RESIDUAL DO HERBICIDA ATRAZINA APLICADO EM MILHO NO SOLO E NA ÁGUA DE IRRIGAÇÃO DE CULTIVO SUBSEQÜENTE DE ARROZ

Maria Laura Turino Mattos[(1)], André Andres[(1)], Claudio Alberto S. da Silva[(1)], Ieda Maria Baade dos Santos[(2)]. [1]Embrapa Clima Temperado, Cx. Postal 403, 96001-970, Pelotas, RS, mattos@cpact.embrapa.br. [2]Bolsista FAPEG

A diversificação do uso dos solos de várzeas subtropicais, envolvendo a rotação de culturas de arroz irrigado por submersão, como milho, soja e sorgo, introduz neste agroecossistema agrotóxicos com elevado poder toxicológico, como exemplo o herbicida atrazina (2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-*s*-triazina). Na cultura do milho, dentre os principais herbicidas recomendados para o controle pré-emergente das plantas daninhas, o ingrediente ativo atrazina está indicado e presente em várias formulações comerciais. O seu uso está restrito desde 1993 nos Estados Unidos da América, sendo em 2003, estabelecido pela Agência de Proteção Ambiental daquele País (EPA = *Environmental Protection Agency*), uma avaliação de risco da molécula em água para consumo humano.

A atrazina tem sido classificada como um agrotóxico de uso restrito devido ao seu alto potencial para contaminação de águas subterrâneas, conforme EPA. É relativamente persistente, sendo a contaminação da água e do solo pelo herbicida uma preocupação pública (Qiao et al., 1996). Estudos indicam que em ambientes aquáticos (aneróbio) a meia vida da atrazina é maior, Segundo EPA, nesse tipo de ambiente, a meia vida na água e no sedimento é de 578, e 330 dias, respectivamente. De acordo com o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos da América (USDA = *United States Department of Agriculture*) a mobilidade da atrazina é de moderada a alta em solos com baixo teor de argila ou matéria orgânica. Por isso, não adsorve fortemente às partículas do solo, tem uma meia vida superior a 60 dias, atingindo mais de 100 dias, apresenta um elevado potencial para contaminar águas subterrâneas apesar da moderada solubilidade em água.

Atrazina pode persistir por mais de um ano sob condições áridas ou de frio. A hidrólise química e a biodegradação são as rotas mais importantes para o seu desaparecimento em meios aquáticos. A hidrólise é um processo químico de degradação que origina o metabólito hidroxiatrazina (HA) (Armstrong et al., 1967, citados por Peixoto et al., 2000), enquanto que a N-dealquilação e a clivagem são processos biológicos de degradação, posteriores à hidrólise (Wolf & Martin, 1975, citados por Peixoto et al., 2000).

O pH e temperatura do solo têm efeitos diretos ou indiretos sobre a persistência de atrazina em lavouras, sendo constatado que a atrazina diminuiu três a quatro vezes mais rápido em solos com 25^0C do que com 10^0C (Qiao et al.,1996).

O objetivo deste trabalho é apresentar o resultado da determinação do residual da atrazina na água de irrigação (submersão) e no solo de uma lavoura de arroz implantada numa área cultivada com milho e tratada com o herbicida, no sistema de rotação de culturas.

O experimento, com duração de quatro anos agrícolas, iniciado na safra 2003/04, em um PLANOSSOLO HIDROMÓRFICO Eutrófico típico, na Estação Experimental Terras Baixas da Embrapa Clima Temperado, no município de Capão do Leão, RS. O herbicida atrazina foi aplicado como tratamento, em 20/12/03, na dose de 5,0 L ha^{-1} de uma formulação comercial solúvel contendo 500 g do ingrediente ativo, com um volume de calda de 150 L ha^{-1}, em solo nu (sem qualquer cultivo) de parcela experimental, de 180 m^2 (10 x 18m). Após aplicação, a parcela foi inundada sendo estabelecida uma lâmina de água de 0,10 m de espessura. Cada parcela conteve sistema independente de irrigação e drenagem, com apenas um ponto de entrada e outro de saída de água. No segundo ano, em 24/12/04, a parcela foi semeada com a cultivar de arroz BRS Firmeza, sendo, a irrigação por inundação realizada 30 dias após a emergência das plantas (DAE). No terceiro ano, a parcela foi semeada com milho (cultivar BR 511), e tratada novamente com

atrazina, respectivamente, em 19/12/005. No quarto ano, em 9/01/07, a parcela foi novamente cultivada cm arroz (BRS Atalanta), sendo a irrigação por inundação efetuada 30 DAE. Os parâmetros pH e temperatura da lâmina d'água de irrigação foram registrados nas safras 2003/04, 2004/205 e 2006/07. A análise quantitativa de resíduos de atrazina foi realizada em amostras de solo e água. Para tal, cada parcela foi dividida em cinco subparcelas, sendo coletada uma amostra composta de solo subparcela^{-1}, à profundidade de 0,20m num volume de 500g cada. O residual de atrazina da safra 2003/04, foi avaliado por meio da coleta de amostras de solo antes da semeadura do arroz na safra 2004/05. Ainda nessa safra, na parcela, foram coletadas cinco amostras compostas d'água de irrigação, no dia da inundação (ponto = 0), 1, 3, 7, 14, 28, 31, 40, 60 e 90 dias pós-inundação (DAI). Por ocasião da drenagem da parcela e na rede de irrigação e drenagem (25/04/05) também foram coletadas amostras d'água. Na safra 2005/06, foram coletadas amostras de solo 180 dias pós-aplicação da atrazina no milho (180 DAA). Na safra 2006/07, foram coletadas amostras de água, mas somente pós-estabelecimento da lâmina d'água irrigação do arroz, aos 4, 8, 14, 28, 36 e 57 DAI.

As amostras de solo foram acondicionadas em sacos de polietileno, enquanto as de água, em garrafas de polietileno de 1,0 L, transportadas em caixas de isopor com gelo e armazenadas em *freezer,* para posterior análise qualitativa e quantitativa dos resíduos.

As análises cromatográficas foram realizadas no Laboratório de Microbiologia Agrícola e Ambiental, da Embrapa Clima Temperado. A metodologia utilizada seguiu o método cromatográfico modificado de Sandra et al. (1995). Em síntese, a extração das amostras de solo foi feita por meio de uma solubilização do analíto em acetona. Após, os extratos foram secos, ressuspendidos em água para posterior extração em fase sólida (SPE = *Solid Phase Extraction*) com cartuchos *Mega BE – Atrazine* de 3 mg e 20 mL (*BondElut* C18-LO). Posteriormente, eluídos com 5,0 mL de acetato de etila (grau HPLC) e concentrados para um volume final de 1,0 mL. As amostras de água também foram extraídas em SPE. Um volume de 250 mL de amostra foi passado através de um cartucho (*BondElut* C18-LO) por meio de vácuo, com fluxo de 10 mL min^{-1}. Após, os cartuchos foram secos a vácuo, eluídos com 5,0 mL de acetato de etila e concentrados para um volume final de 1,0 mL. As análises cromatográficas foram efetuadas em um cromatógrafo a gás Varian, modelo CP-3800 equipado com detector de captura de elétrons (ECD), coluna capilar CP-Sil 8 CB de 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm e autoinjector CP-8410. Como processador de dados foi utilizada uma *Workstation* versão 4.5. Injetou-se, no modo *splittles*, 1,0 μL da amostra, com temperatura do injetor em 250 ºC, programação de temperatura no forno em 50 ºC (1 min), primeiro gradiente de 200 ºC (2 min), segundo gradiente de 270 ºC (1 min) e o terceiro gradiente de 300 ºC (10 min), gás de arraste nitrogênio, temperatura do detector em 300 ºC. Para a calibração do cromatógrafo foi utilizada a técnica do padrão externo. O tempo de retenção absoluto do padrão de atrazina injetado foi de 8,20 min.

A persistência da atrazina no solo, um ano pós-aplicação (safra 2003/04), foi caracterizada pelo residual de 33,65 μg L^{-1}, safra 2004/05. Ainda nesta safra, na lâmina d'água do arroz, as análises cromatográficas indicaram a presença de atrazina em todos os tempos amostrados com residual < 3,0 μg L^{-1} (Figura 1). O maior valor residual foi de 2,5 μg L^{-1}, detectado 28 DAI. A partir desse tempo, as concentrações foram reduzindo até 1,48 μg L^{-1}, detectado por ocasião da drenagem da parcela. Estes valores estão abaixo do limite máximo de 3,0 μg L^{-1} permitido em água, pela EPA, para consumo humano. O residual no solo da safra 2005/06, 180DAA em milho, foi de 111, 58 μg L^{-1}.

O pH da água variou de 6,24-7,30, em 2003/04, e de 6,18-6,93, em 2004/05, criando condições para uma rápida hidrólise da atrazina, a qual é rápida em condições básica ou ácida, e lenta em pH neutro (USDA). A hidrólise, quebra da molécula atrazina por água, origina o metabólito HA (Armstrong et al., 1967, citados por Peixoto et al., 2000).

As concentrações detectadas de atrazina no solo comprovam as informações do USDA de que a molécula pode persistir por mais de um ano nesse meio. Erickson & Lee (1989) e Wauchope & Myers (1985), citados por Singh et al. (1998), relatam que a atrazina

apresenta moderada à elevada persistência no solo, com uma meia-vida de 60 dias, ou seja, persistindo nesse tempo com metade da concentração original. Os resultados do residual na água de irrigação estão de acordo com os dados do USDA de comportamento ambiental dessa molécula, sendo a hidrólise química seguida pela degradação microbiana, os processos mais importantes do desaparecimento da atrazina.

A detecção de resíduos de atrazina na água e no solo, indica os cuidados que devem ser mantidos quanto à diversificação do uso dos solos de várzeas subtropicais com culturas alternativas ao arroz irrigado por submersão. Essas culturas podem introduzir nesse agroecossistema, fragilizado pelo uso intensivo da água no arroz, agrotóxicos com alto poder toxicológico e persistência. Portanto, se não houver uma preocupação com o uso da atrazina, já restrito em outros países, e que em várzeas subtropicais somente é visto como benefício devido controlar plantas daninhas, em culturas alternativas ao arroz irrigado, o acúmulo de resíduos do herbicida poderá dar margem ao estabelecimento de barreiras ambientais. Nesta circunstância, tanto grãos e derivados (rações), oriundos de sistemas de produção que utilizam atrazina, não poderiam, por exemplo, ser aproveitados na alimentação de aves e suínos, cuja carne ou subprodutos (embutidos, enlatados, etc.) seja destinada à exportação para países onde o uso do herbicida é proibido

Neste trabalho, a concentração residual dos metabólitos da atrazina, na água e no solo, não foi determinada. Estudos sobre metabólitos, porém, estão sendo iniciados visando melhores condições para avaliar o comportamento ambiental da atrazina em várzeas subtropicais.

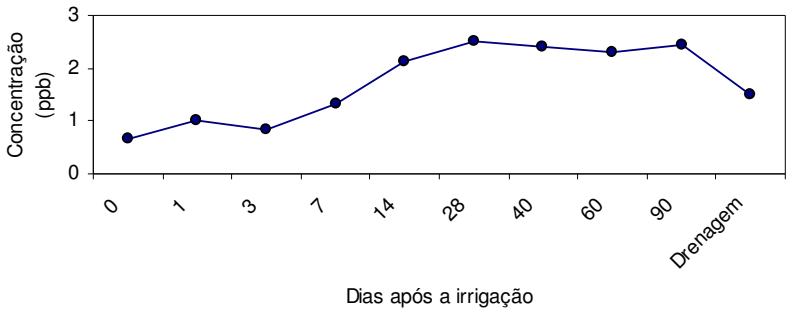

Figura 1. Dissipação da atrazina na água de irrigação do arroz em rotação com milho. Embrapa Clima Temperado, Capão do Leão, RS. 2007.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

EPA. Disponível em: <http://www.epa.gov>. Acesso em: 20 mai. 2005.

PEIXOTO, M.F. da S.P., Lavorenti, A., Reginato, J.B., TORNISIELO, V.L. Degradação e formação de resíduos ligados de ^{14}C-atrazina em Latossolo Vermelho Escuro e Glei Húmico. **Scientia Agricola**, v7. n.1, p.2-9, 2000.

QIAO, X., MA, L., HUMMEL, H.E. Persistence of atrazine and occurrence of its primary metabolites in three soils. **Journal Agricultural Food Chemistry**. v.44, p.2846-2848, 1996.

SANDRA, P.; BELTRAN, J.; DAVID, F. **Journal of high resolution chromatography**. v.18, p.545-550, 1995.

SINGH, J., SHEA, P.J., COMFORT, S.D., ZHANG, T.C., HAGE, D.S. Iron-enhanced remediaton of water and soil containing atrazine. **Weed Science**, v.46, p.381-388, 1998.

USDA. Disponível em: <http://www.usda.gov>. Acesso em: 29 mai. 2003.