

MONITORAMENTO AMBIENTAL DO GLIFOSATE E DE SEU METABÓLITO (ÁCIDO AMINOMETILFOSFÔNICO) EM ÁGUAS DE LAVOURAS DE ARROZ IRRIGADO

Maria Laura Turino Mattos⁽¹⁾, Maria do Carmo Ruaro Peralba⁽²⁾, Silvio L. P. Dias⁽²⁾, Fábio Prata⁽³⁾, Eniz Conceição Oliveira⁽²⁾. 1. Embrapa Clima Temperado, Caixa Postal 403, CEP 96001-970-Pelotas-RS, E-mail: mattos@cpact.embrapa.br; 2. UFRGS-Instituto de Química, Caixa Postal 776, CEP 90001-970-Porto Alegre-RS; 3. USP-ESALQ, Caixa Postal 9, CEP 13418-900-Piracicaba-SP.

A determinação do comportamento ambiental de um pesticida e de seus metabólitos, em ecossistema de arroz irrigado, deve ser parte integrante dos processos de registro de uma molécula química. Um componente crítico desta determinação é a avaliação do potencial de um pesticida e de seus metabólitos contaminarem as fontes de águas superficiais e subterrâneas. Os recursos hídricos são fundamentais para o funcionamento dos ecossistemas aquáticos, *habitat* animal, e são fontes nacionais para o fornecimento de água potável. Dados de ocorrência de pesticidas em águas superficiais, no Rio Grande do Sul, provenientes de estudos de monitoramento, ainda são escassos.

As lavouras orizícolas no Rio Grande do Sul, com uma área de 952.539 ha (IRGA, 2000), utilizam um grande número de pesticidas, em especial de herbicidas, constando na recomendação oficial (Arroz Irrigado, 1999), a indicação de 27 produtos de diferentes classes toxicológicas. Dentre estes produtos, destaca-se o glifosate, N-(fosfometil) glicina, herbicida pós-emergente de ação total, não seletivo, muito utilizado no sistema plantio direto de arroz. A formulação comercial (concentrado solúvel), apresenta 360 g L⁻¹ de glifosate (ingrediente ativo), representando 41% da composição percentual da formulação comercial, enquanto que os demais 59% incluem o composto polietoxietilenoamina (POEA), o sal de isopropilamina e outros ingredientes. A dose letal (DL₅₀), baseada na alimentação oral de ratos machos, é de 4320 mg kg⁻¹, enquanto a DL₅₀ dérmica, para coelhos, é de 7940 mg kg⁻¹, o que permite caracterizar o composto como de baixa toxicidade (Monsanto, 1980). A exposição mais importante das pessoas ao glifosate é através do trabalho (quando aplicam o produto), ingestão de alimentos contaminados, exposição causada pela deriva, contato com solo ou águas usadas para consumo e recreação (Cox, 1995).

No solo, glifosate é fortemente adsorvido pelos colóides de argila e húmus, é classificado como tendo persistência média de 30 a 90 dias, dependendo do teor de matéria orgânica e da atividade microbiana; baixa lixiviação e insignificantes perdas por fotodecomposição e/ou volatilização (Monsanto, 1980). Há informação de que o glifosate é complexado pelos cátions liberados das argilas, via reação de troca de cátions com a solução de prótons, formando complexos de glifosate (Glass, 1987).

Os microrganismos são os principais responsáveis pela degradação do glifosate. Aproximadamente 50% da molécula original é metabolizada em 28 dias, atingindo 90% em 90 dias (Rodrigues & Almeida, 1995). Por esta razão, vários metabólitos ou produtos da degradação do glifosate têm sido identificados. O ácido aminometilfosfônico (AMPA) é o principal produto da degradação no solo, sendo formado pela ação microbiana. Glifosate e AMPA são altamente solúveis em água e podem entrar em ambientes aquáticos, quando o herbicida é aplicado diretamente para o controle de plantas aquáticas, ou pelo escoamento superficial de áreas onde foi aplicado (Mogadati et al., 1996).

O estudo do comportamento ambiental do glifosate e de seus metabólitos requer o desenvolvimento de uma metodologia com análise adequada aos objetivos a serem atingidos. A cromatografia de alta resolução (*High-Performance Liquid Chromatographic* = HPLC) é um método de quantificação largamente utilizado para análise do glifosate, inclusive adotado como padrão pela Agência de Proteção Ambiental Americana (*Environmental Protection Agency* = EPA). O caráter iônico e a solubilidade em água do glifosate e de seu metabólito [ácido aminometilfosfônico (aminomethylphosphonic

acid)=AMPA] torna a análise, por cromatografia líquida, vantajosa sobre a cromatografia gasosa.

O objetivo desta pesquisa foi monitorar a presença do herbicida glifosate e do seu metabólito (AMPA) em amostras de água, coletadas em área orizícola, submetida ao sistema de plantio direto, de modo a avaliar o impacto do uso do herbicida sobre os recursos hídricos, em especial da Lagoa Mirim e do Arroio Bretanhas.

Para tal, amostras de água coletadas em lavouras de arroz irrigado, em canais (irrigação e drenagem), açudes e levantes, em uma Granja Orizícola, no Litoral Sul do Estado, foram avaliadas pelo método recomendado pela BIO-RAD (1990). O monitoramento da qualidade da água foi realizado, a partir de amostras obtidas diretamente do levante de entrada de água da Lagoa Mirim para o canal mestre da Granja até o ponto de lançamento para o Arroio Bretanhas. O monitoramento foi realizado nas safras 1999/2000 e 2000/2001, sendo coletadas 40 amostras compostas de águas superficiais. Amostras de um GLEYSSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico (Embrapa, 1999) também foram coletadas, na profundidade de 0-20 cm, de uma lavoura de arroz irrigado cultivada no sistema plantio direto, com o objetivo de determinar a capacidade de adsorção do glifosate nesta classe de solo, avaliando a sua capacidade para dessorção e, conseqüentemente, o risco potencial de contaminação do solo e da água em cultivo de arroz irrigado.

O estabelecimento do limite de detecção (LD) do glifosate foi de 10,0 ppb e do AMPA de 5,0 ppb, com atenuação zero. Abaixo destes valores de concentração, os analitos foram considerados como não detectados (ND). Todas as medições foram realizadas em um Cromatógrafo Líquido de Alta Performance (HPLC), Shimadzu série LC-10A, equipado com três módulos para bombeamento isocrático com fluxo constante Shimadzu LC-10AD, acoplado a um forno Shimadzu CTO-10A para aquecimento da coluna analítica, mantida à temperatura constante de 50°C, uma coluna de guarda contendo como enchimento C₁₈ Corasil 37-55 µm, um sistema de derivatização pós-coluna com duas serpentinas de reação Shimadzu CRB-6A mantidas constantes a 38°C e um detector de Fluorescência RF-10Axl com comprimento de onda de excitação e emissão em 350 e 440 nm, respectivamente.

Para a realização dos testes de sorção, foram utilizadas cinco soluções com diferentes concentrações de glifosate: 0,42; 0,84; 1,68; 3,36 e 6,72 mg L⁻¹. A concentração de 0,84 mg L⁻¹, na relação solo:solução empregada (2:10), correspondeu à dose máxima recomendada no campo. As soluções foram preparadas em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, misturando o produto técnico (pureza = 96%) com o seu isótopo radioativo (¹⁴C-fosfonometil, pureza = 99 % e atividade específica = 5,155 MBq mg⁻¹). No estudo de dessorção, a radiatividade sorvida ao solo foi determinada, por combustão, em oxidador biológico. Para o cálculo das constantes de sorção e dessorção, foi utilizado o modelo matemático linearizado de Freundlich.

A metodologia cromatográfica desenvolvida foi eficiente para a extração do glifosate e do AMPA em amostras de água. Foi detectada a presença de glifosate em amostras de água em três pontos distintos da Granja Orizícola: na lâmina de água da lavoura de arroz, 30 dias após a aplicação do herbicida (DAAH) (144,0 ppb); no canal mestre de entrada de água da Lagoa Mirim (14,4 ppb), 90 DAAH; na saída para o Arroio Bretanhas (13,0 ppb), 90 DAAH. A presença do metabólito AMPA, na lâmina de água da lavoura de arroz, foi detectada aos 30 (113,6 ppb) e 90 (12 ppb) DAAH. Foram detectados resíduos do metabólito AMPA em até 120 DAAH, nos canais de drenagem da Granja, variando de 5,9 a 11,0 ppb, de dezembro de 1999 à março de 2000, respectivamente. Resíduos do metabólito AMPA (13,1 ppb) foram detectados nas águas de lançamento para o Arroio Bretanhas, 60 dias após aplicação do herbicida. No açude localizado no interior da Granja, foram detectados resíduos do metabólito AMPA aos 120 DAAH. Não foram detectados resíduos do glifosate e do AMPA em água destinada à recreação, localizada em um canal da Granja. Em resumo, foram detectadas concentrações de glifosate acima do limite máximo permitido (7,0 ppb) pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency* = EPA). Determinado nível de segurança poderá ser alcançado, dentro de 120 dias após a aplicação da formulação de glifosate, para as águas de lançamento da Granja para o Arroio Bretanhas.

Os resultados do estudo de adsorção do glifosate demonstraram que toda a concentração do herbicida aplicada a esse solo foi sorvida. Os valores de K_{f-sor} , (extremamente elevados), sugeriram elevada energia de ligação, enquanto que, o valor de N , K_{f-sor} pode ser considerado como K_d , i.e., mostrou ser um bom parâmetro para expressar a sorção do glifosate. Os dados alimentaram eficientemente o modelo de Freundlich ($R^2=0,99$), não observando-se dessorção (liberação das camadas iônicas ou moleculares presas à superfície para a solução do solo) do glifosate. Prata et al. (2001) também observaram a formação de resíduo ligado do glifosate em um solo cultivado sob sistema plantio direto, durante 23 anos. Como o glifosate é uma molécula hidrofílica, o $CaCl_2$ utilizado para a dessorção pode ser aceito como um extrator para a molécula, no solo. Assim, a quantidade dessorvida de glifosate pode ser considerada como extraída. Como não foi observada dessorção, pode-se inferir que a concentração de glifosate, presente nesse solo (após um determinado tempo de equilíbrio químico), permaneceu como resíduo ligado.

Assim, a dissipação do glifosate no solo, em sistema plantio direto de arroz irrigado, pode ser reflexo, entre outros fatores, devido à formação de resíduo ligado, determinando, desta forma, o destino e/ou comportamento do herbicida no ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BIO-RAD. **Glyphosate analysis**. California, n.1591, 1990, 4p. (BIO-RAD. Bulletin, 1591).
- COX, C. Glyphosate, part 2: human exposure and ecological effects. **Journal of Pesticide Reform**, v.15, n.4, p14-20, 1995.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Sistema brasileiro de classificação de solos. – Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 412p.
- EMBRAPA. Embrapa Clima Temperado (Pelotas). **Arroz Irrigado: recomendações técnicas da pesquisa para o Sul do Brasil**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado/IRGA/EPAGRI, 1999. 124p. (Embrapa Clima Temperado. Documento, 57).
- GLASS, R.L. Adsorption of glyphosate by soils and clay minerals. **J. Agric. Food Chem.**, Easton, v.35, p.497-500, 1997.
- IRGA. **Informativo**. Porto Alegre, Secretaria da Agricultura e Abastecimento, v.8, n.4, 2000, 4p.
- MOGADATI, P.S.; LOUIS, J.B.; ROSEN, J.D. Determination of glyphosate and its metabolite, (aminomethyl)phosphonic acid, in river water. **Journal of AOC International**, vol79, n.1, p.157-162, 1996.
- MONSANTO. **Herbicida Roundup**. São Paulo, Monsanto, 1980, 10p.
- PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J.B.; TORNISIELO, V.L. Transformação do glifosato em LATOSSOLO VERMELHO sob plantio direto e convencional. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 28., 2001, Londrina, **Resumos...** Londrina, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2001, p.324.
- RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S.de **Guia de herbicidas**. 3.ed., Londrina, 1995. 696p.

Apoio Financeiro: FAPERGS, Monsanto

