

RESIDUAL DOS HERBICIDAS IMAZAPIR E IMAZAPIQUE EM SOLO, ÁGUA E SEDIMENTO DE LAVOURA DE ARROZ IRRIGADO NO RIO GRANDE DO SUL

Maria Laura Turino Mattos¹; André Andres²; José Francisco da Silva Martins³; Liane Aldrigh Galarz⁴; Morjana Luisa Pereira Facio⁵

Palavras-chave: agrotóxico, resíduo, persistência, ambiente, qualidade.

INTRODUÇÃO

Imazapir 2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinic acid e imazapique 2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-5-methylnicotinic acid (MAPA, 2013) são herbicidas do grupo das imidazolinonas, inibidores da ALS, usados em mistura formulada na pós-emergência restrita a cultivares de arroz tolerantes, na tecnologia Clearfield. Os herbicidas apresentam classificação toxicológica II (altamente tóxico) e ambiental III (produto perigoso), com intervalo de segurança de 60 dias (REUNIÃO, 2012). Os herbicidas desse grupo apresentam alto risco para contaminação de fontes de águas superficiais e subterrâneas devido suas altas solubilidades em água e persistências no solo (KRAEMER, et al., 2009). Além disso, formulações comerciais desses herbicidas podem causar mudanças nos parâmetros toxicológicos e metabólitos de *Cyprinus carpio*, espécie de peixe que cresce em lavouras de arroz (MORAES, et al., 2011). Repetidas aplicações anuais de herbicidas desse grupo, como imazetapir e imazapique, podem comprometer espécies vegetais não tolerantes quando utilizadas em sucessão ou rotação com o arroz irrigado devido ao efeito residual no solo (SOUSA et al., 2012). Apesar de relatos sobre a persistência de imazapir e imazapique em matrizes ambientais, esses herbicidas vêm sendo usados em larga escala em arrozeais irrigados no Rio Grande do Sul, inclusive em áreas de cultivo de soja em rotação onde a tecnologia dos inoculantes à base de bactérias fixadoras de nitrogênio é rentável ao produtor. Neste contexto, esse trabalho objetivou estudar o residual de imazapir e imazapique em água, sedimento e solo de lavoura de arroz irrigado implantada no sistema de cultivo mínimo.

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi realizado na safra 2010/11, na Estação Experimental Terras Baixas, da Embrapa Clima Temperado, em Capão do Leão, RS. O solo da área experimental, um Planossolo Háptico Eutrófico, 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) aplicação de 0,14 kg ha⁻¹ de uma formulação comercial granulada dispersível (WG) contendo 525 e 175 g kg⁻¹ dos ingredientes ativos imazapir e imazapique, respectivamente, e (T2) testemunha (sem aplicação dos herbicidas). 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 PUITÁ INTA-CL) (densidade de semeadura, 100 kg ha⁻¹) foi realizada em 06/12/10 no sistema cultivo mínimo. Os herbicidas em mistura, mais adjuvante (300 mL ha⁻¹), foram aplicados com um pulverizador costal, propellido a CO₂, equipado com bico tipo leque, num volume de calda de 250 L ha⁻¹, em pós-emergência da cultivar. A irrigação das parcelas ocorreu 30 dias

¹ Eng.^a Agr.^a, Doutora, Pesquisadora da Embrapa Clima Temperado, Rod. BR 392, km 78, CEP 96001-970, Pelotas- RS. maria.laura@cpact.embrapa.br

^{2,3} Eng. Agr.^o, Doutor, Pesquisador da Embrapa Clima Temperado

⁴ Química, MSc., Assistente da Embrapa Clima Temperado

⁵ Estudante de Química Ambiental - UCPel, Bolsista da Embrapa Clima Temperado

após a semeadura do arroz tolerante, estabelecendo-se uma lâmina de água de 0,10 m de espessura. As parcelas foram adubadas conforme recomendação técnica para a faixa de rendimento > 9,0 t ha⁻¹ (COMISSÃO, 2004).

Realizaram-se as análises qualitativas e quantitativas de resíduos de imazapir e imazapique em amostras de água, sedimento e solo. Coletaram-se cinco amostras compostas de solo nas parcelas, num volume de 500 g cada, antes (ponto=0) (profundidade de 0-20 cm) e após a aplicação dos herbicidas, 5 dias pós-aplicação (5 DAA) e 10 DAA (profundidades de 0-5 e 0-10 cm) e 210 DAA (profundidade de 0-20 cm). Após a inundação, foram coletadas as amostras de sedimento, na profundidade de 0-5 cm, e mesmo volume das amostras de solo, 1 dia pós-irrigação (1 DPI), 3, 5, 10, 20, 30, 60 e 90 DPI. Na lâmina d'água das parcelas foram coletadas cinco amostras compostas d'água concomitantemente às coletas do sedimento. As parcelas foram drenadas aos 108 DPI, quando coletaram-se três amostras compostas d'água aos 30, 60 e 90 minutos após o início do escoamento. Armazenaram-se as amostras em *freezer* até a realização da análise. Efetuaram-se as análises cromatográficas no laboratório Bioensaios Análises e Consultoria Ambiental Ltda., Porto Alegre, RS, em um cromatógrafo líquido de alta eficiência acoplado a um espectrômetro massa/massa (LC/MS/MS), modelo *Applied Biosystems* 3200 Qtrap. O limite de quantificação (LQ) para imazapir e imazapique em água foi de 0,01 µg L⁻¹ e, em sedimento e solo foram de 0,7 e 0,1 µg kg⁻¹, respectivamente. Analisaram-se também os seguintes parâmetros físico-químicos da qualidade da água: condutividade elétrica, pH, sólidos totais, temperatura, turbidez.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resíduos dos ingredientes ativos foram detectados no solo, na profundidade de 0-5 cm, 5 e 10 DAA. A partir de 5 cm de profundidade, os valores de concentração de imazapir diminuíram e de imazapique foram < 0,1 µg kg⁻¹. Após 210 DAA, os herbicidas não foram detectados na profundidade de 0-20 cm (Tabela 1). Esse comportamento também foi verificado com uma formulação comercial contendo imazetapir e imazapique, aplicados em sistema de cultivo convencional de arroz irrigado, onde não foram detectados resíduos no solo, na profundidade de 0-20 cm, 13 e 25 DAA e 90 dias após a colheita (MATTOS et al., 2009). Os resultados obtidos indicam que os resíduos de imazapir e de imazapique acumulam na camada superficial do solo que, em Planossolo Háplico Eutrófico, é pouco profunda (GOMES & MAGALHÃES JUNIOR, 2004), não ocorrendo movimentação ao longo do perfil. Porém, ressalta-se que o movimento das imidazolinomas no solo é influenciado por muitos atributos dessa matriz, sendo o pH e os conteúdos de matéria orgânica (MO) e argila os mais importantes. Em solos arenosos e com baixos teores de MO, a baixa sorção do imazapir predispõe o herbicida à lixiviação do perfil do solo, podendo contaminar mananciais de águas subterrâneas. Por outro lado, em solos muito argilosos e franco-argilo-arenoso há maior sorção do imazapir (FIRMINO et al., 2008). As condições ambientais também podem definir o comportamento desses herbicidas no solo, como as variáveis precipitação pluviométrica, temperatura e umidade do solo. Ademais, a eficácia dos herbicidas é afetada por altas precipitações pluviométricas, especialmente após a aplicação e, dependendo do tipo de solo, pode acarretar lixiviação ao longo do perfil do solo (STEWART et al., 2012).

As concentrações residuais de imazapir na água constituinte da lâmina de irrigação da lavoura de arroz foram detectadas até 3 DPI, sendo < 0,01 µg L⁻¹ ao longo do período da curva de dissipação e na drenagem. Resíduos de imazapir declinaram consistentemente com o tempo no sedimento, com concentrações acima do limite de quantificação até 20 DPI e < 0,7 µg kg⁻¹ aos 30, 60 e 90 DPI. Esses valores de concentração no sedimento podem indicar o risco do imazapir para a contaminação das águas. Resíduos traços de imazapir foram encontrados em águas subterrâneas após oito anos de sua aplicação para o controle de plantas em ferrovias (BÖRJESSON et al., 2004 citado por KRAEMER et al., 2009). O imazapique não foi detectado na água e no sedimento com base nos limites de

quantificação do método cromatográfico (Tabela 2). A dissipação do imazapir na lâmina d'água é lenta e pode ocorrer a dessorção do residual do solo para água ao longo do tempo. Na água, o imazapir é solúvel, mas não degrada hidroliticamente, porém, fotodegrada rapidamente pela luz natural com uma meia vida de um a dois dias (MATTOS et al., 2009). Além disso, o comportamento do imazapir na água é também influenciado por outras variáveis climáticas como temperatura do ar e precipitação pluviométrica.

Os valores máximos e mínimos de condutividade elétrica, pH, sólidos totais, temperatura e turbidez da água constituinte da lâmina de irrigação do arroz, durante o processo de dissipação, variaram de 160,9 - 59,5 $\mu S\ cm^{-1}$; 6,2 - 5,6; 216,6 - 62,0 $mg\ L^{-1}$; 34,9 - 21,9 $^{\circ}C$; 21,3 - 2,8 UNT, respectivamente. Os valores de turbidez foram baixos, não ultrapassando o máximo permitido de 100 UNT (BRASIL, 2013). Dessa forma, houve a penetração de raios solares na água que contribuíram para a fotodegradação dos herbicidas. A fotólise e a degradação microbiana são processos importantes para a dissipação do imazapir e imazapir em água (KRAEMER et al., 2009), considerando as variáveis climáticas que regulam esses processos.

Tabela 1. Concentração de resíduos de herbicidas em diferentes profundidades do solo, em quatro épocas de coleta. Embrapa Clima Temperado. 2010/11.

Épocas de coleta ¹	Profundidades (cm)	Concentração de herbicidas ($\mu g\ kg^{-1}$)	
		Imazapir	Imazapirique
0	0-5	NI ²	NI
	0-10	NI	NI
	0-20	ND ³	ND
5	0-5	4,38	1,39
	0-10	1,20	< 0,1
	0-20	NI	NI
10	0-5	5,56	2,22
	0-10	1,36	< 0,1
	0-20	NI	NI
210	0-5	NI	NI
	0-10	NI	NI
	0-20	< 0,7	< 0,1

¹ Antes da aplicação do herbicida (0) e 5, 10 e 210 dias pós-aplicação.

² Não investigado

³ Não detectado

Tabela 2. Concentração de resíduos de herbicidas na água e no sedimento, em diferentes épocas de coleta pós-irrigação e drenagem da parcela experimental. Embrapa Clima Temperado. 2010/11.

Épocas de coleta ¹	Concentração de herbicidas ($\mu g\ L^{-1}$ e $\mu g\ kg^{-1}$)			
	Imazapir		Imazapirique	
	Água	Sedimento	Água	Sedimento
1	0,03	3,21	< 0,01	< 0,1
3	0,04	0,75	< 0,01	< 0,1
5	< 0,01	1	< 0,01	< 0,1
10	< 0,01	1,1	< 0,01	< 0,1
20	< 0,01	1,06	< 0,01	< 0,1
30	< 0,01	< 0,7	< 0,01	< 0,1
60	< 0,01	< 0,7	< 0,01	< 0,1
90	< 0,01	< 0,7	< 0,01	< 0,1
Drenagem ²	< 0,01		< 0,01	

¹ Dias pós-irrigação da parcela experimental.

² Remoção da lâmina de irrigação. Médias de coletas aos 30, 60 e 90 minutos.

CONCLUSÃO

Há evidência de que imazapir e imazapique acumulam-se em Planossolo Háplico Eutrófico, no mínimo, à profundidade de 5 cm, enquanto o imazapir, individualmente, acumula-se à profundidade de 10 cm.

Com base nos limites de quantificação do método cromatográfico utilizado, há evidência de que resíduos de imazapir são detectáveis na água de irrigação do arroz até três dias após a aplicação, enquanto no sedimento até 20 dias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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: 8 jun. 2013.
- COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO. **Manual de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. 10. ed. Porto Alegre: SBSC-CQFS, 2004. 400 p.
- FIRMINO, L. E.; AVILA, L. A.; SOUTO, K. M.; CASSOL, G. V.; REFATTI, J. P.; MARCHESAN, E.; BARROS, C. A. P. Sorção do imazapir em solos com diferentes texturas. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 26, n. 2, p. 395-402, abr./jun. 2008.
- GOMES A. da S.; MAGALHÃES Jr., A. M. de (Ed.). Arroz Irrigado no Sul do Brasil. — Brasília, DF : Embrapa Informação Tecnológica, 2004. 899 p.
- KRAEMER, A. F.; MARCHESAN, E.; AVILA, L. A.; MACHADO, S. L. O.; GROHS, M. Destino ambiental dos herbicidas do grupo das imidazolinonas – revisão. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 27, n. 3, p. 629-639, abr./jun. 2009.
- MAPA. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Agrofit**. Brasília, 2013. Disponível em: <http://www.agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 07 jun. 2013.
- MATTOS, M. L. T.; ANDRES, A.; MARTINS, J. F. DA S.; SANTOS, I. M. B. Dissipação dos herbicidas imazetapir e imazapique em solo, água e sedimento de lavoura de arroz irrigado no Rio Grande do Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 6., 2009, Porto Alegre. **Anais...** Pelotas: SOSBAI, 2009. 1 CD-ROM.
- MORAES, B. S.; CLASEN, B.; LORO, V. L.; PRETTO, A.; TONI, C.; AVILA, L. A. de; MARCHESAN, E.; MACHADO, S. L. de O.; ZANELLA, R.; REIMCHE, G. B. Toxicological responses of *Cyprinus carpio* after exposure to a commercial herbicide containing imazethapyr and imazapic. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 74, p. 328-335, 2011.
- REUNIÃO TÉCNICA DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 29., 2012, Itajaí, SC. **Arroz irrigado: recomendações técnicas para o sul do Brasil**. Itajaí: SOSBAI, 2012. 179 p.
- SOUZA, C. P.; BACARIN, M. A.; PINTO, J. J. O. Crescimento de espécies bioindicadoras do residual do herbicida (imazetaphyr+imazapic), semeadas em rotação com arroz Clearfield®. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 30, n. 1, p. 105-111, jan./mar. 2008.
- STEWART, C. L.; SOLTANI, N.; NURSE, R. E.; HAMILL, A. S.; SIKKEMA, P. H. Precipitation influences pre- and post-emergence herbicide efficacy in corn. **American Journal of Plant Sciences**, Irvine, v. 3, p. 1193-1204, 2012.