

DISSIPAÇÃO DO HERBICIDA GLIFOSATO E DO ÁCIDO AMINOMETILFOSFÔNICO EM SOLO, ÁGUA E SEDIMENTO DE LAVOURA DE ARROZ IRRIGADO

Maria Laura Turino Mattos¹; André Andres²; Manoela Terra de Almeida³; Morjana, Luisa Pereira Facio⁴; Matheus Fernandes da Silva⁵

Palavras-chave: agrotóxico, resíduo, ambiente, qualidade, cereal,

INTRODUÇÃO

Glifosato [sal de isopropilamina de N-(fosfometil)-glicina] é um herbicida do grupo químico derivados da glicina usado em mistura formulada na pré-semeadura do arroz e pós-emergência das plantas daninhas. É amplamente empregado no Rio Grande do Sul, via aplicação aérea, nos sistemas de cultivo convencional, mínimo e plantio direto. Apresenta classificação toxicológica IV e ambiental III, é extremamente adsorvido pelos colóides de argila e húmus do solo, muito pouco lixiviável (RODRIGUES; ALMEIDA, 1995) e de baixo potencial para escoamento superficial, exceto quando adsorvido aos colóides da matéria orgânica, ocorrendo perdas insignificantes por fotodecomposição ou volatilização (EXTOXNET, 2011). Tal comportamento do herbicida no solo foi confirmado por Mattos et al. 2003, que demonstraram que toda a concentração desse produto aplicado em pré-semeadura de arroz irrigado num Gleysso solo Háplico ta Eutrófico foi sorvida. Avaliações da influência da matéria orgânica sobre a sorção do glifosato, da formação de resíduo ligado do herbicida em solo cultivado, durante 23 anos, no sistema plantio direto, bem como da competição deste com íons fosfato pelos sítios de adsorção específica do solo, vêm sendo estudado por Prata et al. (2001, 2000, 2003). É degradado pela ação dos microrganismos, sendo formado o seu metabólito principal ácido aminometilfosfônico (AMPA) e em seguida água, dióxido de carbono e fosfato (FORLANI et al., 1999 citado por Araújo et al., 2003). Glifosato e AMPA são altamente solúveis em água e podem chegar nos ambientes aquáticos quando o herbicida é aplicado na água para o controle de plantas invasoras ou pelo escoamento superficial de áreas onde foi aplicado no solo (MOGADATI et al., 1996). A presença do herbicida glifosato e AMPA em águas de irrigação de arrozais, arroios e lagoas do Rio Grande do Sul, foi evidenciada em monitoramentos ambientais realizados por vários autores. Concentrações de glifosato abaixo do valor máximo permitido para águas da Classe 1 e 3 ($65 \mu\text{g L}^{-1}$), conforme Resolução N° 357 do CONAMA, de 17 de março de 2007 (BRASIL, 2005), destinadas à proteção das comunidades aquáticas e irrigação de cerealíferas, respectivamente, foram detectadas em arroios e lagoas. Por outro lado, a detecção de concentrações maiores do que $65 \mu\text{g L}^{-1}$ estiveram relacionadas a zonas de intenso cultivo de milho em semeadura direta e ao período de 30 dias pós-aplicação do herbicida em arrozais irrigados (MATTOS et al., 2002; SILVA et al., 2003; MACEDO et al., 2007). Em sequência aos estudos realizados em condições não pontuais, foi desenvolvido esse trabalho com o objetivo de determinar, em condições de parcelas experimentais, a dissipação de glifosato e do metabólito AMPA em solo, água e sedimento de lavoura de arroz irrigado.

¹ Eng. Agrônomo, Pesquisadora, Embrapa Clima Temperado, BR 392, km 78, CP 403, CEP 96001-970, Pelotas, RS. maria.laura@cpact.embrapa.br

² Eng. Agrônomo, Pesquisador, Embrapa Clima Temperado, andre.andres@cpact.embrapa.br

³ Estudante de Química Ambiental/UCPel, almeidamanoela@hotmail.com

⁴ Estudante de Química Ambiental/UCPel, morjana_facio@yahoo.com.br

⁵ Estudante de Eng. Eletrônica/UCPel, fsmatheus@gmail.com

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo, com duração de dois anos agrícolas, iniciado na safra 2008/09, foi realizado na Estação Experimental Terras Baixas (ETB), da Embrapa Clima Temperado, em Capão do Leão, RS. O solo da área experimental, um Planossolo Háplico, apresentou as seguintes características: argila (13%), pH (4,8); matéria orgânica (1,4%) g dm⁻³; fósforo (14,7 mg dm⁻³); potássio (71 mg dm⁻³). Os tratamentos compreenderam (T1) a aplicação de 5,0 L ha⁻¹ de uma formulação comercial concentrado solúvel (SL) contendo 480 g L⁻¹ de glifosato, com um volume de calda de 150 L ha⁻¹, e (T2) testemunha (sem aplicação de glifosato). Cada parcela experimental, de 120 m², conteve sistema independente de irrigação e drenagem, com uma entrada e uma saída da água de irrigação. A semeadura (cultivar BRS Querência) foi realizada em 31/10/09. O glifosato foi aplicado pré-emergência do arroz, em 04/12/09, por meio de pulverizador costal com bico leque. A irrigação das parcelas ocorreu cinco dias pós-aplicação do herbicida (05/12/09), estabelecendo-se uma lâmina de água de 0,10 m de espessura. As análises qualitativas e quantitativas de resíduos de glifosato e AMPA foram realizadas em amostras de solo, água e de sedimento, durante a safra de 2009/10. Coletaram-se cinco amostras compostas de solo nas parcelas, nas profundidades de 0-10, 0-20 e 20-40 cm, num volume de 500 g cada, 1 dia antes da aplicação do herbicida (1DAA), e após a aplicação, 3DAA e 270DAA. Após a entrada da água de irrigação, coletaram-se, em triplicata, amostras compostas de água (1,0 L cada) e sedimento, na profundidade de 0-20 cm, 1dia após a irrigação (1DAI), 3DAI, 7DAI, 10DAI, 15DAI, 20 DAI, 30 DAI, 60 DAI e 90DAI. Na drenagem (120 DAA), na saída da parcela, coletaram-se amostras d'água aos 30 e 60 minutos. Realizaram-se as análises cromatográficas no Laboratório Bioensaios Análises e Consultoria Ambiental Ltda., Porto Alegre, RS, em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) acoplado a um espectrômetro massa/massa (LC/MS/MS), modelo *Applied Biosystems* 3200 Qtrap. Os limites de quantificação (LQ) para o glifosato e AMPA, no solo e sedimentos, foram de 50 µg L⁻¹, em quanto para água, de 9,0, e 3,4 µg L⁻¹, respectivamente. Avaliaram-se, em triplicata, os parâmetros físico-químicos e microbiológicos da qualidade da água: coliformes totais e *Escherichia coli*, condutividade, sólidos totais, dissolvidos e suspensos, turbidez, pH e temperatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resíduos do glifosato e AMPA não foram detectados no solo, antes da semeadura do arroz, aos 3DAA nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm e, aos 270 DAA, nas profundidades de 0-20 e 20-40 cm. Esses resultados corroboram os de estudos prévios (MATTOS et al. 2003), evidenciando a sorção do glifosato em solo de várzea, com hidromorfismo, bem como em Nitossolo Vermelho eutroférico, Latossolo Amarelo ácrico e Gleissolo (PRATA et al., 2003). Em outro estudo, Glass (1987) reportou que a adsorção de glifosato está relacionada à formação de um complexo entre e o herbicida e os cátions do solo. Após a irrigação das parcelas, o glifosato foi detectado na água aos 1DAA (104,00 µg L⁻¹), 3DAA (51,5 µg L⁻¹) e 7DAA (9,32 µg L⁻¹), enquanto que o AMPA não foi detectado (< limite de detecção) (Figura 1). Esses valores estão abaixo do limite máximo permitido para águas da Classe 1 (280 µg L⁻¹), destinadas à proteção das comunidades aquáticas (CONAMA, 2005), sugerindo baixo risco em situação de perdas de água para mananciais hídricos. Ressalta-se também que a taxa de degradação em água é dependente da quantidade e diversidade dos microrganismos presentes nessa matriz (SCHUETTE, 2011). Não houve detecção do herbicida e do metabólito nos sedimentos, estando associado às propriedades físico-químicas do solo que determinam o seu comportamento no ambiente. Estudos conduzidos in Manatoba, Canada (KIRKWOOD, 1979) sugerem que a perda de glifosato da água ocorre por meio da adsorção no sedimento e degradação microbiana. Além disso, AMPA pode adsorver mais fortemente

dentro das partículas do solo do que o glifosato (SCHUETTE, 2011). Resíduos de glifosato decresceram linearmente ao longo do tempo ($y = -5,355x + 47,11$), sendo o ajuste baixo ($R^2 = 0,284$) em função do ponto de alavancagem (1DAA). A degradação do glifosato observada aos 3DAA foi de 54,5% e, aos 7DAA, verificou-se uma degradação de 95,0%, correspondente ao total detectado aos 1DAA. No tempo seguinte (10DAA) a concentração residual foi zero. Esses comportamento está associado à alta solubilidade do glifosato na água ($12,000 \text{ mg L}^{-1}$) e degradação do herbicida pelos microrganismos presentes (MATTOS et al., 2001, 2010). Araújo et al. (2003) observaram que em solos com histórico de aplicação prévia de glifosato há maior produção de CO_2 indicando que os microrganismos estão mais adaptados à presença do herbicida e, conseqüentemente, apresentam capacidade de biodegradação mais acentuada. Os valores dos parâmetros físico-químicos de qualidade da água são apresentados na Tabela 1. Os valores de condutividade elétrica (CE) mantiveram-se mais elevados do 1DAA até os 20 DAA, sendo superiores a $100 \mu\text{S cm}^{-1}$, indicando a ocorrência de modificações na concentração de minerais presentes na água. O pH apresentou pouca variação ao longo do período da curva de dissipação, mantendo-se em uma faixa de $> 5,0$ e $< 8,0$. Os sólidos dissolvidos totais (DT) e turbidez mantiveram-se abaixo de 500 mg L^{-1} e 100 UNT, valores máximos permitidos para águas da Classe 1 (CONAMA, 2005), respectivamente. Os valores de temperatura da água variaram de $27,2\text{-}31,6^\circ\text{C}$, enquanto que a temperatura do ar ao longo do dia variou de $23,7\text{-}30,9^\circ\text{C}$. Durante o período de drenagem, houve maior variação dos parâmetros CE, DT e turbidez. Os parâmetros avaliados refletem a influência da qualidade da água na degradação do herbicida, ressaltando-se que o glifosato é estável em pH 3,0, 5,0, 6,0 e 9,0 à 35°C (SCHUETTE, 2011). Houve detecção de coliformes totais e *E. coli* na água constituinte da lâmina de irrigação do T1, evidenciando a contribuição desses microrganismos à degradação do glifosato.

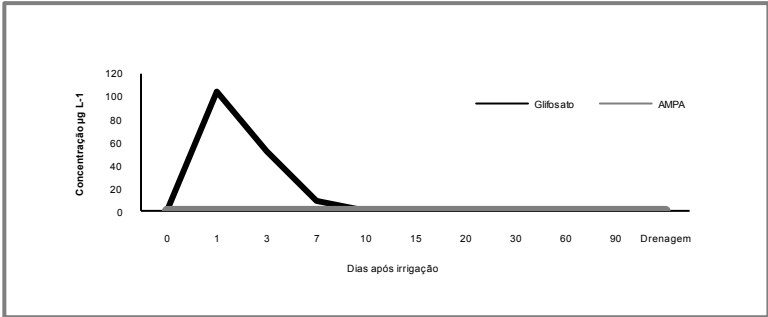


Figura 1. Dissipação do glifosato na água de irrigação e de drenagem (120DAA). Embrapa Clima Temperado, Pelotas, RS. 2011.

Tabela 1. Condutividade elétrica, pH, sólidos totais, dissolvidos e suspensos e turbidez da água do açude, dos canais de irrigação principal e secundário e da lâmina do tratamento 1. Média de três repetições¹. Safra agrícola 2009/10. Embrapa Clima Temperado, Pelotas, RS. 2011.

Fonte de água	Data de coleta	CE ¹ $\mu\text{S cm}^{-1}$	pH ²	ST ³	SD ⁴ mg L^{-1}	SS ⁵	Turb ⁶ UNT
Açude	2/12/2009	43,33	6,61	80,00	70,67	9,33	24,67
Canal principal de irrigação	2/12/2009	43,67	6,36	71,33	55,67	15,67	24,90
Parcela T1 (1DAI)	9/12/2009	109,20	5,80	166,00	111,67	54,33	28,80
Parcela T1 (3DAI)	11/12/2009	128,70	5,75	157,33	111,67	45,67	27,73
Parcela T1 (7DAI)	15/12/2009	116,70	5,74	218,00	164,50	53,50	18,23
Parcela T1 (10DAI)	18/12/2009	243,00	5,91	306,67	238,33	71,33	18,27
Parcela T1 (15DAI)	23/12/2009	207,00	6,44	330,00	196,00	134,00	47,10
Parcela T1 (20DAI)	28/12/2009	203,33	5,72	276,00	227,33	48,67	18,37
Parcela T1 (30DAI)	7/1/2010	99,93	5,96	151,00	106,33	44,67	13,73
Parcela T1 (60DAI)	6/2/2010	51,57	6,03	146,00	128,33	17,67	62,60
Parcela T1 (90DAI)	8/3/2010	28,40	6,03	99,67	55,00	44,67	18,87
Parcela T1 (drenagem - 30 minutos)	7/4/2010	40,73	6,24	150,67	77,33	73,33	35,93
Parcela T1 (drenagem - 60 minutos)	7/4/2010	43,50	5,95	137,33	93,33	44,00	29,67
Parcela T1 (drenagem - 90 minutos)	7/4/2010	46,20	5,81	130,00	94,00	36,00	23,60
Canal de drenagem secundário	7/4/2010	71,77	6,52	169,00	118,67	50,33	62,17
Canal principal de drenagem	7/4/2010	63,57	7,91	135,33	107,67	27,67	34,27

Dias após a irrigação ¹Condutividade elétrica ^{2,4,5}Sólidos totais, dissolvidos e suspensos ⁶Turbidez ** Coeficiente de Variação < 10(%)

CONCLUSÃO

O glifosato e o metabólito AMPA não apresentam residual em Planossolo Háplico e sedimentos durante o período de cultivo da BRS Querência e até 270 dias pós-aplicação do herbicida. A dissipação de glifosato na água de irrigação foi de 95,0 % aos sete dias após a aplicação, evidenciando rápida degradação associada aos microrganismos e à temperatura da água constituinte da lâmina de irrigação.

AGRADECIMENTOS

Aos funcionários do laboratório de Microbiologia Agrícola e Ambiental da Embrapa Clima Temperado, pelo auxílio na coleta e análise das amostras de solo, água e sedimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAÚJO, A. S. F. de; MONTEIRO, R. T. R.; ABAKERLI, R. B.; SOUZA, L. S. de Biodegradação de glifosato em dois solos brasileiros. **Pesticidas: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, v. 13, p. 157-164. 2003.
- BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. RESOLUÇÃO CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Publicada no DOU nº 53, de 18 de março de 2005, Seção 1, páginas 58-63. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 16 mai. 2011.
- COMPANHIA RIOGRANDENSE DE SANEAMENTO. Porto Alegre. [2007]. Disponível em: <<http://www.corsan.com.br>> Acesso em: 16 mai. 2011.
- EXTONET. Extension toxicology network. Pesticidas information profiles. Glyphosate. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/glyphosa.htm>>. Acesso em: 10 mai. 2011.
- GLASS, R. L Adsorption of glyphosate by soils and clay minerals. **Journal Agricultural Food Chemistry**. v.35, p.497-500, 1987.
- MACEDO, V. R. M.; MENEZES, V. G.; MARCOLIN, E.; Jr GENRO, S. A.; JAEGER, R. L; FONSECA, E. L.; ZANELLA, R. Resíduos de agroquímicos na águas dos sistemas de irrigação e de drenagem principal da área cultivada com arroz no perímetro irrigado da barragem do arroio duro, Camaquã, RS. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 5., REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 27., 2007, Pelotas. **Anais...** Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2007. p. 394-396.
- MATTOS, M. L. T.; PERALBA, M. C. R.; DIAS, S. L. P.; PRATA, F.; CAMRGO, L. Monitoramento ambiental do glifosato e do seu metabólito (ácido aminometilfosfônico) na água de lavoura de arroz irrigado. **Pesticidas: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, v. 12, p. 145-154. 2002.
- MATTOS, M. L. T.; PERALBA, M. C. R.; SANTOS, R. M.; SANTOS, F. O. Toxicity of glyphosate to soil isolates of bacteria from rice-based ecosystems. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MICROBIOLOGIA, 21, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: SBM, 2001. p. 43.
- SILVA, M. D. Da; PERALBA, M. C. R.; MATTOS, M. L. T. Determinação de glifostato e ácido aminometilfosfônico em águas superficiais do arroio passo do pilão. **Pesticidas: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, v. 13, p. 19-28. 2003.
- SCHUETTE, J. Environmental fate glyphosate. Environmental monitoring & pest management. Department of pesticides regulation. Disponível em: <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/glyphos.pdf>. Acesso em: 16 mai. 2011.