^{-1}).

O ozônio foi eficiente para degradar resíduos dos inseticidas em milho até valores próximos aos seus limites de detecção. Também foi observado que a eficiência da degradação aumentou com o incremento na concentração do ozônio (Tabela 3). Além disto, o ozônio não alterou as características físico-químicas dos grãos (Freitas, 2013). Novos estudos estão sendo desenvolvidos para avaliar a cinética de degradação dos resíduos de inseticidas em grãos de milho e arroz expostos ao ozônio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alencar, E.R.; Faroni, L.R.A.; Soares, N.F.F.; Silva, W.A.; Carvalho, M.C.S. Efficacy of ozone as a fungicidal and detoxifying agent of aflatoxins in peanuts. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.92, n.4, p.899-905, 2012.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Agrotóxicos e Toxicologia. **Monografias de Agrotóxicos** (2014a). Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos. Acessado em: Agosto de 2014.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Agrotóxicos e Toxicologia. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos** (2014b). Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Programa+de+Analise+-de+Residuos+de+Agrotoxicos+em+Alimentos. Acessado em: Agosto de 2014.

Arthur, F.H. Grain protectants: current status and prospects for the future. **Journal of Stored Products Research**, v.32, n.4, p.293-302, 1996

Brasil. Diário Oficial da União. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. **Instrução Normativa**, N° 40, 11 de Novembro de 2011. Seção 1, p.1-5.

Brasil. Diário Oficial da União. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. **Instrução Normativa** N° 01, de 4 de Janeiro de 2013a. Seção 1.

Brasil. Diário Oficial da União. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. **Instrução Normativa** N° 115, de 30 de Agosto de 2013b. Seção 1, p.6-7.

Coutinho, C.F.B.; Tanimoto, S.T.; Galli, A.; Garbellini, G.S.; Takayama, M.; Amaral, R.B.; Mazo, L.H.; Avaca, L.A.; Machado, S.A.S. Pesticidas: Mecanismo de ação, degradação e toxidez. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v.15, n.1, p.65-72, 2005.

Freitas, R.S. Ozônio na degradação de resíduos de inseticidas em grãos de milho. 2013. 79f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

Freitas, R.S.; Queiroz, M.E.L.R.; Faroni, L.R.A.; Heleno, F.F.; Mouraa, V.V. Desenvolvimento do método de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura para determinação de inseticidas em grãos de milho ozonizados. **Química Nova**, v.37, n.2, p.238-243, 2014.

Gabler, F.M.; Smilanick, J.L.; Mansour, M.F.; Karaca, H. Influence of fumigation with high concentrations of ozone gas on postharvest gray mold and fungicide residues on table grapes. **Postharvest Biology and Technology**, v.55, n.2, p.85-90, 2010.

Hagstrum, D.W.; Subramanyam, B. **Fundamentals of stored-product entomology**. St. Paul, Minnesota: AACC International, 2006. 323p.

Heleno, F.F.; Queiroz, M.E.L.R.; Neves, A.A.; Freitas, R.S.; Faroni, L.R.A.; Oliveira, A.F. Effects of ozone fumigation treatment on the removal of residual difenoconazole from strawberries and on their quality. J**ournal of Environmental Science and Health, Part B**, v.49, n.2, p.94-101, 2014.

Ikeura, H.; Kobayashi, F.; Tamaki, M. Removal of residual pesticides in vegetables using ozone microbubbles. **Journal of Hazardous Materials**, v.186, n.1, p.956-959, 2011.

Lin, L.; Xie, M.; Liang, Y.; He, Y.; Chan, G.Y.S.; Luan, T. Degradation of cypermethrin, malathion and dichlorovos in water and on tea leaves with O3/UV/TiO2 treatment. **Food Control**, v.28, n.2, p.374-379, 2012.

Miyamoto, J.; Kaneko, H.; Tsuji, R.; Okumo, Y. Pyrethroids, nerve poisons: how their risks should be assessed to human health. **Toxicology letters**, v.82/83, n.1, p.933-940, 1995.

Wu, J.; Lan, C.; Chan, G.Y.S. Organophosphorus pesticide ozonation and formation of oxon intermediates. **Chemosphere**, v.76, n.9, p.1308-1314, 2009.