

MEIA-VIDA DO AMETRYN EM SOLOS UTILIZADOS COM PASTAGENS

D'ANTONINO, L.¹; ANDRADE, S.R.B.²; SILVA, A.A.³; LIMA, C.F.⁴; QUEIROZ, M.E.L.R.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 Química – DFT/UFV. ⁴ D.Sc., Professor Associado do Dep. de Fitotecnia – DEQ/UFV.

Resumo

Objetivou-se com este trabalho determinar a meia-vida ($t_{1/2}$) do herbicida ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH. Foram utilizados vasos revestidos internamente com filme plástico e preenchidos com 330,0 g de amostras dos solos em estudo (Latosolo Vermelho-Amarelo – LVA com valores de pH corrigidos para 4,4, 4,9 e 5,8, e Argissolo Vermelho-Amarelo - PVA com pH 5,9). As amostras desses solos foram coletadas em pastagens degradadas isentas da aplicação de herbicidas. A essas amostras foi aplicado o ametryn na dose de 2,5 L ha⁻¹. Doze horas após esta aplicação foram retiradas as primeiras amostras de solo dos vasos para determinação da concentração no tempo zero, e a cada cinco dias foram retiradas novas amostras de outros vasos visando à determinação da concentração de ametryn ao longo do tempo. A extração do ametryn da matriz solo foi realizada por Extração Sólido Líquido com Partição em Baixa Temperatura (ESL-PBT), e o herbicida quantificado, por cromatografia líquida de alta eficiência - CLAE. Foi realizado, em paralelo, um teste biológico para determinação indireta da persistência do herbicida. A análise dos dados indicou que a meia-vida ($t_{1/2}$) do ametryn nos solos avaliados foi de 26, 19, 12 e 11 dias para os solos LVA pH 4,4; LVA pH 4,9; LVA pH 5,8, e PVA pH 5,9, respectivamente. Ambos os métodos (cromatografia ou bioensaios) utilizados para avaliação da persistência do ametryn nos solos evidenciaram que a degradação deste herbicida é muito influenciada pelo pH do solo e pelo teor de matéria orgânica.

Palavras-chave: Persistência, características do solo, CLAE, teste biológico.

Abstract

The objective of this study was to determine the half-life ($t_{1/2}$) for the herbicide ametryn in red-yellow latosol (LVA) and red-yellow ultisol (PVA) with different pH values. For that, plastic pots coated inside with plastic film were filled with 330 g of samples from the soils under study (LVA with pH values adjusted to 4.4, 4.9 and 5.8, and PVA pH 5.9) collected in degraded pastures without herbicide application. In these soil samples ametryn was applied at a dose of 5.0 ha L⁻¹. Twelve hours after the application, it were extracted the first soil samples from the pots to determine the concentration at zero time, and then, every five days it were taken new samples from other pots (two per time) to determine ametryn concentration over time. Ametryn extraction from the soil matrix was performed by Solid Liquid Extraction with Partition in Low Temperature (SLE-PLT) and quantified by liquid chromatography. It was carried out, alongside, a biological test for indirect determination of the herbicide persistence. Results indicated that ametryn half-life ($t_{1/2}$) on the evaluated soils was 26, 19, 12 and 11 days in LVA soil pH 4.4; pH 4.9; pH 5.8 and PVA pH 5.9, respectively. Both methods (chromatography or bioassay) used to evaluate the ametryn persistence in soils showed that degradation of this herbicide is strongly influenced by soil pH and organic matter content.

Key Words: Persistence, HPLC, soil characteristics, bioassay.

Introdução

A persistência de um herbicida no solo depende dos processos de dissipação, evaporação, lixiviação, escoamento superficial, absorção pelas plantas e da taxa de degradação física, química e biológica da molécula (Silva et al. 2007). Entre esses processos, maior importância tem sido atribuída a degradação biológica, relacionada à atividade dos microrganismos presentes no solo (Graham-Bryce, 1981). Durante o processo parte do pesticida aplicado pode permanecer no solo na forma de resíduos,

conservando-se na forma extraível ou ligada ao solo (Nakagawa; Andrea, 2000). A formação do resíduo ligado pode levar a diminuição da degradação do pesticida e a perda de sua identidade química (Calderbank, 1989), a perda da sua atividade biológica (Gevao et al., 2000), a alteração da sua absorção pelas plantas, a alteração do escoamento superficial, além da lixiviação desses compostos (Nakagawa; Andrea, 2000).

O ametryn apresenta persistência média no ambiente de quatro a seis meses em condições tropicais e subtropicais, podendo ser maior que nove meses se usado em doses elevadas, dependendo do clima e tipo de solo. A utilização intensiva de agrotóxicos, com a finalidade de se obter elevada produtividade agrícola, durante o último século, teve papel fundamental na contaminação ambiental e ocasionalmente em águas superficiais (Filizola et al., 2002).

A persistência de um composto no ambiente é normalmente medida, pela meia-vida, que é definida como o tempo necessário para que ocorra a dissipação de 50% da quantidade inicial do herbicida aplicado (Silva et al. 2007). A meia-vida de um herbicida varia com o solo e o clima e é extremamente importante para prever o risco de contaminação de lençóis freáticos conforme modelo proposto por Gustafson (1989). Objetivou-se com este trabalho determinar a meia-vida ($t_{1/2}$) do ametryn em um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), com diferentes valores de pH e em um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA).

Material e métodos

Amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e de um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) foram coletadas na profundidade de 0 a 20 cm em áreas de pastagens degradadas, isentas da aplicação de herbicidas, da região de Viçosa, MG. Duas subamostras do LVA foram incubadas com CaCO_3 por 90 dias, visando-se obter amostras com valores diferentes de pH. Após esse período, todas as amostras foram caracterizadas (EMBRAPA, 1977) quanto às características químicas e físicas (Tabela 1).

Posteriormente, preencheram-se vasos previamente impermeabilizados com filme de polietileno com 330,0 g das amostras dos solos em estudo, e tratadas com ametryn na dose de $2,5 \text{ kg ha}^{-1}$. A aplicação do ametryn foi realizada à superfície dos vasos com pulverizador de precisão equipado com bico TT 110.02, aplicando-se o equivalente a $150,0 \text{ L ha}^{-1}$ de calda. Após isso, os vasos contendo os diferentes solos foram encaminhados à casa de vegetação, irrigados a condição próxima à capacidade de campo.

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			(cmol _c 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

Foi retirado todo o solo contido em dois vasos de cada amostra 12 horas após a aplicação do ametryn, visando à determinação da concentração inicial do herbicida. Após isso, em intervalos de cinco dias, foram obtidas novas amostras com a retirada total do solo de dois vasos por vez (duplicata), para novas análises visando determinar a concentração do herbicida no solo em laboratório. Em seguida, as

amostras foram submetidas à extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (ESL-PBT) (Vieira, et al., 2007).

A quantificação do ametryn no solo foi sempre realizada em triplicata, por cromatografia líquida de alta eficiência - CLAE. Os dados obtidos foram submetidos à análise de regressão para interpretação dos resultados. Além disso, também na confirmação dos resultados de meia-vida obtidos por cromatografia, foram escolhidas aleatoriamente, amostras dos solos utilizando-se o bioensaio. Para isso, cultivou-se o pepino (*Cucumis sativus*) em vasos contendo essas amostras, previamente tratadas com o ametryn aos 0, 15, 30 e 45 dias após a aplicação do herbicida.

A avaliação do índice de intoxicação das plantas-teste pelo herbicida, foi realizada atribuindo-se notas de 0 (ausência de intoxicação) a 10 (morte da planta). Nesse trabalho foi utilizada a metodologia otimizada por De Paula (2007), o qual trabalhou com o mesmo herbicida e matriz de solo.

Resultados e discussão

A meia-vida ($t_{1/2}$) do ametryn foi determinada após a quantificação do herbicida a cada intervalo de 5 dias, no LVA e no PVA. Foram plotados os gráficos, segundo a equação $\ln C_t = -kt + \ln C_{(t=0)}$ (Figura 1), sendo o $t_{1/2}$ calculado por modelo linear (Silva, et al., 2007).

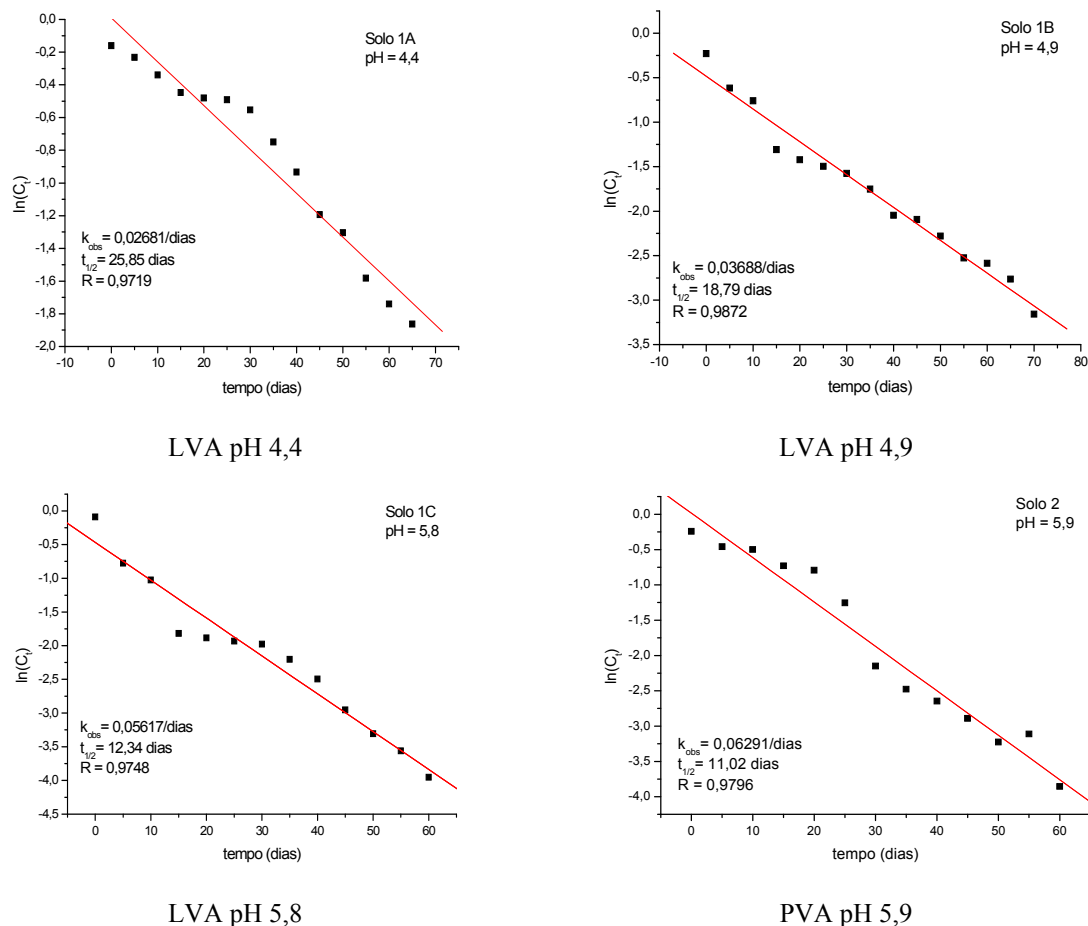


Figura 1 – Estimativas da meia-vida do ametryn em Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) com diferentes valores de pH e em Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA).

Observou-se que o pH do solo influenciou a degradação do herbicida no solo. No Latossolo Vermelho-Amarelo, pH 4,4, a meia-vida do ametryn foi de 26 dias. Todavia, nesse mesmo Latossolo com o pH corrigido em 4,9 e 5,8, mantidas em condições de clima e umidade semelhantes ao solo de pH 4,4,

a meia-vida foi de 19 e 12 dias, respectivamente. Isso vem a confirmar que o valor do pH pode afetar a adsorção do ametryn pelos colóides do solo, alterando, conseqüentemente, a sua degradação pela microbiota (Kleinschmitt et al., 2006).

Acredita-se que em solos com valores de pH próximos ao pKa do ametryn, o herbicida estará mais sorvido pelos colóides do solo, pois parte do produto poderá estar na forma protonada (Silva et al 2007). Dessa forma, os microrganismos do solo terão maior dificuldade para degradarem o herbicida. Kleinschmitt et al. (2006) relatam que a variação do teor de carbono justifica, parcialmente, a variação da taxa de degradação do herbicida.

No presente trabalho, verificou-se que o ametryn aplicado no Argissolo Vermelho-Amarelo com pH 5,9 apresentou meia-vida de 11 dias. Esse solo era o que apresentava o maior valor de pH entre os estudados, além de conter o maior teor de matéria orgânica (Tabela 1). Os resultados obtidos são corroborados pelos resultados obtidos por Costa et al.(1997), os quais relatam a influência direta da matéria orgânica na degradação do ametryn. Os mesmos autores avaliaram a degradação do ametryn, sob condições de solo esterilizado e não esterilizado e, observaram que a matéria orgânica teve grande influencia na degradação do ametryn.

Os resultados obtidos no ensaio biológico (Figura 2), confirmaram os resultados da quantificação dos extratos por cromatografia indicando maior persistência do ametryn no LVA com valores de pH menores (4,4 e 4,9). Foi observada a persistência do ametryn no LVA nas referidas condições até 90 dias após a aplicação do herbicida (DAA), causando intoxicação de 100% na planta indicadora (*Cucumis sativus*).

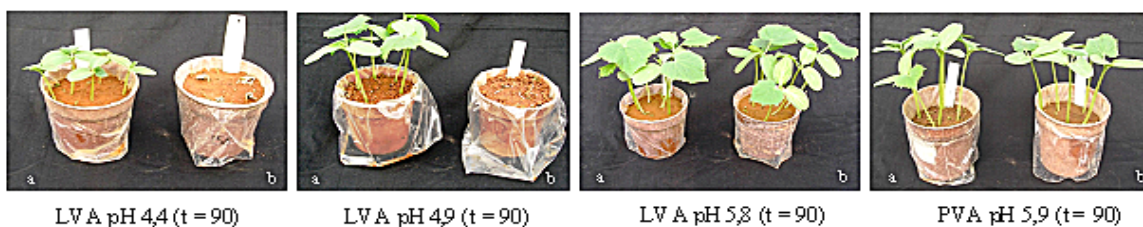


Figura 2 - Intoxicação em plantas de pepino causada pelo ametryn aplicado na dose de 2,5 kg ha⁻¹ aos 90 DAA (t₉₀), aplicados no LVA pH 4,4, LVA pH 4,9, LVA pH 5,8 e PVA pH 5,9.

Contudo, as amostras do LVA pH 5,8, e PVA pH 5,9, não apresentaram intoxicação nas plantas indicadoras aos 90 DAA. Isso comprova a degradação mais rápida do ametryn em solos com pH mais elevado (Figura 2). Os sintomas de intoxicação verificados no t₀, t₁₅, t₃₀ e t₄₅ após a aplicação do produto no LVA pH 5,8 são visualizados na Figura 3. Observa-se que o ametryn causou leve intoxicação na planta de pepino (10%) quando essa espécie foi semeada aos 15 DAA, e que não causou nenhuma intoxicação na planta indicadora (pepino) a partir do 30º DAA, confirmando a baixa persistência (t_{1/2} = 12 dias) nesse solo (Figura 3).

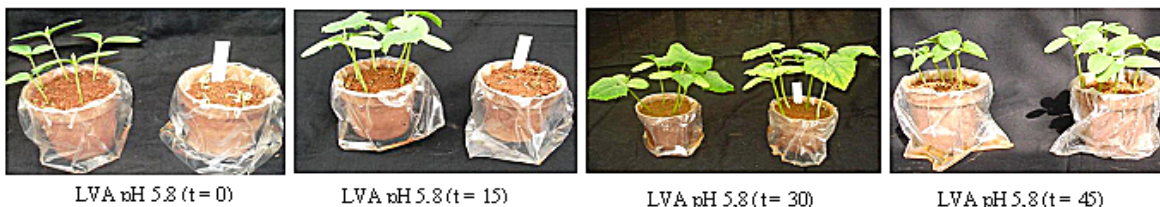


Figura 3 – Intoxicação causada em plantas de pepino pelo ametryn na dose 2,5 kg ha⁻¹, cultivado em solos 0, 15, 30 e 45 dias após a aplicação desse herbicida.

Assim, conclui-se que a degradação do ametryn é maior em solos com maiores valores de pH e com maior teor de matéria orgânica. O t_{1/2} do ametryn foi de aproximadamente 26, 19, 12 e 11 dias para

o LVA pH 4,4; LVA pH 4,9; LVA pH 5,8 e PVA 5,9, respectivamente. O teste biológico confirmou os resultados obtidos pela cromatografia líquida quanto à persistência do herbicida no solo.

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

CALDERBANK, A. The occurrence and significance of bound pesticide residues in soil. **Rev. Env. Cont. Tox.**, v.108, p.71-103, 1989.

COSTA, M.A. et al. Influência da adição de palha de cana-de-açúcar na degradação de ¹⁴C-ametrina em solo areia quartzosa. **Sci. agric.**, Piracicaba, v. 54, n. 3, p. 117-122, 1997.

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.

FILIZOLA, H. F. et al. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v. 37, n. 5, p. 659-667, 2002 .

GRAHAM-BRYCE, I.G. The behaviour of pesticides in soil. In: GREENLAD, D.J.; HAYES, M.H.B. (Ed.). The chemistry of soil processes. New York: j. Wiley, 1981. p. 621-670.

GUSTAFSON, D.I. *Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability*. **Environ. Toxicol. Chem.**, v.8, n.4, p. 339-357, 1989.

KLEINSCHMITT, A.R.B. et al. Dessorção do herbicida atrazina e atividade microbiana em duas classes de solos so Estado do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, v.36, n.6, p. 1794-1798, 2006.

NAKAGAWA, L. M.; ANDREA, M.M. Degradação e formação de resíduos não-extraíveis ou ligados do herbicida atrazina em solo. **Pesq. Agrop. Bras.**, v.35, n.8, p.1509-1515, 2000.

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.

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.