

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA**

**IMPACTO DE AGROQUÍMICOS USADOS NA
LAVOURA DE ARROZ IRRIGADO SOBRE A
QUALIDADE DA ÁGUA DE IRRIGAÇÃO E NA
COMUNIDADE ZOOPLANCTÔNICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Geovane Boschmann Reimche

Santa Maria, RS, Brasil

2010

**IMPACTO DE AGROQUÍMICOS USADOS NA LAVOURA DE
ARROZ IRRIGADO SOBRE A QUALIDADE DA ÁGUA DE
IRRIGAÇÃO E NA COMUNIDADE ZOOPLANCTÔNICA**

por

Geovane Boschmann Reimche

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Área de concentração em Produção Vegetal, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Agronomia.**

Orientador: Prof. Sérgio Luiz de Oliveira Machado

Santa Maria, RS, Brasil

2010

Reimche, Geovane Boschmann, 1983-

R363i

Impacto de agroquímicos usados na lavoura de arroz irrigado sobre a qualidade da água de irrigação e na comunidade zooplanctônica / Geovane Boschmann Reimche. - 2010. 115 f.; il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, 2010.

“Orientador: Prof. Sérgio Luiz de Oliveira Machado”

1. Agronomia 2. *Oryza sativa* 3. Agrotóxicos. 4. DT₅₀ 5. Zooplâncton 6. Qualidade da água I. Machado, Sérgio Luiz de Oliveira II. Título

CDU: 633.18

Ficha catalográfica elaborada por
Patrícia da Rosa Corrêa – CRB 10/1652
Biblioteca Setorial do Centro de Ciências Rurais/UFSM

© 2010

Todos os direitos autorais reservados a Geovane Boschmann Reimche. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita com autorização por escrito do autor.

Fone: (0xx) 55 99477041

End. Eletr: geovane_reimche@yahoo.com.br

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Rurais
Programa de Pós-Graduação Agronomia**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**IMPACTO DE AGROQUÍMICOS USADOS NA LAVOURA DE ARROZ
IRRIGADO SOBRE A QUALIDADE DA ÁGUA DE IRRIGAÇÃO E NA
COMUNIDADE ZOOPLANCTÔNICA**

elaborada por
Geovane Boschmann Reimche

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Agronomia

COMISSÃO EXAMINADORA:

Sérgio Luiz de Oliveira Machado, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Maria Angélica Oliveira, Dr^a. (UFSM)

Catarina da Silva Pedrozo, Dr^a. (UFRGS)

Santa Maria, 26 de fevereiro de 2010.

DEDICATÓRIA

“Aos meus pais, Olga e Bruno Reimche
e a minha irmã Rejane Reimche.”

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, saúde, oportunidades e força para perseverar diante de todos os obstáculos para chegar até aqui.

Ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia da UFSM, pela oportunidade de realizar este curso.

A CAPES, pela bolsa de mestrado e ao CNPq/CT-Hidro e CNPq/Universal pelo auxílio financeiro no trabalho.

Ao Professor Dr. Sérgio Luiz de Oliveira Machado pela orientação, disponibilidade, acessibilidade, respeito, auxílio, confiança e sua amizade.

Aos Professores Dr^a. Maria Angélica Oliveira e Dr. Renato Zanella, pela co-orientação e pelos seus conhecimentos, disponibilidade e ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Aos Professores Dr. Enio Marchesan, Dr. Luis Antonio de Avila, pela disponibilidade, ensinamento e amizade.

A Professora Dr^a. Catarina da Silva Pedroso, pelas contribuições sugeridas no trabalho.

A professora Dr^a. Luciana de Souza Cardoso pela disponibilidade e contribuição na identificação dos táxons do zooplâncton.

Aos estagiários e ex-estagiários do Departamento de Fitotecnia/Setor de Agricultura da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), em especial aos ex-bolsistas Gerson Meneghetti Sarzi Sartori e Paulo Fabrício Sachet Massoni, e aos estagiários e ex-estagiários do Departamento de Defesa Fitossanitária/Setor de Herbologia da UFSM, em especial ao bolsista Marcelo Boschmann Peters pelo apoio nos trabalhos de pesquisa.

Aos colegas do curso de Pós-Graduação em Agronomia, em especial aos colegas André Guareschi e Rodrigo Trindade Pinheiro, pelo convívio e amizade de vários anos.

A toda minha família, pelo apoio, carinho, dedicação em minha formação e pelas horas de convivência que lhes foram suprimidas.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente contribuíram pelo êxito do trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO GERAL

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Agronomia
Universidade Federal de Santa Maria - RS, Brasil

IMPACTO DE AGROQUÍMICOS USADOS NA LAVOURA DE ARROZ IRRIGADO SOBRE A QUALIDADE DA ÁGUA DE IRRIGAÇÃO E NA COMUNIDADE ZOOPLANCTÔNICA

AUTOR: GEOVANE BOSCHMANN REIMCHE
ORIENTADOR: SÉRGIO LUIZ DE OLIVEIRA MACHADO
Santa Maria, 26 de fevereiro de 2010.

A lavoura de arroz (*Oryza sativa* L.) irrigado utiliza agroquímicos intensamente, que, dependendo da sua persistência no ambiente e toxicidade, podem contaminar corpos d'água e afetar organismos não-alvo. Os herbicidas e os inseticidas são agrotóxicos recomendados para o arroz irrigado no sul do Brasil. Este estudo foi desenvolvido em três experimentos, os quais tiveram por objetivos: (i) determinar a persistência dos herbicidas imazetapir + imazapique (Only[®]), bispiribaque-sódico, penoxsulam, clomazona, quincloraque, e dos inseticidas carbofurano e fipronil na água de irrigação em áreas cultivadas com arroz irrigado; (ii) investigar o efeito destes agrotóxicos na qualidade física, química e biológica da água; e, (iii) investigar os efeitos destes agrotóxicos na densidade da biota zooplanctônica natural no arroz cultivado no sistema de plantio direto. O experimento foi realizado a campo, na UFSM, em Santa Maria (RS), nas safras de 2007/08 e 2008/09; e conduzido em parcelas de 9,7 x 7,6 m = 73,7 m² isoladas por taipas. O experimento foi conduzido com delineamento de blocos ao acaso com três repetições. Cada parcela recebeu de forma aleatória um tratamento, onde foram aplicadas a mistura dos herbicidas imazetapir (75 g i.a. ha⁻¹) com imazapique (25 g i.a. ha⁻¹), (Only[®]) bispiribaque-sódico (50 g i.a. ha⁻¹), penoxsulam (48 i.a. g ha⁻¹), clomazona (600 g i.a. ha⁻¹), quincloraque (375 g i.a. ha⁻¹), e os inseticidas carbofurano (400 g i.a. ha⁻¹) e fipronil (37,5 g i.a. ha⁻¹), além do tratamento controle. No Experimento I, os resultados mostraram que na média das duas safras (2007/08 e 2008/09) a persistência dos agrotóxicos decresceu na seguinte ordem: quincloraque > bispiribaque sódico = penoxsulam > carbofurano > imazapique > imazetapir = fipronil > clomazona com persistência de 84, 60, 60, 42, 39, 28, 28 e 25 dias, respectivamente. Quincloraque registrou maior tempo de dissipação (DT₅₀) com 15,4 dias, enquanto clomazona apresentou o menor valor de DT₅₀ na água com 1,9 dias. No Experimento II, os resultados mostraram que a aplicação isolada dos herbicidas e os inseticidas testados não acarretam grande alteração na qualidade da água quando comparada à qualidade da água de irrigação do tratamento controle (padrão). Em geral, os parâmetros físicos e químicos da água estiveram abaixo dos utilizados pelas agências ambientais e usados como referência neste estudo. No Experimento III, os resultados indicaram que Rotífera foi o grupo que apresentou maior abundância na comunidade zooplanctônica, destacando-se o gênero *Polyarthra* como o mais abundante; e também que agrotóxicos provocaram poucas alterações na abundância de organismos dos grupos Rotífera e Copepoda (adulto e nauplio).

Palavras-chave: *Oryza sativa*; agrotóxicos; DT₅₀; qualidade da água; zooplâncton; sustentabilidade.

GENERAL ABSTRACT

M. S. Dissertation
Programa de Pós-Graduação em Agronomia
Universidade Federal de Santa Maria – RS, Brazil

IMPACT OF AGROCHEMICALS USED IN RICE PADDY FIELDS ON IRRIGATION WATER QUALITY AND ZOOPLANKTON COMMUNITY

AUTHOR: GEOVANE BOSCHMANN REIMCHE
ADVISER: SÉRGIO LUIZ DE OLIVEIRA MACHADO
Santa Maria February 26, 2010.

Agrochemicals are intensely used on rice (*Oryza sativa* L.) paddy culture, and depending on their environmental persistence and toxicity they may contaminate water bodies and affect non-target organisms. Both herbicides and insecticides are recommended for use in rice culture in southern Brazil. This study aimed was divided into three different experiments, with the following aims: (i) to determine the persistence of the herbicides imazethapyr + imazapic (Only[®]), bispyribac-sodium, penoxsulan, clomazone, and quinclorac and of the insecticides carbofuran and fipronil in irrigation water; (ii) to investigate the effect of these agrochemicals on physical, chemical and biological water quality; and, (iii) to investigate the effects of these agrochemicals on the native zooplanktonic biota of rice paddy fields cultivated under the direct seeding system. The field experiment was carried out in Santa Maria (RS), at the Federal University of Santa Maria (UFSM), in crop years 2007/08 and 2008/09; in 9.7 x 7.6 m = 73.7 m² plots separated by soil levees. The experimental design used was randomized blocks with three replications. The treatments applied were imazethapyr (75 g a.i. ha⁻¹) + imazapic (25 g a.i. ha⁻¹) (Only[®]), bispyribac-sodium (50 g a.i. ha⁻¹), penoxsulan (48 a.i. g ha⁻¹), clomazone (600 g a.i. ha⁻¹), quinclorac (375 g a.i. ha⁻¹), carbofuran (400 g a.i. ha⁻¹) and fipronil (37.5 g a.i. ha⁻¹) as well as a control block. In Experiment I, the agrochemicals persistence decreased in the following order: quinclorac > bispyribac-sodium = penoxsulan > carbofuran > imazapic > imazethapyr = fipronil > clomazone, detected for 84, 60, 60, 42, 39, 28, 28 e 25 days, respectively, (means of crop years 2007/08 and 2008/09). Quinclorac shows the greatest dissipation time (DT₅₀) with 15.4 days, whilst clomazone exhibited the smallest DT₅₀ value, 1.9 days. On Experiment II, results show that the isolated application of the herbicides and insecticides tested did not result in noticeable water quality alteration when compared to the control treatment. In general, physical, chemical and biological parameters remained below the values recommended by the environmental agencies used as reference for this study. In Experiment III, results indicated that Rotifers had the highest abundance in the zooplankton community, with *Polyarthra* as the most abundant genus; it was also concluded that the agrochemicals had little effect over the Rotifera and Copepoda groups (adult and nauplii).

Keywords: *Oryza sativa*; agrochemicals; DT₅₀; water quality; zooplankton; sustainability.

LISTA DE TABELAS

- TABELA 1 – Ingredientes ativos dos agrotóxicos, constante da taxa de dissipação (k), tempo de degradação 50% (DT₅₀) e tempo de persistência (P) na água dos agrotóxicos. Santa Maria, RS. 201027
- TABELA 2 – Variação (Var.) média (\bar{X}) e desvio padrão (σ) dos parâmetros pH, temperatura (T), oxigênio dissolvido (OD), dureza total (Dur. T.), alcalinidade total (Alc. T.) e condutividade elétrica (CE) na água nos diferentes tratamentos com a aplicação de agrotóxicos em cinco coletas realizadas na safra de 2007/08. Santa Maria, RS. 201051
- TABELA 3 – Variação (Var.) média (\bar{X}) e desvio padrão (σ) dos parâmetros turbidez, boro (B), cálcio (Ca), cobalto (Co), cromo (Cr) e cobre (Cu) na água nos diferentes tratamentos com a aplicação de agrotóxicos em cinco coletas realizadas na safra de 2007/08. Santa Maria, RS. 201052
- TABELA 4 – Variação (Var.) média (\bar{X}) e desvio padrão (σ) dos parâmetros ferro (Fe), potássio (K), magnésio (Mg), manganês (Mn), molibdênio (Mo) e níquel (Ni) na água nos diferentes tratamentos com a aplicação de agrotóxicos em cinco coletas realizadas na safra de 2007/08. Santa Maria, RS. 201053
- TABELA 5 – Variação (Var.) média (\bar{X}) e desvio padrão (σ) dos parâmetros fósforo (P), estanho (Sn), enxofre (S), fluoreto, cloreto e sulfato na água nos diferentes tratamentos com a aplicação de agrotóxicos em cinco coletas realizadas na safra de 2007/08. Santa Maria, RS. 201054
- TABELA 6 – Variação (Var.) média (\bar{X}) e desvio padrão (σ) dos parâmetros fosfato, nitrito, nitrato e DBO₅ na água nos diferentes tratamentos com a aplicação de agrotóxicos em cinco coletas realizadas na safra de 2007/08. Santa Maria, RS. 201055
- TABELA 7 – Variação (Var.) média (\bar{X}) e desvio padrão (σ) dos parâmetros pH, temperatura (T), oxigênio dissolvido (OD), dureza total (Dur. T.), alcalinidade total (Alc. T.) e condutividade elétrica (CE) na água nos diferentes tratamentos com a aplicação de agrotóxicos em cinco coletas realizadas na safra de 2008/09. Santa Maria, RS. 201056
- TABELA 8 – Variação (Var.) média (\bar{X}) e desvio padrão (σ) dos parâmetros turbidez, boro (B), cálcio (Ca), cobalto (Co), cromo (Cr) e cobre (Cu) na água nos diferentes

tratamentos com a aplicação de agrotóxicos em cinco coletas realizadas na safra de 2008/09. Santa Maria, RS. 2010 57

TABELA 9 – Variação (Var.) média (\bar{X}) e desvio padrão (σ) dos parâmetros ferro (Fe), potássio (K), magnésio (Mg), manganês (Mn), molibdênio (Mo) e níquel (Ni) na água nos diferentes tratamentos com a aplicação de agrotóxicos em cinco coletas realizadas na safra de 2008/09. Santa Maria, RS. 2010 58

TABELA 10 – Variação (Var.) média (\bar{X}) e desvio padrão (σ) dos parâmetros fósforo (P), estanho (Sn), enxofre (S), fluoreto, cloreto e sulfato na água nos diferentes tratamentos com a aplicação de agrotóxicos em cinco coletas realizadas na safra de 2008/09. Santa Maria, RS. 2010 59

TABELA 11 – Variação (Var.) média (\bar{X}) e desvio padrão (σ) dos parâmetros fosfato, nitrito, nitrato e DBO₅ na água nos diferentes tratamentos com a aplicação de agrotóxicos em cinco coletas realizadas na safra de 2008/09. Santa Maria, RS. 2010 60

TABELA 12 – Composição zooplanctônica nas parcelas cultivadas com arroz irrigado, no período entre janeiro a março de 2008. Santa Maria, RS. 2010 75

TABELA 13 – Composição zooplanctônica nas parcelas cultivadas com arroz irrigado, no período entre janeiro a março de 2009. Santa Maria, RS. 2010 84

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1 – Vista superior da área experimental de várzea do Departamento de Fitotecnia, e do experimento, antes da semeadura do arroz. Santa Maria, RS. 2010. Fonte: adaptado de <http://maps.google.com.br> (Coordenadas: latitude: - 29° 48' 8,19" e longitude: 53° 43' 22,63") 23
- FIGURA 2 – Curvas de dissipação de imazetapir e imazapique na água de irrigação em parcelas com arroz cultivado no sistema de plantio direto nas safras de 2007/08 (A) e 2008/09 (B). Santa Maria, RS. 2010..... 28
- FIGURA 3 – Curvas de dissipação de bispiribaque-sódico na água de irrigação em parcelas com arroz cultivado no sistema de plantio direto nas safras de 2007/08 (A) e 2008/09 (B). Santa Maria, RS. 2010 29
- FIGURA 4 – Curvas de dissipação de penoxsulam na água de irrigação em parcelas com arroz cultivado no sistema de plantio direto nas safras de 2007/08 (A) e 2008/09 (B). Santa Maria, RS. 2010 30
- FIGURA 5 – Curvas de dissipação de clomazona na água de irrigação de parcelas com arroz cultivado no sistema de plantio direto nas safras de 2007/08 (A) e 2008/09 (B). Santa Maria, RS. 2010 31
- FIGURA 6 – Curvas de dissipação de quincloraque na água de irrigação das parcelas com arroz cultivado no sistema de plantio direto nas safras de 2007/08 (A) e 2008/09 (B). Santa Maria, RS. 2010 31
- FIGURA 7 – Curvas de dissipação do carbofurano na água de irrigação das parcelas com arroz cultivado no sistema de plantio direto nas safras de 2007/08 (A) e 2008/09 (B). Santa Maria, RS. 2010 32
- FIGURA 8 – Curvas de dissipação de fipronil na água de irrigação das parcelas com arroz cultivado no sistema de plantio direto nas safras de 2007/08. Santa Maria, RS. 2010 34
- FIGURA 9 – Gráfico *biplot* de escores e pesos (*loadings*) para as duas primeiras componentes principais para as variáveis limnológicas medidas, nos tratamentos testados em cinco épocas de coleta de água na safra de 2007/08. Santa Maria, RS, 2010 62

FIGURA 10 – Gráfico <i>biplot</i> de escores e pesos (<i>loadings</i>) para as duas primeiras componentes principais para as variáveis limnológicas medidas, nos tratamentos testados em cinco épocas de coleta de água na safra de 2008/09. Santa Maria, RS, 2010	63
FIGURA 11 – Equipamento utilizado para a coleta do zooplâncton (A) bomba elétrica Bilge Pump Rule® e (B) rede de plâncton de 25 µm de abertura de malha. Santa Maria, RS. 2010	71
FIGURA 12 – Curvas de resposta principal (PRC) resultante da análise dos dados do zooplâncton indicando o efeito dos herbicidas e inseticidas na comunidade zooplanctônica. Safra 2007/08. Santa Maria, RS, 2010	76
FIGURA 13 – Mudanças na abundância média (<i>n</i> =2) de Cladocera total (A), Moinidae (B) e Sididae (C) em parcelas com a aplicação de agrotóxicos (safra 2007/08). Santa Maria, RS. 2010	79
FIGURA 14 – Mudanças na abundância média (<i>n</i> =2) de Copepodas total (A), nauplio (B) e Cyclopoida (C) nas parcelas com a aplicação de agrotóxicos no ano agrícola 2007/08. Santa Maria, RS. 2010	80
FIGURA 15 – Mudanças na abundância média (<i>n</i> =2) de Rotífera total (A), <i>Polyarthra</i> (B) e <i>Trichocerca</i> (C) em parcelas com a aplicação de agrotóxicos (safra 2007/08). Santa Maria, RS. 2010	81
FIGURA 16 – Mudanças na abundância média (<i>n</i> =2) de <i>Brachionus</i> (A), <i>Lecane</i> (B) e <i>Keratella</i> (C) em parcelas com a aplicação de agrotóxicos (safra 2007/08). Santa Maria, RS. 2010	82
FIGURA 17 – Curvas de resposta principal (PRC) resultante da análise dos dados indicando o efeito dos agrotóxicos na comunidade do zooplâncton. Safra 2007/08. Santa Maria, RS, 2010	85
FIGURA 18 – Mudanças na abundância média (<i>n</i> =2) de Cladocera total (A), Bosminidae (B), Sididae (C) e Moinidae (D) em parcelas com a aplicação de agrotóxicos (safra de 2008/09). Santa Maria, RS. 2010	88
FIGURA 19 – Mudanças na abundância média (<i>n</i> =2) de Copepoda total (A), nauplio (B), Cyclopoida (C) e Calanoida (D) em parcelas com a aplicação de agrotóxicos (safra de 2008/09). Santa Maria, RS. 2010	89
FIGURA 20 – Mudanças na abundância média (<i>n</i> =2) de Rotífera total (A), <i>Polyarthra</i> (B) e <i>Trichocerca</i> (C) em parcelas com a aplicação de agrotóxicos (safra de 2008/09). Santa Maria, RS. 2010	90
FIGURA 21 – Mudanças na abundância média (<i>n</i> =2) de <i>Keratella</i> (A), <i>Brachionus</i> (B) e <i>Kellicottia</i> (C) em parcelas com a aplicação de agrotóxicos (safra de 2008/09). Santa Maria, RS. 2010	91

LISTA DE APÊNDICES

APÊNDICE A – Efeito da aplicação dos agrotóxicos sobre o número de panículas por metro quadrado, estatura final de plantas, a massa de mil grãos, a esterilidade de espiguetas e a produtividade de grãos, na safra 2007/08. Santa Maria, RS. 2010	111
APÊNDICE B – Efeito da aplicação dos agrotóxicos sobre o número de panículas por metro quadrado, estatura final de plantas, a massa de mil grãos, a esterilidade de espiguetas e a produtividade de grãos, na safra 2008/09. Santa Maria, RS. 2010	111
APÊNDICE C – Vista geral das parcelas do experimento cultivadas com arroz irrigado. Santa Maria, RS. 2010	112

LISTA DE ANEXOS

- ANEXO A – Estrutura molecular, propriedades físico-químicas dos herbicidas imazetapir, imazapique, bispiribaque-sódico, penoxsulam, clomazona e quincloraque. Santa Maria, RS. 2010..... 114
- ANEXO B – Estrutura molecular, propriedades físico-químicas dos inseticidas carbofurano e fipronil. Santa Maria, RS. 2010..... 114

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	16
CAPÍTULO I - Persistência dos herbicidas clomazona, quincloraque, imazetapir + imazapique, bispiribaque-sódico e penoxsulam, e dos inseticidas carbofurano e fipronil na água da lavoura de arroz	19
Resumo	19
Abstract.....	20
Introdução	21
Material e Métodos	22
Resultados e Discussão	25
Conclusões	34
Referências.....	35
CAPÍTULO II - Efeito de agrotóxicos na qualidade da água da lavoura de arroz	42
Resumo	42
Abstract.....	43
Introdução	44
Material e Métodos	45
Resultados e Discussão	47
Conclusões	63
Referências.....	64
CAPÍTULO III - Influência de agrotóxicos utilizados na lavoura arrozeira sobre a comunidade zooplanctônica	67
Resumo	67
Abstract.....	68
Introdução	68
Material e Métodos	70
Resultados e Discussão	74
Conclusões	92
Referências.....	93
DISCUSSÃO GERAL	98
REFERÊNCIAS GERAIS	103
CONSIDERAÇÕES GERAIS	107
SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	109
APÊNDICES	110
ANEXOS	113

INTRODUÇÃO GERAL

O arroz é um dos alimentos com melhor balanceamento nutricional, fornecendo 20% da energia e 15% da proteína per capita necessária ao homem, e sendo uma cultura extremamente versátil, que se adapta a diferentes condições de solo e clima (EMBRAPA, 2010). Em termos mundiais, o arroz ocupa o segundo lugar em importância na alimentação humana sendo superado apenas pelo trigo (PEREIRA et al. 1990). No Brasil, o arroz ocupa terceiro lugar em área, quinto em produção e quarto em valor de produção (EPAGRI, 2003), e é um componente básico na alimentação de grande parte da população brasileira.

Para o RS, a importância sócio-econômica do arroz é inquestionável. Responde por cerca de 30% da produção gaúcha de grãos e 5% do ICMS arrecadado, sendo a principal atividade econômica de cerca de 100 municípios que compõem a metade Sul do estado, dita região pobre do RS. A cadeia produtiva do arroz em geral contribui com 3,1% do PIB e cerca de 250 mil empregos no Estado (EMBRAPA, 2010). A lavoura arrozeira irrigada no Brasil, especialmente no RS e em Santa Catarina (SC) tem sido alvo de especulações quanto aos efeitos deletérios na qualidade da água; entretanto, ainda não se dispõe de dados suficientes que comprovem esta hipótese. Fatores como a utilização intensiva de água e o uso de agrotóxicos contribuem sobremaneira para tais inquietações. Na maioria das lavouras a aplicação de agrotóxicos é seguida da inundação da área; e em alguns casos, estes compostos, especialmente determinados herbicidas e inseticidas, são aplicados diretamente na água. Dependendo do manejo da água adotado pelos produtores e do regime de chuvas, existe o risco do extravasamento da água dos quadros podendo contaminar corpos d'água à jusante da lavoura; embora a concentração de herbicidas encontrado na água de rios seja, em geral, baixa (SQUILLACE; THURMAN, 1992; SUDO et al. 2002; MARCHESAN et al. , 2007). Por outro lado, a provável presença de resíduos de agrotóxicos em águas de córregos, lagoas, riachos e rios que recebem o aporte de água drenada de lavouras de arroz irrigado é indicador de que práticas de manejo mais adequadas devem ser adotadas com vistas a evitar a saída desta água contaminada para fora da lavoura.

Herbicidas persistentes e com grande mobilidade têm sido detectados em águas superficiais (BARRA et al., 1999; CEREJEIRA et al., 1999; DESCHAMPS et

al., 2003; HERMES et al, 1999; HUBER et al., 2000; NOHARA; IWAKUMA, 1996; PEREIRA et al., 1996; THURMAN et al, 1992); bem como em águas subterrâneas (KOLPIN et al. 1998; WALLS et al. 1996), representando risco para o ambiente, especialmente para a qualidade da água. Em decorrência disso e aliado ao fato dos mananciais hídricos serem fontes de água potável, as agências ambientais têm proposto legislação rigorosa a respeito da qualidade da água. A Comunidade Europeia estabeleceu em $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ a concentração máxima admissível de qualquer agrotóxico para água destinada ao consumo humano (HAMILTON et al., 2003). Este limite tem sido motivo de questionamento uma vez que não considera a toxicidade de cada composto, e ainda, as metodologias analíticas disponíveis para alguns agrotóxicos não atingem limites de detecção desta ordem de grandeza (IBÁÑEZ et al., 1996).

Os agrotóxicos são usados extensivamente na lavoura arrozeira em concentrações geralmente abaixo dos níveis letais para os organismos aquáticos, constituindo-se em fonte não pontual de contaminação, e uma vez aplicado excedem a função de combate específico, espalhando-se por todo o meio líquido, sendo difícil conter sua dispersão. A utilização do zooplâncton, fitoplâncton e de macroinvertebrados bentônicos como indicadores do estresse ambiental é recomendável, entre outros aspectos, devido ao curto ciclo de vida respondendo rapidamente a mudanças ambientais. Diversos trabalhos demonstram os efeitos de inseticidas e herbicidas utilizados nas lavouras de arroz sobre comunidades algais e zooplanctônica, tanto em testes realizados em laboratório como a campo (MA et al. 2006; HANAZATO 2001). Hanazato (2001) reporta que *Daphnia* spp. foi sensível ao inseticida carbaryl; enquanto que o herbicida molinate ($0,131 \mu\text{g L}^{-1}$) reduziu em 20 e 70% a população de *Daphnia magna* no primeiro e segundo dia após a exposição em solução contendo este herbicida (CEREJEIRA et al., 1998). Redução na população de zooplâncton também foi verificada por Gagneten (2002) com o herbicida paraquat.

No Brasil, ainda são escassas as pesquisas de monitoramento de agrotóxicos em lavouras de arroz. Os primeiros trabalhos de monitoramento iniciaram-se em meados da década de noventa pela EMBRAPA Meio Ambiente/EMBRAPA Clima Temperado e EPAGRI/Estação Experimental de Itajaí (SC), e mais recentemente, pelo Grupo de Manejo Sustentável de Várzeas/Departamento de Química da UFSM/IRGA e Universidade Federal de Pelotas. Logo, os aspectos acima referidos

e a escassez de informações sobre a persistência de herbicidas na água de irrigação em lavouras de arroz irrigado e os efeitos na qualidade da água e na biota aquática motivaram a realização deste estudo.

A hipótese geral que norteou este estudo é de que a lavoura arrozeira é um contaminante potencial de corpos d'água à jusante da lavoura. Com base nas novas diretrizes mundiais da pesquisa, cada vez mais voltadas para tecnologias capazes de aumentar a produtividade com sustentabilidade se formulou a hipótese de que a persistência dos agrotóxicos penoxsulam, bispiribaque-sódico, clomazona, quincloraque imazetapir + imazapique (Only[®]), carbofurano e fipronil, nas concentrações de registro e recomendadas para a cultura do arroz irrigado no Sul do Brasil (SOSBAI, 2007) interferem na qualidade da água e na comunidade zooplanctônica existente na lavoura arrozeira.

Para atender esta hipótese, este estudo teve por objetivos:

- Determinar e quantificar resíduos dos herbicidas clomazona, quincloraque, imazetapir + imazapique (Only[®]), bispiribaque-sódico e penoxsulam, e dos inseticidas carbofurano e fipronil na água de irrigação.
- Investigar os efeitos destes agrotóxicos na qualidade física, química e biológica da água represada na lavoura.
- Investigar os efeitos dos agrotóxicos na biota zooplanctônica natural encontrada na lavoura arrozeira.

CAPÍTULO I

PERSISTÊNCIA DOS HERBICIDAS CLOMAZONA, QUINCLORAQUE, IMAZETAPIR + IMAZAPIQUE, BISPIRIBAQUE-SÓDICO E PENOXSULAM, E DOS INSETICIDAS CARBOFURANO E FIPRONIL NA ÁGUA DA LAVOURA DE ARROZ

PERSISTENCE OF HERBICIDES CLOMAZONE, QUINCLORAC, IMAZETHAPYR + IMAZAPIC, BISPYRIBAC-SODIUM AND PENOXSULAN AND OF INSECTICIDES CARBOFURAN AND FIPRONIL IN RICE PADDY WATER

Resumo

A atividade orizícola é conduzida com uso intenso de agrotóxicos, de modo que, dependendo do manejo da água e da precipitação pluvial após a aplicação, há riscos de transporte destes produtos para áreas adjacentes com contaminação de corpos d'água superficiais. O objetivo deste estudo foi quantificar resíduos e estimar o tempo de meia-vida de agrotóxicos na água de irrigação durante o período de cultivo do arroz. O experimento foi realizado a campo, na UFSM, em Santa Maria (RS), nas safras de 2007/08 e 2008/09; e conduzido em parcelas de 9,7 x 7,6 m=73,7 m² isoladas por taipas. O delineamento experimental foi de blocos ao acaso com três repetições. Foram aplicados os herbicidas imazetapir (75 g i.a. ha⁻¹) + imazapique (25 g i.a. ha⁻¹), bispiribaque-sódico (50 g i.a. ha⁻¹), penoxsulam (48 i.a. g ha⁻¹), clomazona (600 g i.a. ha⁻¹), quincloraque (375 g i.a. ha⁻¹), e os inseticidas carbofurano (400 g i.a. ha⁻¹) e fipronil (37,5 g i.a. ha⁻¹), além do tratamento controle (padrão). As análises cromatográficas dos agrotóxicos foram realizadas usando Cromatografia Líquida de Alta Performance com Detecção por Arranjo de Diodos (HPLC-DAD), exceto fipronil que foi determinado por Cromatografia Gasosa com Detecção por Captura de Elétrons (GC-ECD). Posteriormente foi determinado o tempo de meia-vida (DT₅₀) do composto ativo de cada agrotóxico na água. Os resultados mostraram que a concentração dos agrotóxicos na água decresceu com

o tempo variando entre os agrotóxicos estudados. Na média das duas safras, a persistência decresceu na seguinte ordem: quincloraque > bispiribaque-sódico = penoxsulam > carbofurano > imazapique > imazetapir = fipronil > clomazona com persistência de 84, 60, 60, 42, 39, 28, 28 e 25 dias, respectivamente. Dentre os agrotóxicos, quincloraque mostrou maior tempo de dissipação (DT_{50}) com 15,4 dias, enquanto clomazona apresentou o menor valor de DT_{50} na água com 1,9 dias. Para realizar manejo sustentável em lavouras de arroz irrigado é importante estabelecer os limites de tolerância para cada agrotóxico utilizado. Além disso, são necessários estudos adicionais de análise de risco ambiental nas concentrações detectadas particularmente para aqueles produtos com maior potencial de contaminação.

Palavras-chave: Mananciais hídricos, herbicidas, inseticidas, DT_{50} , sustentabilidade.

Abstract

Rice cultivation in paddy fields makes use of a number of agrochemicals, so that, depending on water management and rainfall after application, there are risks of transporting these products to adjacent areas, thus contaminating surface water bodies. The aim of this study was to quantify residues and estimate half-life time of pesticides in irrigation water during the rice growing season. The field experiment was carried out in Santa Maria (RS), at the Federal University of Santa Maria (UFSM), in crop years 2007/08 and 2008/09; in $9.7 \times 7.6 \text{ m} = 73.7 \text{ m}^2$ plots separated by soil levees. The experimental design used was randomized blocks with three replications. The treatments applied were herbicides imazethapyr (75 g a.i ha^{-1}) + imazapic (25 g a.i ha^{-1}), bispyribac-sodium (50 g a.i ha^{-1}), penoxsulam (48 a.i g ha^{-1}), clomazone ($600 \text{ g a.i ha}^{-1}$), quinclorac ($375 \text{ g a.i ha}^{-1}$), and insecticides carbofuran ($400 \text{ g a.i ha}^{-1}$) and fipronil ($37.5 \text{ g a.i ha}^{-1}$), as well as a control block. Agrochemicals chromatographic analyses were performed using High Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection (HPLC-DAD), except for fipronil, which was determined by Gas Chromatography with Electron Capture Detection (GC-ECD). The half-life (DT_{50}) of the active ingredients of each agrochemical in water was also determined. Results showed that agrochemicals concentration decreased in water with time, varying among the tested substances. In average, over the two crop years, the persistency decreased in the following order: quinclorac > bispyribac-sodium = penoxsulam > carbofuran > imazapic > imazethapyr = fipronil > clomazone, persisting for 84, 60, 60, 42, 39, 28, 28 and 25 days, respectively. Quinclorac showed the longest dissipation (DT_{50}), with 15.4 days, while clomazone showed the lowest DT_{50} in water with 1.9 days. In order to achieve sustainable irrigated rice field management it is important to establish the tolerance limits for each agrochemical used. Furthermore, additional studies are necessary for environmental risk analysis in the detected concentrations, particularly for those products with greater contamination potential.

Key words: Water sources, herbicides, insecticides, DT_{50} , sustainability.

Introdução

No RS, a orizicultura constitui-se em uma das atividades do setor primário da mais alta e estável produtividade, sendo o Estado o maior produtor nacional de arroz (CONAB, 2000). A atividade orízicola é conduzida com o uso intensivo de agrotóxicos, que, dependendo do manejo da água na lavoura e das precipitações pluviais podem chegar até os rios.

Os agrotóxicos quando aplicados na agricultura constituem-se em fonte não pontual de contaminação e, uma vez na água, espalham-se por todo o meio líquido, sendo difícil conter sua dispersão e sua ação sobre organismos não alvos. A localização de lavouras de arroz irrigado próxima às margens de cursos de água potencializa o risco de contaminação, devido às descargas naturais ou de manejo das lavouras, exigindo medidas mitigadoras. A drenagem, particularmente a drenagem inicial no sistema pré-germinado, é prejudicial tanto para a rentabilidade do produtor quanto para o ambiente, pois, além da perda de considerável volume de água, são carreados sedimentos em suspensão na água e, por consequência, são perdidos nutrientes (MACHADO et al., 2006) ou agrotóxicos adsorvidos a estes ou em suspensão na solução, podendo, causar impacto ao meio ambiente (HUGER et al., 2000).

Há constante preocupação com a qualidade da água dos mananciais hídricos, visto que estes se encontram entre os recursos do ambiente que apresentam maior vulnerabilidade em relação a agrotóxicos, de forma geral. Nos rios que tem produção de arroz irrigado em suas bacias hidrográficas, a proximidade das lavouras em relação aos cursos d'água e o alto volume de água utilizado na irrigação são aspectos importantes que, associados à precipitação pluvial, favorecem a transferência dos agrotóxicos das lavouras para os mananciais hídricos (MARCHESAN et al., 2007; COSTA et al., 2008).

Há escassas referências quanto a limites tolerados de agrotóxicos em cursos de água. Entre as normativas existentes que contemplam agrotóxicos utilizados em lavouras de arroz encontram-se a Resolução do CONAMA de nº 357 de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005), que estabelece os limites para o herbicida 2,4-D ($4,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para águas de classe I e II, e $30 \mu\text{g L}^{-1}$ para águas de classe III). A portaria nº. 518 de 25 de março de 2004 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004) estabelece limites

de 20 e 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os herbicidas propanil, como padrão de potabilidade da água. A comunidade europeia estabelece para água potável, a concentração máxima de 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cada produto e em 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ para a soma de todos agrotóxicos, incluindo produtos de transformação (EUROPEUM COMMUNITY, 1998).

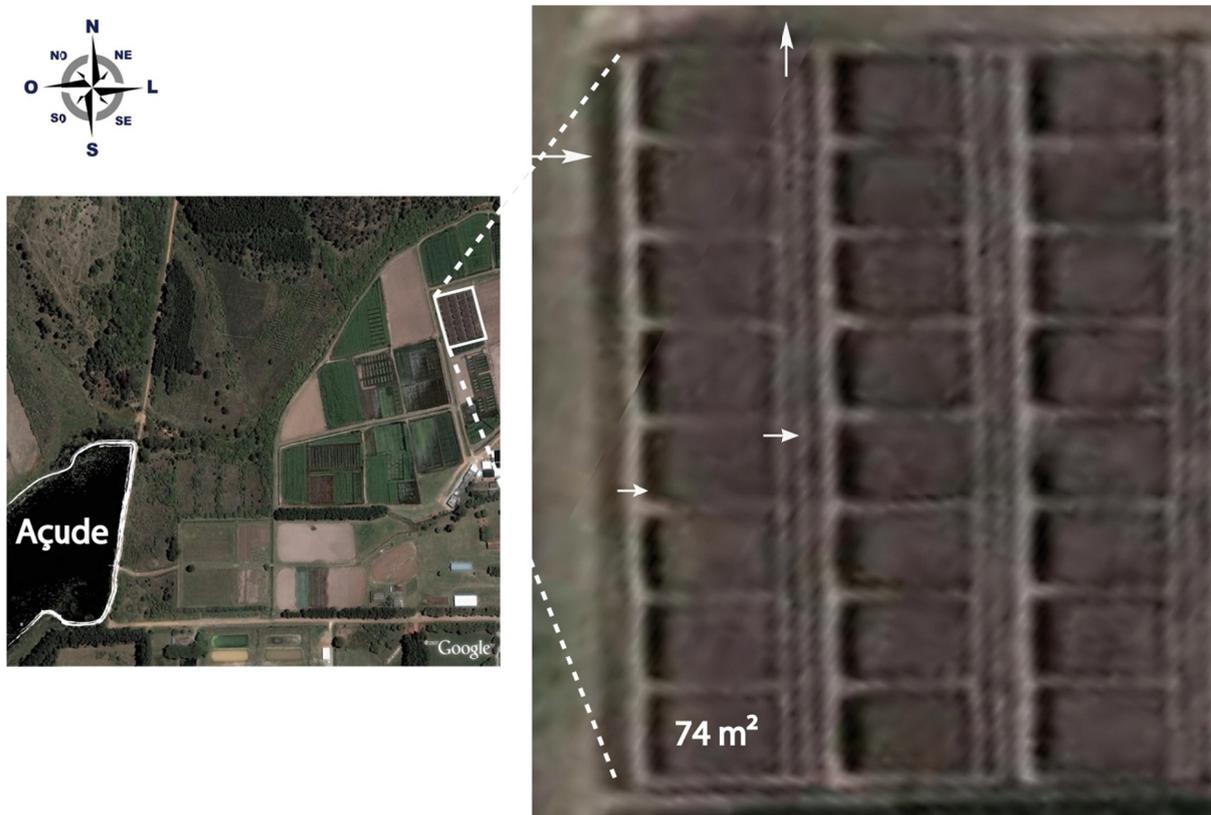
Neste sentido, para o correto manejo da água bem como as indicações de tempos de retenção da água na lavoura de arroz visando reduzir a transferência de agrotóxicos para corpos d'água à jusante das lavouras antes da completa degradação destes químicos, são requeridos estudos quanto ao comportamento dos agrotóxicos em condições de solo alagado. Nesse sentido, este estudo teve por objetivos quantificar os resíduos dos agrotóxicos na água de irrigação e estimar o tempo de meia-vida de agrotóxicos na água represada na lavoura durante o período de cultivo do arroz.

Material e Métodos

O experimento foi conduzido em área de várzea sistematizada do Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria (RS), no sistema cultivo direto, em Planossolo Hidromórfico eutrófico arênico (SIBCS, 2006), pertencente à unidade de mapeamento Vacacaí, em 2007/08 e 2008/09. O clima da região da área está dentro da classe Cfa (Sistema Internacional de Köppen). As características físico-químicas do solo são as seguintes: Argila= 12%; MO= 3,0%; $\text{pH}_{\text{água}} (1:1) = 5,0$; $\text{CTC} = 8,7 \text{ cmol}_c.\text{L}^{-1}$; $\text{P} = 19,9 \text{ mg}.\text{dm}^{-3}$; $\text{K} = 80 \text{ mg}.\text{dm}^{-3}$; $\text{Ca} = 2,5 \text{ Cmol}_c.\text{dm}^{-3}$; $\text{Mg} = 1,3 \text{ Cmol}_c.\text{dm}^{-3}$; $\text{Al} = 1,4 \text{ Cmol}_c.\text{dm}^{-3}$.

O delineamento experimental foi de blocos ao acaso com três repetições. Os tratamentos foram constituídos da aplicação isolada dos herbicidas imazetapir (75 g ha^{-1}) + imazapic (25 g ha^{-1}), bispiribaque-sódico (50 g ha^{-1}), penoxsulam (48 g ha^{-1}), clomazona (600 g ha^{-1}), quincloraque (375 g ha^{-1}) e dos inseticidas carbofurano (400 g ha^{-1}) e fipronil (37,5 g ha^{-1}), além do tratamento controle (padrão). O experimento foi conduzido em parcelas experimentais (9,7 x 7,6 m = 73,7 m^2) isoladas por taipas (Apêndice C), possuindo canais em uma de suas laterais, com a finalidade de escoar a água de drenagem a fim de evitar a contaminação entre a água das parcelas vizinhas (Figura 1). Nas duas safras (2007/08 e 2008/09), sete dias antes

da sementeira do arroz, fez-se a dessecção da vegetação na área com o herbicida glifosato ($1,08\text{kg}$ do equivalente-ácido ha^{-1}).



Fonte: Adaptado de <http://maps.google.com.br/> (Coordenadas: latitude: $-29^{\circ} 48' 8,19''$ e longitude: $53^{\circ} 43' 22,63''$).

Figura 1 - Vista superior da área experimental de várzea do Departamento de Fitotecnia da UFSM, e do experimento, antes da sementeira do arroz. As setas indicam o sentido de entrada e saída da água nas parcelas. Santa Maria, RS. 2010.

A sementeira do arroz foi realizada mecanicamente com uma sementeira-adubadora no espaçamento de $0,17\text{ m}$ entre fileiras. A cultivar reagente foi IRGA 422 CL[®] semeada na densidade de 150 kg ha^{-1} . A adubação de base foi realizada utilizando-se $10\text{ kg de N ha}^{-1}$, $40\text{ kg de P}_2\text{O}_5\text{ ha}^{-1}$ e $40\text{ kg de K}_2\text{O ha}^{-1}$ seguindo-se a análise do solo e a recomendação (SOSBAI, 2007). O N em cobertura foi distribuído manualmente, 50 kg ha^{-1} de N no início do perfilhamento aos 20 dias após a emergência do arroz e os outros 50 kg ha^{-1} de N no início da diferenciação da panícula (IDP). Exceto o fipronil que foi aplicado no tratamento das sementes do arroz, a aplicação dos agrotóxicos foi realizada em 07/janeiro/2008 e

04/janeiro/2009, respectivamente para as safras 2007/08 e 2008/09; em solo superficialmente seco, com o arroz no estágio de três a quatro folhas. A irrigação foi iniciada sete horas após a aplicação dos agrotóxicos mantendo-se a lâmina com aproximadamente 0,10 m de altura, e a água não foi drenada até a colheita do arroz.

Para a aspersão dos herbicidas foi utilizado pulverizador costal pressurizado com CO₂, provido de barra com 1,5 m de comprimento e quatro pontas Teejet XR110.02 com jato em forma de leque e espaçados de 0,50 m um do outro. A pressão de pulverização utilizada foi de 275 kPa (40lb pol⁻²) e o consumo de calda equivalente a 120 L ha⁻¹. O inseticida carbofurano (400 g ha⁻¹), formulação granulada, foi distribuído manualmente a lança sobre o solo seco, no mesmo dia dos herbicidas. Nenhum outro agrotóxico foi aplicado durante o ciclo da cultura.

A primeira amostra de água foi coletada 6h após a estabilização da lâmina de água nas parcelas a 0,10 m de altura. As demais amostras foram realizadas no 1º, 2º, 3º, 5º, 7º, 10º, 14º, 21º, 28º, 35º, 42º, 49º, 56º, 63º, 70º, 77º, 84º, 91º, 98º, 105º dia após irrigação. Antes de cada coleta, os frascos de vidro de cor âmbar (1L) foram previamente identificados e lavados em laboratório com a solução de limpeza antimicrobiana (Extran[®]). Em campo, esta operação foi repetida com a água de cada parcela. As coletas foram realizadas em três locais da parcela obtendo-se uma amostra média. As amostras de água foram transferidas para frascos de vidro (1L), cor âmbar, acondicionado em caixas térmicas e encaminhadas para a análise cromatográfica no Laboratório Análise de Resíduos de Pesticidas (LARP) da UFSM. Após a filtragem em membranas de ésteres de celulose 0,45 µm, 47 mm, o preparo envolveu a pré-concentração de 250 mL da amostra em cartuchos de extração em fase sólida (SPE) contendo 500 mg de C₁₈. A eluição foi efetuada com metanol (1 ml). As amostras de água com imazetapir, imazapique e clomazone foram analisadas de acordo com o método descrito por Gonçalves (2007); bispiribaquesódico por Kurz et al (2009) e quincloraque e carbofurano por Zanella (2003) usando Cromatografia Líquida de Alta Performance com Detecção por Arranjo de Diodos (HPLC-DAD) usando um sistema Variam (Palo Alto, CA, USA) composto por uma bomba ProStar 210 e um detector DAD ProStar 335. As análises por HPLC-DAD foram efetuadas em coluna Bondesil C₁₈ (250x 4,6 mm d.i.; 5 µm) com fase móvel metanol e água, pH 3,0 (60:40, v/v) na vazão de 0,8mL min⁻¹ e detecção em 220 nm. Para as análises por GC-ECD, utilizou-se coluna capilar DB-5 (30 m, 0,25 µm d.i. e

0,25 µm de espessura de filme), com temperatura do injector: 280 °C; volume de injeção: 1,0 µL; hélio: 1,3 mL min⁻¹; temperatura do forno da coluna: 80 °C (1min), 25°C min⁻¹ até 215°C, depois 3°C min⁻¹ até 250°C; e temperatura do detector de 300°C. Para o fipronil utilizou a técnica de Cromatografia Gasosa com Detecção por Captura de Elétrons (GC-ECD) utilizando-se coluna DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 mm).

Os métodos empregados (HPLC-DAD e GC-ECD) apresentaram para todos os agrotóxicos analisados valores satisfatórios de recuperação (81,3 e 112,3%) com valores de precisão entre 1,8 e 14,2%. Para confirmação, as amostras que apresentaram resíduos foram analisadas também por HPLC acoplada à Espectrometria de Massas sequencial (LC-MS/MS) (CALDAS et al. 2009).

Os dados resultantes da degradação de cada agrotóxico foram ajustados ao modelo de cinética de primeira ordem, dada por:

$$\ln C = \ln C_0 - k \cdot t$$

onde, $\ln C$ é o logaritmo neperiano da quantidade remanescente do agrotóxico na água, $\ln C_0$ é o logaritmo neperiano da quantidade inicial do agrotóxico aplicada na água, k é o coeficiente de degradação (dia⁻¹) e t é o tempo de incubação (dias). Após estimativa do coeficiente de degradação (k), a meia-vida dos agrotóxicos (DT_{50}), em dias, foi calculada por:

$$DT_{50} = \frac{\ln(2)}{k}$$

onde, DT_{50} é o tempo de dissipação de meia-vida (dias), \ln é o logaritmo natural e k é a constante da taxa de dissipação dos agrotóxicos em água (µg dia⁻¹).

Resultados e Discussão

A presença de agrotóxicos na água reflete o balanço entre a persistência do produto e processos hidrometeorológicos. Isto significa que a probabilidade de se detectar resíduos na água corresponde a um padrão característico, onde

concentrações mais elevadas foram detectadas nos primeiros dias após a aplicação. Em geral, a concentração dos agrotóxicos decresceu com o tempo variando entre os produtos e as safras agrícolas (Tabela 1). Para os herbicidas imazetapir e imazapique (Only[®]) (Tabela 1; Figura 2), na média das duas safras, o DT₅₀ foi respectivamente de 10,2 e 4,53 dias para imazapique e imazetapir, com imazapique apresentando menor taxa de dissipação (0,071 µg/l dia⁻¹). O valor médio de persistência para imazetapir na água confirma resultados encontrados por Santos et al. (2008), que constatou um tempo de persistência de 27 dias após o início da irrigação. Marcolin et al. (2003) e Marcolin et al. (2005) detectaram concentrações de imazetapir na lâmina de água em lavouras de arroz irrigado variável de 32 a 42 dias após o início da irrigação. Entretanto, no solo, a persistência do imazetapir varia entre 60 a 360 dias (GOETZ et al., 1990; MANGELS, 1991; SENSEMAN, 2007). Para imazapique, Grynes et al. (1995) determinaram que a vida média é de 90 dias; e que altas persistências no solo desses herbicidas aumentam o risco de contaminar fontes de água (HART et al., 1991).

Outro fator importante na sorção dos herbicidas do grupo das imidazolinonas é a umidade do solo, a qual favorece a sorção desses herbicidas, atuando como meio para a difusão das moléculas para as superfícies externas ativas e para os poros internos do material adsorvente (PIGNATELLO; XING, 1996; EHLERS; LOIBNER, 2006), embora em condições de alta umidade (solo saturado) a dessorção seja favorecida, como efeito de uma maior diluição desses herbicidas (AVILA, 2005). Na Figura 2, verifica-se ampla variação na concentração destes dois herbicidas (pelas barras de erro). As maiores concentrações de imazetapir foram detectadas no 1º dia após a irrigação se comparada à concentração observada no dia do início da inundação. Isto pode ser atribuído aos processos de sorção/dessorção. Como o herbicida foi aplicado em solo seco, o tempo decorrido entre a inundação e formação da lâmina d'água (0,10 m) favoreceu sua adsorção. Após a inundação, houve tempo suficiente para o equilíbrio da concentração deste herbicida no solo entre a fase sólida e líquida (AVILA, 2005), que para imazetapir é de 48 horas.

Tabela 1 - Ingredientes ativos dos agrotóxicos, constante da taxa de dissipação (k), tempo de degradação 50% (DT₅₀) e tempo de persistência (P) dos agrotóxicos na água. Santa Maria, RS. 2010.

Safra	Agrotóxicos	k ($\mu\text{g L}^{-1}$)/dia ²	DT ₅₀ (dias) ³	P (dias) ⁴
2007/08	imazapique ¹	0,0854	8,15	21
	imazetapir	0,1304	5,32	21
	bispiribaque-sódico	0,0836	8,35	56
	penoxsulam	0,1086	6,41	28
	clomazona	0,9280	0,75	21
	quincloraque	0,0422	16,84	84
	carbofurano	0,5278	1,37	07
	fipronil	0,0945	12,47	28
2008/09	imazapique	0,0568	12,24	56
	imazetapir	0,1550	4,53	35
	bispiribaque-sódico	0,0443	16,53	63
	penoxsulam	0,0114	62,70	91
	clomazona	0,2610	3,04	28
	quincloraque	0,0500	14,07	84
	carbofurano	0,0367	24,68	77
	fipronil	n.a.	n.a.	n.a.
Médias	imazapique	0,0711	10,20	39
	imazetapir	0,1427	4,53	28
	bispiribaque-sódico	0,0640	12,44	60
	penoxsulam	0,0600	34,56	60
	clomazona	0,5945	1,90	25
	quincloraque	0,0461	15,46	84
	carbofurano	0,2823	13,03	42
	fipronil	0,0945	12,47	28

¹Nomes técnicos: imazetapir + imazapique (Only[®]), bispiribaque-sódico (Nominee[®]), penoxsulam (Ricer[®]) clomazona (Gamit[®]) quincloraque (Facet[®]) carbofurano (Diafuran[®]) e fipronil (Standak[®]).

²Constante da taxa de dissipação do agrotóxico.

³Tempo de degradação de 50% da concentração inicial.

⁴Persistência na água (dias).

n.a. Não analisado

No solo, o principal mecanismo de dissipação das imidazolinonas é por degradação microbiana (LOUX et al., 1989; FLINT; WITT, 1997). Quando as condições ambientais favorecem o desenvolvimento dos microrganismos e a biodisponibilidade destes herbicidas, a degradação das imidazolinonas aumenta. Aichele; Penner (2005) reportaram que a dissipação de imazetapir diminuiu quando o pH decresceu de 7,0 para 5,0, devido ao aumento na sorção com a consequente

redução da biodisponibilidade; e que a degradação microbiana deste herbicida tem estreita relação com a quantidade de moléculas biodisponíveis na solução do solo (CANTWELL et al., 1989).

Em solos alagados, a degradação de imazetapir por hidrólise é lenta (MANGELS, 1991) sendo a fotólise a principal rota de degradação. Estudos realizados por Azzouzi et al. (2002) demonstraram que a fotólise deste herbicida decresce na presença de ácido húmico na água. O efeito do ácido pode ser explicado pela inclusão e/ou adsorção de imazetapir na matriz húmica (SCRANO et al., 1995). Assim, a persistência média deste herbicida na água pode ser atribuída à concentração na faixa de média a alta na matéria orgânica do solo (MOS) do local do experimento (3,0%); pois os componentes húmicos representam a fração dominante da MOS (STEVENSON, 1994; WERSHAU; AIKEN, 1995). Nesta linha de raciocínio, verificou-se a tendência do acréscimo de dias na persistência do imazetapir na água (10, 21 e 35 dias) e de imazapique (10, 21 e 56 dias), respectivamente nas safras de 2006/07 (resultados não mostrados), 2007/08 e 2008/09. Este fato também pode ser atribuído a acréscimos do teor da MOS durante estas três safras pelo não revolvimento do solo no local do experimento.

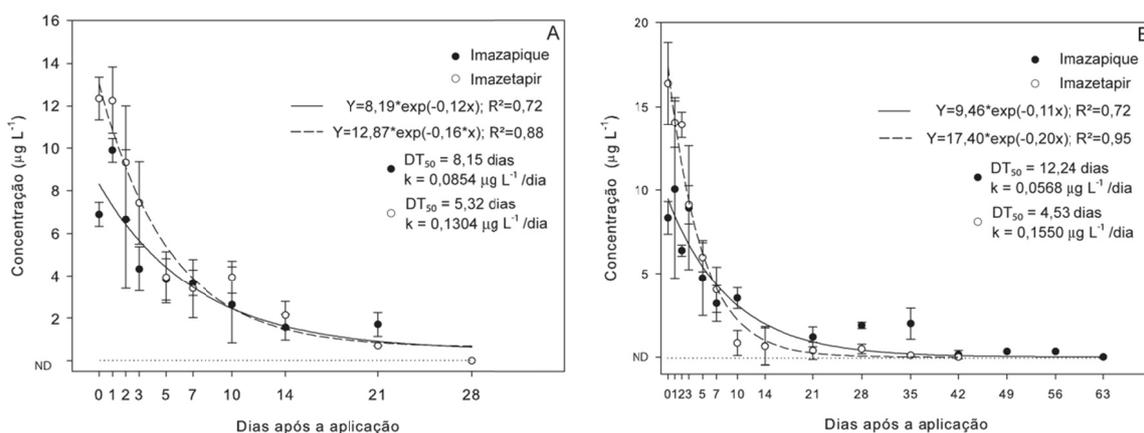


Figura 2 - Curvas de dissipação de imazetapir e imazapique na água de irrigação em parcelas com arroz cultivado no sistema de plantio direto nas safras de 2007/08 (A) e 2008/09 (B). Santa Maria, RS. 2010.

O herbicida bispiribaque-sódico (Tabela 1; Figura 3) mostrou DT_{50} médio de 12,4 dias. Contudo, a taxa de dissipação na água foi baixa e foi detectado resíduo deste herbicida entre 53 e 63 dias após a aplicação, respectivamente nas safras de 2007/08 e 2008/09; no entanto, Kurz et al. (2009) detectaram resíduos de bispiribaque-sódico na água até o 21º dia após a aplicação. Estes resultados corroboram com Tarazona; Sanchez (2006) que reportaram que a dissipação de bispiribaque-sódico no solo é rápida (DT_{50} = 2 a 7,6 dias), enquanto que em água é altamente variável (DT_{50} = 7,7 a 56 dias) sendo similar a dissipação no sistema água/sedimento (DT_{50} = 10,7 a 59 dias).

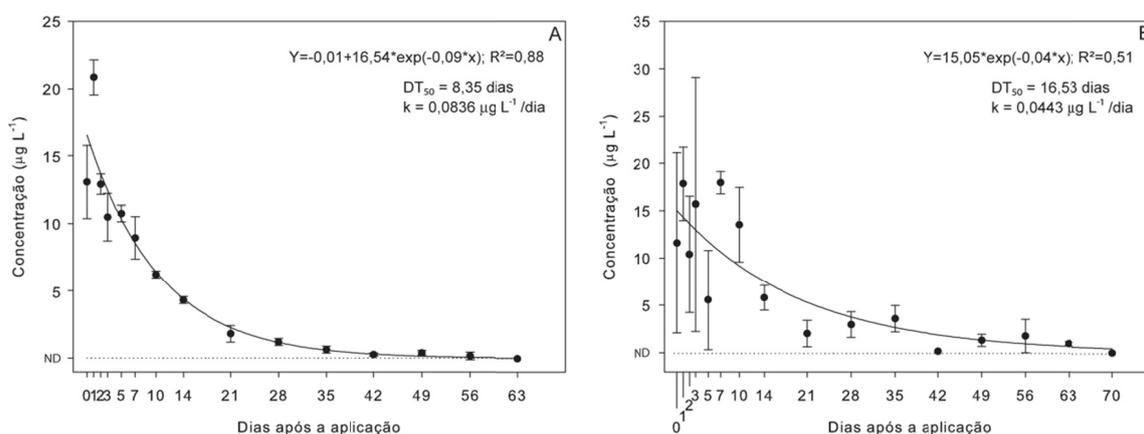


Figura 3 - Curvas de dissipação de bispiribaque-sódico na água de irrigação em parcelas com arroz cultivado no sistema de plantio direto nas safras de 2007/08 (A) e 2008/09 (B). Santa Maria, RS. 2010.

O herbicida penoxsulam (Tabela 1; Figura 4) mostrou alto valor de DT_{50} médio (34,5 dias) com detecção de resíduos na água até o dia 60. A baixa taxa de dissipação de penoxsulam em 2008/09 não deve ser atribuída à sorção deste herbicida aos coloides, pois apresenta K_{oc} médio de 104 mL g^{-1} (50 a 150 mL g^{-1}) sendo rapidamente adsorvido pelo solo, exceto com pH maior que 8,0 (SENSEMAN, 2007). Em solos alagados, penoxsulam ocorre quase que exclusivamente na forma dissociada (aniônica) (RENEW; HUANG, 2004) devido à desprotonação do grupo sulfonilida (JOHNSON, 2009; USEPA, 2004); porém é pouco persistente na água (SENSEMAN, 2007). A dissipação é rápida (JABUSCH; TJEERDEMA (2006 a,b) e

ocorre principalmente por degradação microbiana, e indiretamente, através da fotólise (SENSEMAN, 2007; USEPA, 2004). O tempo de meia-vida deste herbicida varia em função da presença de oxigênio; de 7,3 e 46 dias, respectivamente sob condições anaeróbicas e aeróbicas (DOWAGRO, 2004).

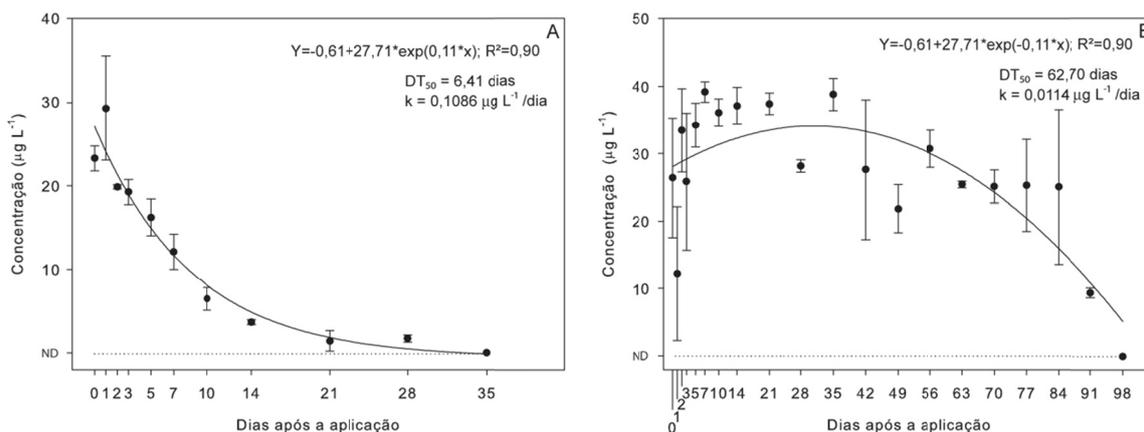


Figura 4 – Curvas de dissipação de penoxsulam na água de irrigação em parcelas com arroz cultivado no sistema de plantio direto nas safras de 2007/08 (A) e 2008/09 (B). Santa Maria, RS. 2010.

Dentre os agrotóxicos, clomazona apresentou menor tempo de meia-vida na água (DT_{50} médio = 1,9 dias) dissipando-se em média até o 25º dia (Tabela 1; Figura 5) corroborando outras pesquisas (CUMMING et al., 2002; ZANELLA et al., 2008). Quayle et al. (2006) reportaram que na água, o herbicida clomazona se dissipou rapidamente ($DT_{50} = 7,2$ dias). Noldin et al. (1997) detectaram resíduos de clomazona até o 32º dia após a aplicação, enquanto Santos et al. (2008) reportaram ser de 39 dias a persistência deste herbicida no solo; e de 13 a 31 dias na água de irrigação. Clomazona foi um dos herbicidas mais frequentes em amostras de água de dois rios localizados na Depressão Central do RS (MARCHESAN et al., 2007), fato atribuído à alta solubilidade do herbicida em água (1100 mg L^{-1}) e ampla utilização deste herbicida em lavouras de arroz existentes na bacia hidrográfica dos rios, principalmente se a precipitação pluvial no período for alta (CABRERA et al., 2008).

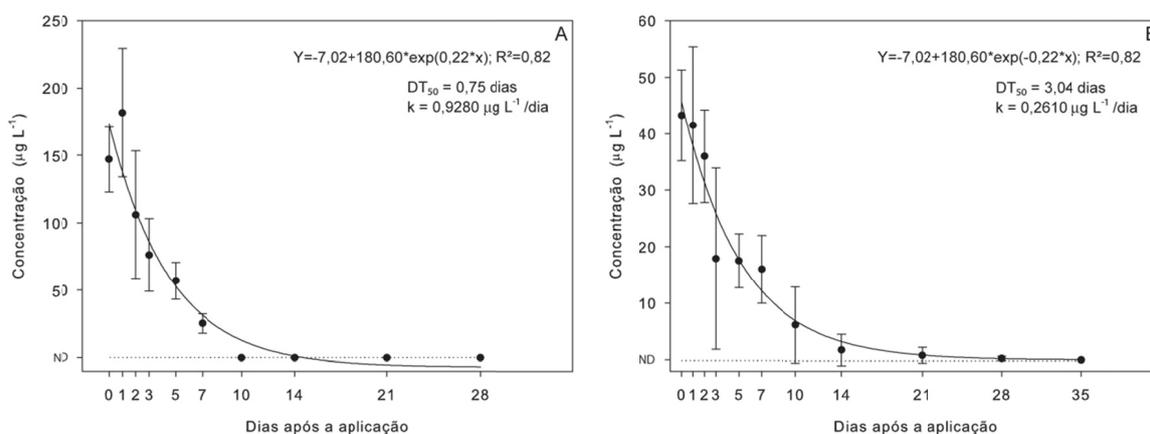


Figura 5 - Curvas de dissipação de clomazona na água de irrigação de parcelas com arroz cultivado no sistema plantio direto nas safras de 2007/08 (A) e 2008/09 (B). Santa Maria, RS. 2010.

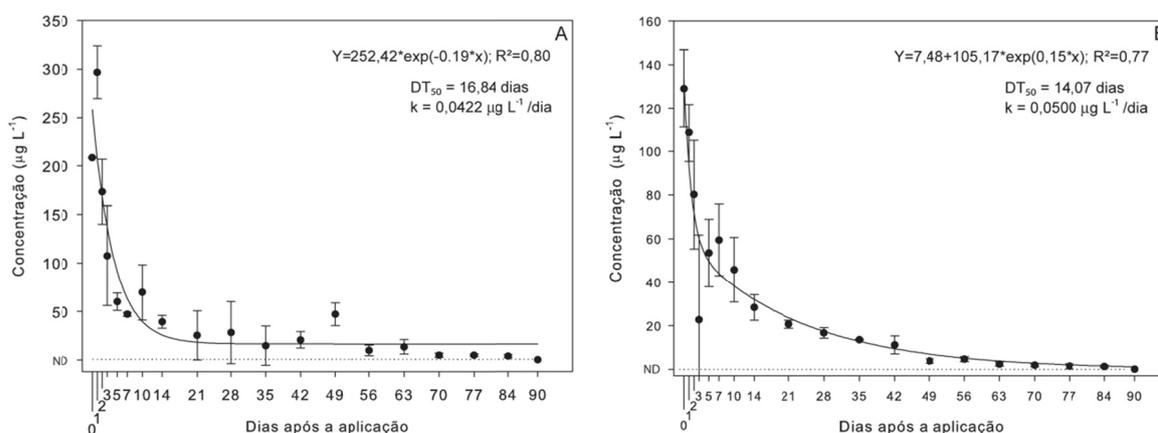


Figura 6 - Curvas de dissipação de quincloraque na água de irrigação das parcelas com arroz cultivado no sistema de plantio direto nas safras de 2007/08 (A) e 2008/09 (B). Santa Maria, RS. 2010.

O herbicida quincloraque apresentou DT_{50} médio de 15,4 dias; semelhante ao DT_{50} reportado por Peixoto (2007), que foi ao redor de 12 dias. A degradação de quincloraque foi lenta com detecção de resíduos até o dia 84 após a aplicação

(Tabela 1; Figura 6). Por outro lado, em lavouras de arroz do estado do Arkansas, Lavy et al. (1998) detectaram presença de resíduos de quincloraque até o 36º dia.

Na média das duas safras, o inseticida carbofurano apresentou DT_{50} médio = 13 dias (Tabela 1; Figura 7) variando de 1,3 dias (safra 2007/08) até 24,6 dias (2008/09). Tomlin (2000) constatou que o tempo de meia-vida do carbofurano, depende principalmente do pH, variando de 1 ano a 31 horas em pH 4 e pH 9, respectivamente; sendo que a pH na faixa do neutro este fica em torno de 121 dias. Em outro trabalho, carbofurano foi detectado em água em lavouras de arroz até 28 dias após a aplicação, apresentando um DT_{50} de 10 dias tanto na água quanto no solo (JOHNSON; LAVY, 1995). Devido à alta solubilidade em água (351 mg L^{-1}) e baixo coeficiente de adsorção ao solo ($K_{oc} = 22$), carbofurano possui alto potencial de ser carregado dissolvido na água e assim contaminar corpos d'água. O tempo de meia-vida em água ($DT_{50} = 13$ dias) é dependente do pH (EVER, 2002), pois a taxa de hidrólise aumenta na medida em que aumenta o pH do meio (EVER, 2002; PLESE et al., 2005), fato comum em solos alagados (LALAH; WANDIGA, 1996). MOREIRA et al. (2004) monitorando carbofurano em amostras de água de lavouras de arroz irrigado constataram concentração máxima de $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e, após 49 dias, a concentração reduziu para $1,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

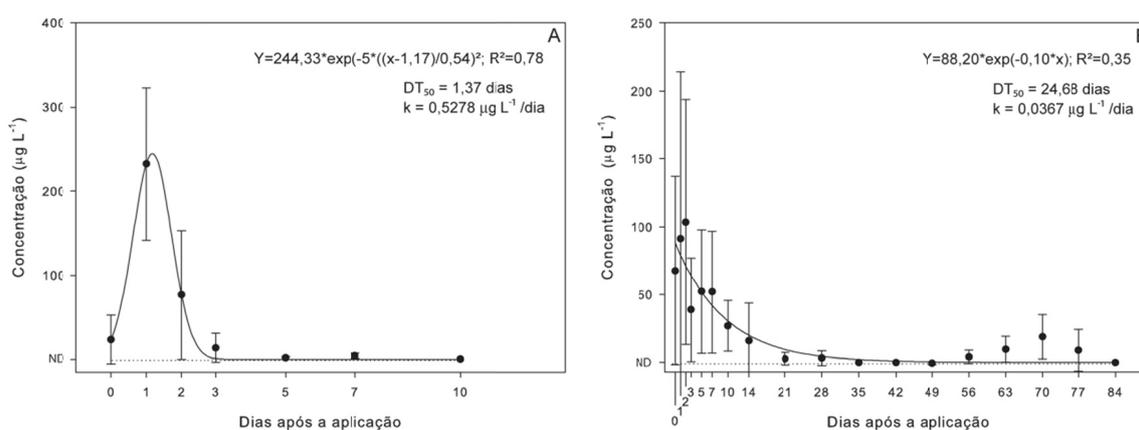


Figura 7 - Curvas de dissipação do carbofurano na água de irrigação das parcelas com arroz cultivado no sistema de plantio direto nas safras de 2007/08 (A) e 2008/09 (B). Santa Maria, RS. 2010.

No Brasil não está estabelecido o limite máximo de carbofurano na água potável (BRASIL, 2005); entretanto a Organização Mundial de Saúde (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1996) estabelece em $7,0 \mu\text{g L}^{-1}$ a concentração máxima permitida.

Para o inseticida fipronil, é importante enfatizar que como o produto foi aplicado no tratamento das sementes de arroz quando a irrigação foi iniciada já haviam transcorrido 26 dias. Daí a rápida redução da concentração do produto na água ($\pm 50\%$) no 2º dia após o início da irrigação (Figura 8). A partir desta coleta de água, a concentração de fipronil permaneceu baixa. O DT_{50} foi de 12,47 dias na safra de 2007/08 (Tabela 1) semelhante ao obtido por (KURZ, 2007), que obteve DT_{50} variável de 10,3 e 13,9 dias.

Fipronil é um inseticida pouco solúvel em água (solubilidade varia de 1,9 a 2,4 mg L^{-1}) e com K_{oc} variável de 244 a 628 (TINGLE et al. 2003) indicando ser um agrotóxico de moderada mobilidade no solo e alto potencial de ser transportado dissolvido na água, podendo contaminar mananciais hídricos. Em laboratório, Chopra; Kumari (2009) avaliando a dissipação do fipronil em água encontraram um DT_{50} médio de 20,63 dias; sendo que este inseticida não foi mais detectado na água após 60º dia.

Estudo similar foi realizado por Ngim; Crosby (2001) com diferentes formulações de fipronil avaliado em condições de lavoura. A degradação de fipronil resultou em tempos de meia-vida variável de 10,5 a 125 h (DT_{50} médio = 5,2 dias) em água a 44,5 a 533 h (DT_{50} médio = 22 dias) no solo, indicando que a persistência de fipronil variou de baixa a moderada. Fipronil também tem sido detectado em águas de rios (MARCHESAN et al., 2007; SILVA et al., 2009) sendo que a contaminação está relacionada com a lenta degradação em água, e também, com o tempo de meia-vida (DT_{50}) que pode ser maior que 100 dias em função do modo de aplicação (tratamento de sementes ou da planta), variável também com o pH do meio (TINGLE et al. 2003).

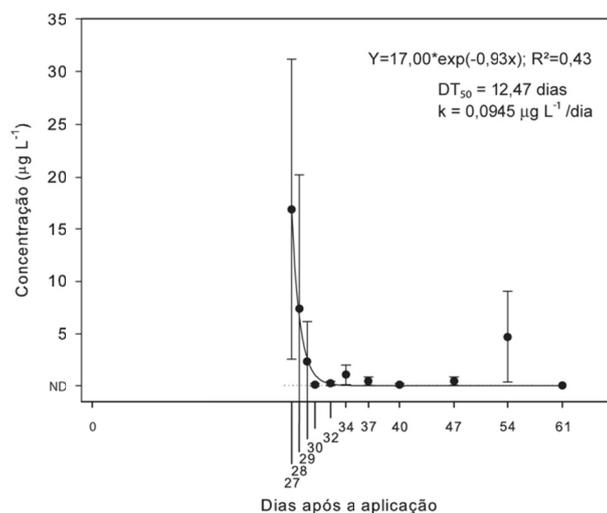


Figura 8 - Curva de dissipação de fipronil na água de irrigação das parcelas com arroz cultivado no sistema de plantio direto na safra de 2007/08. Santa Maria, RS. 2010.

Eventos como a precipitação pluvial e a suplementação de água para manter a altura da lâmina constante na lavoura são fatores adicionais que podem modificar a concentração dos agrotóxicos. Assim, quanto menor o intervalo de tempo entre a aplicação e as chuvas maior será a vulnerabilidade dos mananciais hídricos à jusante das lavouras de arroz. Estes fatores também foram evidenciados por Kimbrought; Litke (1996) e Sudo et al. (2002). Battaglin; Hay (1996) reportaram a necessidade do monitoramento de agrotóxicos em corpos d'água principalmente quando estes produtos são aplicados em períodos com chuvas frequentes e intensas.

Conclusões

Os resultados mostraram que a concentração dos agrotóxicos na água decresceu com o tempo variando entre os produtos estudados. Nas duas safras, em média, a persistência decresceu na seguinte ordem: quincloraque > bispiribaque-sódico = penoxsulam > carbofurano > imazapique > imazetapir = fipronil > clomazona com persistência de 84, 60, 60, 42, 39, 28, 28 e 25 dias,

respectivamente. Dentre os agrotóxicos, quincloraque mostrou maior tempo de dissipação (DT_{50}) com 15,4 dias, enquanto clomazona apresentou o menor valor de meia-vida na água com 1,9 dias.

Para realizar o manejo sustentável, é importante estabelecer os limites de tolerância de cada agrotóxico utilizado nas lavouras. Além disso, são necessários estudos adicionais de análise de risco ambiental nas concentrações detectadas particularmente para aqueles produtos com maior potencial de contaminação.

Referências

AICHELE, T. M.; PENNER, D. Adsorption, desorption, and degradation of imidazolinones in soil. **Weed Technology**, Lawrence, v. 19, n. 1, p. 154-159, jan./fev. 2005.

AVILA, L. A. Imazethapyr: **Red rice control and resistance, and environmental fate: Imazethapyr adsorption and availability in three soils as affected by soil moisture contend**. 2005. 95f. These (Doctor of Philosophy) - Texas A&M University, Texas, 2005.

AZZOUZI, M. et al. Abiotic degradation of imazethapyr in aqueous solution. **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 37, n. 5, p. 445-451, 2002.

BATTAGLIN, W.; HAY, L. Effects of sampling strategies of estimates of annual mean herbicide concentration in Midwestern rivers. **Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 889-896, 1996.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria n.518, 25 de março de 2004**. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências. Brasília, 2004. 15p.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução n. 357 de 17 de março de 2005. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF. 23 p.

CABRERA, L. et al. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do Estado do RS. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 1982-1986, 2008.

CALDAS, S. S. et al. Pesticide residue determination in groundwater using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array detector and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Brazilian Chemical Society**, 2009. No prelo.

CANTWELL, J. R. et al. Biodegradation characteristics of imazaquin and imazethapyr. **Weed Science**, Lawrence, v. 37, n. 6, p. 815-819, Nov./Dec, 1989.

CHOPRA I.; KUMARI B. Dissipation of fipronil in water under laboratory conditions. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 83, p. 828-831, 2009.

CONAB. Estimativas de safras. **Indicadores da Agropecuária**, Brasília, v. 9, n. 2, p. 8, fev. 2000.

COSTA, L. L. F. et al. Determinação de herbicidas usados no cultivo de arroz irrigado na região Sul do estado de Santa Catarina através da SPME-GC-ECD. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 79-83, 2008.

CUMMING, J. P.; DOYLE, R. B.; BROWN, P. H. Clomazone dissipation in four Tasmanian topsoils. **Weed Science**, Lawrence, v. 50, p. 405-409, 2002.

DOWAGRO. Penoxsulan: broad spectrum herbicide for turf. **Global Technical Bulletin**, 2004. Disponível em: <<http://dowagro.com/PublishedLiterature/dh0115/0901b8038011596a.pdf?filepath=science/pdfs/noreq/010-80058.pdf&from=GetDoc>> Acesso em: 30 jan. 2010.

EC - EUROPEUM COMMUNITY. Council Directive 98/83/EC of 1998 on the quality of water intended for human consumption. **Official Journal**, L 330, p. 32-54, 05 Dec. 1998. (Community legislation in force document, 398).

EHLERS, G. A. C.; LOIBNER, A. P. Linking organic pollutant (bio) availability with geosorbent properties and biomimetic methodology: A review of geosorbent characterization and (bio) availability prediction. **Environmental Pollution**, v. 141, n. 3, p. 494-512, 2006.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA Solos, 2006. 306 p.

EVER, S. **Environmental fate of carbofuran**. Environmental Monitoring Branch. Sacramento: Department of Pesticide Regulation, 2002. Disponível em: <<http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/carbofuran.pdf>>. Acesso em: 26 jan. 2010.

FLINT, J. L.; WITT, W. W. Microbial degradation of imazaquin and imazethapyr. **Weed Science**, Lawrence, v. 45, n. 4, p. 586-591, jul./ago. 1997.

GOETZ, A. et al. Degradation and field persistence of imazethapyr. **Weed Science**, Lawrence, v. 38, n. 4/5, p. 421-428, jul./out. 1990.

GONÇALVES, F. F. **Estudo de métodos empregando HPLC-DAD e LC-MS/MS para determinação de resíduos de herbicidas em água e solo do cultivo de arroz irrigado**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007. Disponível em: <http://cascavel.cpd.ufsm.br/tede/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1715>. Acesso em: 25 jan. 2010.

GRYNES, C. et al. Response of soybean (*Glycine max*) and rice (*Oryza sativa*) in rotational to AC 263, 222. **Weed Technology**, Lawrence, v. 9, n. 3, p.504-511, mai./jun. 1995.

HART, R. et al. Imazethapyr herbicide. In: SHANER, D.; CONNOR, S. (Eds.) **The imidazolinones herbicides**. Boca Raton: CRC Press, 1991. p. 247-256.

HUGER, A.; BACH, M.; FREDE, H. G. Pollution of surface waters with pesticides in Germany: modeling non-point source inputs. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 80, p. 191-204, 2000.

JABUSCH, T. W.; TJEERDEMA, R. S. Microbial degradation of penoxsulam in flooded rice field soils. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 54, p. 5962-5967, 2006 a.

JABUSCH, T. W.; TJEERDEMA, R. S. Photodegradation of penoxsulam. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 54, p. 5958-5961, 2006 b.

JOHNSON, T. C. et al. Penoxsulam-structure-activity relationships of triazolopyrimidine sulfonamides. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 17, p. 4230-4240, 2009.

JOHNSON, W. G.; LAVY, T. L. Organic chemicals in the environment. Persistence of carbofuran and molinate in flooded rice culture. **Journal of Environmental Quality**, v. 24, p. 487-493, 1995.

KIMBROUGHT, R. A.; LITKE, D. W. Pesticides in stream draining agricultural and urban areas in Colorado. **Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 908-916, 1996.

KURZ, M. H. S. **Estudo de métodos empregando extração em fase sólida e análise por HPLC-DAD e GC-ECD para determinação de resíduos de pesticidas em águas e degradação a campo**. 2007. 161f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.

KURZ, M. H. S. et al. Rapid and accurate HPLC-DAD method for the determination of the herbicide bispyribac-sodium in surface water, and its validation. **Quimica Nova**, v. 32, n. 6, p. 1457-1460, 2009.

LALAH, J. O.; WANDIGA, S. O. Distribution and dissipation of carbofuran in a paddy field in the Kano Plains of Kenya. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 56, p. 584-593, 1996.

LAVY, T. L. et al. Environmental implications of pesticides in rice production. In: **Rice research studies**. [S.l.: s.n.], 1997. p. 63-67. (Arkansas Agricultural Experimental Station. Fayetteville, Arkansas, Research Serie, v. 460).

LOUX, M. M. et al. Adsorption of imazaquin and imazethapyr on soils, sediments and selected adsorbents. **Weed Science**, v. 37, n. 5, p. 712-718, sep./oct. 1989.

MACHADO et al. Consumo de água e perdas de nutrientes e de sedimentos na água de drenagem inicial do arroz irrigado. **Ciência Rural**, v. 36, n. 1, p. 65-71, jan./fev. 2006.

MANGELS, G. Imazethapyr herbicides. In: SHANER, D.; CONNOR, S. (Eds.). **The imidazolinones herbicides**. Boca Raton: CRC Press, 1991. p. 191-209.

MARCHESAN, E. et al. Rice herbicide monitoring in two Brazilian rivers during the rice growing season. **Scientia Agricola**, v. 64, n. 2, p. 131-137, mar./abr. 2007.

MARCOLIN, E.; MACEDO, V. R. M.; GENRO JR, S. A. Persistência do herbicida imazethapyr na lâmina de água em três sistemas de cultivo de arroz irrigado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 3.; REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 25., 2003, Balneário Camboriú, SC. **Anais...** Camboriú: Epagri, 2003. p. 686-688.

MARCOLIN, E; MACEDO, V. R. M.; GENRO JR., S. A. Persistência do herbicida imazethapyr na lâmina de água em diferentes sistemas de cultivo de arroz irrigado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 4.; REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 26., 2005, Santa Maria, RS. **Anais...** Santa Maria: UFSM, 2005. p. 560-562.

MOREIRA, M. R. S. et al. Monitoramento dos resíduos de carbofurano em área de produção de arroz irrigado - Taubaté, São Paulo. **Arquivo do Instituto Biológico**, v. 71, n. 2, p. 221-226, 2004.

NGIM, K. K.; CROSBY, D. G. Abiotic processes influencing fipronil and desthiofipronil dissipation in California, USA, rice fields. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 972-977, 2001.

NOLDIN, J. A. et al. Persistência do herbicida clomazona em arroz irrigado em sistema pré-germinado. In: REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 22. Balneário Camboriú, 1997. **Anais...** Itajaí: EPAGRI, 1997. p. 363-364.

PEIXOTO S. C. **Estudo da estabilidade a campo dos pesticidas Carbofurano e Quincloraque em água de lavoura de arroz irrigado empregando SPE E HPLC-DAD**. 2007. 129f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.

PIGNATELLO, J. J.; XING, B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. **Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 1, p. 1-11, jan./feb. 1996.

PLESE, L. P. M. Kinetics of carbosulfan hydrolysis to carbofuran and the subsequent degradation of this last compound in irrigated rice fields. **Chemosphere**, v. 60, n. 2, p. 149-156, Jul. 2005.

PRIMEL, E. G. et al. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: Predição teórica e monitoramento. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 605-609, jul./ago. 2005.

QUAYLE, W. C.; OLIVER, D. P.; ZRNA, S. Field dissipation and environmental hazard assessment of clomazone, molinate, and thiobencarb in Australian rice culture. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 54, n. 19, p. 7213-7220, 2006.

RENEW, J. E.; HUANG, C. H. Simultaneous determination of fluoroquinolone, sulfonamide, and trimethoprim antibiotics in waste water using tandem solid-phase extraction and liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1042, p. 113-121, 2004.

SANTOS, F. M dos.et al. Persistência dos herbicidas imazethapyr e clomazone em lâmina de água do arroz irrigado. **Planta Daninha**, v. 26, n. 4, p. 875-881, jul./ago.2008.

SCRANO, L. et al. Photocatalytic degradation of terbuthylazine in the presence of organic matter. In: MEDITERRAN CONFERENCE ON CHEMISTRY AND MEDITERRANEAN SEA, Tranto, 1995, Italy. **Proceedings...** Tranto, Italy: [s.n.], 1995. p. 23–27.

SENSEMAN, S. A. **Herbicide Handbook**. 9. th. ed. Lawrence: Weed Science Society of America, 2007. 458 p.

SILVA D. R. O. da et al. Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil. **Ciência Rural**, v. 39, n. 9, dez. 2009.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: genesis, composition and reactions**. 2nd ed. New York: Wiley Interscience, 1994. 512 p.

SUDO, M. et al. Concentration and loading pesticides residues in Lake Biwa basin (Japan). **Water Reserch**, v. 36, p. 315-329, 2002.

TARAZONA, J. V.; SANCHEZ, P. Development of an innovative conceptual model and a tiered testing strategy for the ecological risk assessment of rice pesticides. **Paddy and Water Environment**, v. 4, n. 1, p. 53-59, 2006.

TINGLE, C. C. et al. Fipronil: environmental fate, ecotoxicology, and human health concerns. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 176, p. 1-66, 2003.

TOMLIN, C. D. S. (Ed.). **The pesticide manual**. 11th ed. Farnham, Surrey, UK: British Crop Protection Council, 2000.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Pesticides Fact Sheet: Penoxsulan.[S.I.]**, 2004. 24p.

WERSHAU, R. L.; AIKEN, G. R. **Humic substances in soils, sediments and water**. Wiley: Interscience, 1995. 692p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking water quality**. 2. ed. Geneva: WHO, 1996. p. 940-946. (Health criteria and other supporting information, v. 2).

ZANELLA, R. et al. Development and validation of a high-performance liquid chromatographic procedure for the determination of herbicide residues in surface and agriculture waters. **Journal of Separation Science**, v. 26, p. 935-938, 2003.

ZANELLA, R. et al. Study of the degradation of the herbicide clomazone in distilled and in irrigated rice field waters using HPLC-DAD and GC-MS. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 5, p. 987-995. 2008.

CAPÍTULO II

EFEITO DE AGROTÓXICOS NA QUALIDADE DA ÁGUA DA LAVOURA DE ARROZ

EFFECT OF AGROCHEMICALS ON RICE PADDY WATER QUALITY

Resumo

No Rio Grande do Sul, Brasil, a lavoura de arroz (*Oryza sativa* L.) apresenta potencial de contaminação de mananciais hídricos quando a drenagem inicial é realizada. Este experimento teve como objetivo avaliar o efeito da aplicação de diversos agrotóxicos na qualidade da água de irrigação durante o ciclo do arroz estabelecido no sistema cultivo direto. O experimento foi realizado a campo, na UFSM, Santa Maria, RS nas safras de 2007/08 e 2008/09. O delineamento experimental foi de blocos ao acaso com três repetições. Foram aplicados os herbicidas imazetapir (75 g i.a. ha⁻¹) + imazapique (25 g i.a. ha⁻¹), bispiribaque-sódico (50 g i.a. ha⁻¹), penoxsulam (48 g i.a. ha⁻¹), clomazona (600 g i.a. ha⁻¹), quincloraque (375 g i.a. ha⁻¹), e os inseticidas carbofurano (400 g i.a. ha⁻¹) e fipronil (37,5 g i.a. ha⁻¹), além do tratamento controle (padrão). A adubação foi de 10 kg N ha⁻¹, 40 kg P₂O₅ ha⁻¹ e 40 kg K₂O ha⁻¹. O N cobertura foi aplicado na dose de 100 kg ha⁻¹, metade no início do perfilhamento e o restante na iniciação do primórdio panícula (IDP). Excetuando-se fipronil, o qual foi usado no tratamento de sementes, os demais agrotóxicos foram aplicados com o arroz em estágio V₃/V₄, em solo seco, seguido da irrigação. As amostras de água foram coletadas no 3º, 14º, 28º, 56º e no 88º dia após o início da inundação. Os elementos boro (B), cálcio (Ca), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), enxofre (S), estanho (Sn), ferro (Fe), potássio (K), magnésio (Mg), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni) e fósforo (P), foram determinados pelo método de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Os ânions fluoreto (F⁻), cloreto (Cl⁻), sulfato (SO₄²⁻), fosfato (PO₄³⁻), nitrito (NO₂) e nitrato (NO₃) foram determinados pelo método de Cromatografia Iônica (IC), e a demanda biológica de oxigênio (DBO) foi realizada pelo método padrão. Os resultados mostraram que a aplicação dos herbicidas imazetapir (75 g i.a. ha⁻¹) + imazapique (25 g i.a. ha⁻¹), bispiribaque-sódico (50 g i.a. ha⁻¹), penoxsulam (48 g i.a. ha⁻¹), clomazona (600 g i.a. ha⁻¹), quincloraque (375 g i.a. ha⁻¹) e os inseticidas carbofurano (400 g i.a. ha⁻¹) e fipronil (37,5 g i.a. ha⁻¹) não acarreta grande alteração na qualidade da água, quando comparada à qualidade da água de irrigação do tratamento controle (padrão). Em geral, os valores dos

parâmetros físicos e químicos da água estiveram em concordância com os valores limites utilizados pelas agências ambientais e usados como referência neste estudo.

Palavras-chave: *Oryza sativa*, nutrientes, metais, ânions, agrotóxicos

Abstract

In Rio Grande do Sul, Brazil, rice fields (*Oryza sativa* L.) have a potential to contaminate surface water when drainage is carried out. This experiment aimed to evaluate the effects of agrochemicals on irrigation water quality during the rice cultivation cycle in a direct cultivation system. The field experiment was carried out in Santa Maria (RS), in crop years 2007/08 and 2008/09. The experimental design used was randomized blocks with three replications. The treatments applied were herbicides imazethapyr (75 g a.i ha⁻¹) + imazapic (25 g a.i ha⁻¹), bispyribac sodium (50 g a.i ha⁻¹), penoxsulan (48 a.i g ha⁻¹), clomazone (600 g a.i ha⁻¹), quinclorac (375 g a.i ha⁻¹), and insecticides carbofuran (400 g a.i ha⁻¹) and fipronil (37.5 g a.i ha⁻¹), as well as a control block. Fertilization used 10 kg N ha⁻¹, 40 kg P₂O₅ ha⁻¹ and 40 kg K₂O ha⁻¹. N in coverage was applied at 100 kg ha⁻¹, half of the dose at the beginning of tillering and the remainder on occasion of the initiation of panicle primordia. Except for fipronil insecticide, which was applied as a seed treatment, the other agrochemicals were applied during rice stages V3/V4 on dry soil followed by irrigation. Water samples were collected on 3rd, 14th, 28th, 56th and 88th days after flooding. The elements boron (B), calcium (Ca), cobalt (Co), chromium (Cr), copper (Cu), sulfur (S), tin (Sn), iron (Fe), potassium (K), magnesium (Mg), manganese (Mn), molybdenum (Mo), nickel (Ni), and phosphorus (P) were determined by Optical Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma (ICP-OES). The anions fluoride (F⁻), chloride (Cl⁻), sulfate (SO₄²⁻), phosphate (PO₄³⁻), nitrite (NO₂) and nitrate (NO₃) were determined by Ion Chromatography (IC). The biological oxygen demand (BOD) was determined by the standard method. The results showed that the application of the herbicides imazethapyr (75 g a.i ha⁻¹) + imazapic (25 g a.i ha⁻¹), bispyribac-sodium (50 g a.i ha⁻¹), penoxsulan (48 a.i g ha⁻¹), clomazone (600 g a.i ha⁻¹), quinclorac (375 g a.i ha⁻¹) and the insecticides carbofuran (400 g a.i ha⁻¹) and fipronil (37.5 g a.i ha⁻¹) did not cause major changes on irrigation water quality, when compared to the control treatment. In general, physical, chemical and biological parameters remained below the values recommended by the environmental agencies used as reference for this study.

Key words: *Oryza sativa*, nutrients, metals, anions, agrochemicals

Introdução

A água é um recurso natural indispensável às necessidades básicas do homem. Em nível mundial tem sido dada relevância à preservação da qualidade dos recursos hídricos devido à importância para o consumo humano e função ecológica. O elevado consumo de água registrado para consumo humano, irrigação e para outras finalidades geram contínuas preocupações quanto à escassez da água. Além disso, os sistemas agrícolas muito intensos, cada vez mais frequentes, conduzem, entre outros, a problemas de deterioração da qualidade da água.

Em nível mundial, a agricultura é o maior usuário da água e também o maior causador de degradação de águas superficiais devido a escoamento superficial, erosão e agroquímicos (FAO, 1996). A cultura do arroz irrigado é a maior consumidora agrícola de água em nível mundial e, em particular, no RS devido ao grande percentual de áreas cultivadas por esta cultura serem irrigadas, provoca ainda impactos desconhecidos sobre o meio aquático.

Sistemas de manejos do solo com o mínimo de revolvimento e com palha em superfície predominam na maioria dos cultivos agrícolas no sul do Brasil. No caso do arroz irrigado, a adoção dos sistemas plantio direto (PD) e cultivo mínimo (CM) teve como objetivo inicial o controle do arroz-vermelho. Nas variantes mais utilizadas no arroz irrigado, PD, com preparo de solo no verão, e CM, com preparo do solo no inverno-primavera, ocorre um revolvimento reduzido do solo, antecipado à semeadura da cultura (SOSBAI, 2007).

A perda de nutrientes pela erosão hídrica é um dos principais fatores do empobrecimento dos solos, redução da capacidade produtiva, aumentos em custo de produção e maior contaminação ambiental. A aplicação de adubos nas lavouras, durante longo período de tempo, tende a aumentar a concentração de fósforo (P) e potássio (K) na superfície do solo, especialmente no sistema PD sem revolvimento do solo (ELTZ et al., 1989). Isto proporciona aumento das concentrações desses nutrientes tanto na água quanto nos sedimentos, que varia com sua concentração no solo (DANIEL et al., 1994), a qual é influenciada pelas adubações e pela cobertura e manejo do solo (SEGANFREDO et al., 1997).

O carregamento de nutrientes que são lixiviados e conduzidos para o sistema de drenagem, origina a perda de recursos materiais e financeiros e agride a

natureza, pois estes nutrientes podem contaminar o meio ambiente, afetando a biota que faz uso destes corpos d'água (FURTADO, et al., 2003). As mudanças da qualidade da água podem ter efeitos cumulativos. Geralmente são de difícil identificação e a remediação pode ser dificultada pela grande fonte de impactos envolvidos.

Nas últimas décadas, a qualidade dos recursos hídricos no RS tem experimentado uma degradação acentuada e a ocorrência de poluição das águas superficiais têm assumido índices alarmantes, não obstante a existência de normativas e regulamentos legais relativos à proteção da qualidade da água (BRASIL - MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2004; Brasil, 2004; CONAMA, 2005; USEPA, 2010). A Organização Mundial de Saúde (OMS) tem tido a preocupação de avaliar as implicações para a saúde humana, associadas à exposição da água de superfície e subterrânea a agroquímicos, tendo definido valores referência para vários agrotóxicos, relativos a exposições máximas para ingestão através da água, consideradas seguras ao longo da vida (WHO, 2006). Os Estados Unidos, através da Agência de Proteção do Ambiente (USEPA), a comunidade europeia (EC, 1998), o Brasil (FATMA, 1999; BRASIL - MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2004; CONAMA, 2005) e o RS através da legislação estadual (RIO GRANDE DO SUL, 1989) estabeleceram limites de concentração para cada agroquímico individual, baseando os limites nos efeitos tóxicos sobre os organismos vivos e persistência no meio ambiente.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência de diversos agrotóxicos na qualidade da água de irrigação durante o ciclo do arroz estabelecido no sistema plantio direto.

Material e Métodos

O local, preparo do solo, semeadura do arroz e as práticas de manejo usadas na condução da cultura foram aquelas preconizadas pelas recomendações da cultura do arroz irrigado (SOSBAI, 2007) bem como os tratamentos estudados, compostos pelas parcelas experimentais cultivadas com arroz irrigado se referem as mesmas descritas no experimento I (Capítulo I).

Para determinação dos parâmetros de qualidade da água das parcelas cultivadas com arroz, foram coletadas amostras de água na subsuperfície da coluna de água das parcelas em cinco datas distintas, sendo realizada no terceiro (3°), 14°, 28°, 56° e no 88° dia após o início da inundação. Estas datas foram escolhidas por coincidir com as coletas da comunidade zooplancônica.

Os procedimentos para a coleta, conservação, transporte e análise foram realizados de acordo com o Standard Methods APHA (APHA, 1998). Para o armazenamento das amostras de água, utilizaram-se frascos de polietileno (tubos tipo *Falcon*) os quais no momento de cada coleta foram lavadas com água da área (parcela) a ser amostrada. As coletas foram realizadas em três pontos diferentes de cada parcela, sendo que as amostras das repetições foram homogeneizadas perfazendo uma única amostra final. As amostras foram identificadas e encaminhadas para o Laboratório de química analítica da UFSM. Os procedimentos analíticos e o princípio do método para cada parâmetro analisado foram: Oxigênio dissolvido (OD) e temperatura (°C) foram medidos no local, utilizando-se um oxímetro digital (marca Instrutherm). A condutividade elétrica (CE), medida em $\mu\text{S cm}^{-1}$, o potencial hidrogeniônico (pH) e a turbidez da água (NTU), foram medidos por condutivimetria, potenciometria e nefelometria, respectivamente. Os equipamentos utilizados foram condutímetro (marca HandyLab Scott), pHmetro digital (marca HandyLab Scott) e turbidímetro (marca PoliControl). A dureza total (mg L^{-1} de CaCO_3) foi determinada pelo método de titulometria complexométrica com EDTA.

Os elementos boro (B), cálcio (Ca), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), enxofre (S), estanho (Sn), ferro (Fe), fósforo (P), potássio (K), magnésio (Mg), manganês (Mn), molibdênio (Mo) e níquel (Ni) foram determinados pelo método de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Os ânions fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}), fosfato (PO_4^{3-}), nitrito (NO_2) e nitrato (NO_3) foram determinados pelo método de Cromatografia Iônica (IC). A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) foi realizada pelo método padrão (Standard Methods 5220D).

Para avaliar a relação entre variáveis e possíveis padrões na distribuição dos dados medidos nos tratamentos nas diferentes datas de amostragem durante o cultivo do arroz foram usadas a Análise de Componentes Principais (PCA) utilizando o programa estatístico CANOCO® (Fa. Biometris, versão 4.5). Previamente, os dados foram verificados quanto à normalidade e homogeneidade das variâncias por

meio do teste de Kolmogorov-Smirnov e Levene, respectivamente. Para fins de normalização da distribuição, os dados que não seguiram uma distribuição normal foram transformados para $\ln(x)$.

Inicialmente, a matriz dos dados foi submetida à PCA para obter a composição das variáveis provendo informações sobre os padrões existentes e na explicação dos fatores responsáveis por estes padrões. A análise de PCA foi executada no sentido de detectar diferenças entre as diferentes amostras ou entre variáveis medidas. A PCA é usada para reduzir o número de variáveis e explicar a mesma soma de variância com menos variáveis (componentes principais) (WU; WANG, 2007).

Os resultados dos parâmetros físicos e químicos da água foram comparados quando possível, as concentrações referências contidas na Portaria n° 518 do Ministério da Saúde (BRASIL – Ministério da Saúde, 2004), a Classe 2 da Resolução CONAMA n° 357, que destina esta para a proteção das comunidades aquáticas (CONAMA, 2005) e USEPA (2010).

Resultados e Discussão

A estatística básica da qualidade da água das parcelas com arroz irrigado submetidas a tratamentos com herbicidas e inseticidas foram baseadas em 40 amostras (8 tratamentos x 5 coletas), para cada safra agrícola, cujos resultados estão sumarizados nas Tabelas 2 a 6 (Safra 2007/08) e nas Tabelas de 7 a 11 (Safra 2008/09). Nestas tabelas estão contemplados a variação (valores máximos e mínimos dentre as cinco datas de amostragem), média e o desvio padrão dos resultados para cada um dos 27 parâmetros analisados. Em geral, as amostras de água apresentaram valores abaixo dos limites de referência de acordo com as normativas usados como referência neste estudo (BRASIL – Ministério da Saúde, 2004; CONAMA, 2005; FATMA, 1999, USEPA, 2010).

Parâmetros físicos

Com relação à temperatura (Tabelas 2, 3, 7 e 8), as amostras de água dos tratamentos que receberam os agrotóxicos apresentaram valores médios de 24 e 19°C, respectivamente nas safras de 2007/08 e de 2008/09. Os valores encontrados para turbidez foram inferiores ao limite de 100 NTU estabelecido na Resolução CONAMA (2005) para a água de classe 2. Valores altos de turbidez na água de drenagem são esperados para o cultivo de arroz com sementes pré-germinadas, em razão das atividades envolvidas no preparo do solo (De DATTA, 1981). Em geral, águas cristalinas apresentam turbidez menor que 10 NTU (unidade nefelométrica de turbidez) e em águas muito turvas, a turbidez da água é maior que 20 NTU (FATMA, 1999). Neste último caso, geralmente a alta concentração de partículas coloidais suspensas na água aumenta a difusão da luz com a absorção de calor. Em decorrência disso, há elevação da temperatura da água e redução da disponibilidade de luz para o fitoplâncton.

Parâmetros químicos

Nos diferentes tratamentos, a análise do pH revelou estabilidade com média geral de 6,6 e 6,0, respectivamente nas safras de 2007/08 e 2008/09 (Tabela 2 e 7). O pH da água depende de sua origem e características naturais, mas pode ser alterado pela inundação da área e pela introdução de xenobióticos. O ecossistema aquático depende do pH e a faixa com estabilidade para as diferentes populações varia de 6 a 9, sendo que as bactérias sobrevivem com pH entre 1,5 e 13,5 e os invertebrados aquáticos, com pH de 6,5 a 7,5.

As concentrações de oxigênio dissolvido (OD) registradas variaram pouco em comparação com o tratamento controle (6,3 mg O₂ L⁻¹). Nas Tabelas 2 e 7, verifica-se que no tratamento com o inseticida fipronil, a concentração de OD registrou a menor média (4,9 mg O₂ L⁻¹) na safra 2007/08. É importante destacar que concentrações de OD menores que 5,0 mg O₂ L⁻¹ influem negativamente na biota aquática (CONAMA, 2005). Em condições normais, a água contém concentração de OD cujo teor de saturação depende da atividade fotossintética (STONE et al., 1990), temperatura e da altitude do local.

Os resultados da dureza total (Tabelas 2 e 7) enquadram-se dentro do limite classificado como água levemente dura (USEPA, 2010). Na safra de 2007/08, verifica-se que o tratamento controle apresentou menor dureza, enquanto que o tratamento com a aplicação do penoxsulam registrou dureza média maior que os demais tratamentos com a aplicação de agrotóxicos. Resultado similar também foi observado para a alcalinidade total (Tabelas 2 e 7), onde o tratamento com penoxsulam proporcionou valor médio mais alto ($44 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) que os demais tratamentos.

Em geral, para a condutividade elétrica (CE) da água, os valores registrados foram relativamente baixos (Tabela 2 e 7), exceto no tratamento com a aplicação do herbicida penoxsulam, onde foi registrado $84 \mu\text{S cm}^{-1}$. Mesmo que as legislações e normativas usadas como referência neste estudo (BRASIL - Ministério da Saúde, 2004; CONAMA, 2005 e USEPA, 2010) não contemplem limites para a CE, os valores encontrados (Tabelas 2 e 7), estão abaixo do nível máximo estabelecido pela CETESB ($100 \mu\text{S cm}^{-1}$), acima do qual, indica ambientes impactados (CETESB, 2010).

As concentrações registradas para Co, Cr, Mo, Ni, Sn, PO_4 e nitrito estiveram abaixo dos níveis de detecção do método de quantificação empregado (Tabelas 3 a 6 e Tabelas 8 a 11); contudo, abaixo dos limites de referência disponíveis usados neste estudo (BRASIL – Ministério da Saúde, 2004; CONAMA, 2005; USEPA, 2010). Para os elementos B, Cu, Mn e os ânions fluoretos, cloretos, sulfatos e nitrato (Tabelas 3 a 6 e Tabelas 8 a 11), os valores encontradas mantiveram-se dentro do que é permitido, de acordo com limites de referência disponíveis usados neste estudo. Já para as concentrações dos elementos Ca, K, Mg, Mo, Sn e S; as agências reguladoras referenciadas neste trabalho, não fazem referência com relação a limites máximos a estes parâmetros. Os valores de Fe e P estiveram acima do limite máximo estabelecido pelas agências reguladoras ($0,3$ e $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente), em todos os tratamentos. Os altos teores de Fe na solução se devem à solubilização de óxidos de ferro, liberando íons Fe^{2+} durante o alagamento do arroz.

Na safra de 2007/08, houve variações entre os tratamentos sendo que as concentrações de Ca, K, Mg, P, S e dos ânions fluoreto, cloreto e sulfato e também a DBO foram maiores com a aplicação do herbicida penoxsulam. Resultado similar também ocorreu na segunda safra (2008/09) para os elementos Ca, Fe e Mn.

Na safra de 2007/08, para a DBO_5 (Tabela 5), exceto o tratamento controle, todos os demais tratamentos com a aplicação de agrotóxicos apresentaram registros maiores que o valor de referência do CONAMA, 2005 ($\leq 5,0 \text{ mg L}^{-1}$) destacando-se as amostras de água com o herbicida penoxsulam (valores maiores $7,2 \text{ mg L}^{-1}$). A DBO_5 representa a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia para a forma inorgânica estável. Portanto, a DBO_5 não representa por si um poluente, mas é uma medida sinalizadora de poluição orgânica (McNEELY et al., 1979).

Tabela 2 - Variação (Var.) média (\bar{X}) e desvio padrão (σ) dos parâmetros pH, temperatura (T), oxigênio dissolvido (OD), dureza total (Dur. T.), alcalinidade total (Alc. T.) e condutividade elétrica (CE) na água nos diferentes tratamentos com a aplicação de agrotóxicos em cinco coletas realizadas na safra de 2007/08. Santa Maria, RS. 2010.

Parâmetros	Limites (Referência)				Herbicidas					Inseticidas		Cont
	CONAMA	Brasil ²	USEPA		Imaz ¹	Bisp	Peno	Clom	Quin	Carb	Fipr	
pH	6-9	-	6,5-8,5	Var.	6,4-7,1	6,2-7,2	6,6-6,8	6,1-6,7	6,2-6,7	6,0-7,2	6,3-6,9	6,1-6,8
				\bar{X}	6,7	6,7	6,7	6,5	6,6	6,5	6,5	6,6
				σ	0,30	0,36	0,11	0,26	0,30	0,43	0,27	0,28
T (°C)	-	-	-	Var.	18-34	18-33	18-33	18-34	18-38	18-33	18-34	18-33
				\bar{X}	24	24	24	24	24	24	24	24
				σ	6,1	5,8	5,7	5,9	5,9	5,7	6	5,7
OD (mg L ⁻¹)	≥5,0	-	-	Var.	3,9-7,4	2,9-7,3	4,0-9,8	3,1-8,0	3,3-6,6	3,0-8,6	2,8-7,2	2,5-9,1
				\bar{X}	5,5	5,5	6,0	5,4	5,4	5,3	4,9	6,3
				σ	1,6	2,1	2,3	2,2	1,4	2,2	1,8	2,5
Dur. T. (mg L ⁻¹)	-	500	-	Var.	17-40	20-40	24-44	16-36	20-36	20-36	19-36	20-32
				\bar{X}	29	28	32	25	26	26	27	24
				σ	9,11	7,92	9,11	7,80	6,01	7,3	6,3	4,48
Alc. T (mg L ⁻¹)	-	-	-	Var.	21-76	20-75	29-83	22-68	22-68	22-58	22-65	25-71
				\bar{X}	37	36	44	33	36	33	35	37
				σ	22	22	22	19	18	14,7	17,4	19
CE (μS.cm ⁻¹)	-	-	-	Var.	50-99	48-97	70-118	46-88	49-90	42-77	39-82	49-90
				\bar{X}	65	67	84	60	67	61	62	66
				σ	21	18	20	16	15	12,4	15,2	15

¹Imaz=imazetapir+imazapique; Bisp=bispiribaque-sódico; Peno=penoxsulam; Clom=clomazona; Quin=quincloraque; Carb=carbofurano; Fipr=fipronil e Cont=tratamento controle.

²Ministério da Saúde (Portaria n. 518, de 25 de março de 2004).

Tabela 3 - Variação (Var.) média (\bar{X}) e desvio padrão (σ) dos parâmetros turbidez, boro (B), cálcio (Ca), cobalto (Co), cromo (Cr) e cobre (Cu) na água nos diferentes tratamentos com a aplicação de agrotóxicos em cinco coletas realizadas na safra de 2007/08. Santa Maria, RS. 2010.

Parâmetros	Limites (Referência)				Herbicidas					Inseticidas		Cont
	CONAMA	Brasil ²	USEPA		Imaz ¹	Bisp	Peno	Clom	Quin	Carb	Fipr	
Turbidez (NTU)	≤100	1	5	Var.	15-24	8,5-29	6,9-18	4,4-22	6,2-19	3,6-23	2,5-19	6,2-22
				\bar{X}	19	19	15	16	15	13	12	12
				σ	4,1	7,6	4,7	7,1	5,3	7,7	7,2	6
B ($\mu\text{g L}^{-1}$)	500	-	-	Var.	10-23	8,5-22	8,5-14	9,2-27	<5,0-21	8,5-17	11-17	7,4-20
				\bar{X}	14	14	12	15	13	11	13	12
				σ	5,3	5,3	2,3	6,8	5,4	3,7	2,2	4,7
Ca (mg L^{-1})	-	-	-	Var.	2,7-8,3	3,3-7,6	4,6-11	0-10	3,3-7,1	3,3-6,7	2,9-6,7	3,0-9,5
				\bar{X}	4,7	4,7	6,8	4,1	4,6	4,3	4,1	4,9
				σ	2,2	1,9	2,7	3,7	1,5	1,4	1,5	2,6
Co ($\mu\text{g L}^{-1}$)	50	-	-	Var.	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
				\bar{X}	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
				σ	0	0	0	0	0	0	0	0
Cr ($\mu\text{g L}^{-1}$)	50	50	100	Var.	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
				\bar{X}	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
				σ	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	-	2000	1300	Var.	<2,5	<2,5	<2,5-3	<2,5-3,1	<2,5-2,8	<2,5-2,9	<2,5	<2,5-2,8
				\bar{X}	<2,5	<2,5	2,6	2,6	2,5	2,6	<2,5	2,6
				σ	0	0	0,25	0,25	0,12	0,18	0	0,15

¹Imaz=imazetapir + imazapique; Bisp=bispiribaque-sódico; Peno=penoxsulam; Clom=clomazona; Quin=quincloraque; Carb=carbofurano; Fipr=fipronil e Cont=tratamento controle.

²Ministério da Saúde (Portaria n. 518, de 25 de março de 2004).

Tabela 4 - Variação (Var.) média (\bar{X}) e desvio padrão (σ) dos parâmetros ferro (Fe), potássio (K), magnésio (Mg), manganês (Mn), molibdênio (Mo) e níquel (Ni) na água nos diferentes tratamentos com a aplicação de agrotóxicos em cinco coletas realizadas na safra de 2007/08. Santa Maria, RS. 2010.

Parâmetros	Limites (Referência)				Herbicidas					Inseticidas		Cont
	CONAMA	Brasil ²	USEPA		Imaz ¹	Bisp	Peno	Clom	Quin	Carb	Fipr	
Fe (mg L ⁻¹)	0,3	0,3	0,3	Var.	0,3-4	0,08-4,1	0,1-3,8	0,01-3,7	0,06-3,7	0,06-2,9	0,37-3,2	0,08-3,2
				\bar{X}	1,7	1,5	1,1	1,1	1,3	0,9	1,2	1,3
				σ	1,43	1,53	1,53	1,76	1,44	1,14	1,22	1,22
K (mg L ⁻¹)	-	-	-	Var.	0,7-2,4	0,8-2,6	1,0-2,8	0,0-1,7	0,7-2,9	0,7-2,5	0,8-2,6	0,6-2,4
				\bar{X}	1,4	1,5	1,6	0,9	1,5	1,4	1,5	1,3
				σ	0,63	0,68	0,74	0,67	0,86	0,71	0,87	0,73
Mg (mg L ⁻¹)	-	-	-	Var.	2,2-5,7	2,6-5,1	3,1-6,8	0-6,5	2,6-4,8	2,6-4,8	2,4-4,3	2,4-5,8
				\bar{X}	3,4	3,5	4,2	2,8	3,3	3,2	3,1	3,4
				σ	1,48	1,09	1,46	2,31	0,88	0,92	0,70	1,4
Mn (μ g L ⁻¹)	100	100	50	Var.	<1,0-32	<1,0-33	<1,0-35	<1,0-18	<1,0-16	<1,0-13	1,7-16	<1,0-63
				\bar{X}	10	9,4	8,8	6,7	4,8	5,0	6,6	16
				σ	12	13	15	6,6	6,3	4,9	5,7	27
Mo (μ g L ⁻¹)	-	-	-	Var.	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
				\bar{X}	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
				σ	0	0	0	0	0	0	0	0
Ni (μ g L ⁻¹)	25	-	-	Var.	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
				\bar{X}	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
				σ	0	0	0	0	0	0	0	0

¹Imaz=imazetapir + imazapique; Bisp=bispiribaque-sódico; Peno=penoxsulam; Clom=clomazona; Quin=quincloraque; Carb=carbofurano; Fipr=fipronil e Cont=tratamento controle.

²Ministério da Saúde (Portaria n. 518, de 25 de março de 2004).

Tabela 5 - Variação (Var.) média (\bar{X}) e desvio padrão (σ) dos parâmetros fósforo (P), estanho (Sn), enxofre (S), fluoreto, cloreto e sulfato na água nos diferentes tratamentos com a aplicação de agrotóxicos em cinco coletas realizadas na safra de 2007/08. Santa Maria, RS. 2010.

Parâmetros	Limites (Referência)				Herbicidas					Inseticidas		Cont
	CONAMA	Brasil ²	USEPA		Imaz ¹	Bisp	Peno	Clom	Quin	Carb	Fipr	
P ($\mu\text{g L}^{-1}$)	50	-	-	Var.	<20-196	30-292	35-292	<20-258	47-222	<20-194	24,6-191	<20-192
				\bar{X}	93	111	122	126	115	87,5	109,9	98
				σ	65	103	102	90	72	65	74	73
Sn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	-	-	-	Var.	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
				\bar{X}	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
				σ	0	0	0	0	0	0	0	0
S (mg L^{-1})	-	-	-	Var.	0,2-0,9	0,2-1	0,3-1,2	0,2-0,9	0,2-1,1	0,2-0,9	0,2-0,9	0,2-1
				\bar{X}	0,5	0,6	0,7	0,5	0,6	0,51	0,5	0,5
				σ	0,26	0,33	0,34	0,28	0,33	0,27	0,28	0,32
Fluoreto ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1400	1500	4000	Var.	102-249	120-237	144-263	105-271	112-238	108-209	94-210	99-250
				\bar{X}	171,6	177,2	199,2	179,2	170,8	164,4	162,9	175,0
				σ	65	52	52	73	54	49	56	70
Cloreto (mg L^{-1})	250	250	250	Var.	<0,01-5	<0,01-4	<0,01-5	<0,01-4	<0,01-4	<0,01-4	<0,01-3	<0,01-3
				\bar{X}	2,7	2,7	3,1	2,2	2,4	2,5	1,7	2,0
				σ	1,9	1,7	2	1,7	1,7	1,8	1,3	1,5
Sulfato (mg L^{-1})	250	250	250	Var.	<0,05-1,3	0,08-1,3	0,08-1,8	0,10-1,2	0,10-1,4	<0,05-1	<0,05-1	<0,05-1
				\bar{X}	0,3	0,4	0,5	0,3	0,5	0,3	0,3	0,3
				σ	0,54	0,53	0,75	0,47	0,56	0,52	0,40	0,44

¹Imaz=imazetapir + imazapique; Bisp=bispiribaque-sódico; Peno=penoxsulam; Clom=clomazona; Quin=quincloraque; Carb=carbofurano; Fipr=fipronil e Cont=tratamento controle.

²Ministério da Saúde (Portaria n. 518, de 25 de março de 2004).

Tabela 6 - Variação (Var.) média (\bar{X}) e desvio padrão (σ) dos parâmetros fosfato, nitrito, nitrato e DBO₅ na água nos diferentes tratamentos com a aplicação de agrotóxicos em cinco coletas realizadas na safra de 2007/08. Santa Maria, RS. 2010.

Parâmetros	Limites (Referência)				Herbicidas					Inseticidas		Cont
	CONAMA	Brasil ²	USEPA		Imaz ¹	Bisp	Peno	Clom	Quin	Carb	Fipr	
Fosfato ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10000	-	-	Var.	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
				\bar{X}	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
				σ	0	0	0	0	0	0	0	0
Nitrito ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1000	1000	1000	Var.	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
				\bar{X}	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
				σ	0	0	0	0	0	0	0	0
Nitrato ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10000	10000	10000	Var.	<50	<50- 93	<50	<50	<50	<50	<50	<50
				\bar{X}	<50	58,5	<50	<50	<50	<50	<50	
				σ	0	19,1	0	0	0	0	0	
DBO ₅ (mg L^{-1})	≤5,0	-	-	Var.	1,5-8	1,0-23	1,5-21	2,0-14,	1,0-10	n.a.	n.a.	1,0-7
				\bar{X}	5,10	6,90	7,20	6,60	5,50	n.a.	n.a.	3,30
				σ	2,4	9,5	7,9	4,9	3,3	n.a.	n.a.	2,3

¹Imaz=imazetapir + imazapique; Bisp=bispiribaque-sódico; Peno=penoxsulam; Clom=clomazona; Quin=quincloraque; Carb=carbofurano; Fipr=fipronil e Cont=tratamento controle.

²Ministério da Saúde (Portaria n. 518, de 25 de março de 2004).

n.a. Amostras não analisadas para este parâmetro.

Tabela 7 - Variação (Var.) média (\bar{X}) e desvio padrão (σ) dos parâmetros pH, temperatura (T), oxigênio dissolvido (OD), dureza total (Dur. T.), alcalinidade total (Alc. T.) e condutividade elétrica (CE) na água nos diferentes tratamentos com a aplicação de agrotóxicos em cinco coletas realizadas na safra de 2008/09. Santa Maria, RS. 2010.

Parâmetros	Limites (Referência)				Herbicidas					Inseticidas		Cont
	CONAMA	Brasil ²	USEPA		Imaz ¹	Bisp	Peno	Clom	Quin	Carb	Fipr	
pH	6-9	-	6,5-8,5	Var.	6,0-6,5	5,9-6,4	6,0-6,3	5,7-6,3	5,9-6,2	5,9-6,2	5,9-6,2	5,9-6,5
				\bar{X}	6,2	6,2	6,2	6	6	6	6,0	6,1
				σ	0,21	0,22	0,16	0,26	0,11	0,15	0,14	0,27
T (°C)	-	-	-	Var.	7,3-26	6,9-26	6,3-26	7,4-26	7,2-26	6,5-25	7,1-25	6,4-26
				\bar{X}	19	19	19	19	19	19	19	19
				σ	7,1	7,3	7,5	7	7,1	7,4	7,2	7,5
OD (mg L ⁻¹)	≥5,0	-	-	Var.	2,7-7,5	2,2-7,5	2,1-7,4	2,8-8	2,6-7	2,9-7,6	2,6-7,3	2,5-8,3
				\bar{X}	5,7	5,3	4,9	5,8	5,3	5,7	5,3	5,1
				σ	2,2	2,2	2,2	2,5	1,9	2	2,3	2,4
Dur. T. (mg L ⁻¹)	-	500	-	Var.	20-36	12-35	14-36	14-30	12-28	12-33	16-30	16-30
				\bar{X}	26	24	25	22	19	20	23	20
				σ	7	9,9	8	5,7	6,7	8	5,7	5,7
Alc. T (mg L ⁻¹)	-	-	-	Var.	-	-	-	-	-	-	-	-
				\bar{X}	-	-	-	-	-	-	-	-
				σ	-	-	-	-	-	-	-	-
CE (μS.cm ⁻¹)	-	-	-	Var.	40-96	37-97	45-97	43-70	33-77	34-65	33-71	39,4-84
				\bar{X}	69	67	68	56	56	53	54	63
				σ	22	22,4	19,4	9,9	15,8	11,9	13,6	17,7

¹Imaz=imazetapir + imazapique; Bisp=bispiribaque-sódico; Peno=penoxsulam; Clom=clomazona; Quin=quincloraque; Carb=carbofurano; Fipr=fipronil e Cont=tratamento controle.

²Ministério da Saúde (Portaria n. 518, de 25 de março de 2004).

Tabela 8 - Variação (Var.) média (\bar{X}) e desvio padrão (σ) dos parâmetros turbidez, boro (B), cálcio (Ca), cobalto (Co), cromo (Cr) e cobre (Cu) na água nos diferentes tratamentos com a aplicação de agrotóxicos em cinco coletas realizadas na safra de 2008/09. Santa Maria, RS. 2010.

Parâmetros	Limites (Referência)				Herbicidas					Inseticidas		Cont
	CONAMA	Brasil ²	USEPA		Imaz ¹	Bisp	Peno	Clom	Quin	Carb	Fipr	
Turbidez (NTU)	≤100	1	5	Var.	4,7-17	3,8-13	7,2-17	3,6-14	4,3-15	4,6-14	3,0-14	5,6-15
				\bar{X}	12	10	13	9,4	11	11	9,7	13
				σ	5,1	3,9	3,7	4	4,2	3,9	4,3	4,1
B ($\mu\text{g L}^{-1}$)	500	-	-	Var.	12-19	10-20	10-20	11-19	12-19	9,4-18	11-16	9,8-17
				\bar{X}	16	14	15	14	15	13	14	13
				σ	3,9	4,3	3,8	3,6	3	3,7	2,5	3,0
Ca (mg L^{-1})	-	-	-	Var.	3,1-9,5	2,5-9,5	4-10,3	2,2-6,6	3,6-7,3	2,8-6,5	2,7-7,9	3,4-7,5
				\bar{X}	5,9	5,7	6,4	4,4	5,5	4,7	5,2	5,4
				σ	2,4	2,7	2,5	1,6	1,3	1,3	1,9	1,6
Co ($\mu\text{g L}^{-1}$)	50	-	-	Var.	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
				\bar{X}	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
				σ	0	0	0	0	0	0	0	0
Cr ($\mu\text{g L}^{-1}$)	50	50	100	Var.	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
				\bar{X}	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
				σ	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	-	2000	1300	Var.	<2,5-2,8	<2,5	<2,5	<2,5-4,2	<2,5-4,4	<2,5-2,9	<2,5-2,8	<2,5-3,5
				\bar{X}	2,5	<2,5	<2,5	2,9	2,9	2,6	2,5	2,7
				σ	0,1	0	0	0,7	0,8	0,16	0,14	0,46

¹Imaz=imazetapir + imazapique; Bisp=bispiribaque-sódico; Peno=penoxsulam; Clom=clomazona; Quin=quincloraque; Carb=carbofurano; Fipr=fipronil e Cont=tratamento controle.

²Ministério da Saúde (Portaria n. 518, de 25 de março de 2004).

Tabela 9 - Variação (Var.) média (\bar{X}) e desvio padrão (σ) dos parâmetros ferro (Fe), potássio (K), magnésio (Mg), manganês (Mn), molibdênio (Mo) e níquel (Ni) na água nos diferentes tratamentos com a aplicação de agrotóxicos em cinco coletas realizadas na safra de 2008/09. Santa Maria, RS. 2010.

Parâmetros	Limites (Referência)				Herbicidas					Inseticidas		Cont
	CONAMA	Brasil ²	USEPA		Imaz ¹	Bisp	Peno	Clom	Quin	Carb	Fipr	
Fe (mg L ⁻¹)	0,3	0,3	0,3	Var.	1-2,9	0,9-3	0,8-4,3	1,1-2,2	0,9-2,3	1,1-1,6	0,7-3,2	1-2,9
				\bar{X}	1,8	1,7	2,2	1,5	1,5	1,4	1,8	1,8
				σ	0,8	0,9	1,4	0,5	0,5	0,21	1,01	0,74
K (mg L ⁻¹)	-	-	-	Var.	0,4-2,9	0,2-2,6	0,5-2,3	0,4-3,1	0,6-3,0	1,1-2,7	0,2-2,8	0,3-2,9
				\bar{X}	1,4	1,3	1,2	1,2	1,3	1,2	1	1,2
				σ	0,9	0,87	0,76	1	0,9	0,92	1,04	1,05
Mg (mg L ⁻¹)	-	-	-	Var.	2,1-5,1	1,9-5,2	2,2-4,8	1,8-3,5	2,5-4,5	1,1-3,6	1,8-3,8	1,8-4
				\bar{X}	3,2	3,2	3,3	2,6	3,2	2,7	2,8	2,8
				σ	1,2	1,3	1	0,6	0,8	0,74	0,84	0,79
Mn (μ g L ⁻¹)	100	100	50	Var.	<2,5-36	<2,5-29	<2,5-45	<2,5-33	<2,5-5,3	<2,5-11	<2,5-28	<2,5-30
				\bar{X}	9,8	8,5	11,5	9	3,1	4,8	8,3	9,2
				σ	15	11	19	13	1,2	3,7	11	11,8
Mo (μ g L ⁻¹)	-	-	-	Var.	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
				\bar{X}	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5
				σ	0	0	0	0	0	0	0	0
Ni (μ g L ⁻¹)	25	-	-	Var.	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
				\bar{X}	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
				σ	0	0	0	0	0	0	0	0

¹Imaz=imazetapir + imazapique; Bisp=bispiribaque-sódico; Peno=penoxsulam; Clom=clomazona; Quin=quincloraque; Carb=carbofurano; Fipr=fipronil e Cont=tratamento controle.

²Ministério da Saúde (Portaria n. 518, de 25 de março de 2004).

Tabela 10 - Variação (Var.) média (\bar{X}) e desvio padrão (σ) dos parâmetros fósforo (P), estanho (Sn), enxofre (S), fluoreto, cloreto e sulfato na água nos diferentes tratamentos com a aplicação de agrotóxicos em cinco coletas realizadas na safra de 2008/09. Santa Maria, RS. 2010.

Parâmetros	Limites (Referência)				Herbicidas					Inseticidas		Cont
	CONAMA	Brasil ²	USEPA		Imaz ¹	Bisp	Peno	Clom	Quin	Carb	Fipr	
P ($\mu\text{g L}^{-1}$)	50	-	-	Va	22-150	44-106	55-164	48-180	80-484	57-103	31-157	33-158
				\bar{X}	85	78	103	108	207	80	101	79
				σ	50	26	50	53	161	19	51	48
Sn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	-	-	-	Va	<5	<5-8	<5	<5	<5-8	<5	<5	<5
				\bar{X}	<5	5,6	<5	<5	5,6	<5	<5	<5
				σ	0	1,4	0	0	1,4	0	0	0
S (mg L^{-1})	-	-	-	Va	0,2-0,8	0,2-0,7	0,2-0,6	0,2-0,8	0,3-0,8	0,21-0,6	0,22-0,7	0,22-0,7
				\bar{X}	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4
				σ	0,24	0,18	0,14	0,25	0,21	0,14	0,19	0,18
Fluoreto ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1400	1500	4000	Va	89-225	101-229	109-221	84-191	103-214	95-177	88-191	95-217
				\bar{X}	146	158	152	145	165	137	144	159
				σ	52	51	47	43	49	33,94	43,82	54,52
Cloreto (mg L^{-1})	250	250	250	Va	1,5-7	1-5,8	2,1-6,8	1,9-7,2	2,5-6,7	1,1-5,7	0,7-6,0	0,9-6,0
				\bar{X}	4,3	3,8	3,9	4,1	4,1	3,4	3	3,4
				σ	2,5	1,9	1,9	2,4	1,9	2,1	2,3	2,2
Sulfato (mg L^{-1})	250	250	250	Va	<0,1-1,4	<0,1-1,4	<0,1-1,1	<0,1-2,3	<0,1-1,3	0,1-1,2	0,1-1,4	0,1-1,3
				\bar{X}	0,4	0,4	0,3	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4
				σ	0,6	0,6	0,4	0,9	0,5	0,46	0,59	0,55

¹Imaz=imazetapir + imazapique; Bisp=bispiribaque-sódico; Peno=penoxsulam; Clom=clomazona; Quin=quincloraque; Carb=carbofurano; Fipr=fipronil e Cont=tratamento controle.

²Ministério da Saúde (Portaria n. 518, de 25 de março de 2004).

Tabela 11 - Variação (Var.) média (\bar{X}) e desvio padrão (σ) dos parâmetros fosfato, nitrito, nitrato e DBO₅ na água nos diferentes tratamentos com a aplicação de agrotóxicos em cinco coletas realizadas na safra de 2008/09. Santa Maria, RS. 2010.

Parâmetros	Limites (Referência)				Herbicidas					Inseticidas		Cont
	CONAMA	Brasil ²	USEPA		Imaz ¹	Bisp	Peno	Clom	Quin	Carb	Fipr	
Fosfato (mg L ⁻¹)	10	-	-	Var.	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1-1	<0,1	<0,1	<0,1
				\bar{X}	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,3	<0,1	<0,1	<0,1
				σ	0	0	0	0	0,4	0	0	0
Nitrito (µg L ⁻¹)	1000	1000	1000	Var.	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
				\bar{X}	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
				σ	0	0	0	0	0	0	0	0
Nitrato (mg L ⁻¹)	10	10	10	Var.	<0,1-0,8	<0,1-1,3	<0,1-0,9	<0,1-1,5	<0,1-0,7	<0,1-0,8	<0,1-2,8	<0,1-1,4
				\bar{X}	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,6	0,3
				σ	0,35	0,55	0,37	0,64	0,31	0,33	1,22	0,58
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	≤5,0	-	-	Var.	0,5-4	1-4	0,5-8	0,5-7	0,5-6	n.a.	n.a.	1- 2
				\bar{X}	1,9	2,2	2,8	2,7	4,1	n.a.	n.a.	1,2
				σ	1,7	1,3	3,01	2,5	2,3	n.a.	n.a.	0,4

¹Imaz=imazetapir + imazapique; Bisp=bispiribaque-sódico; Peno=penoxsulam; Clom=clomazona; Quin=quincloraque; Carb=carbofurano; Fipr=fipronil e Cont=tratamento controle.

²Ministério da Saúde (Portaria n. 518, de 25 de março de 2004).

n.a. Amostras não analisadas para este parâmetro.

Em geral, a interpretação destes resultados é realizada utilizando-se análise univariada ou através da correlação entre elas. Entretanto, em sistemas naturais estas variáveis podem interagir conduzindo a interpretações inadequadas (PERONA et al. 1999). Todavia, nos resultados obtidos através da análise de PCA baseada na matriz de correlação oriunda da ordenação entre os tratamentos nas respectivas datas de coletas em relação aos parâmetros de qualidade da água não se detectaram alterações das amostras de água entre os tratamentos; sendo que as épocas de coleta foram responsáveis pelas mudanças na qualidade da água nas duas safras analisadas.

Na safra de 2007/08, o eixo 1 da PC (PC1) explica 51,5% da variância total e Cu, S, SO₄ juntamente com a temperatura e o OD se correlacionam positivamente nesse componente. O eixo 2 da PC (PC2) explica 27,2% da variância total, não possuindo variáveis com correlação positiva; e juntos, explicam 78,7% da variação dos parâmetros de qualidade de água (Figura 9).

Quanto às amostras de água, verifica-se a existência de três grupos, sendo identificados por épocas de coleta. O grupo 1 formado pelas amostras de água coletadas aos três dias após o início da inundação, o grupo 2 por amostras realizadas aos 14 e 28 dias; e o grupo 3 pelas amostras coletadas aos 56 e 88 dias. O grupo 1 se correlaciona positivamente com o componente 1, apresentando maior temperatura, concentração de OD, Cu, S e SO₄; e menor DT, Ca, Mg e Cl. Analisando o componente 2, verifica-se menores valores para pH, CE, AT, B, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, S e F no grupo 3.

Na safra de 2008/09, a PC1 explica 53,4% da variância total e Al, K, Na, P, S, Cl, SO₄, NO₃ juntamente com o pH da água se correlacionam positivamente melhor nesse componente. O Ca, Fe, Mg, F e a turbidez da água são as principais variáveis com correlação positiva na PC2 (17%); e ambos explicam 70% da variação dos parâmetros de qualidade de água (Figura 10). Assim, semelhante aos resultados da safra de 2007/08, pode-se identificar cinco grupos separados pelas épocas de coletas da água. Na CP1, há tendência de ocorrer as amostras de água das primeiras coletas (3 e 14 dias após o início da inundação) e as maiores concentrações de Al, K, Na, P, S, Cl, SO₄, NO₃, e valores uniformes de pH; entretanto apresentam menores concentrações do elemento B. Por outro lado, quando se analisa a PC2, verifica-se que as amostras de água coletadas aos 14 e

28 dias apresentam escores positivos, e há tendência de apresentar valores mais altos para Ca, Fe, Mg, F e turbidez e menores valores para OD em água.

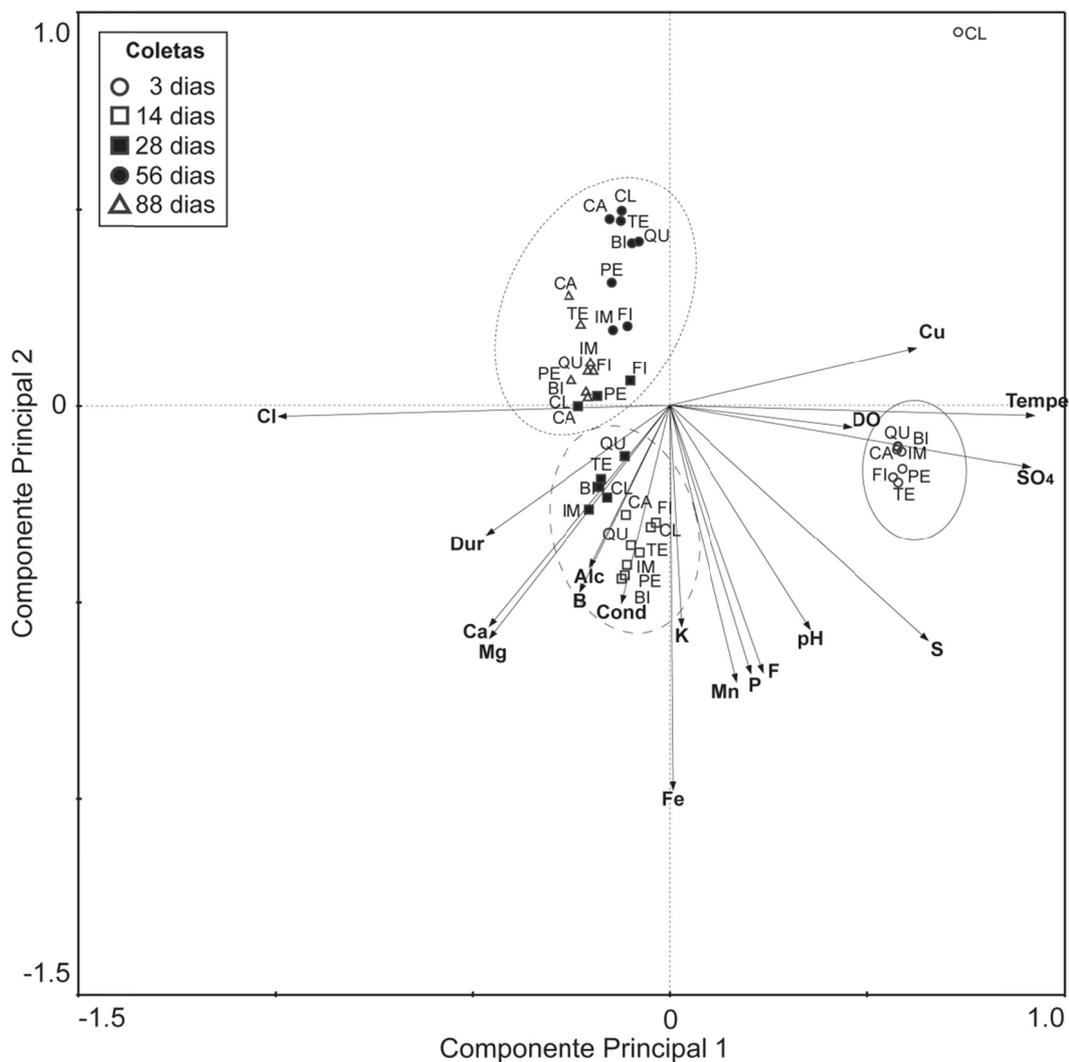


Figura 9 - Gráfico *biplot* de escores e pesos (*loadings*) para as duas primeiras componentes principais para as variáveis limnológicas medidas, nos tratamentos testados em cinco épocas de coleta de água na safra de 2007/08. Santa Maria, RS, 2010. **IM** = imazetapir+imazapique; **BI** = bispiribaque-sódico; **PE** = penoxsulam; **CL** = clomazona; **QU** = quincloraque; **CA** = carbofurano; **FI** = fipronil; **CO** = controle.

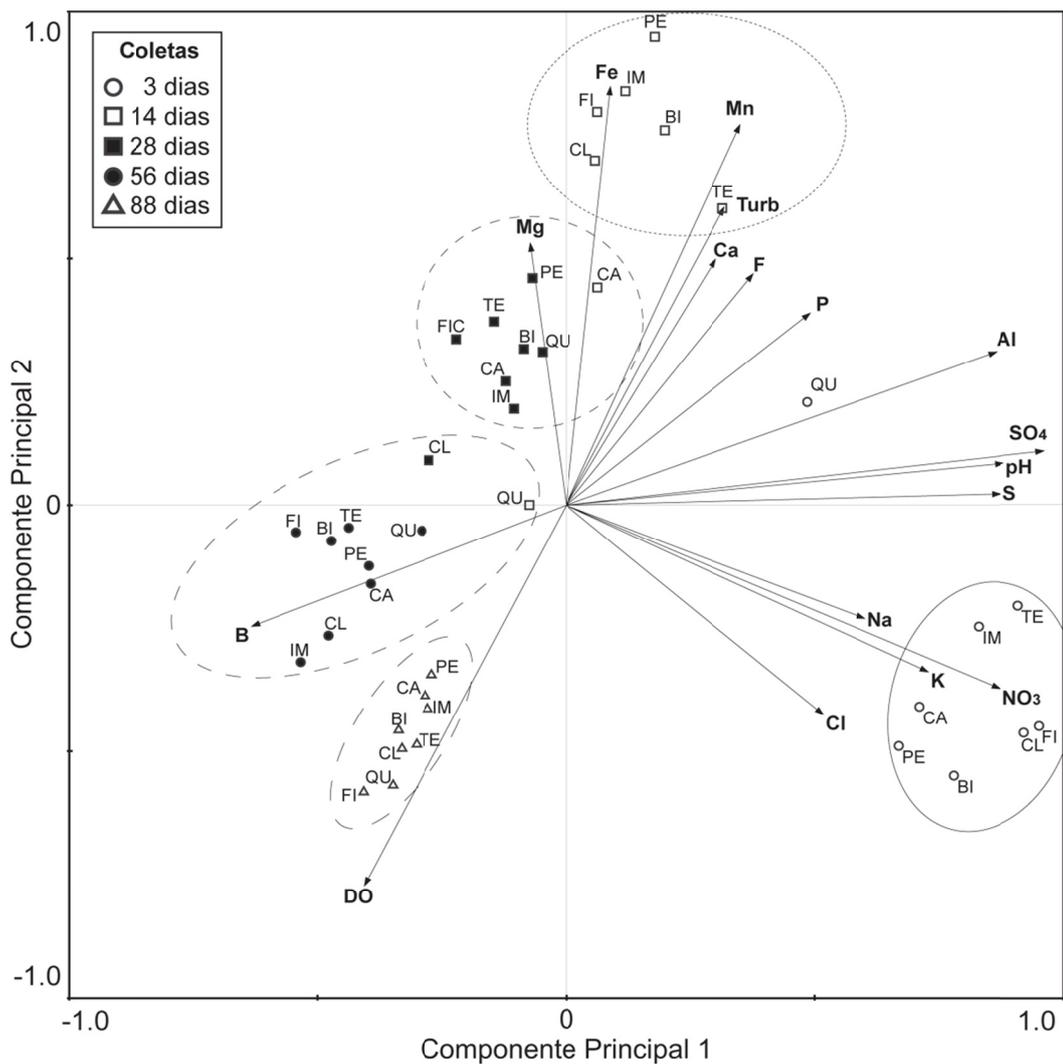


Figura 10 - Gráfico *biplot* de escores e pesos (*loadings*) para as duas primeiras componentes principais para as variáveis limnológicas medidas, nos tratamentos testados em cinco épocas de coleta de água na safra de 2008/09. Santa Maria, RS, 2010. **IM** = imazetapir+imazapique; **BI** = bispiribaque-sódico; **PE** = penoxsulam; **CL** = clomazona; **QU** = quincloraque; **CA** = carbofurano; **FI** = fipronil; **CO** = controle.

Conclusão

No sistema de cultivo mínimo do arroz, a utilização dos herbicidas imazetapir ($75 \text{ g i.a. ha}^{-1}$) + imazapique ($25 \text{ g i.a. ha}^{-1}$), bispiribaque-sódico ($50 \text{ g i.a. ha}^{-1}$), penoxsulam ($48 \text{ g i.a. ha}^{-1}$), clomazona ($600 \text{ g i.a. ha}^{-1}$), quincloraque ($375 \text{ g i.a. ha}^{-1}$) e dos inseticidas carbofurano ($400 \text{ g i.a. ha}^{-1}$) e fipronil ($37,5 \text{ g i.a. ha}^{-1}$) não

acarretam grande alteração na qualidade da água, quando comparada à qualidade da água de irrigação do tratamento controle (padrão). Em geral, os parâmetros de qualidade da água estiveram abaixo dos limites de referência de normativas das agências ambientais usados como referência neste estudo.

Referências

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 1998. 1220p.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria n.518, 25 de março de 2004**. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências. Brasília, 2004. 15 p.

CETESB. **Variáveis de qualidade das águas**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 01 de jan. 2010.

CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE). Resolução n. 357 de 17 de março de 2005. Classificação das águas doces, salobras e salinas essencial à defesa de seus níveis de qualidade. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, 17 de março de 2005. 23p.

DANIEL, T. C. et al. Minimizing surface water eutrophication from agriculture by phosphorus management. **Journal of Soil and Water Conservation** (Supplement), v.40, p. 30-38, mar. 1994.

DE DATTA, S. K. **Principles and practices of rice production**. New York: John Wiley & Sons, 1981. 618p.

ELTZ, F. L. F. et al. Efeitos de sistemas de preparo do solo nas propriedades físicas e químicas de um Latossolo Bruno álico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 13, n. 3, p. 259-267, mai/jun. 1989.

FAO (Food and Agriculture Organization of The United Nations), **Control of water pollution from agriculture. FAO Irrigation and Drainage**, Paper 55, Roma: FAO. (1996). Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/w2598e/w2598e00.HTM>> Acesso em: 10 jan. 2010.

FATMA. FUNDAÇÃO DO MEIO AMBIENTE DE SANTA CATARINA. **Relevância de parâmetros de qualidade das águas aplicados à águas correntes**. Parte I. Florianópolis: FATMA/GTZ, 1999. p.108.

FURTADO, R. D.; LUCA, S. J. de. Técnicas de cultivo de arroz irrigado: relação com a qualidade de água, protozoários e diversidade fitoplanctônica. **Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 7, n. 1, p. 165-172, Mai. 2003,

McNEELY R. N.; NEIMANIS, V. P.; DWYER.L. **Water Quality Sourcebook: A Guide to Water Quality Parameters**. Ottawa: Environment Canada, 1979. 90 p.

PERONA, E., BONILLA I.; MATEO, P. Spatial and temporal changes in water quality in a Spanish river. **Science of the Total Environmental**, v. 241, n. 1-3, p. 75-90, dec. 1999.

RIO GRANDE DO SUL. Portaria nº 05/89 de 16 de março de 1989-SSMA. Aprova as normas técnicas que dispõe sobre critérios e efluentes líquidos. **Diário Oficial**, Porto Alegre, 29 de março de 1989.

SEGANFREDO, M. L. et al. Perdas de solo, água e nutrientes por erosão em sistemas de culturas em plantio direto. **Revista Brasileira da Ciência do Solo**, v. 21, n. 2, p. 287-291, mar/abr. 1997.

SOSBAI - SOCIEDADE SUL-BRASILEIRA DE ARROZ IRRIGADO. **Arroz irrigado: recomendações técnicas da pesquisa para o Sul do Brasil**. Pelotas: SOSBAI, 2007. 154 p.

STONE, L. G. et al. Manejo da água na cultura do arroz: consumo, ocorrência de plantas daninhas, absorção de nutrientes e características produtivas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 25, n. 2, p. 323-337, Out. 1990.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Drinking water contaminants**. Disponível em:
<<http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html#mcls/>>. Acesso em: 05 jan. 2010.

WHO. **Guidelines for drinking-water quality**. 3.th.ed. Who Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.2006. Disponível em:
<<http://www.who.int/whr/2006/en/>> Acesso em: 02 fevereiro de 2010.

WU, M. L.; WANG, Y. S. Using chemometrics to evaluate anthropogenic effects in Daya Bay, China. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 72, n. 4, p. 732-742, Mai. 2007

CAPÍTULO III

INFLUÊNCIA DE AGROTÓXICOS UTILIZADOS NA LAVOURA ARROZEIRA SOBRE A COMUNIDADE ZOOPLANCTÔNICA

THE INFLUENCE OF HERBICIDES USED IN RICE PADDY FIELDS ON THE ZOOPLANKTON COMMUNITY

Resumo

Em lavouras de arroz irrigado (*Oryza sativa* L.) são utilizados diversos agrotóxicos que, dependendo da sua persistência e toxicidade, podem contaminar corpos d'água e afetar organismos vivos. Este estudo teve por objetivo determinar a influência de agrotóxicos em concentrações aplicadas a campo em lavouras de arroz sobre a comunidade de zooplâncton. O experimento foi realizado a campo, na UFSM, em Santa Maria (RS), nas safras de 2007/08 e 2008/09 e conduzido em parcelas de 9,7 x 7,6 m = 73,7 m² isoladas por taipas. O delineamento experimental foi de blocos ao acaso com três repetições. Foram aplicados os herbicidas imazetapir (75 g i.a. ha⁻¹) + imazapique (25 g i.a. ha⁻¹), bispiribaque-sódico (50 g i.a. ha⁻¹), penoxsulam (48 i.a. g ha⁻¹), clomazona (600 g i.a. ha⁻¹), quincloraque (375 g i.a. ha⁻¹), e os inseticidas carbofurano (400 g i.a. ha⁻¹) e fipronil (37,5 g i.a. ha⁻¹), além do tratamento controle (padrão). Durante a safra de cultivo do arroz foram realizadas cinco amostragens do zooplâncton em cada tratamento, para posterior identificação e quantificação da abundância dos táxons. Os resultados indicaram que rotífera foi o grupo que apresentou as maiores abundâncias na comunidade do zooplâncton, destacando-se o gênero *Polyarthra* como o mais abundante e também que agrotóxicos provocaram poucas alterações na abundância de organismos dos grupos Rotífera e Copepoda (Adulto e Nauplio).

Palavras-chave: *Oryza sativa*, organismos não alvo, rotífera, copepoda, cladocera

Abstract

Agrochemicals are intensely used on rice (*Oryza sativa* L.) paddy crop, and depending on their environmental persistence and toxicity they may contaminate water bodies and affect non-target organisms. This study aimed to determine the influence of different agrochemicals applied in rice paddy fields on the zooplankton community. The field experiment was carried out in Santa Maria (RS), in crop years 2007/08 and 2008/09; in 9.7 x 7.6 m = 73.7 m² plots separated by soil levees. The experimental design used was randomized blocks with three replications. The treatments applied were imazethapyr (75 g a.i. ha⁻¹) + imazapic (25 g a.i. ha⁻¹), bispyribac-sodium (50 g a.i. ha⁻¹) (Only[®]), penoxsulan (48 a.i. g ha⁻¹), clomazone (600 g a.i. ha⁻¹), quinclorac (375 g a.i. ha⁻¹), carbofuran (400 g a.i. ha⁻¹) and fipronil (37.5 g a.i. ha⁻¹) as well as a control treatment. During each crop season, zooplankton samples were taken in five occasions at each treatment block for qualitative and quantitative analyses. Results indicated that Rotifers had the highest abundance in the zooplankton community, with *Polyarthra* as the most abundant genus; it was also concluded that the agrochemicals had little effect over the Rotifera and Copepoda groups (adult and nauplii).

Key words: *Oryza sativa*, non-target organism, rotifer, copepod, cladocer

Introdução

O zooplâncton é constituído por importantes organismos do ecossistema aquático, que ocupam uma posição central da cadeia alimentar, já que transferem energia dos produtores primários para os organismos de níveis tróficos mais elevados (CHANG et al., 2005), como os peixes. A estrutura de sua comunidade, biomassa e produção influenciam toda a estrutura do ciclo alimentar em ecossistemas de água doce (MILLS, FORNEY, 1988). Ao mesmo tempo, é um dos grupos mais sensíveis a substâncias tóxicas (HANAZATO, 2001).

Atualmente, os agrotóxicos usados na lavoura arrozeira são bastante diversificados, muitos deles com nível de toxicidade muito baixo e com degradação rápida no ambiente. Todavia, existem também aqueles agrotóxicos que oferecem alto risco ao ambiente e que se encontram disponíveis no mercado, apesar de haver todo um processo oficial de liberação/comercialização. Herbicidas como clomazona, imazetapir, imazapique, penoxsulam e bispiribaque-sódico, dentre outros, são utilizados rotineiramente na produção de arroz desde a década passada e são

reportados como tóxicos, mesmo em baixas concentrações, tanto para vertebrados como invertebrados (MOORE et al., 1998). O zooplâncton pode ser afetado pela toxicidade dos herbicidas resultando em mudanças profundas na população ou na taxa de sobrevivência (ALLEN et al., 1995).

No Rio Grande do Sul (RS) e Santa Catarina (SC), lavouras cultivadas com arroz irrigado são apontadas como contaminantes ambientais, liberando no ambiente agroquímicos que podem alcançar os corpos d'água (MACHADO, 2003). Segundo Kolpin et al. (1998) e Huber et al. (2000), herbicidas persistentes e com grande mobilidade têm sido detectados em águas de superfície e subterrâneas, representando riscos para o ambiente e prejudicando a qualidade da água. Inúmeros estudos indicam que estressores naturais podem alterar a sensibilidade da comunidade zooplanctônica a agroquímicos, fazendo com que espécies de zooplâncton, em ambiente natural, sejam mais sensíveis do que quando cultivadas em condições de laboratório (HANAZATO, 2001).

Os agrotóxicos podem afetar o zooplâncton em nível individual, populacional e na comunidade (GOODRICH; LEACH, 1990; DODSON et al., 1995; HANAZATO, 1998a, 2001) constituindo-se em fonte de contaminação e, uma vez na água, espalham-se por todo o meio líquido, sendo difícil conter sua dispersão e ação tóxica sobre outros organismos. Quando um agrotóxico alcança um sistema lêntico ou lótico, a abundância do perifiton, fitoplâncton e macrófitas frequentemente se modifica com redução da biomassa de herbívoros (por ex. zooplâncton) (JUTTNER et al. 1995; BRUST et al. 2001).

Os herbicidas clomazona, quincloraque, bispiribaque-sódico e penoxsulam e os inseticidas carbofurano e fipronil são recomendados para a cultura do arroz irrigado no Sul do Brasil (SOSBAI, 2007). Os herbicidas imazetapir e imazapique fazem parte do sistema Clearfield[®] de produção de arroz, que consiste na utilização de cultivar ou híbrido arroz tolerante aos herbicidas do grupo das imidazolinonas, e é uma estratégia eficiente para o controle de arroz-vermelho (STEELE et al., 2002; OTTIS et al., 2003; VILLA et al., 2006). No Brasil, o herbicida recomendado para esse sistema é o Only[®], composto pela mistura formulada de imazetapir e imazapique, nas concentrações de 75 e 25 g i.a. L⁻¹, respectivamente (SOSBAI, 2007). Os herbicidas do grupo químico das imidazolinonas podem persistir na água (SANTOS et al., 2008) e no solo (MOYER; ESAU (1996), tendo sido observado residual no solo por até dois anos (RENNER et al., 1998). Dependendo do manejo

adotado e da precipitação pluvial após a aplicação, há risco de que resíduos desses produtos sejam carregados para fora da lavoura.

Na maioria das lavouras de arroz, as aplicações de agrotóxicos são seguidas de inundação da área e, em alguns casos, os herbicidas são aplicados diretamente na água de irrigação. Embora seja corrente o uso de agrotóxicos na lavoura arrozeira com possibilidade de contaminação de áreas adjacentes a esta, as pesquisas de monitoramento na água de irrigação são recentes no Brasil. Em vista disso, conduziu-se um experimento com o objetivo de determinar a influência dos herbicidas imazetapir + imazapique (Only[®]), bispiribaque-sódico, penoxsulam, clomazona e quincloraque, e os inseticidas carbofurano e fipronil sobre os organismos que compõe a comunidade zooplanctônica, naturalmente introduzida, durante o ciclo da cultura, no RS.

Material e Métodos

O local, preparo do solo, semeadura do arroz e as práticas de manejo usadas na condução da cultura foram aquelas preconizadas pelas recomendações da cultura do arroz irrigado (SOSBAI, 2007) bem como os tratamentos estudados, compostos pelas parcelas experimentais cultivadas com arroz irrigado se referem às mesmas descritas no experimento I (Capítulo I).

As amostras de zooplâncton foram coletadas nas primeiras horas da manhã aos três (3), 14, 28, 56 e 88 dias após o início da irrigação nas parcelas cultivadas com arroz, na profundidade 0,10 m na faixa lateral de cada parcela, sem a presença de plantas de arroz. Para a coleta do zooplâncton foi confeccionado um equipamento de amostragem formado por uma bomba elétrica Bilge Pump Rule[®] com vazão de 900 GPH (galões por hora) acoplada a um cano de PVC (Figura 11A). A bomba foi acoplada em uma das extremidades do cano e por um fio conectado a uma bateria (12 volts). Após a coleta, a amostra de água era imediatamente filtrada (rede de plâncton com malha de 25 μ m) (Figura 11B) e concentrada em frascos (100 mL). Após as amostras eram tratadas com água gaseificada, fixadas com solução de sacarose/formaldeído (4%), coradas com rosa-de-bengala e armazenadas em ambiente escuro.



Figura 11 - Equipamento utilizado para a coleta do zooplâncton (A) bomba elétrica Bilge Pump Rule® e (B) rede de plâncton de 25 µm de abertura de malha. Santa Maria, RS. 2010.

Em laboratório, para as análises qualitativa e quantitativa, cada amostra foi dividida em sub-amostras que variaram de 1 a 4 mL retiradas do frasco contendo a amostra original, utilizando-se pipeta de abertura larga e contadas em câmara Sedgwick-Rafter (1ml) sob microscópio óptico (200X), conforme descrito em APHA (1998). O volume final analisado foi determinado quando da obtenção de (ao menos) 100 indivíduos do táxon mais abundante, sendo o erro inferior a 20%, a um coeficiente de confiança de 95% (LUND et al., 1958).

Os organismos presentes nas amostras foram identificados em nível de gênero para Rotífera, família para Cladocera; e a subclasse Copepoda, foi separada em ordem Calanoida e Cyclopoida e a fase juvenil náuplio. As bibliografias utilizadas para a identificação dos táxons foram: Koste (1978), Elmoor-Loureiro (1997), Reid (1985) e Pontin (1978). O número total de organismos por unidade de volume ou densidade absoluta (D) foi obtido através do cálculo a partir do número de organismos contados em alíquotas de um ou mais mL na câmara de Sedgwick-Rafter, do volume concentrado no frasco (mL) e volume coletado em campo (L) pela fórmula de Edmondson; Winberg (1971):

$$D(\text{ind} / L) = \frac{(n) \cdot (V_{\text{frasco}})}{(V_{\text{aliquota}}) \cdot (V_{\text{coletado}})}$$

onde,

n = número de organismos de cada táxon na amostra

V_{frasco} = volume (mL)

V_{coletado} = volume (L) coletado e filtrado na rede

V_{aliquota} = volume (x mL) da alíquota contada na câmara.

Os grupos do zooplâncton (cladocera, copepoda adulto, copepoda nauplio e rotifera) foram examinados graficamente para detectar evidências de efeito dos tratamentos.

Antes da análise univariada e multivariada ser realizada, os valores de abundância da comunidade zooplanctônica foram transformados seguindo a fórmula $\ln(Ax+1)$, onde o fator 'Ax' (x = abundância) foi inserido. Quando usado o menor valor de abundância, o resultado deverá ser pelo menos 2. O fator 2 elimina falsas discrepâncias entre a abundância zero e valores de abundância baixos (van den BRINK et al. 1995). Assim, os valores foram transformados utilizando $\ln(1,2x+1)$.

Os efeitos de tratamentos com agrotóxicos sobre a comunidade do zooplâncton foram analisados pelo método da Principal Curva Resposta (PRC). O método PRC é uma técnica multivariada derivada da RDA que resulta em um diagrama mostrando a estrutura dos táxons, entre regimes tratamento e o tratamento controle quando eles progredem com o tempo, e foi especialmente desenvolvido para a análise de dados advindos de experimentos de micro e mesocosmos (CUPPEN et al. 2000), que é adequado para investigar o efeito de agrotóxicos e outros estressores e suas mudanças no tempo. Este método faz uma sumarização dos efeitos na comunidade de todos os táxons num único diagrama. Ela extrai informações apenas da parte da variância qual é explicada pela variável do fator ambiental (neste trabalho: diferentes agrotóxicos) e o tempo (neste trabalho: datas de coleta), introduzido como covariável. O resultado da análise é um diagrama (PRC), no qual o tempo é mostrado no eixo-x e os coeficientes canônicos, relativos ao tratamento controle em questão (ou a 'Principal Resposta') no eixo-y. Os coeficientes canônicos dos diferentes tratamentos testados são mostrados como

desvios do tratamento controle nas respectivas datas de amostragem (MOSER et al., 2000).

Junto com a PRC, um segundo gráfico exhibe o 'peso' dos táxons. O 'peso' do táxon pode ser interpretado como a afinidade do táxon para com a PRC (MOHR et al., 2008). Assim, quanto maior for o valor, mais adequadamente o padrão atual de resposta do táxon segue o padrão na PRC.

Desta forma, táxons com pesos de alto valor positivo são indicados a mostrar resposta similar à indicada na PRC, enquanto aqueles com peso de alto valor negativo mostram uma resposta que é oposta à resposta indicada pela PRC. Táxons com valor próximo a zero, são indicados a mostrar resposta muito dissimilar aquela indicada na PRC ou não respondem a nenhuma maneira (van den BRINK; ter BRAAK, 1999) (ex. no caso de coeficiente canônico negativo do tratamento, o valor positivo do peso do táxon, reflete um decréscimo do respectivo táxon devido ao tratamento).

A significância do diagrama PRC foi testada usando 999 permutações no teste de Monte Carlo sobre o microcosmo. Mais informação sobre PRC estão disponíveis em van den Brink; ter Braak (1999).

Obtidos os diagramas de PRC, foram selecionados os táxons que obtiveram os maiores pesos, sendo estes com sinal negativo ou positivo, os quais foram submetidos à análise, usando Análise de Variância de Medidas Repetidas (RM-ANOVA) para testar efeitos da interação tratamento x tempo. RM-ANOVA foi seguida pela ANOVA univariada para cada data de coleta, a fim de determinar a data exata onde qual tratamento foi significativamente diferente dos demais. Quando a RM-ANOVA para a interação ou a ANOVA univariada para uma determinada data foi significativa, o teste de comparação de médias de Bonferroni ($P < 0,05$) foi usado para determinar qual tratamento foi mais responsivo para o efeito significativo.

Para cada teste, a hipótese de simetria composta dos dados foi verificada com o teste de esfericidade, e quando significativo ($P < 0,05$), para determinar a significância da interação entre termos do sujeito, foi usado o ajustamento de Greenhouse-Geisser para os graus de liberdade do erro (DIXON, 1992).

A ANOVA-RM e a ANOVA univariada foram feitas com o programa STATISTICA (Statsoft Inc. v.8.0). As análises de PRC foram realizadas através do programa CANOCO (Fa. Biometris, v.4.5) (ter BRAAK; ŠMILAUER, 1998).

Resultados e Discussão

Na safra 2007/08 foram identificados 46 táxons sendo 36 gêneros de rotífera, quatro famílias de cladocera e uma ordem de copepoda (Cyclopoida) (Tabela 12). Os táxons que apresentaram a maior abundância foram em ordem decrescente: *Polyarthra* > *Trichocerca* > Copepoda nauplios > *Brachionus* > *Keratella*. Nas cinco épocas de coleta, considerando-se a abundância total, o tratamento controle (padrão) manteve estável a proporção de rotífera, cladocera e copepoda em comparação com os tratamentos onde foram aplicados os agrotóxicos.

O diagrama da PRC da comunidade zooplanctônica não mostrou significativamente parte da variância ($P \geq 0,05$). A análise multivariada reflete um desvio na estrutura da comunidade do zooplâncton para todos os agrotóxicos. A análise de PRC evidencia que a porcentagem de variância total nos dados do zooplâncton explicado pelo tempo é 7,4 %; e é mostrada no eixo horizontal (Figura 12). Da soma total da variância, 48,4% é explicado pelos tratamentos. Desta variância, 15,2% é mostrado no eixo vertical (Figura 12).

Os gêneros *Asplanchna*, *Trichocerca*, *Filinia*, *Cephalodella* e *Mytilina* possuem um alto peso positivo para com o diagrama (Figura 12). A abundância destes táxons aumenta nos tratamentos com os herbicidas imazetapir + imazapique, bispiribaque-sódico, penoxsulam, clomazona, quincloraque e o inseticida fipronil em relação ao tratamento controle, em diferentes proporções. As famílias do grupo cladocera (Sididae e Moinidae), bem como copepoda (Cyclopoida) possuem relativamente alto peso negativo (Figura 12) indicando que nestes táxons houve redução da abundância ao longo das datas de coletas nos tratamentos com imazetapir + imazapique, bispiribaque-sódico, penoxsulam, clomazona, quincloraque e o inseticida fipronil em relação ao tratamento controle. Assim, o sinal do escore do táxon indica a direção da mudança na abundância, enquanto a magnitude do escore reflete o tamanho da mudança. O aumento ou redução na abundância de táxons pode também ser avaliado em termos mais quantitativos, por exemplo, a redução da abundância no terceiro dia (1ª coleta) no tratamento com bispiribaque-sódico em relação ao tratamento controle para *Asplanchna* é exponencial $(2,5 \times -0,5) = 0,28$ vezes a abundância do tratamento controle.

Tabela 12 - Composição zooplanctônica nas parcelas cultivadas com arroz irrigado, no período entre janeiro a março de 2008. Santa Maria, RS. 2010.

ROTIFERA

Asplanchnidae

Asplanchna Gosse, 1850

Asplanchnopus Guerne, 1888

Brachionidae

Anuraeopsis Lauterborn, 1900

Brachionus Pallas, 1766

Kellicottia Ahlstrom, 1938

Keratella Bory de St. Vincent, 1822

Notochloa Gosse, 1886

Platylas Haring, 1913

Collothecidae

Coloteca Haring, 1913

Conochilidae

Conochilus Ehrenberg, 1834

Dicranophoridae

Dicranophorus Nitzsch, 1827

Encentrum Ehrenberg, 1838

Euchlanidae

Euchlanis Ehrenberg, 1832

Filiniidae

Filinia Bory de St. Vincent, 1824

Flosculariidae

Floscularia Cuvier, 1798

Gastropodidae

Gastropus Imhof, 1888

Ascomorpha Perty, 1850

Hexarthridae

Hexarthra Schmarda, 1854

Lecanidae

Lecane Nitzsch, 1827

Lepadellidae

Squatinella Haring, 1913

Colurella Bory de St. Vincent, 1824

Lepadella Bory de St. Vincent, 1826

Mytilinidae

Mytilina Bory de St. Vincent, 1826

Lophocharis Ehrenberg, 1838

Notommatidae

Notommata Ehrenberg, 1830

Monommata Bartsch, 1870

Cephalodella Bory de St. Vincent, 1826

Proalidae

Proales Gosse, 1886

Scaridiidae

Scaridium Ehrenberg, 1830

Synchaetidae

Ploesoma Herrick, 1885

Synchaeta Ehrenberg, 1832

Polyarthra Ehrenberg, 1834

Testudinellidae

Testudinella Bory de St. Vincent, 1826

Pompholyx Gosse, 1851

Trichocercidae

Trichocerca Lamarck, 1801

Trichotriidae

Macrochaetus Perty, 1850

CLADOCERA

Chydoridae

Moinidae

Macrothricidae

Sididae

COPEPODA

Cyclopoida

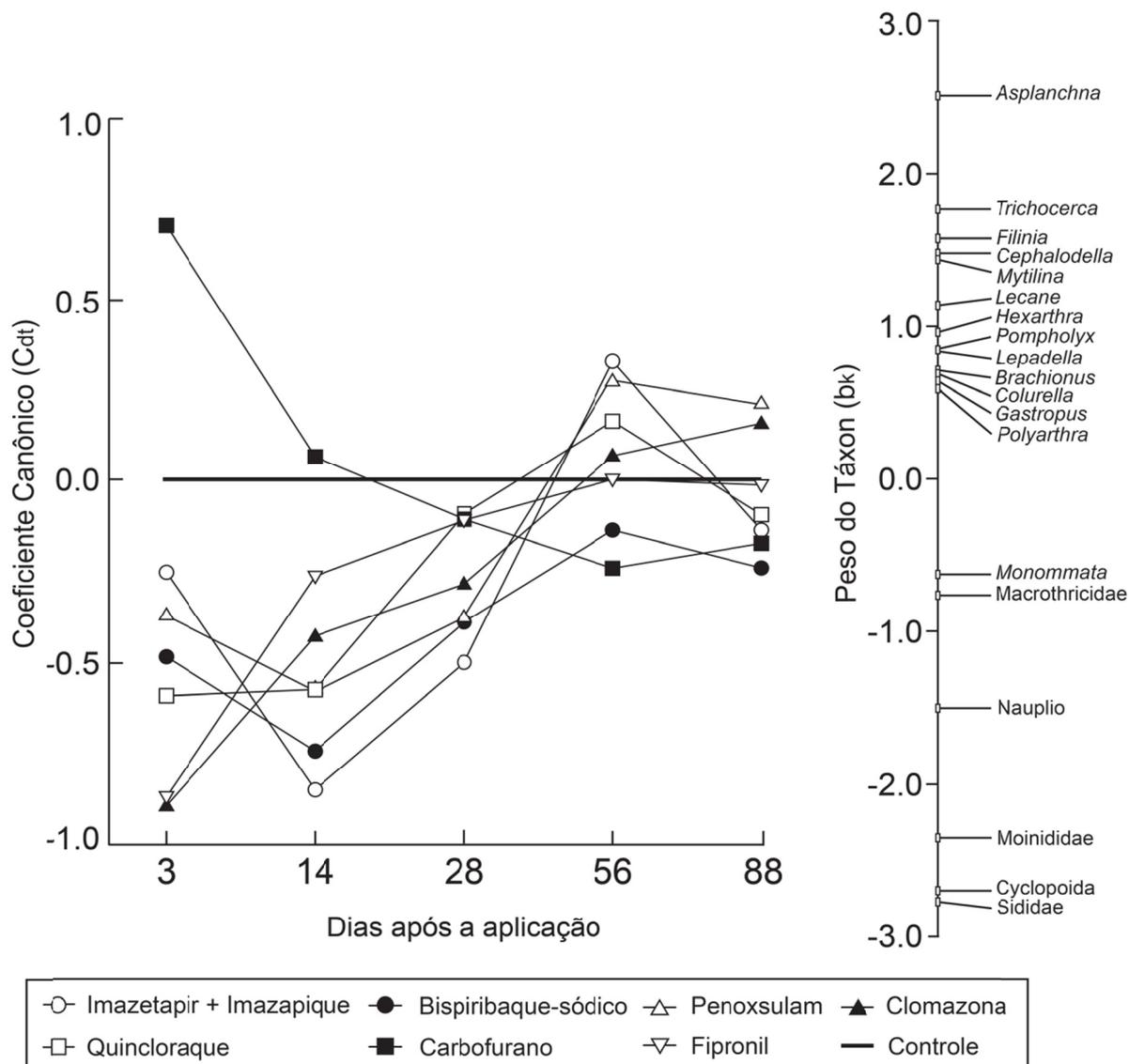


Figura 12 - Curvas de resposta principal (PRC) resultante da análise dos dados do zooplâncton indicando o efeito dos herbicidas e inseticidas na comunidade zooplânctônica. Safra 2007/08. Santa Maria, RS, 2010. As linhas representam o curso dos tratamentos no tempo. O peso do táxon (b_k) pode ser interpretado como a afinidade do táxon com as curvas de resposta principal. Táxons com peso entre 0,5 e -0,5 não são mostrados. O diagrama PRC não mostra uma quantidade significativa da variação dos tratamentos ($P \geq 0,05$).

A análise de variância, feita de forma isolada para cada um dos principais táxons, apenas as flutuações temporais (dias de coleta) foram significativas ($P \leq 0,05$). Em geral, no período analisado houve redução da abundância do zooplâncton crustáceos. No tratamento controle, o número de cladocera permaneceu estável com leve tendência de aumento na coleta aos 28 dias (Figura

13A). Quanto aos tratamentos com a aplicação de agrotóxicos, verifica-se um aumento na abundância da família Moinidae com a aplicação de imazetapir + imazapique e uma redução acentuada na abundância com a aplicação de clomazona, fipronil e biperibaque-sódico nas coletas realizadas no 3º e 14º dia após a aplicação dos agrotóxicos (Figura 13B). Resposta similar foi observada com cladoceros principalmente da família Sididae (Figura 13C), com aumento da população nos tratamentos com biperibaque-sódico e penoxsulam. Para carbofurano, a abundância de Sididae foi reduzida em todas as coletas realizadas (Figura 13C). Para cladocera total, assim como para as duas famílias (Moinidae e Sididae), a ANOVA de medidas repetidas (ANOVA-RM) indicou que não houve efeito significativo ($P=0,07$) para a interação tratamentos com a aplicação de agrotóxicos versus datas de coleta, indicando que as tendências foram similares entre tratamentos.

Com relação aos copepodas da ordem Cyclopoida (Figura 14C), a ANOVA-RM indicou diferença significativa para a interação tratamentos versus datas de coletas ($F [28, 32] = 1,99, P<0,03$); entretanto, não houve diferença significativa ($P\leq 0,05$) entre as médias aplicando-se o teste Bonferroni. Na Figura 14C, constata-se uma tendência do aumento da abundância dos indivíduos da ordem Cyclopoida, nos tratamentos com os herbicidas imazetapir + imazapique, biperibaque-sódico, penoxsulam e quincloraque e carbofurano (inseticida), enquanto no tratamento controle e fipronil (inseticida) ocorreu pequena redução na abundância nas coletas realizadas no dia 3 e 14.

Após a coleta aos 28 dias, há uma tendência de redução na abundância de indivíduos da ordem Cyclopoida. Para copepodas imaturos (nauplio) (Figura 14B), numericamente, em todos os tratamentos comparando-se com o tratamento controle ocorreu aumento na abundância destes nas coletas realizadas entre o 3º e o 28º dia, exceto com a aplicação de imazetapir + imazapique. Diferentemente dos outros tratamentos, aumentos na abundância de copepodas imaturos foram constatados nos tratamentos biperibaque-sódico, quincloraque e fipronil até na última coleta realizada aos 88 dias após a aplicação.

Rotifera foi o grupo que apresentou as maiores abundâncias na comunidade zooplanctônica, destacando-se o gênero *Polyarthra* como o mais abundante. Em geral, a aplicação dos agrotóxicos reduziu a abundância dos indivíduos do grupo rotifera no período entre o 3º a 28º dia (Figura 15A), principalmente nos tratamentos

com a aplicação de imazetapir + imazapique, bispiribaque-sódico e o quincloraque. O gênero *Polyarthra*, mostrou um crescimento numérico da população mais lento no tratamento com imazetapir + imazapic, bispiribaque-sódico e quincloraque do dia 3 até o dia 56 após a aplicação (Figura 15B). Dentre os principais táxons dos rotíferos, *Trichocerca*, mostrou numericamente a maior redução da abundância, em todos os agrotóxicos testados, em relação à média do tratamento controle (Figura 15C).

Os gêneros *Brachionus* e *Lecane* não se mostraram responsivos aos tratamentos com os agrotóxicos durante o período analisado comparativamente com o tratamento controle (Figura 16A e B), enquanto *Keratella* apresentou uma abundância inicial baixa até o dia 14º dia (Figura 16C), sendo que a partir desta coleta, houve crescimento da sua população, porém numa menor taxa.

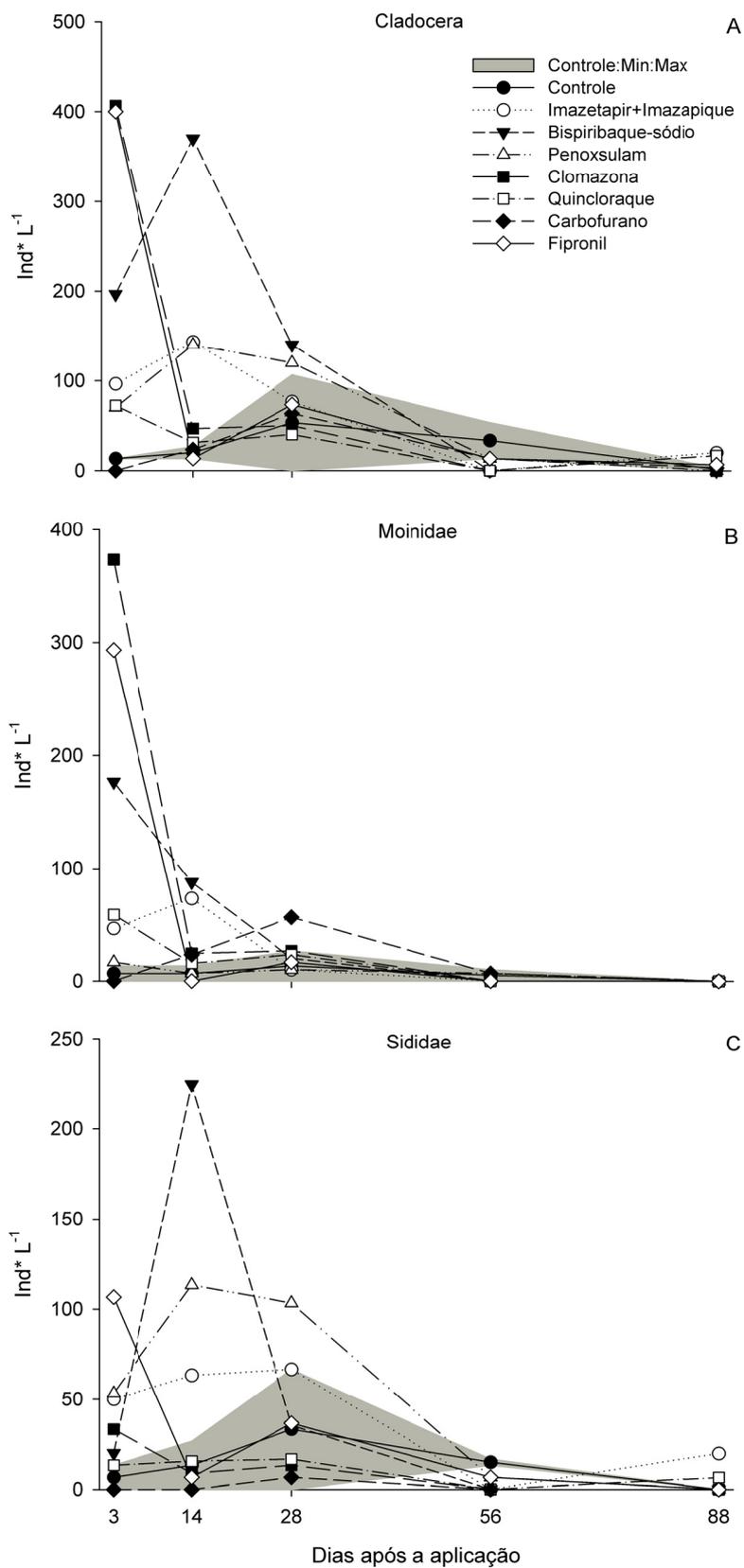


Figura 13- Mudanças na abundância média ($n=2$) de Cladocera total (A), Moinidae (B) e Sididae (C) em parcelas com a aplicação de agrotóxicos (safra 2007/08). Santa Maria, RS. 2010.

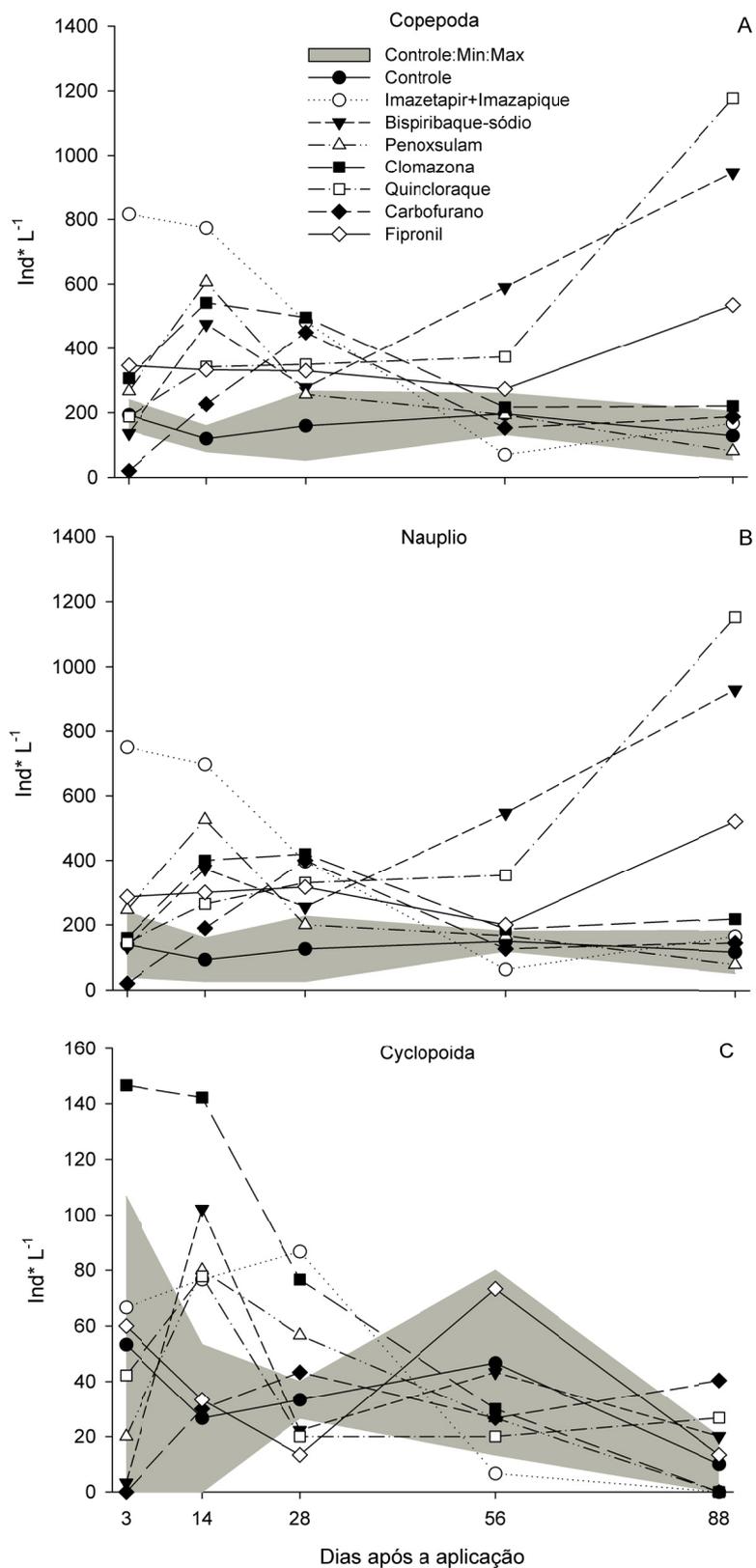


Figura 14 - Mudanças na abundância média ($n=2$) de Copepoda total (A), nauplio (B) e Cyclopoida (C) nas parcelas com a aplicação de agrotóxicos no ano agrícola 2007/08. Santa Maria, RS. 2010.

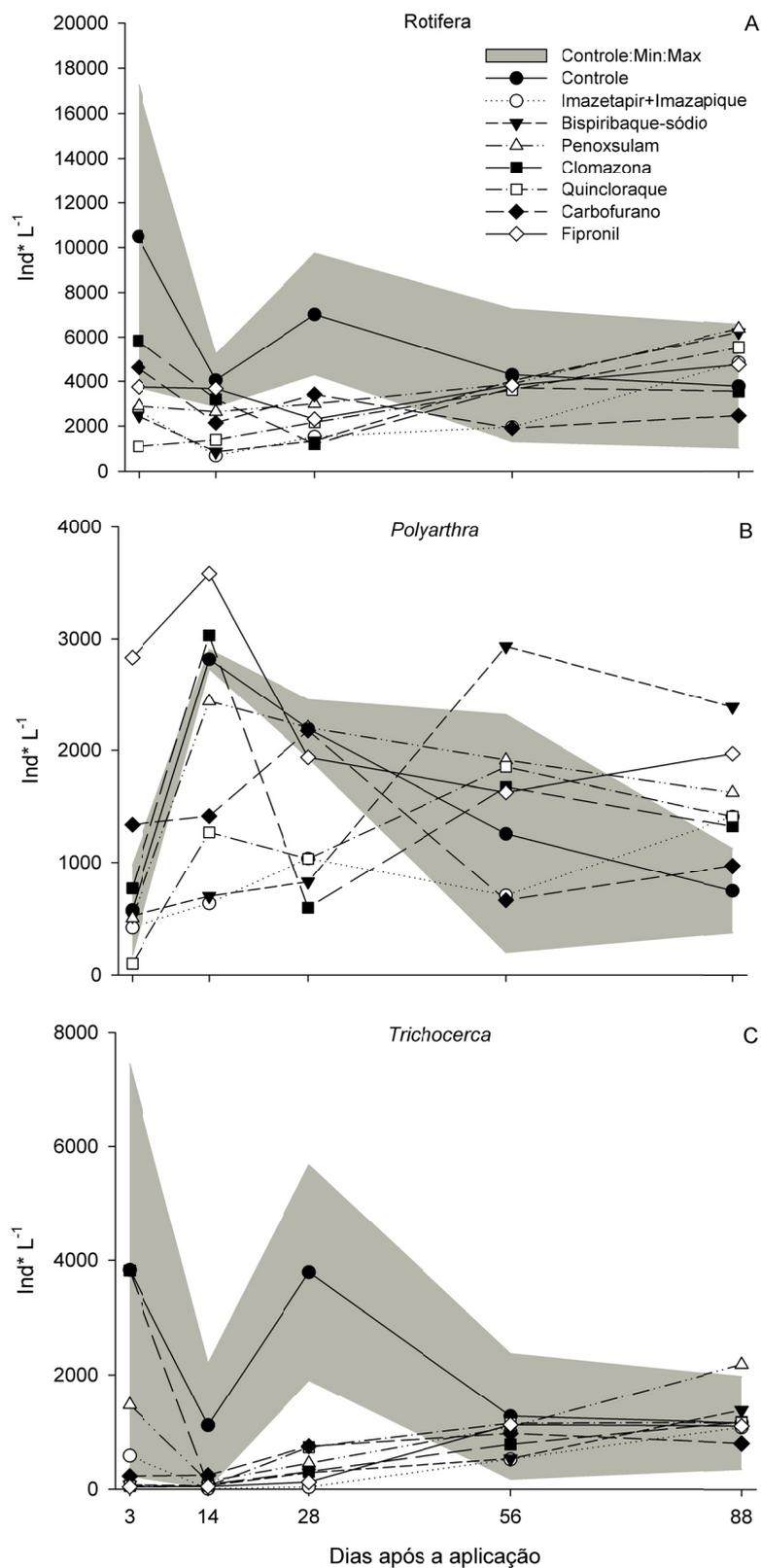


Figura 15- Mudanças na abundância média ($n=2$) de Rotifera total (A), Polyarthra (B) e Trichocerca (C) em parcelas com a aplicação de agrotóxicos (safra 2007/08). Santa Maria, RS. 2010.

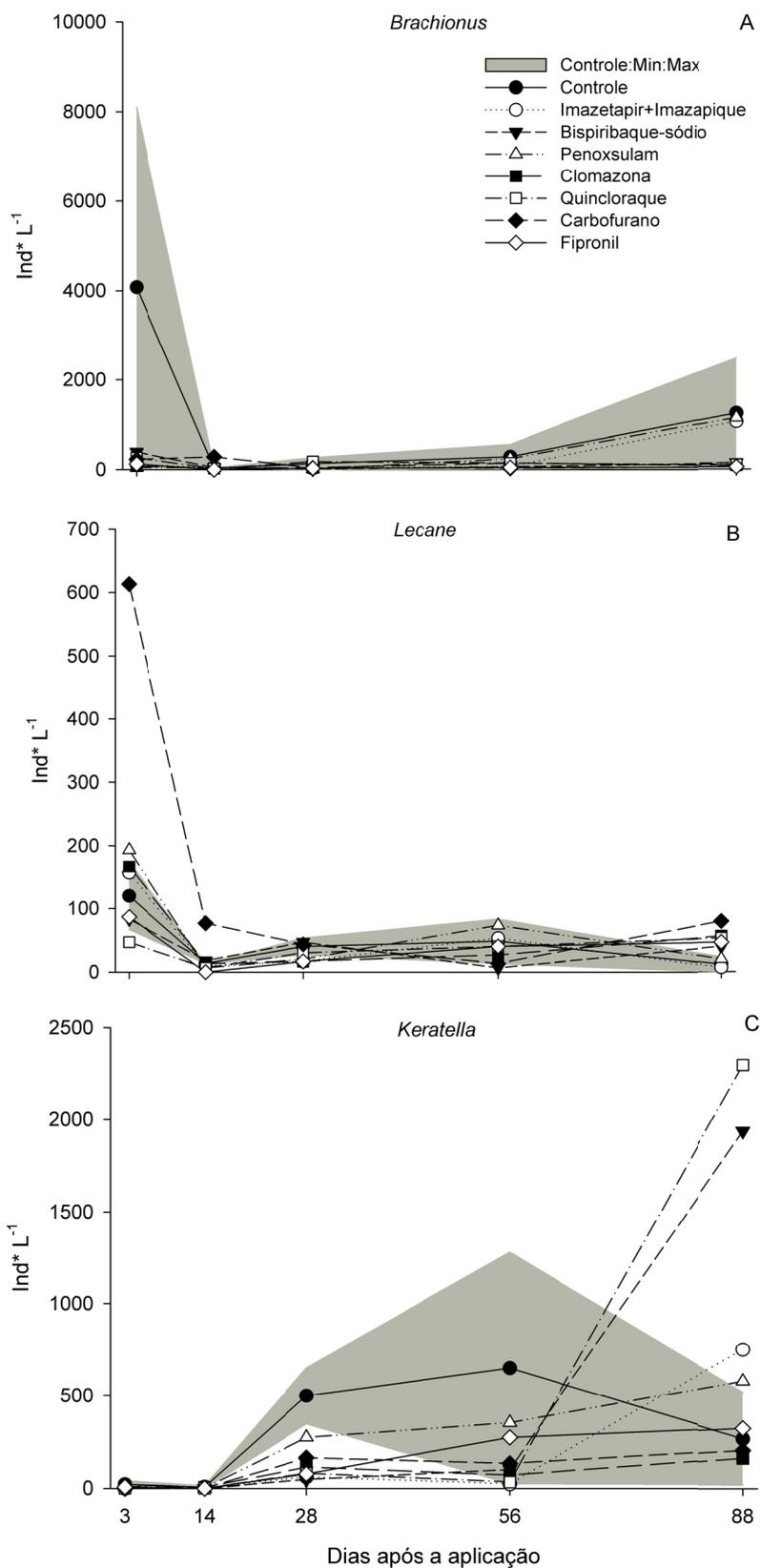


Figura 16 - Mudanças na abundância média ($n=2$) de *Brachionus* (A), *Lecane* (B) e *Keratella* (C) em parcelas com a aplicação de agrotóxicos (safra 2007/08). Santa Maria, RS. 2010.

Durante a segunda safra de cultivo de arroz estudada (2008/09), foram identificados 38 táxons sendo 29 gêneros do grupo Rotífera, seis famílias de Cladocera e duas ordens de Copepoda (Calanoida e Cyclopoida) (Tabela 13). Os táxons que apresentaram a maior abundância foram em ordem decrescente: copepodas imaturos (nauplio) > *Polyarthra* > *Keratella* > Cyclopoida > *Trichocerca* > *Brachionus*. Em geral, a proporção de indivíduos entre os principais grupos variou no período amostrado sendo que no início das coletas ocorreu semelhança entre a proporção de indivíduos cladocera, copepoda adulto, nauplios e rotífera, enquanto no final do período verificou-se dominância do grupo rotífera e baixa população de nauplio, independentemente do agrotóxico aplicado.

A análise PRC indica que 11% da variância total foi determinada pelo efeito dos tratamentos; e que da soma total da variância, 47,7% é explicado pelo efeito dos tratamentos. Desta variância, 23% são mostrados no eixo vertical (Figura 17). No diagrama de PRC, verifica-se que os rotíferos e copepodas imaturos tiveram pesos positivos, ou seja, a abundância destes grupos foi menor nos tratamentos com agrotóxicos que mais diferiram negativamente em relação ao tratamento controle (Figura 17). Os táxons que tiveram peso entre -0,5 e 0,5 não foram mostrados, pois não foram sensíveis aos tratamentos. Os copepodas Calanoida e os Cladoceras Bosminidae e Sididae, mostraram pesos negativos, o qual implica em aumento da abundância nos pontos das curvas com maiores coeficientes canônicos (Figura 17).

Em ordem decrescente, os gêneros *Keratella*, *Polyarthra* e *Trichocerca* apresentam um peso positivo para com o diagrama (ver peso das espécies na Figura 17). De forma semelhante, estudos de van Wijngaarden et al. (2005) mostram reduções de rotífera dos gênero *Keratella* e *Polyarthra* quando submetidos a concentrações de 50 e 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ do fungicida fluazinam.

Tabela 13 - Composição zooplanctônica nas parcelas cultivadas com arroz irrigado, no período entre janeiro a março de 2009. Santa Maria, RS. 2010.

ROTIFERA

Asplanchnidae

- Asplanchna* Gosse, 1850
Asplanchnopus Guerne, 1888

Brachionidae

- Anuraeopsis* Lauterborn, 1900
Brachionus Pallas, 1766
Kellicottia Ahlstrom, 1938
Keratella Bory de St. Vincent, 1822
Platyias Haring, 1913

Conochilidae

- Conochilus* Ehrenberg, 1834

Euchlanidae

- Euchlanis* Ehrenberg, 1832

Filiniidae

- Filinia* Bory de St. Vincent, 1824

Flosculariidae

- Sinantherina* Bory de St. Vincent, 1826

Gastropodidae

- Gastropus* Imhof, 1888
Ascomorpha Perty, 1850

Hexarthridae

- Hexarthra* Schmarda, 1854

Lecanidae

- Lecane* Nitzsch, 1827

Lepadellidae

- Squatinella* Haring, 1913
Colurella Bory de St. Vincent, 1824
Lepadella Bory de St. Vincent, 1826

Mytilinidae

- Mytilina* Bory de St. Vincent, 1826
Lophocharis Ehrenberg, 1838

Notommatidae

- Monommata* Ehrenberg, 1830
Cephalodella Bory de St. Vincent, 1826

Proalidae

- Proales* Gosse, 1886

Synchaetidae

- Ploesoma* Herrick, 1885
Synchaeta Ehrenberg, 1832
Polyarthra Ehrenberg, 1834

Testudinellidae

- Testudinella* Bory de St. Vincent, 1826

Trichocercidae

- Trichocerca* Lamarck, 1801

Trichotriidae

- Macrochaetus* Perty, 1850

CLADOCERA

Bosminidae

Chydoridae

Daphnidae

Moinidae

Macrothricidae

Sididae

COPEPODA

Cyclopoida

Calanoida

OSTRACODA

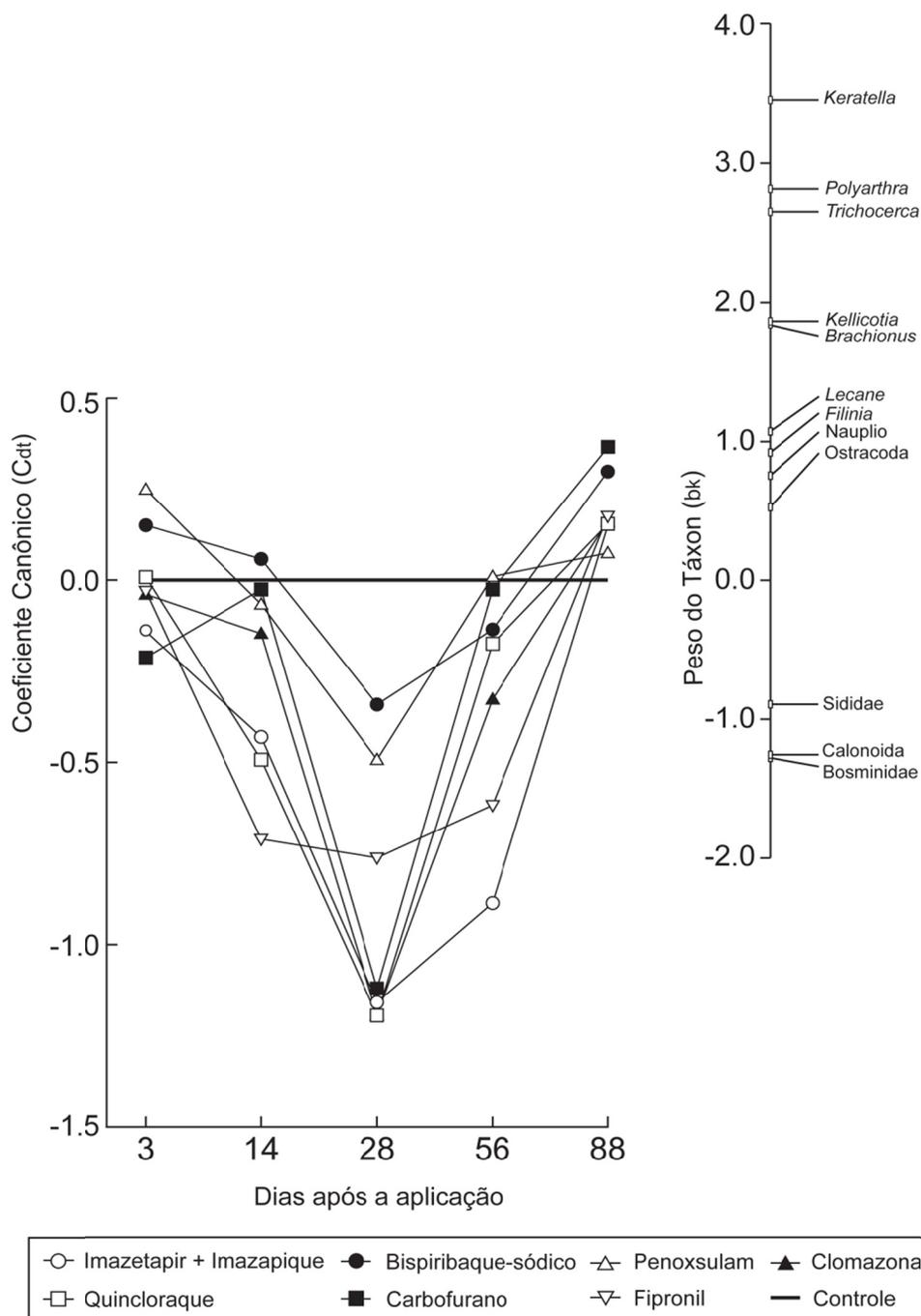


Figura 17 - Curvas de resposta principal (PRC) resultante da análise dos dados indicando o efeito dos agrotóxicos na comunidade do zooplâncton. Safra 2008/09. Santa Maria, RS, 2010.

As linhas representam o curso dos tratamentos sobre o tempo. O peso do táxon (b_k) pode ser interpretado como a afinidade do táxon com as curvas de resposta principal. Táxons com peso entre 0,5 e -0,5 não são mostrados.

Para as variações nas abundâncias, a ANOVA-RM não mostrou diferença significativa ($P > 0,05$) para as médias entre os tratamentos, e nem para a interação

tratamentos *versus* datas de coletas. Dentre os crustáceos cladocera, os indivíduos da família Bosminidae foram os mais abundantes, destaca-se que numericamente os tratamentos onde foram aplicados os herbicidas bispiribaque-sódico e quincloraque; mostraram as maiores abundâncias, embora com redução da população nas últimas datas de coleta. (Figura 18B). Já, os táxons da família Sididae e Moinidae, que apresentam tamanho corporal maior em comparação aos representantes da família Bosminidae, apresentaram alterações numéricas mais facilmente detectáveis (Figura 18C e D). Nos tratamentos em que se aplicaram imazetapir + imazapique, quincloraque, penoxsulam e fipronil houve um pico de abundância de Sididae na coleta realizada no 14º dia, com redução da abundância na última coleta realizada aos 88 dias (Figura 18C). A família Moinidae apresentou maior abundância de indivíduos onde foi aplicado o inseticida carbofurano em comparação com o tratamento controle nas coletas realizadas até o 56º dia (Figura 18D).

Em geral, constatou-se nas primeiras coletas incremento na abundância de cladocera (resposta positiva) para todos os tratamentos na safra 2007/08 e 2008/09, com exceção ao carbofurano na primeira safra (Figura 13A e 18A). Resultado similar é reportado por Kreuzweiser et al. (2002) com o inseticida à base de azadirachtin ($0,175 \text{ mg L}^{-1}$), onde ocorreu incremento significativo na abundância de cladocera, comparada com o tratamento controle. Este efeito “positivo”, nas abundâncias iniciais, pode ser devido ao estímulo a reprodução destes crustáceos, causado pela inicial presença de concentrações maiores dos agroquímicos na água das parcelas.

Houve uma redução na abundância de copepoda Cyclopoida a partir da coleta realizada no 14º dia; com a população se mantendo baixa até a amostragem aos 56 dias (Figura 19C) nos tratamentos com a aplicação dos diferentes agrotóxicos em comparação com o tratamento controle. Trabalho similar realizado com copepodas Cyclopoida por Kreuzweiser et al. (2002) reportam uma tendência de redução da população deste grupo no tempo, notadamente à partir de 28 dias após a aplicação do inseticida azadirachtin. Já os copepodas Calanoida, em geral, mostraram maior abundância comparada com o tratamento controle nas coletas realizadas aos 14 e 28 dias (Figura 19D). Essa diferença de comportamento entre os copepodas pode ser atribuída ao hábito alimentar dos Calanoida, que são em sua maioria planctônicos alimentando-se através da filtração de partículas finas. copepodas Cyclopoida são micropredadores que se alimentam de pequenos

invertebrados e algas (ALEKSEEV, 2002). Assim, a redução da abundância de copepoda Cyclopoida pode ser devido à redução da disponibilidade de algas e/ou decréscimo na abundância de pequenos zooplâncton utilizados na sua dieta alimentar (DAAM et al., 2009).

No tratamento controle, os nauplio apresentaram incrementos na abundância até o 28º dia, com redução posterior e estabilização da população no final do estudo; enquanto nos tratamentos com a aplicação de agrotóxicos verificou-se incremento em abundância relativamente menor até o 28º dia com diferenças entre os agrotóxicos aplicados, sendo que no tratamento com clomazona a abundância de indivíduos foi menor durante todo o tempo do estudo (Figura 19B). A taxa de crescimento de nauplio é independente da concentração de clorofila, enquanto que em indivíduos adultos, ocorre restrição alimentar, indicando diferença na dieta entre copepodas nauplio e copepodas adultos (HOPCROFT; ROFF, 1998).

Roff et al. (1995) reportaram que nauplio podem sobreviver da dieta de bactérias e picoplâncton; enquanto Finlay; Roff (2004) concluíram que os nauplio apresentam dieta alimentar similar aos indivíduos adultos. No caso em que microrganismos são fontes de alimento para nauplio o incremento na abundância pode ser explicado pela proliferação de microrganismos resultado da morte de produtores primários (KUTIKOVA, 2002). Caso contrário, o desenvolvimento de nauplio para estágios posteriores (adulto) pode ter atrasado, em decorrência da redução do alimento disponível, enquanto a formação de novos ovos aumenta o número de nauplios (DAAM et al., 2009).

Em geral, rotífera total, mostrou incrementos na população ao longo do tempo amostrado (Figura 20A). Na coleta realizada no dia 28, a população do gênero *Polyarthra* foi menor notadamente com a aplicação de imazetapir + imazapique, seguido dos tratamentos com quincloraque, carbofurano, e clomazona, em relação ao controle (Figura 20B).

Independentemente dos tratamentos, a abundância de *Trichocerca* foi baixa até a coleta realizada no dia 28; posteriormente ocorreram incrementos em sua população independentemente do tratamento (Figura 20C). Os gêneros *Keratella*, *Brachionus* e *Kellicottia* (Figura 21A, B e C) apresentaram abundâncias populacionais semelhantes àquelas registradas no tratamento controle e aparentemente os agrotóxicos aplicados não exerceram efeito detrimental na população durante o período analisado em termos de abundância.

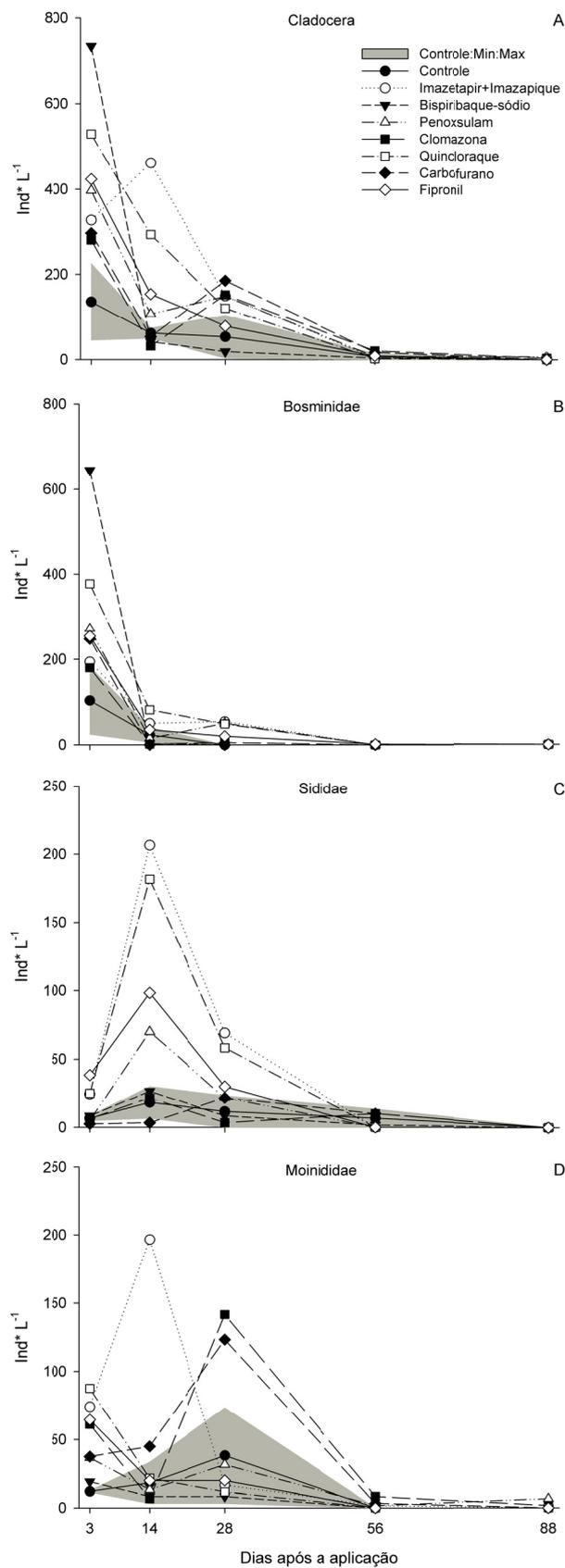


Figura 18 - Mudanças na abundância média ($n=2$) de Cladocera total (A), Bosminidae (B), Sididae (C) e Moinidae (D) em parcelas com a aplicação de agrotóxicos (safra de 2008/09). Santa Maria, RS. 2010.

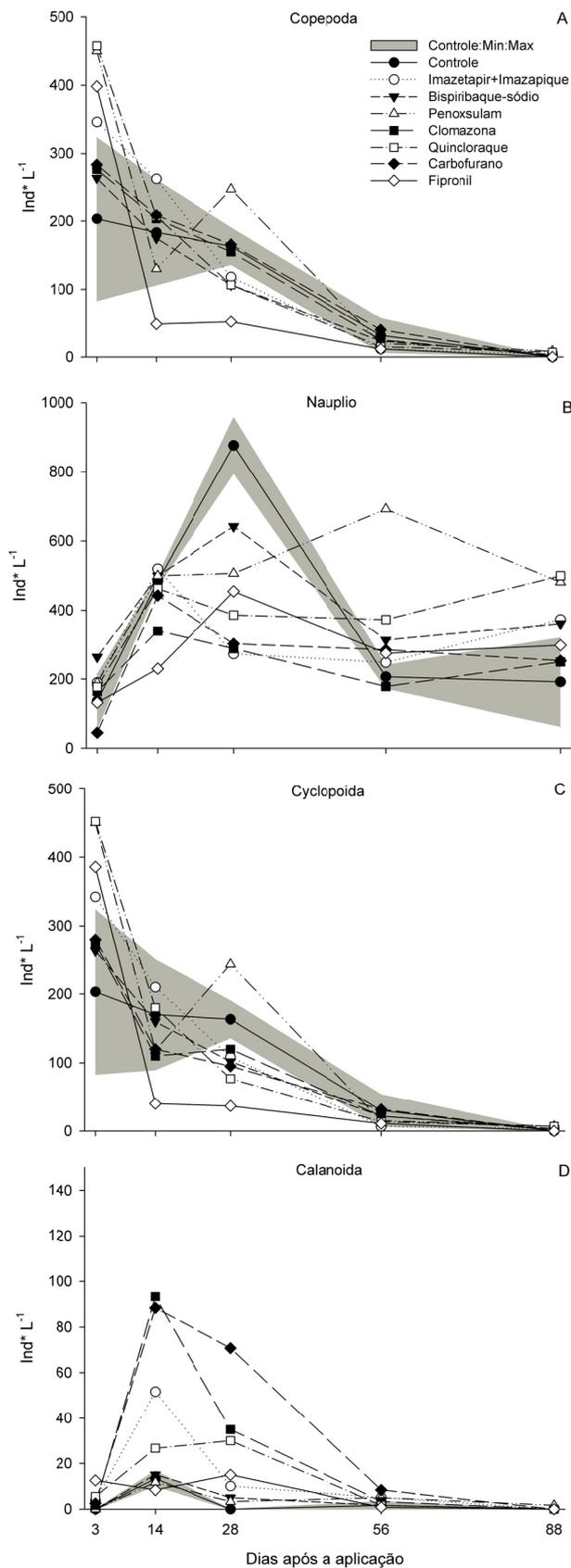


Figura 19 - Mudanças na abundância média ($n=2$) de Copepoda total (A), nauplio (B), Cyclopoida (C) e Calanoida (D) em parcelas com a aplicação de agrotóxicos (safra de 2008/09). Santa Maria, RS. 2010.

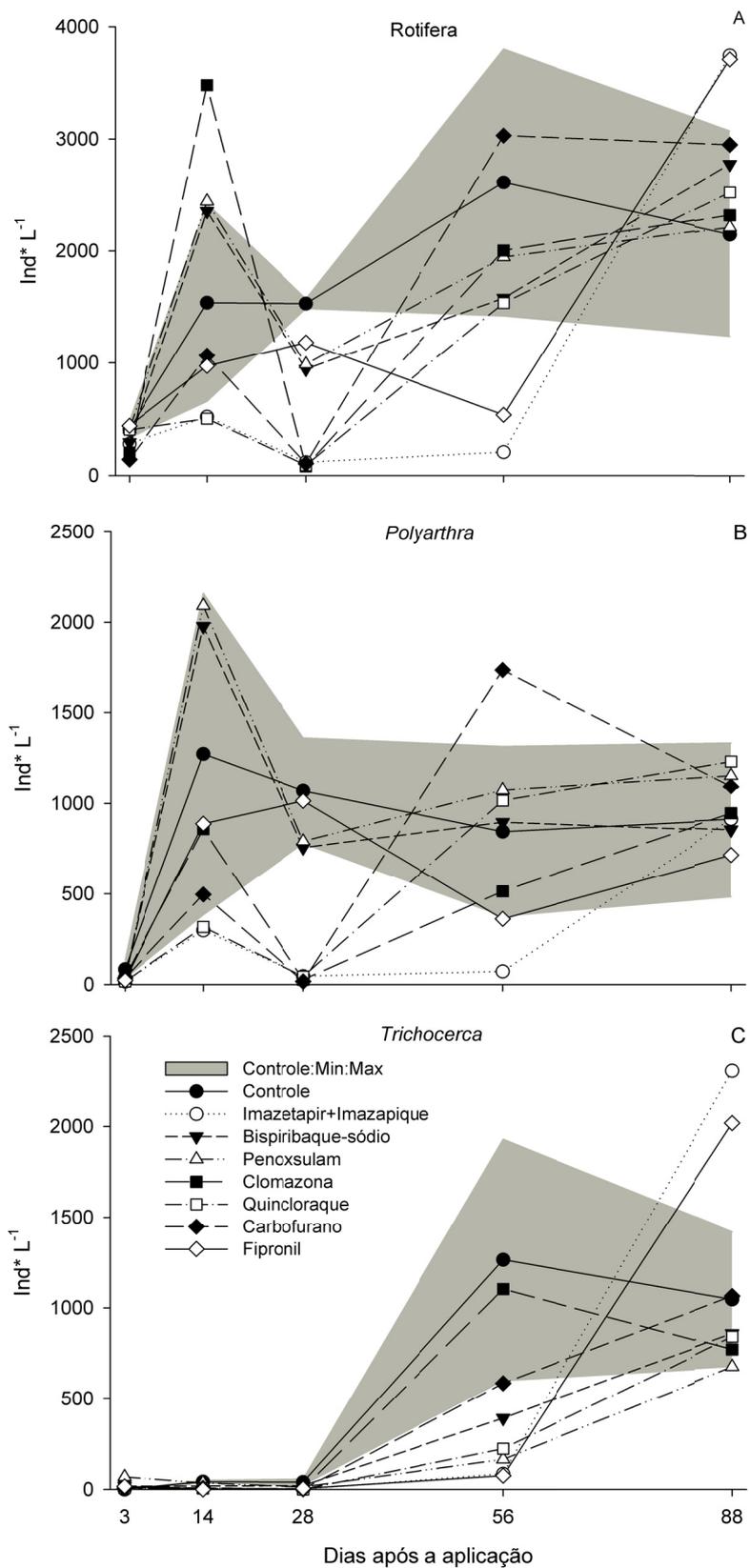


Figura 20 - Mudanças na abundância média ($n=2$) de Rotífera total (A), *Polyarthra* (B) e *Trichocerca* (C) em parcelas com a aplicação de agrotóxicos (safra de 2008/09). Santa Maria, RS. 2010.

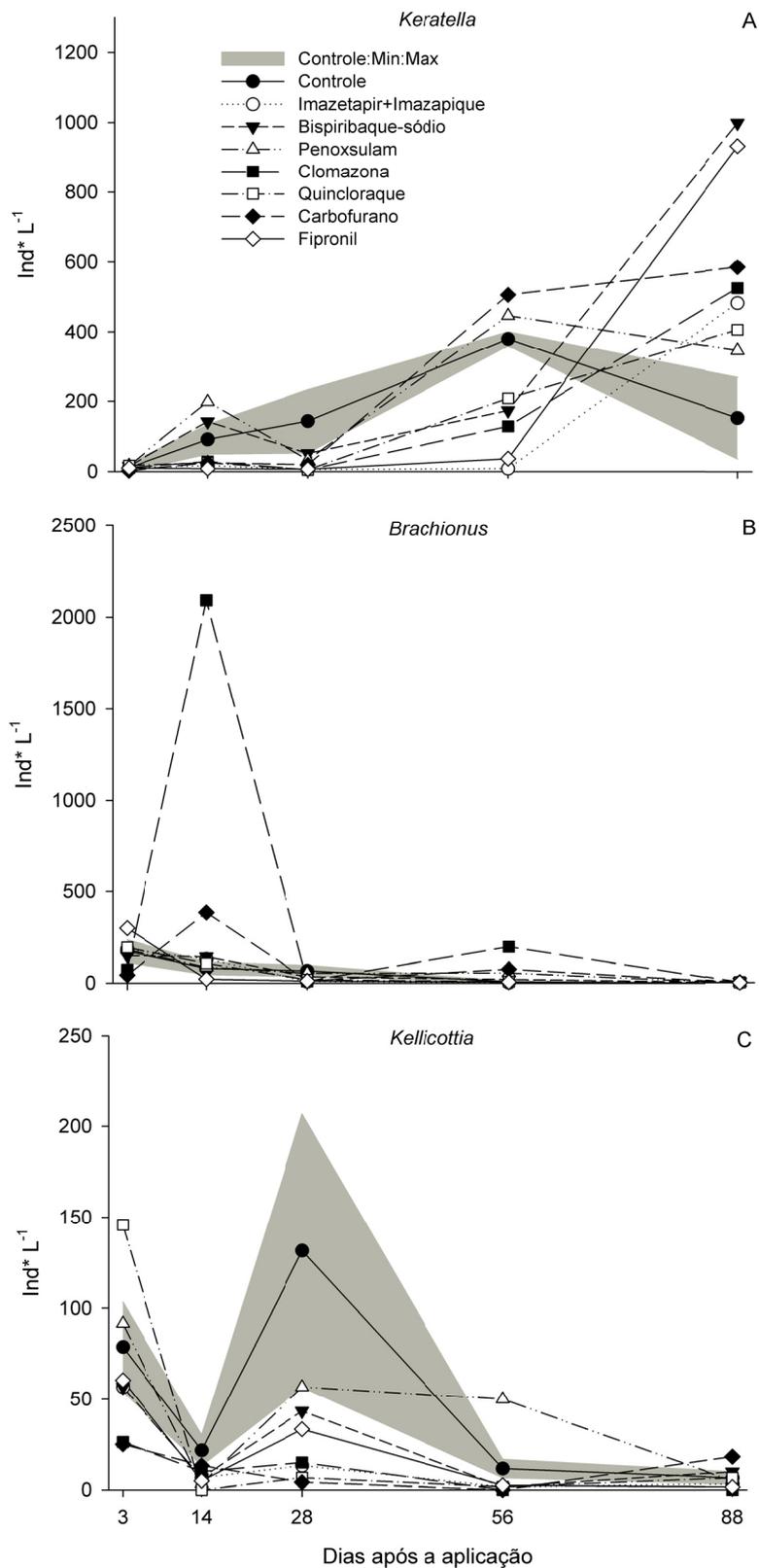


Figura 21 - Mudanças na abundância média ($n=2$) de *Keratella* (A), *Brachionus* (B) e *Kellicottia* (C) em parcelas com a aplicação de agrotóxicos (safra de 2008/09). Santa Maria, RS. 2010.

Neste estudo, os táxons que mais contribuíram na abundância geral da comunidade zooplanctônica não mostraram diferenças significativas ($P \leq 0,5$) entre tratamentos ou entre as épocas de coleta. Durante o período de estudo, a variabilidade entre tratamentos foi alta, resultando em alto desvio padrão (dados não mostrados) impedindo assim, a probabilidade de detecção de mudanças significativas na comunidade. Numericamente, os dados de abundância foram inferiores ou superiores aos do tratamento controle; e, em geral, as variações ocorridas em cada coleta foram seguidas da rápida recuperação. Em geral, os resultados mostraram também que os agrotóxicos nas doses aplicadas tiveram pouco impacto na abundância da comunidade zooplanctônica no curto período amostrado (88 dias).

Conclusões

- Os táxons com maior abundância foram em ordem decrescente: *Polyarthra* > *Trichocerca* > Copepoda nauplio > *Brachionus* > *Keratella*, na primeira safra agrícola e Copepoda nauplio > *Polyarthra* > *Keratella* > Cyclopoida > *Trichocerca* > *Brachionus*, na segunda safra agrícola estudada.

- Rotífera foi o grupo que apresentou as maiores abundâncias na comunidade de zooplâncton, destacando-se o gênero *Polyarthra* como o mais abundante nas duas safras.

- Nas duas safras estudadas, não houve diferenças significativas entre as abundâncias ocorridas nos tratamentos com agrotóxicos e no tratamento controle.

- Na safra 2007/08, a densidade do grupo Rotífera nos tratamentos com agrotóxicos, em geral foi numericamente inferior às encontradas no tratamento controle, até 56 DAA. O grupo Cladocera e Copepoda, em geral, mostrou nos tratamentos com agrotóxicos, uma abundância numericamente superior em relação ao tratamento controle, nos primeiros dias de coleta.

- Na safra 2008/09, o grupo Cladocera mostrou nos tratamentos com agrotóxicos, em geral, uma abundância numérica maior, em relação ao tratamento controle, nos primeiros dias de coleta. Já os grupos Copepoda e Rotífera, não foram responsivos aos tratamentos com agrotóxicos quando comparados ao controle.

- Durante o período de estudo (88 dias), a variabilidade entre tratamentos foi alta. As variações ocorridas em cada coleta foram seguidas da rápida recuperação sugerindo que os agrotóxicos aplicados provocaram poucas alterações na abundância (densidade) de organismos dos grupos Copepoda (adultos e nauplio) e Rotifera; e que as mudanças na composição dos táxons intolerantes induzidas pela aplicação dos produtos sugerem a possibilidade que a estrutura da comunidade zooplanctônica possa ser alterada pela aplicação destes produtos.

Referências

ALEKSEEV, V. R. Copepoda. In: **A Guide to Tropical Freshwater Zooplankton**. Fernando, C.H. (Ed.), Leiden (The Netherlands): Backhuys Publishers, p.123-187, 2002.

ALLEN, Y. et al. A mechanistic model of contaminant-induced feeding inhibition in *Daphnia magna*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 14, n. 9, p.1625-1630, set. 1995.

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20.th. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 1998. 1220p.

BRUST, K. Effects of terbutryn on aufwuchs and *Lumbriculus variegatus* in artificial indoor streams. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 20, n. 9, p. 2000-2007, set. 2001.

CHANG, K. H. et al. Impact of pesticide application on zooplankton communities with different densities of invertebrate predators: an experimental analysis using small-scale mesocosms. **Aquatic Toxicology**, v. 72, n. 4, p. 373-382, mai. 2005.

CUPPEN, J. G. M. et al. Impact of the fungicide carbendazim in freshwater microcosms. I. Water quality, breakdown of particulate organic matter and responses of macroinvertebrates. **Aquatic Toxicology**, v. 48, n. 2-3, p. 233-250, mar. 2000.

DAAM, M. A. et al. Ecological effects of the herbicide linuron in tropical freshwater microcosms. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, n. 2, p. 410-423, fev. 2009.

DIXON, W. J. (Ed.) **BMDP Statistical Software Manual**. University of California Press, Berkeley, CA. 1992.

DODSON, S. I. Behavioral responses of *Daphnia pulex* exposed to carbaryl and *Chaoborus kairomone*. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 14, n. 1, p. 43–50, out. 1995.

EDMONDSON, W. T.; WINBERG, G. G. **A manual on methods for the assessment of secondary productivity in fresh waters**. IBP Handbook n° 17. Blackwell. Oxford, RU. 358, pp. 1971.

ELMOOR-LOUREIRO, L. M. A. 1997. **Manual de Identificação dos Cladóceros Límnicos do Brasil**. Brasília, Editora Universa. 156p.

FINLAY, K.; ROFF, J. C. Radiotracer determination of the diet of calanoid copepod nauplii and copepodites in a temperate estuary. **Journal of Marine Science**, v. 61, n. 4, 552–562, jan. 2004.

GOODRICH, M. S.; LEACH, J. J. A behavioral screening assay for *Daphnia magna*: a method to assess the effects of xenobiotics on spatial orientation. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 9, n. 1, p. 21–30, out. 1990.

HANAZATO, T. Growth analysis of *Daphnia* early juvenile stages as an alternative method to test the chronic effect of chemicals. **Chemosphere**, v. 36, n. 8, p. 1903–1909. apr. 1998.

HANAZATO, T. Pesticide effects on freshwater zooplankton: an ecological perspective. **Environmental Pollution**, v. 112, n. 1, p. 1–10, mar. 2001.

HOPCROFT, R. R.; ROFF, J. C. Zooplankton growth rates: the influence of size in nauplii of tropical marine copepods. **Marine Biology**, v. 132, p. 87–96, 1998.

JUTTNER, I. et al. An outdoor mesocosm study to assess the ecotoxicological effects of atrazine on a natural plankton community. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 29, n. 4, p. 435–441, nov. 1995.

KOSTE, W. **Rotatoria, Die Rädertiere Mitteleuropas**. Borntraeger, Berlin, Stuttgart, v. 1, 673 pp. 1978.

KREUTZWEISER, D. P. et al. Community-level disruptions among zooplankton of pond mesocosms treated with a neem (azadirachtin) insecticide. **Aquatic Toxicology**, v. 56, n. 4, p. 257–273, mar. 2002.

KUTIKOVA, L. A. Rotifera. In: Fernando, C.H. (Ed.) **A Guide to Tropical Freshwater Zooplankton**. Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands, pp. 23–68, 2002.

LUND, J. W. G.; KIPLING, C.; LECREN, E. D. The invert microscope method of estimating algal numbers and the statistical basis of estimations by counting. **Hydrobiologia**, v. 11, n. 2, p. 143-170, apr. 1958.

MACHADO, S. L. de O. et al. Persistência de alguns herbicidas em lâmina de água de lavoura de arroz irrigado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 2.; REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 24., 2001, Porto Alegre, RS. **Anais...** Porto Alegre: IRGA, 2001. p. 775-777.

MILLS, E. L.; FORNEY, J. L. Trophic dynamics and development of freshwater pelagic food webs. In: CARPENTER, S.R. **Complex Interactions in Lake Communities**. New York: Springer-Verlag, p. 11-30, 1998.

MOHR, S. M. et al. Response of plankton communities in freshwater pond and stream mesocosms to the herbicide metazachlor. **Environmental Pollution**, v. 152, n. 3, p. 530–542, apr. 2008.

MOORE, M. T. et al. Responses of non-target aquatic organisms to aqueous propanil exposure. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 61, n. 2, p. 169–174, jul. 1998.

MOSER T, et al. The use of the multivariate principal response curve (PRC) for community level analysis: a case study on the effects of carbendazim on *Enchytraeids* in terrestrial model ecosystems (TME). **Ecotoxicology**, v. 16, n. 8, p. 573–583, set. 2007.

MOYER, J. R.; ESAU, R. Imidazolinone herbicide effects on following rotational crops in Southern Alberta. **Weed Technology**, v. 10, n. 1, p. 100-106, 1996.

OTTIS, B. V. et al. Imazethapyr application methods and sequences for imidazolinone-tolerant rice (*Oryza sativa*). **Weed Technology**, v. 17, n. 3, p. 526-533, jun. 2003.

PONTIN, R. M. **A key to the British Freshwater Planktonic Rotifera**. Freshwater Biological Association Scientific Publ. 38. 1978.

REID, J. **Chave de identificação para as espécies continentais sulamericanas de vida livre da ordem Cyclopoida (Crustacea, Copepoda)**. Boletim de Zoologia da Universidade de São Paulo, 1985, v. 9, p. 17-143.

RENNER, K. A. et al. Effect of tillage application method on corn (*Zea mays*) response to imidazolinone residues in soil. **Weed Technology**, v. 12, n. 2, p. 281-285, 1998.

ROFF, J. C. et al. Bacterivory by tropical copepod nauplii: extent and possible significance. **Aquatic Microbial Ecology**, v. 9, n. 2, p. 165-175, 1995.

SANTOS, F. M. et al. Persistência dos herbicidas imazethapyr e clomazone em lâmina de água do arroz irrigado. **Planta Daninha**, v. 26, n. 4, p. 875-881, 2008.

SOCIEDADE SUL-BRASILEIRA DE ARROZ IRRIGADO - SOSBAI. **Arroz irrigado: recomendações técnicas da pesquisa para o Sul do Brasil**. Pelotas: 2007.154 p.

STEELE, G. L. et al. Control of red rice (*Oryza sativa*) in imidazolinone-tolerant rice (*Oryza sativa*). **Weed Technology**, v. 16, n. 3, p. 627-630, jul. 2002.

ter BRAAK, C. J. F.; P. SMILAVER, P. **CANOCO - Reference Manual and User's Guide to Canoco for Windows: Software for Canonical Community Ordination (version 4)**. Microcomputer Power (Ithaca, NY USA), 352 p. 1998.

van den Brink, P. J. et al. Effects of chronic low concentrations of the pesticides chlorpyrifos and atrazine in indoor fresh-water microcosms, **Chemosphere**, v. 31, n. 5, p. 3181-3200, set. 1995.

van den BRINK, P. J.; ter BRAAK, C. J. F. Multivariate analysis of stress in experimental ecosystems by Principal Response Curves and similarity analysis. **Aquatic Ecology**, v. 32, n. 2, p. 163-178, set. 1998.

van den BRINK, P.; ter BRAAK, C. J. F. Principal response curves: analysis of time-dependent multivariate responses of biological community to stress. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 18, n. 2, p. 138-148, fev. 1999.

van WIJNGAARDEN R. P. A; BROCK T. C. M.; DOUGLAS M. T. Effects of chlorpyrifos in freshwater model ecosystems: the influence of experimental conditions on ecotoxicological thresholds. **Pest Management Science**, v. 61, n. 10, p. 923–935, jun. 2005.

VILLA, S. C. C. et al. Controle de arroz-vermelho em dois genótipos de arroz (*Oryza sativa*) tolerante/resistente a herbicidas do grupo das imidazolinonas. **Planta Daninha**, v. 24, n. 3, p. 549-555, 2006.

DISCUSSÃO GERAL

O cultivo do arroz irrigado é realizado próximo a mananciais hídricos, fato que proporciona maior risco de contaminação da água. Estes riscos são maiores nas lavouras de arroz devido às características do sistema de cultivo, uma vez que a lavoura permanece inundada durante a maior parte do ciclo e, em alguns sistemas de estabelecimento da cultura, é realizada a aplicação dos agrotóxicos diretamente sobre a lâmina de água. Essa realidade, associada a outros fatores como carência de estudos mais detalhados sobre a ocorrência de resíduos de agrotóxicos na água e os possíveis impactos no ambiente e também o manejo inadequado da lavoura por parte deste segmento produtivo fazem da lavoura arrozeira uma atividade considerada poluente em algumas regiões de SC e do RS.

Sob o ponto de vista mais amplo, pode-se considerar que os impactos ambientais negativos decorrentes do cultivo do arroz irrigado podem ser variados, pois incluiria diferentes manejos na condução da cultura, sendo que o fator dominante é aquele relacionado à qualidade da água. No Brasil, ainda existe carência de informações qualitativas e quantitativas sobre o potencial de impacto ambiental negativo da lavoura de arroz irrigado no ambiente.

As principais formas de impacto ambiental do arroz irrigado estão relacionadas ao uso dos recursos hídricos, destacando-se a alteração das características físico-químicas da água, a contaminação da água com agrotóxicos, descarte inadequado das embalagens vazias, alteração das populações de organismos não alvo, alto consumo de água e a conseqüente diminuição da vazão dos mananciais hídricos. A contaminação de solos de lavouras de arroz não tem ocasionado maiores preocupações entre pesquisadores relacionados com a atividade, provavelmente em decorrência da baixa permeabilidade destes solos e da persistência relativamente curta no ambiente da maioria dos agrotóxicos (NOLDIN et al, 2001; MACHADO et al., 2001 e 2003).

Outro aspecto importante está relacionado com a qualidade da água dos mananciais hídricos. Embora se disponha de poucas informações a respeito do monitoramento de agrotóxicos em águas de rios que receberam o aporte de água de lavouras de arroz (DURAND; BARCELÓ, 1989; BARCELÓ, 1991; BARCELÓ et al.,

1996; DUPAS et al., 1995; MARCHESAN et al., 2007; SILVA et al., 2009), os resultados mostraram que foram detectados resíduos de herbicidas, inseticidas e fungicidas em concentrações variáveis que pode ser explicada pelas propriedades físico-químicas (K_{oc} , DT_{50} , K_d , etc.), assim como pelas condições hidrometeorológicas. Eventos como a precipitação pluvial podem modificar a concentração dos produtos na água. Convém destacar que determinadas situações, principalmente quando os agrotóxicos são aplicados de forma inadequada, não respeitando as recomendações constantes no rótulo do produto e as condições ambientais podem contribuir para a transferência dos agrotóxicos das lavouras para cursos de água à jusante da lavoura.

Por outro lado, a lavoura de arroz pode contribuir para a melhoria da qualidade da água em algumas regiões produtoras. Como exemplo, pode ser citado a avaliação efetuada com a água captada e aquela devolvida ao Rio Gravataí, pela Estação Experimental de Arroz do IRGA. Os resultados daquele estudo mostraram que a lavoura de arroz pode funcionar como um filtro biológico, pois parte dos nutrientes dissolvidos na água de irrigação são retidos no solo e aproveitados pelo arroz (MACEDO et al., 2003b). A capacidade da lavoura de arroz contribuir para a melhoria da qualidade da água de alguns rios também fica evidenciada na Bacia do Rio Mão Luzia, no sul de Santa Catarina. Nesta região, a qualidade das águas superficiais está severamente comprometida por resíduos da exploração do carvão. (NOLDIN et al. 2003) Para exemplificar, vale mencionar que não raramente, o pH desta água pode ser inferior a 3,0. No entanto, em lavouras de arroz irrigadas com água oriunda do Rio Mão Luzia, se obtém produtividades superiores a 8 t ha^{-1} (NOLDIN et al., 2003).

Estima-se, atualmente, que a quase totalidade das lavouras de arroz irrigado recebem pelo menos uma aplicação de herbicidas e a maioria delas também recebe pelo menos uma aplicação de inseticidas. Os agrotóxicos mais utilizados no RS incluem os herbicidas imazetapir + imazapique (Only[®]), bispiribaque-sódico, penoxsulam, clomazona, quicloraque, propanil, metsulfurom metila e pirazosulfurom etílico, e os inseticidas carbofurano e fipronil (SOSBAI, 2007). Estes agrotóxicos podem ser aspergidos no solo ou nas plantas e alguns, podem ainda ser aplicados diretamente na lâmina de água (benzedura) o que aumente muito o risco de contaminação dos mananciais. Resultados das pesquisas sugerem que, para a maioria dos herbicidas, o período mínimo de manutenção da água na lavoura após a

aplicação, deve ser de 15 a 30 dias. Durante este período, a lâmina de água deve ser apenas reposta, sem circulação fora da lavoura (NOLDIN et al., 2003).

O manejo inadequado da água de irrigação da lavoura, especialmente nas etapas de preparo do solo ou quando da aplicação dos agroquímicos, pode provocar alteração na qualidade da água à jusante deste agroecossistema. Nas lavouras adubadas, especialmente naquelas em que os fertilizantes e o calcário são aplicados em superfície ou próximo dela, como na semeadura direta, caso do estudo em análise, ou naquelas em que estes são semi-incorporados ao solo, como nos demais preparos conservacionistas, a água e os sedimentos podem ser carreados por erosão hídrica para fora da lavoura. Os resultados de pesquisas têm mostrado que há presença de nutrientes e de resíduos de agrotóxicos na água em decorrência do manejo inadequado da irrigação e da drenagem, particularmente no sistema pré-germinado (MACEDO, 2003a; MACHADO et al., 2006). Assim, a manutenção da água na lavoura durante todo o ciclo da cultura e a aplicação da adubação de base logo após a semeadura do arroz no sistema pré-germinado contribuem para reduzir a transferência de sedimento, nutrientes e agrotóxicos para os mananciais hídricos reduzindo o potencial poluidor da lavoura, refletindo-se em maior sustentabilidade da atividade orizícola.

A variabilidade entre os nutrientes analisados é decorrente de muitos fatores, dentre eles a mobilidade do elemento mineral. Os ecossistemas aquáticos destacam-se como ambientes extremamente vulneráveis, especialmente com relação às contaminações (MACHADO et al., 2003). Além dos possíveis riscos de contaminação ambiental, a utilização de agrotóxicos em lavouras de arroz irrigado também é motivo de preocupação no que diz respeito aos efeitos sobre os organismos não alvos, ou seja, indivíduos não nocivos a cultura do arroz. Para exemplificar, pode-se mencionar que os herbicidas utilizados no controle de determinada planta daninha ou um inseticida utilizado no controle de uma praga, podem ser igualmente tóxicos para outros organismos da biota aquática, como a comunidade planctônica, peixes e insetos aquáticos. Neste sentido, assumem maior importância os estudos de ecotoxicologia. Em geral, os resultados mostraram que os herbicidas e inseticidas utilizados no estudo tiveram pouco efeito na abundância do zooplâncton dentro do curto período amostrado. Entretanto, mudanças na diversidade e composição das espécies induzidas pela aplicação destes produtos sugerem que a estrutura do zooplâncton pode ser alterada (REGALLA JR. et al.

2007). Existe também a necessidade de se avaliar a dose aguda destes agrotóxicos nos diferentes grupos naturais do zooplâncton ocorrentes na lavoura arrozeira visando o diagnóstico real da situação do ecossistema arroz irrigado arrolada como atividade poluidora pela legislação corrente.

Os possíveis impactos ambientais decorrentes da cultura do arroz irrigado podem ser minimizados através da adoção de tecnologias e práticas de manejo que permitam a mitigação de tais efeitos no ambiente. Neste sentido, merece destaque a preservação da vegetação junto aos mananciais hídricos, a melhoria da infraestrutura da lavoura, especialmente no sistema de entaipamento, o qual irá contribuir de forma efetiva na armazenagem de água nos quadros, redução nas perdas de solo da lavoura na fase de preparo do solo no sistema pré-germinado, redução no deslocamento dos agroquímicos produtos para fora das lavouras após a aplicação e/ou inundação das áreas e manutenção da lâmina de água na lavoura após a aplicação de agroquímicos. Para que os riscos de contaminação dos mananciais sejam minimizados, é importante que a água tratada (contaminada) seja mantida na lavoura durante um período suficiente para ocorrer a degradação dos agrotóxicos aplicados, período esse variável de acordo com o produto e dependente de outros fatores como dose, método de aplicação, temperatura ambiente e características da água e do solo. Como recomendação geral, sugere-se que, após aplicação, a lâmina de água seja mantida estática na lavoura por um período mínimo de 30 dias (SOSBAI, 2007). Durante este período deve haver apenas reposição de água para manutenção do nível original, compensando as perdas que ocorrerem por infiltração e evapotranspiração. Neste sentido, o sistema de entaipamento deve ser reforçado para uma altura mínima de 0,30 m. Nessas condições, os riscos de extravasamento de água sobre as taipas serão menores, mesmo em caso de precipitação pluvial com intensidade moderada.

Alternativa para a minimização dos riscos de impacto ambiental negativo do arroz irrigado é a armazenagem da água em lagoas dos efluentes oriundos da lavoura arrozeira, e o seu reuso ou reciclagem na área ou propriedade. O impacto ambiental decorrente do uso de agroquímicos em arroz irrigado também pode ser minimizado utilizando-se, preferencialmente, os agrotóxicos com menor toxicidade para organismos não alvos e de curta persistência no ambiente; utilização de apenas produtos registrados e recomendados pela pesquisa; aplicação em doses e

modalidades indicadas pela pesquisa; e para finalizar, dando-se um destino adequado às embalagens vazias.

Convém salientar, os resultados analíticos de um trabalho de monitoramento de resíduos de agrotóxicos ou quaisquer outros parâmetros físico-químicos em um corpo d'água podem não dar uma ideia de sua significância sem os indicadores de impacto ambiental (SPADOTTO, 2002). Para tanto, é necessário que sejam estabelecidos padrões ou limites para cada molécula ou parâmetro. Geralmente, tais indicadores são apresentados na legislação. No caso do Brasil e, especificamente para a maioria dos agrotóxicos utilizados em arroz irrigado, existe carência de tais informações, sendo, portanto, necessário, o estabelecimento destes indicadores para os ecossistemas locais. Além disso, os resultados apresentam aplicação ampla, podendo servir de subsídio para programas de monitoramento em bacias hidrográficas que recebem o aporte de água de lavouras de arroz irrigado. Também reforçam a necessidade de realização de novas pesquisas, a fim de se ampliar o diagnóstico para outros agrotóxicos registrados para a cultura.

REFERÊNCIAS GERAIS

- BARCELÓ, D. et al. Monitoring pesticides and metabolites in survey study showed significant differences, with a pesticide face waters and groundwater in Spain. In: **Herbicides-metabolites in surface and groundwater**. MEYER, M. T (ed.). American Chemical Society, Washington, 1996, p. 237–253.
- BARCELÓ, D. Occurrence handling and chromatographic determination of pesticides in the aquatic environment, **Analyst**. v. 116, p. 681-689, 1991.
- BARRA, R., et al. Patroñes de contaminación por herbicidas en aguas superficiales en una cuenca agrícola. **Ecotoxicology and Environmental Restoration**. v. 2, n. 2, p. 75-83, 1999.
- CEREJEIRA M. J.; PEREIRA T.; SILVA-FERNANDES, A. Use of new microbiotests with *Daphnia magna* and *Selenstrum capricornutum* immobilized forms. **Chemosphere**, v. 37, n. 14-15, p. 2949–2955, Dec. 1998.
- CEREJEIRA, M. J. et al. Influência da utilização de agrotóxicos em arrozais para o meio aquático. Estudos de campo e de laboratório. In: CONFERÊNCIA NACIONAL SOBRE A QUALIDADE DO AMBIENTE, 6., 1999, Lisboa. **Actas...** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1999, v. 2, p. 133-141.
- DESCHAMPS, F. C.; NOLDIN, J. A.; EBERHARDT, D. S. et al. Resíduos de agroquímicos em água nas áreas de arroz irrigado, em Santa Catarina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 3.; REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 25., 2003, Balneário Camboriú. **Anais...** Itajaí: Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina, 2003. p. 683-685.
- DUPAS, S. et al. Phenylurea and triazine herbicides in the Garonne river (France) during high flood and low water periods. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 58, n. 1, p. 1029-0397, 1995.
- DURAND, G.; BARCELÓ, D. Liquid chromatographic analysis of chlorotriazine herbicides and its degradation products in water samples with photodiode array detection. I. Evaluation of two liquid-liquid extraction methods. **Toxicology Environmental and Chemistry**, v. 25, p. 1-11, 1989.

EMBRAPA. **Cultivo do Arroz irrigado no Brasil**. Disponível em: <<http://www.sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz?ArrozIrrigadoBrasil/cap...>>. Acesso em: 20 Jan. 2010.

EPAGRI. **Recomendações técnicas da pesquisa de arroz irrigado para o Sul do Brasil**. Itajaí: EPAGRI, 2003, 125p.

GAGNETEN, A. M. Efectos del herbicida paraquat sobre el zooplancton. **Iheringia**, v. 92, n. 3, p. 47-56, Sep. 2002.

HAMILTON, D. J.; AMBRUS, A.; DIETERLE, R. M. et al. Regulatory limits for pesticide residues in water. **Pure Applying Chemistry**, v. 75, n. 8, p. 1123-1155, 2003.

HANAZATO, T. Pesticide effects on freshwater zooplankton: an ecological perspective. **Environmental Pollution**, v. 112, n. 1, p. 1-10, 2001.

HERMES, L. C.; NOLDIN, J. A.; FAY, E. F. et al. Dissipação do herbicida clomazone em arroz irrigado em sistema pré-germinado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 1., 1999, Pelotas, RS. **Anais...** Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 1999. p. 685-688.

HUBER, A.; BACH, M.; FREDE, H. G. Pollution of surface waters with pesticides in Germany: modeling non-point source inputs. **Agriculture Ecosystem and Environmental**, v. 80, n. 3, p. 191-204, Sep. 2000.

IBÁÑEZ, M.; PICÓ, Y.; MÃNES, J. On-line liquid chromatographic trace enrichment and high-performance liquid chromatographic determination of diquat, paraquat and difenzoquat in water. **Journal of Chromatography A**, v. 728, n. 1-2, p. 325-331, Marc. 1996.

KOLPIN, D. W.; THURMAN, E. M.; LINHART, S. M. The environmental occurrence of herbicides: The Importance of degradates in ground water. **Archieves of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 35, n. 3, p. 385-390, Oct. 1998.

MA J. et al. Toxicity assessment of 40 herbicides to the green alga *Raphidocelis subcapitata*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 63, p. 456, 2006.

MACEDO, V. R. M. et al. Perdas de nutrientes e solo em diferentes manejos da água no sistema pré-germinado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO,

REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 25; 2003, Balneário Camboriú, SC. **Anais...** Itajaí: Epagri, 2003a, p. 184-186.

MACEDO, V. R. M. et al. Composição química da água do Rio Gravataí utilizada no campo experimental do IRGA em Cachoeirinha. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 3.; REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 25., 2003b, Balneário Camboriú. **Anais...** Itajaí: Epagri, 2003b. p. 221-222.

MACHADO et al. Consumo de água e perdas de nutrientes e de sedimentos na água de drenagem inicial do arroz irrigado. **Ciência Rural**, v. 36, n. 1, p. 65-71, jan/fev. 2006.

MACHADO, S. L. de O. et al. Persistência de alguns herbicidas em lâmina de água de lavoura de arroz irrigado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 2.; REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 24., 2001, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: IRGA, 2001. p. 775-777.

MACHADO, S. L. de O. et al. Persistência de herbicidas na água de irrigação no arroz irrigado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 3.; REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 25., 2003, Balneário Camboriú. **Anais...** Itajaí: Epagri, 2003. p.692-694

MARCHESAN, E. et al. Rice herbicide monitoring in two Brazilian rivers during the rice growing season. **Scientia Agricola**, v. 64, n. 2, p. 131-137, mar./abr. 2007.

NOHARA, S.; IWAKUMA, T. Pesticide residues in water and aquatic plant (*Nelumbo nucifera*) in a river mouth lake Kasumiguara (Japan). **Chemosphere**, v. 33, n. 7, p. 1409-1416, Oct. 1996.

NOLDIN, J. A. et al. Persistência do herbicida clomazone no solo e na água quando aplicado na cultura do arroz irrigado, sistema pré-germinado. **Planta Daninha**, v. 19, n. 3, p. 401-408, 2001.

NOLDIN, J. A. et al. **Algumas recomendações para a produção de arroz irrigado com baixo impacto ambiental**. Florianópolis: Epagri, 2003. 22p. (Epagri. Boletim Didático, 52).

PEREIRA, P. A.; PINHEIRO, B. de S.; TEIXEIRA, S. M. **Rice in Brazil**. International Rice Commission Newsletter, Roma, v. 39, p. 241-248, 1990.

RESGALLA JUNIOR, C. et al. Risk analysis of herbicide quinclorac residues in irrigated rice areas, Santa Catarina, Brazil. **Ecotoxicology**, v. 16, p. 565 - 571, 2007.

SILVA D. R. O. da et al. Monitoramento de agrotóxicos em águas superficiais de regiões orizícolas no sul do Brasil. **Ciência Rural**, v. 39, n. 9, dez. 2009.

SOCIEDADE SUL-BRASILEIRA DE ARROZ IRRIGADO - SOSBAI. **Arroz irrigado: recomendações técnicas da pesquisa para o Sul do Brasil**. Pelotas: 2007.154 p.

SPADOTTO, C. A. Monitoramento e avaliação de impactos de herbicidas no ambiente. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 23., 2002, Gramado, RS. **Palestras...** Londrina: SBCPD/Embrapa Clima Temperado, 2002. p. 56-65.

SQUILLACE, P. J.; THURMAN, E. M. Herbicide transport in rivers: importance of hidrology and geochemistry in nonpoint-source contamination. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 3, p. 538-545, Mar. 1992.

SUDO, M. et al. Concentration and loading pesticides residues in Lake Biwa Basin (Japan). **Water Research**, v. 36, n. 1, p. 315-329, Jan. 2002.

THURMAN, E. M. et al. A reconnaissance study of herbicides and their metabolites in surface water of the Midwestern United States using immunassay and gas chromatography/mass spectrometry. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 12, p. 2440-2447, Dec. 1992.

WALLS, D.; SMITH, P. G.; MANSELL, M. G. Pesticides in groundwater in Britain. **International Journal of Environmental Health Research**, v. 6, n. 1, p. 55-62, Marc. 1996.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em geral, os resultados apresentados sugerem que para a produção de arroz irrigado com sustentabilidade é necessário estabelecer limites de tolerância para cada agrotóxico recomendado. A drenagem inicial da água quando realizada implica em transferência de nutrientes, sedimentos e agrotóxicos para corpos d'água à jusante da lavoura; sugerindo-se a manutenção de lâmina de água constante como meta a ser atingida visando à sustentabilidade da lavoura arrozeira e a manutenção do potencial produtivo da cultura.

É necessário também aumentar a eficiência do uso da água através da melhor utilização da água da chuva, tendo a bacia hidrográfica como referência no planejamento da irrigação, bem como o uso e a conservação dos recursos hídricos no meio rural.

A adoção das melhores práticas de adubação, aplicação de agrotóxicos e manejo da água são urgentes e necessários visando o uso adequado deste recurso ao real consumo e, ao mesmo tempo, garantindo o retorno da água com qualidade às fontes hídricas. Dentre as medidas mitigadoras pode-se sugerir: i) não drenar a água antes de dois dias após o preparo do solo no sistema de cultivo com arroz pré-germinado; ii) cercar os quadros com taipas reforçadas para evitar arrombamentos pelas enxurradas; iii) iniciar o preparo do solo nos quadros mais altos para reaproveitar a água nos quadros mais baixos, e; iv) se for necessário retirar a água da lavoura, fazê-la quando esta se encontra com menor quantidade de sólidos em suspensão.

Em geral, pelos resultados obtidos depreende-se que a água deve ser mantida na lavoura de arroz por pelo menos 30 dias após a aplicação dos agrotóxicos, como medida inicial de segurança. Outra alternativa que pode ser utilizada para minimizar os riscos de impacto ambiental negativo do arroz é a retenção e armazenagem em lagoas temporárias de efluentes oriundos da lavoura arrozeira e o seu reuso ou reciclagem na propriedade. Sugere-se também a utilização de agrotóxicos com curta persistência no ambiente e menor toxicidade para organismos não alvos; produtos registrados e/ou recomendados pela pesquisa; aplicação de fertilizantes e agrotóxicos nas doses e modalidades de aplicação

recomendadas pela pesquisa; e, dando-se um destino adequado às embalagens vazias. Faz-se também necessário a manutenção do ecossistema que circunda esta lavoura e que são afetadas por ela; e de estudos adicionais de análise de risco ambiental dos agrotóxicos nas concentrações detectadas particularmente para os produtos com maior potencial de contaminação.

SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Ampliar o estudo para outros organismos que compõem a biota aquática, como fitoplâncton e macroinvertebrados bentônicos que ocorrem em corpos d'água à jusante de lavouras de arroz irrigado.

- Selecionar dois a três agrotóxicos mais usados na lavoura arrozeira e desenvolver a curva de resposta dos principais componentes da biota aquática nativa, dentro e em áreas adjacentes a lavoura.

- Desenvolver pesquisas envolvendo a biorremediação selecionando algumas bactérias e/ou fungos que ocorrem no ecossistema várzea com potencial para degradar moléculas de agrotóxicos utilizados na produção de arroz.

- Selecionar plantas capazes de remover do solo moléculas de agrotóxicos (fitoremediação).

- Avaliar a ocorrência de agrotóxicos no sedimento de rios que recebem o aporte da água de drenagem de lavouras de arroz irrigado.

APÊNDICES

Apêndice A – Efeito da aplicação dos agrotóxicos sobre o número de panículas por metro quadrado, estatura final de plantas, a massa de mil grãos, a esterilidade de espiguetas e a produtividade de grãos, na safra 2007/08. Santa Maria, RS. 2010.

Tratamento	PMQ ¹	Estatura (cm)	MMG ² (g)	EE ³ (%)	Produtividade (kg ha ⁻¹)
Testemunha	384 ^{ns}	80 ^{ns}	24,4 ^{ns}	24,5 ^{ns}	5177 ^{ns}
(Imaz.+Imazapique)	498	77	25,7	19,5	5600
Bispiribaque-sódico	427	81	25,9	20,2	5852
Penoxsulam	365	82	25,4	16,9	6308
Clomazona	478	80	22,9	23,1	7275
Quincloraque	380	79	26,0	13,4	5626
Carbofurano	331	79	24,7	21,1	6377
Fipronil	384	79	24,5	19,1	5207
Média	406,1	79,7	24,95	19,74	5927
CV(%)	5,48	21,76	12,3	14,5	20,9

^{ns} não diferem pelo teste de Tukey (P≤0,05).

¹Plantas por metro quadrado.

²Massa de mil grãos.

³Esterilidade de espiguetas.

Apêndice B – Efeito da aplicação dos agrotóxicos sobre o número de panículas por metro quadrado, estatura final de plantas, a massa de mil grãos, a esterilidade de espiguetas e a produtividade de grãos, na safra 2008/09. Santa Maria, RS. 2010.

Tratamentos	PMQ ¹	Estatura (cm)	MMG ² (g)	EE ³ (%)	Produtividade (kg ha ⁻¹)
Testemunha	406 ab	84 ^{ns}	29,6 a	17,1 ^{ns}	607 e
(Imaz.+Imazapique)	431 ab	85	27,3 b	19,1	6215 a
Bispiribaque-sódico	459 ab	85	29,1 ab	12,9	5045 ab
Penoxsulam	472 a	85	28,6 ab	17,6	5228 ab
Clomazona	376 ab	86	29,5 a	16,9	3964 bcd
Quincloraque	413 ab	85	28,3 ab	14,8	4345 abc
Carbofurano	279 ab	84	28,0 ab	16,2	2175 de
Fipronil	204 b	84	27,9 ab	20,4	2853 cd
Média	380	85	28,5	16,90	3804
CV(%)	22,32	2,74	2,41	25,26	18,47

*medias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem pelo teste de Tukey (P≤0,05).

^{ns} não diferem pelo teste de Tukey (P≤0,05)

¹Plantas por metro quadrado.

²Massa de mil grãos.

³Esterilidade de espiguetas.



Apêndice C – Vista geral das parcelas do experimento cultivadas com arroz irrigado. Santa Maria, RS. 2010.

ANEXOS

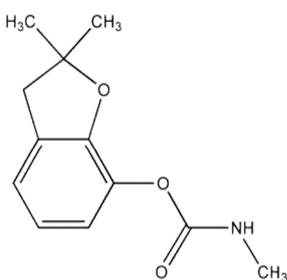
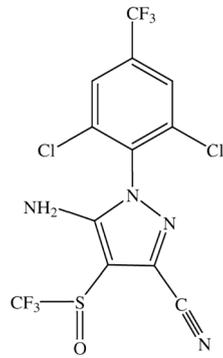
ANEXO A - Estrutura molecular, propriedades físico-químicas dos herbicidas imazetapir, imazapique, bispiribaque-sódico, penoxsulam, clomazona e quincloraque. Santa Maria, RS. 2010.

	imazetapir ¹	imazapique ¹	bispiribaque-sódico ¹
Estrutura química			
Peso molecular (g mol ⁻¹)	306,3	292,3	452,3
Solubilidade em H ₂ O (mg L ⁻¹)	1400	2200	73300
K _{ow}	11 (pH 5); 31 (pH 7); 16 (pH 9)	0,16 (pH 5); 0,01 (pH 7); 0,002 (pH 9)	log Kow -1.03
K _{oc} (mL g ⁻¹)	52	206	852-1793
P _{ka}	2,1 e 3,9	2,0; 3,9 e 11,1	3,05
PV (mPa)	1,3 x 10 ⁻⁵ Pa	<1,3 x 10 ⁻⁵ Pa	5,04 x 10 ⁻⁹ Pa
Meia vida em solo (dias)	60-90	120	<10
	penoxsulam ¹	clomazona ¹	quincloraque ¹
Estrutura química			
Peso molecular (g mol ⁻¹)	483,3	239,7	242
Solubilidade em H ₂ O (mg L ⁻¹)	5,7	1100	62
K _{ow}	log Kow -0,354	350	0,07
K _{oc} (mL g ⁻¹)	104	300	ND
P _{ka}	ND	não ionizável	4,34
PV (mPa)	2,49 x 10 ⁻¹⁴	1,92 x 10 ⁻²	<1,33 x 10 ⁻⁵
Meia vida em solo (dias)	ND	24	ND

¹Senseman, 2007.

NDnão disponível.

ANEXO B - Estrutura molecular, propriedades físico-químicas dos inseticidas carbofurano e fipronil. Santa Maria, RS. 2010.

	carbofurano ¹	fipronil ²
Estrutura química		
Peso molecular (g mol ⁻¹)	221,2	437,1
Solubilidade em H ₂ O (mg L ⁻¹)	320	3,78
K _{ow}	Log 2,32	Log 3,75
K _{oc} (mL g ⁻¹)	Log 1,52	577
P _{ka}	23,3	não ionizável
PV (mPa)	8,0 × 10 ⁻⁵	0,002
Meia vida em solo (dias)	13	427- 838

¹WAUCHOPE *et al.* 1992; HORNSBY *et al.* 1996; IUPAC; TOMLIN 1994; HANSCH *et al.* 1995; MONTGOMERY 2000; DPR pesticide chemistry database (2002).

²IUPAC.