

LIXIVIAÇÃO DO AMETRYN EM SOLOS UTILIZADOS COM PASTAGENS

D'ANTONINO, L.¹; ANDRADE, S.R.B.²; SILVA, A.A.³; QUEIROZ, M.E.L.R.⁴; LIMA, C.F.⁴.

¹ Eng^o-Agr^o, D.Sc. – Dep. de Fitotecnia, Universidade Federal de Viçosa – DFT/UFV, 36570-000 Viçosa-MG (leonardo@ufv.br). ² Licenciada em Química, M.Sc. ³ D.Sc., Professor Associado do Dep. de Fitotecnia – DFT/UFV. ⁴ D.Sc., Professor Associado do Dep. de Química – DEQ/UFV.

Resumo

Objetivou-se com este trabalho, avaliar o potencial de lixiviação do ametryn num Argissolo Vermelho-Amarelo e num Latossolo Vermelho-Amarelo, utilizados com pastagens no Brasil e, com diferentes valores de pH. Para isso, foram avaliados 120 tratamentos (quatro solos associados a três intensidades de chuva e 10 profundidades), em parcela subdividida no delineamento inteiramente casualizado, com três repetições. Colunas de PVC de 50 cm de comprimento por 10 cm de diâmetro, foram preenchidas com os solos e umedecidas. Em seguida, aplicou-se o herbicida e simulou-se chuvas no topo dessas, nas intensidades especificadas de acordo com o tratamento. Após 72 horas todas as colunas foram dispostas na posição horizontal e abertas longitudinalmente, coletando-se amostras dos solos a cada intervalo de 5 cm de profundidade para posterior extração e quantificação do herbicida e análise por cromatografia líquida de alta eficiência - CLAE. Em seguida, no restante das amostras de solo, semeou-se ao longo de cada coluna a espécie indicadora *Cucumis sativus*. Concluiu-se que solos com baixo teor de matéria orgânica e/ou pH mais elevado apresentaram maiores índices de lixiviação do ametryn. Além disso, o método do bioensaio foi mais sensível na confirmação da lixiviação do ametryn em comparação à CLAE.

Palavras-chave: Movimentação, herbicida, impacto ambiental, características do solo.

Abstract

The objective of this work was to evaluate ametryn leaching potential in soil used with grass in Brazil free herbicides applications (red-yellow latosol (LVA) and red-yellow ultisol (PVA) with different pH values). For that, were evaluated 120 treatments (three intensities of rain related with three soil types and 10 soil columns depths). The work was composed of one trial installed in split-plot and completely randomized design, with three replications. The experiment was made up of fulfillment soil samples in PVC columns of 10 cm in diameter by 50 cm length, previously prepared for studies of herbicide leaching. The columns soils were moistened and placed upright for 48 hours to drain the excess water, then the herbicide was applied and were simulated rain on top of these in intensity specified in according to treatment to force the ametryn leaching. After 72 hours, the columns were opened at the longest side and placed in the horizontal position, were collected soil samples at each 5 cm interval depth for subsequent extraction and quantification of herbicide in analysis by liquid chromatography (HPLC). After that, in the rest of soil columns were sowing the indicator species (*Cucumis sativus*) in the substrate along the opening in order to evaluate the ametryn leaching for the soils studied. After 21 days of emergence of indicator plants, evaluations were conducted to verify the symptoms of intoxication caused by ametryn in plants. It was concluded that soils with low organic matter content and or higher pH showed higher rates of ametryn leaching, and the method of bioassay was more sensitive to confirm ametryn leaching compared to liquid chromatography.

Key Words: moving, herbicide, environmental impact, soil characteristics.

Introdução

Sendo a cana-de-açúcar cultivada em larga escala e ter o crescimento inicial lento a utilização do controle químico das plantas daninhas é ferramenta indispensável na condução dessa cultura, onde diversos herbicidas são aplicados anualmente (Southwick et al, 2002), dentre eles o ametryn. A dinâmica e o destino dos herbicidas no ambiente são influenciados, principalmente, pela sorção às partículas do solo, a qual determina a disponibilidade de suas moléculas na solução do solo, ocorrendo, geralmente,

uma relação inversa entre sorção e o potencial de lixiviação desses compostos (Rocha et al., 2003). A absorção pelas plantas, a eficácia e o transporte dependem em grande parte do equilíbrio entre os processos de sorção e dessorção. Geralmente, a eficiência e mobilidade dos herbicidas decrescem com o aumento da sua sorção pelos colóides do solo (Oliveira et al., 2005).

Portando, existe a necessidade de monitoramento ambiental constante, assim como o desenvolvimento de diferentes métodos analíticos que visem à identificação, quantificação e a elucidação do comportamento dos resíduos de herbicidas no solo. O uso incorreto e abusivo de herbicidas, a lixiviação e o escoamento superficial no solo estão entre os principais processos que contribuem para a contaminação de águas (Tanabe et al., 2001). No estado de São Paulo há relatos da contaminação de cursos d'água por ametryn, atrazine e simazine, em regiões com intenso cultivo de cana-de-açúcar (Monteiro et al., 2008).

Entre os estudos realizados com águas superficiais e subterrâneas, o ametryn foi detectado em seis estados dos Estados Unidos em amostras de água superficial e em 4% das amostras de águas subterrâneas (Extoxnet, 2007). Também Mitchell et al. (2005), identificaram resíduos de ametryn ($0,3 \mu\text{g L}^{-1}$) e outros quatro herbicidas em águas de rios pertencentes à região de Mackay Whitsunday na Austrália. Assim, objetivou-se com esse trabalho avaliar o potencial de lixiviação do ametryn num Argissolo Vermelho-Amarelo e em um Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH.

Material e métodos

Amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e do Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) foram coletadas em pastagens degradadas sem histórico de aplicação de herbicidas, no município de Viçosa, MG, na profundidade de 0 a 20 cm. Incubou-se duas subamostras do LVA com diferentes quantidades de CaCO_3 por 70 dias, visando-se obter amostras desse solo com diferentes valores de pH. Todas as amostras dos solos foram caracterizados físico-quimicamente (EMBRAPA, 1997) após o período de incubação (Tabela 1).

Tabela 1. Caracterização física e química e classificação textural das amostras de solo utilizadas no experimento. Viçosa – MG.

Análise granulométrica										
Solo	Argila	Silte	Areia fina	Areia Grossa	Classificação textural					
LVA	44	15	17	24	Argiloso					
PVA	25	16	22	37	Franco Argilo-Arenoso					
Análise química										
Solo	pH	P	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	H +Al	CTC total	V	m	MO
	H ₂ O				($\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$)			(%)		dag kg^{-1}
LVA	4,4	1,7	27	0,6	0,2	8,25	2,29	10	63	1,70
LVA	4,9	1,7	27	1,0	0,4	7,26	2,37	15	44	1,70
LVA	5,8	1,7	27	9,2	2,6	0,99	11,87	92	0	1,70
PVA	5,9	5,2	81	2,8	1,4	2,64	4,47	63	0	2,55

Após isso, adicionou-se superfosfato simples às amostras na proporção de 1,0 kg por 100 L de solo, sendo a seguir homogeneizadas e acondicionadas em colunas de PVC, parafinadas internamente. As colunas mediam 50 cm de altura, com diâmetro de 10 cm, marcadas em distâncias de 5 em 5 cm, sendo as mesmas dotadas de abertura lateral. Após o preenchimento com as amostras de solo estas foram umedecidas e posteriormente deixadas, na posição vertical, em repouso por 72 horas para a drenagem do excesso de água fazendo-se a seguir a aplicação do ametryn no topo das colunas na dose de 2500 g ha^{-1} . Na aplicação foi utilizado um pulverizador com pressão constante, à base de CO_2 , equipado com bico do tipo leque XR 110.02, espaçados de 0,50 m, mantidos a pressão de 2,5 bar, aplicando-se um volume de calda equivalente a 150 L ha^{-1} .

Em seguida, as colunas, foram encaminhadas à casa de vegetação onde foram mantidas durante todo o período experimental. Vinte e quatro horas após a aplicação do herbicida fez-se a

simulação das chuvas de 20, 40 e 80 mm de acordo com o tratamento específico. Após isso, as colunas permaneceram ainda por 72 horas, na posição vertical. Em seguida, foi feita a abertura lateral das colunas e realizada amostragem de solo a cada intervalo de 5,0 cm de profundidade para posterior extração e quantificação do herbicida no solo por análise por cromatografia líquida - CLAE. Após isso, fez-se na linha central das colunas um sulco de 1,0 cm de profundidade, onde se semeou o pepino (*Cucumis sativus*) como planta indicadora.

Foram avaliados 120 tratamentos: quatro solos (LVA pH 4,4; LVA pH 4,9; LVA pH 5,8 e PVA pH 5,9) associados a três intensidades de chuva (20, 40 e 80 mm) e 10 profundidades (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40, 40-45 e 45-50 cm) em esquema de parcelas subdivididas, no delineamento inteiramente casualizado, com três repetições. A avaliação do índice de intoxicação das plantas-teste pelo herbicida, foi realizada aos 21 dias após a emergência destas atribuindo-se notas de 0 (ausência de intoxicação) a 10 (morte da planta). Para extração do ametryn nas amostras de solo foi utilizada a técnica de extração sólido-líquido, com partição em baixa temperatura, proposta por Vieira et al. (2007) e Goulart et al. (2008) com adaptações do tempo, pH e composição da solução extratora otimizadas por De Paula (2007). O equipamento utilizado foi um cromatógrafo líquido de alta eficiência Shimadzu SPD 2A.

Resultados e discussão

Quanto a lixiviação do ametryn nas colunas de solo verificou-se que a mesma foi influenciada pela intensidade de chuva, pelas características físicas e químicas e pelo teor de matéria orgânica dos solos (Figura 1).

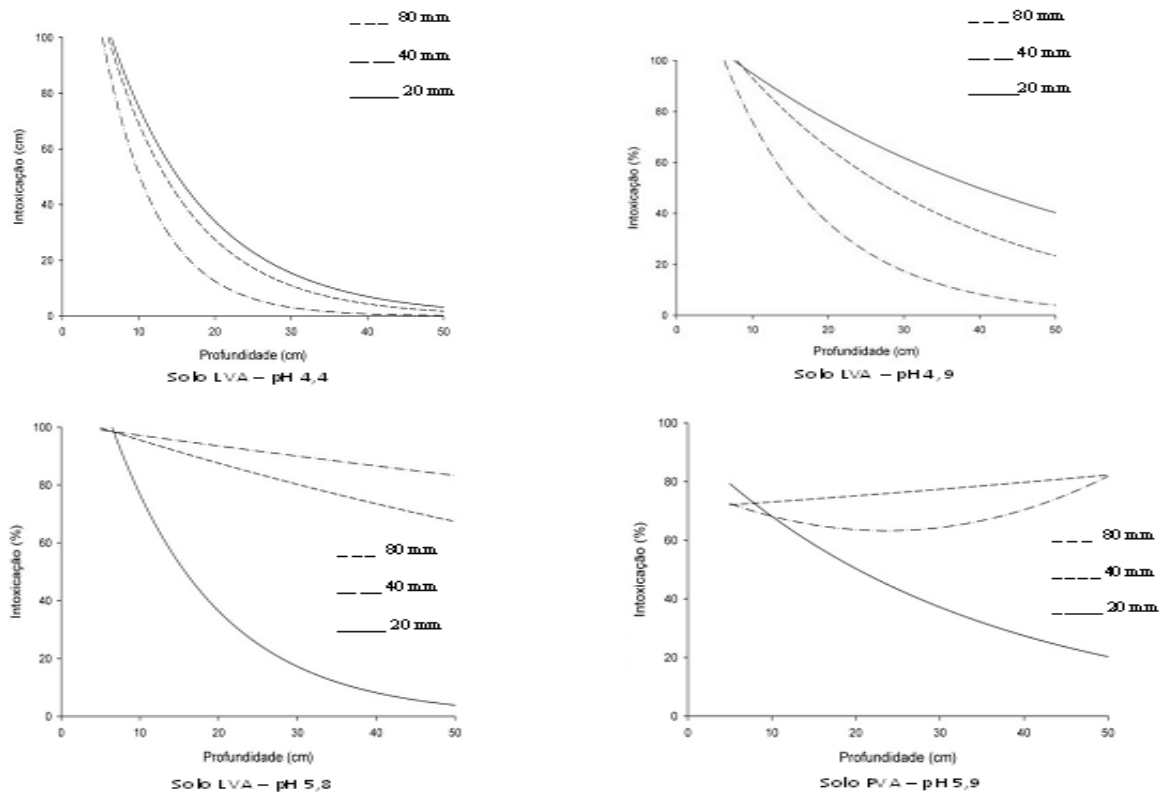


Figura 1. Porcentagem de intoxicação de plantas de pepino cultivadas em amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo (pH 4,4, 4,9 e 5,9) e em Argissolo Vermelho-Amarelo (pH 5,9), em função de diferentes profundidades das colunas após a aplicação de ametryn e simulação de chuvas de 20, 40 e 80 mm. Viçosa, MG.

No Latossolo Vermelho-Amarelo, pH 4,4, observou-se intoxicação de 100% das plantas de pepino independentemente da intensidade da chuva simulada até a profundidade de 10 cm. Quando se compara a lixiviação do herbicida neste mesmo solo nos diferentes valores de pH (4,4; 4,9 e 5,8), fica evidente que no solo com maiores valores de pH o ametryn foi mais lixiviado.

Segundo Ferri et al. (2000), em condições de baixo pH do solo, próximo ao valor de pka de herbicidas básicos como o ametryn, pode ocorrer a protonação de suas moléculas, adquirindo assim cargas positivas. No caso do Latossolo Vermelho-Amarelo, com baixo teor de matéria orgânica, fica mais evidente a influência do pH do solo na distribuição das cargas, pois, estas em sua maioria são dependentes de pH (Lindsay, 2001). Isso confirma a menor sorção e, conseqüentemente, maior lixiviação nas colunas do LVA com maiores valores de pH, mantendo-se as suas características físicas e teor de matéria orgânica. Comparando-se os gráficos da Figura 1, que representam a percentagem de intoxicação das plantas de pepino pelo ametryn após ser submetido à lixiviação por diferentes volumes de chuva (20, 40 e 80 mm), verifica-se que em solos diferentes com valores próximos de pH (LVA pH 5,8 e PVA pH 5,9) ocorreu movimentação diferenciada do ametryn a qual foi também influenciada pelo volume de chuva (maior volume de chuva, maior lixiviação para um mesmo solo, no mesmo valor de pH).

Nas amostras do LVA que apresenta maior teor de argila, porém menor teor de matéria orgânica em relação ao PVA (Tabela 1) verificou-se maior intensidade dos sintomas de intoxicação das plantas pelo herbicida ao longo de toda coluna. Isto pode ter ocorrido devido a distribuição mais uniforme do ametryn ao longo da coluna, confirmando maior mobilidade do herbicida. Estes resultados estão de acordo com Vivian et al., 2007, e Tavares et al., 2005, os quais relatam que maiores teores de matéria orgânica no solo faz com que o ametryn, que é uma base fraca, tenha suas moléculas atraídas eletrostaticamente pelos grupos carboxílicos, fenólicos, entre outros da matéria orgânica, deixando-o assim menos disponível na solução do solo. Ao se comparar os resultados obtidos no bioensaio com os obtidos em CLAE (Tabela 2) verifica-se nas regiões das colunas onde se quantificou concentrações de herbicida igual ou superior a 0,04 mg L⁻¹ (LQ do equipamento) ocorreram altas porcentagens de intoxicação nas plantas. Provavelmente, o herbicida se encontrava com concentração abaixo do limite de detecção do equipamento (0,01 mg L⁻¹).

Tabela 2. Concentração do ametryn, determinada por cromatografia – CLAE, em amostras de solo coletadas à diferentes profundidades das colunas, após simulação de chuvas. Viçosa – MG.

Solo	Profundidade de coleta (cm) nas colunas com 20 mm de chuva			
	0-5	5-10	10-15	15-50
Concentração (mg kg ⁻¹)				
LVA 4,4	0,17804	0,02575	0	0
LVA 4,9	0,06038	0,04601	0	0
LVA 5,8	0,37865	0,08582	0,06360	0
PVA 5,9	0,85456	0	0	0
Solo	Profundidade de coleta (cm) nas colunas com 40 mm de chuva			
	0-5	5-10	10-15	15-50
Concentração (mg kg ⁻¹)				
LVA 4,4	1,17632	0,42022	0,15456	0
LVA 4,9	0,11040	0,06248	0,04898	0
LVA 5,8	0,43643	0,13617	0	0
PVA 5,9	0,66054	0	0	0
Solo	Profundidade de coleta (cm) nas colunas com 80 mm de chuva			
	0-5	5-10	10-15	15-50
Concentração (mg kg ⁻¹)				
LVA 4,4	0,26936	0,23445	0	0
LVA 4,9	0,67437	0,13015	0,09642	0
LVA 5,8	1,02075	0,03638	0	0
PVA 5,9	0,44471	0	0	0

Foi observado que o solo com maior teor de matéria orgânica, PVA, apresentou menor lixiviação do ametryn que o LVA apesar deste solo apresentar maior teor de argila (Figura 1). A matéria orgânica nos solos estudados pode ter tido efeito mais pronunciado na sorção do ametryn ao contrário da fração argila (Silva et al., 2007). Assim, conclui-se que a lixiviação do ametryn foi influenciada pela intensidade de chuva, teor de matéria orgânica e pH dos solos. Num mesmo solo (LVA) com maiores valores de pH e de chuva simulada, ocorreu maior lixiviação do herbicida. A lixiviação do ametryn em solos com valores próximos de pH (LVA-pH 5,8 e PVA-pH 5,9) foi menor no solo com maior teor de matéria orgânica (PVA-pH 5,9) quando comparada ao solo com menor teor (LVA-pH 5,8).

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro.

Literatura citada

- DE PAULA, R.T. Mobilidade de atrazine e ametryn em Latossolo vermelho-Amarelo. Viçosa, MG 105p. 2007. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) Departamento de Química. Universidade Federal de Viçosa, 2007.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Manual de métodos de análise de solos. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK – EXTTOXNET. Pesticides information profiles. Disponível em: <http://www.exttoxnet.orst.edu/pips/ametryn.htm>. Acesso em: Maio/2007.
- FERRI, M. V. W. et al. Atividade dos herbicidas flumetsulam e trifluralin em diferentes valores de pH e densidade do solo. **Ciência Rural**, v.30, n.1, 2000.
- GOULART, S.M. et al. Low-temperature clean-up method for the determination of pyrethroids in milk using gas chromatography with electron capture detection. *Talanta* 75 (2008) 1320–1323.
- MITCHELL, C. et al. *Sediments, nutrients and pesticide residues in event flow conditions in strams of the mackaay whitsunday region, Austrália*. **Marine Poll. B.**, v. 51, p. 23-36, 2005.
- MONTEIRO, R.T.R. et al. Projeto Políticas Públicas. In: Sâmia Maria Tauk-Tornisielo; José Carlos Esquierra. (Org.). **Bacia do rio Corumbataí: Aspectos socioeconômicos e ambientais**. Rio Claro: Biblioteca da Unesp - Campus de Rio Claro/SP, 2008, p. 5-178.
- OLIVEIRA, M.F. et al. Sorção e Hidrolise do Herbicida Flazasulfuron. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 23, n. 1, p. 101-113, 2005.
- SILVA, A.A. et al. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A.A.; SILVA, J.F. Ed. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: Ed. UFV, 2007. Cap.5, p. 189-248.
- SOUTHWICK, L. M. et al. Potential influence of sugarcane cultivation on estuarine water quality of Louisiana's gulf coast. **J. Agric. Food Chem.**, v. 50, p. 4393-4399, 2002.
- TANABE, A. et al. *Seasonal and special studies on pesticides residues in surface eaters of the Shinano river in Japan*. **J. Agric. Food Chem.**, v. 49, p. 3847-3852, 2001.
- TAVARES, A. et al. Determinação of ametryn in soils via microwave-assisted solvent extraction coupled to anodic stripping voltammetry with a gold ultramicroelectrode. **Anal. Bional. Chem.**, v. 382, p. 477-484, 2005.
- VIEIRA, H.P. et al. otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa Temperatura (ELL-PBT) para piretróides em água e análise por CG. **Quim. Nova**, Vol. 30, No. 3, 535-540, 2007.