

# **Concentrações limites para herbicidas em águas continentais**



# Estabelecimento de limites aceitáveis para a contaminação da água com substâncias químicas

É fundamental para prevenção de problemas

- + de saúde pública
- + de saúde animal
- + com o meio ambiente
- + para o uso industrial da água
- + para o uso agrícola da água

A decisão do limite máximo aceitável é baseada em estudo envolvendo análise de risco de que uma determinada concentração possa causar pelo menos um destes problemas que se quer prevenir.

# Para esta avaliação de risco várias informações precisam ser colocadas numa análise complexa

- + Dados ecotoxicológicos do produto
  - + Propriedades físico-químicas da substância
  - + Comportamento da substância no ambiente
  - + Capacidade da substância biomagnificar na cadeia alimentar
- Vejamos um exemplo de estudo de risco

# Environment Impact Quociente – EIQ

Uma medida do potencial de impacto ambiental dos herbicidas considerando todas as suas características

**EIQ =**

$$\{C[(DT*5)+(DT*P)]+[(C*((S+P)/2)*SY)+(L)]+[(F*R)+(D*((S+P)/2)*3)+(Z*P*3)+(B*P*5)]\}/3$$

- DT = Toxidade dermal
- C = Toxidade cronica
- SY = Sistemicidade
- F = Toxicidade para peixe
- L = Potencial de lixiviação
- R = Potencial de carregamento pela enxurrada
- D = Toxidade para pássaros
- S = Meia vida no solo
- Z = Toxicidade para abelha
- B = Toxicidade para artropodes benéficos
- P = Meia vida na superfície da planta

**Kovach et al (1992)**

# Valores de EQI observados para alguns herbicidas utilizados em soja e milho.

Herbicida	Valor do EQI
Alachlor	21,3
Atrazine	33,2
Bentazon	36,7
Fluazifop-buthyl	44,0
Glifosato	32,4

Herbicida	Valor do EQI
Paraquat	70,0
Pendimenthalin	25,8
trifluralin	26,8
Metolachlor	18,0
Metribuzin	35,3

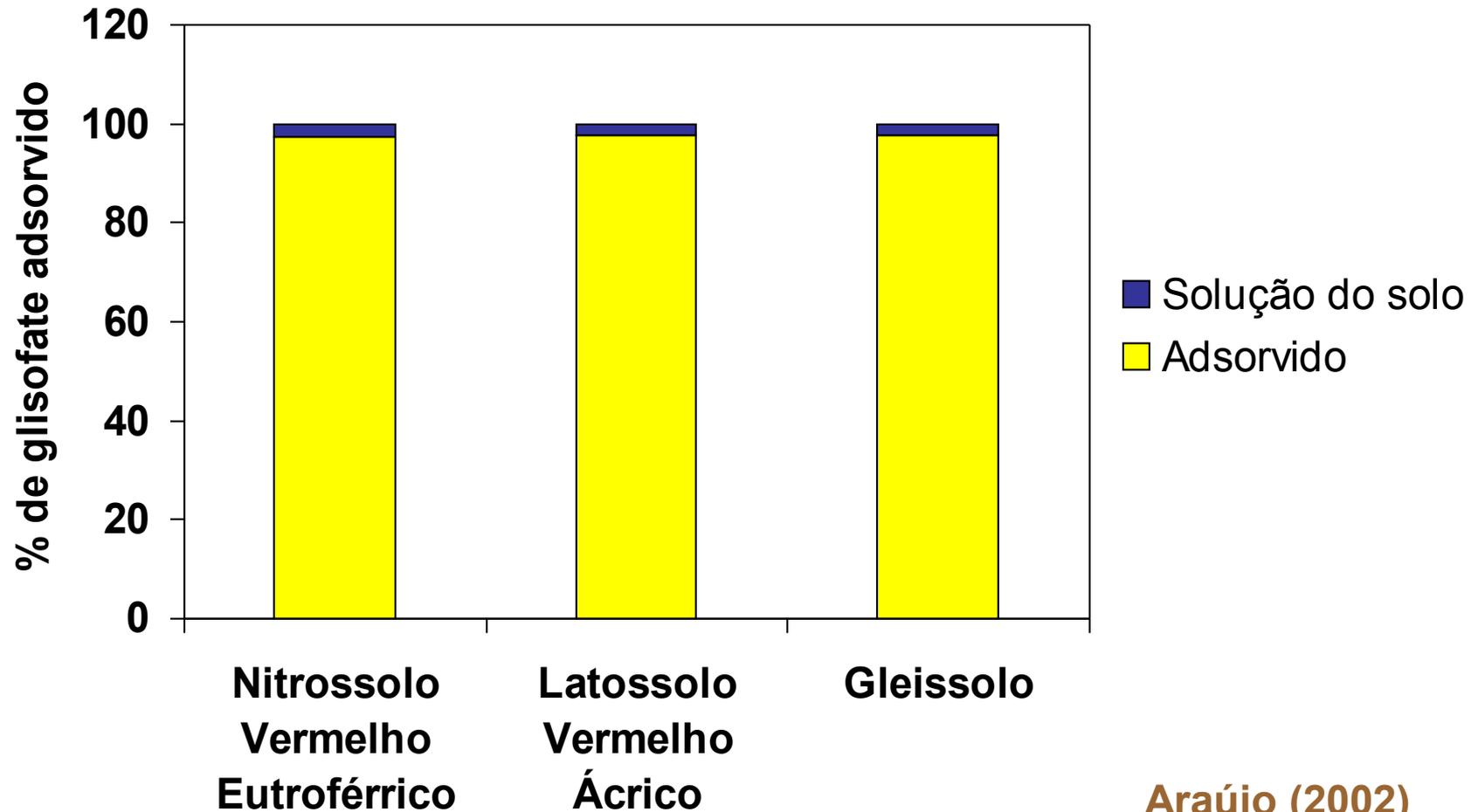
A bright yellow vertical bar is located on the left side of the slide, extending from the top to the bottom.

# **Algumas considerações sobre o glifosato e seus riscos**

# Características do glifosato

- ✚ Alta afinidade de sorção nas partículas do solo (Prata, 2002 e Araújo, 2002)

# Testes de laboratório sobre a capacidade de sorção do glifosato em três solos – solo original

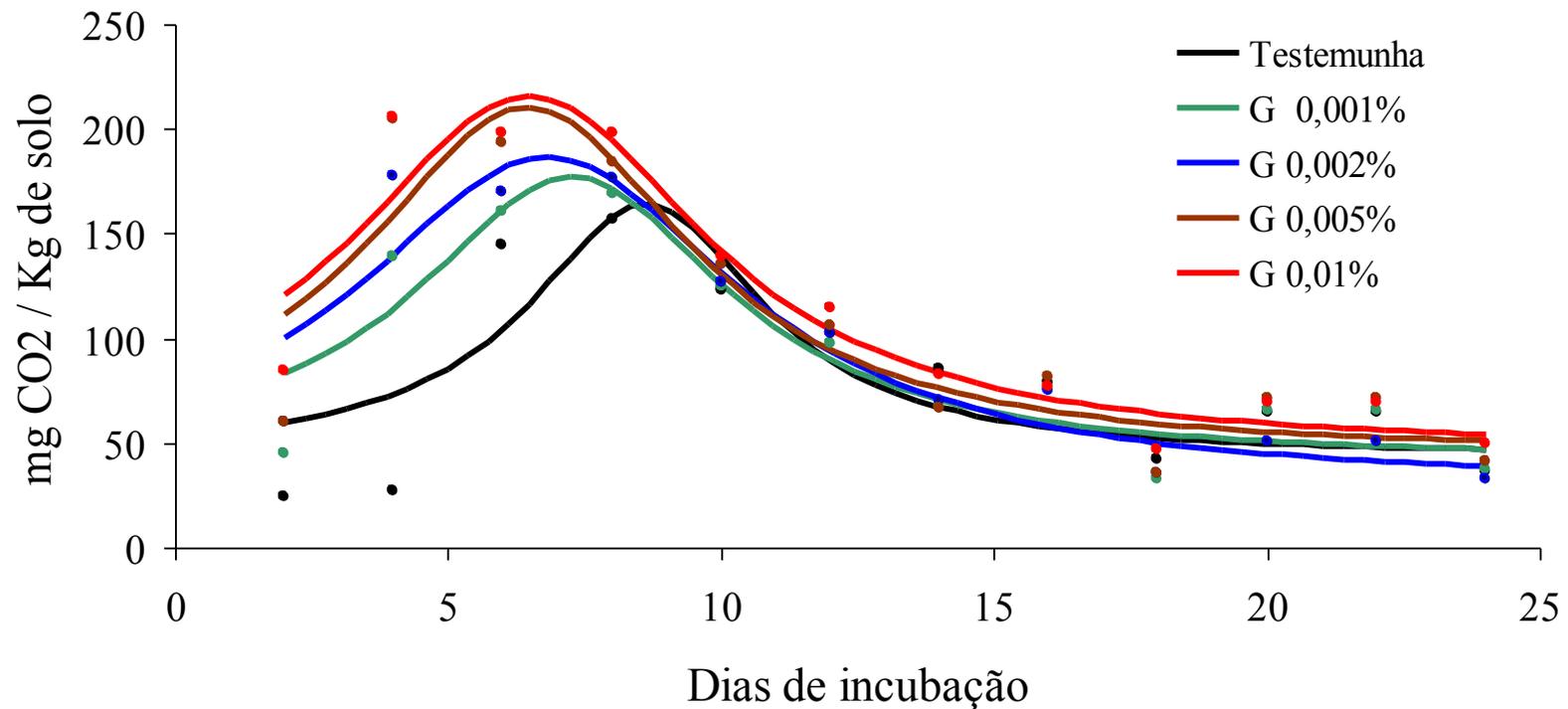


Araújo (2002)

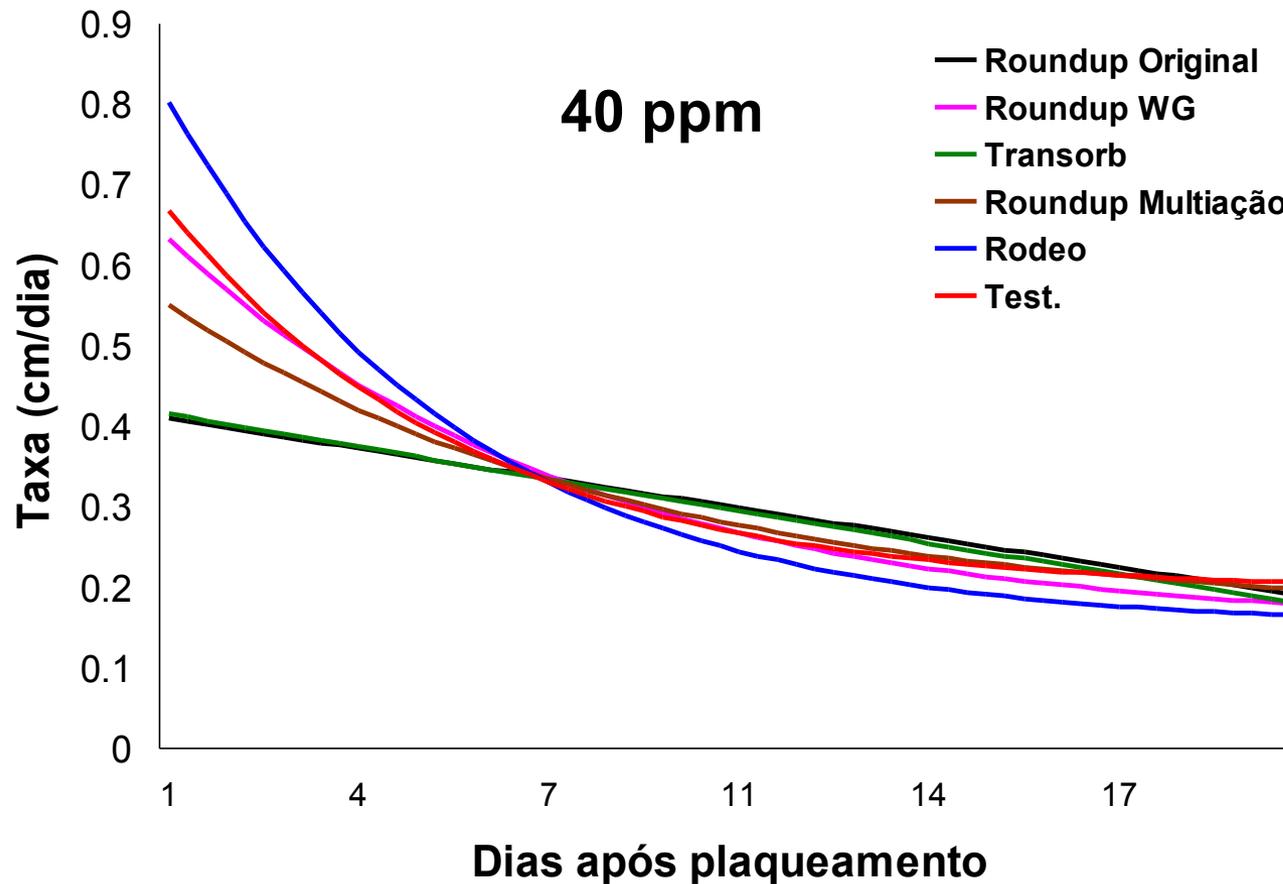
# Características do glifosato

- ✦ Alta afinidade de sorção nas partículas do solo (Prata, 2002 e Araújo, 2002)
- ✦ Degradação predominantemente microbiológica (Sprankle et al, 1976 e Rueppel et al, 1975) e o principal produto da degradação AMPA também é degradado microbiologicamente (Rueppel et al, 1977).

# Efeito do enriquecimento com glifosato sobre a atividade microbiana do solo

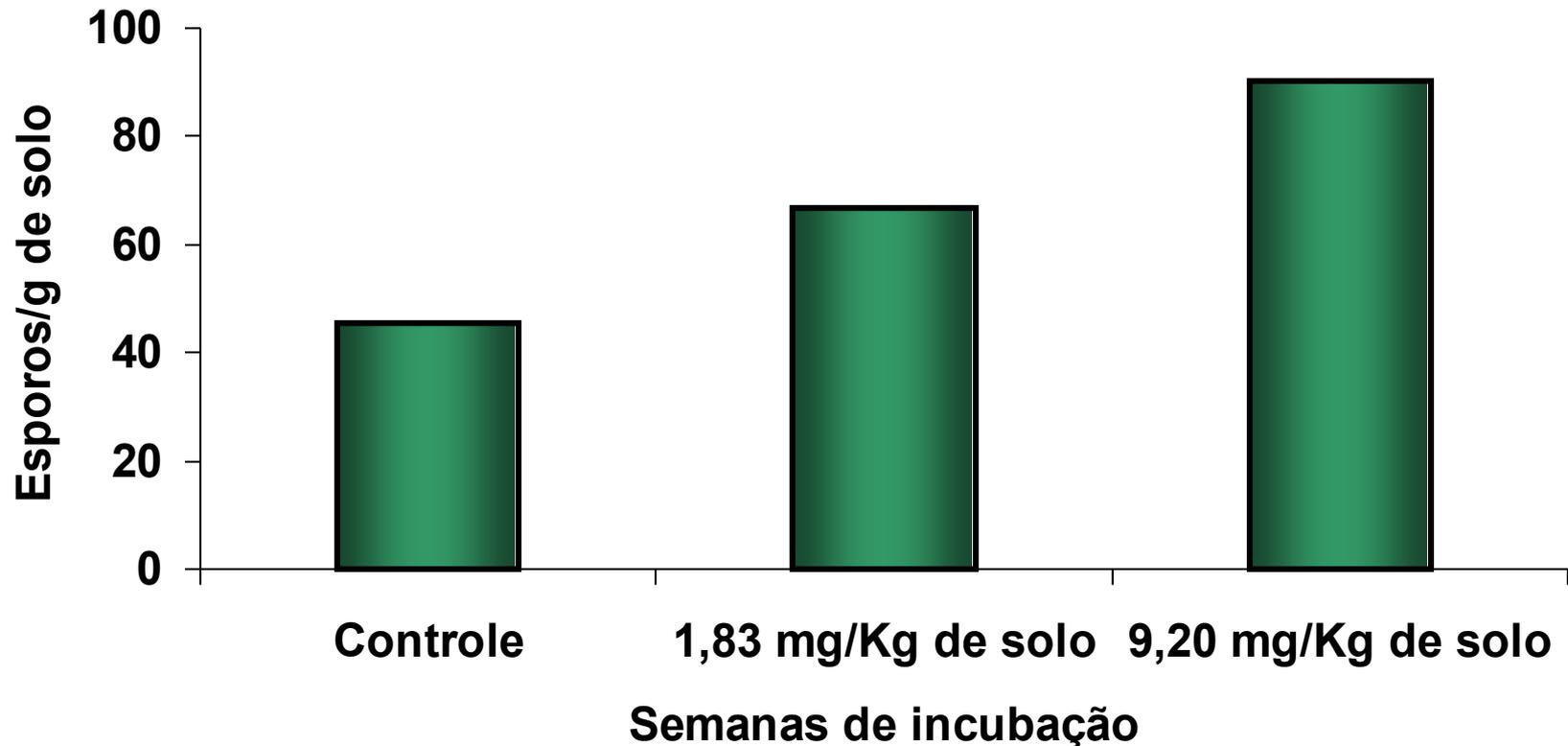


# Taxas de crescimento de *Alternaria cassiae* em meios enriquecidos com diferentes formulações do glifosato.

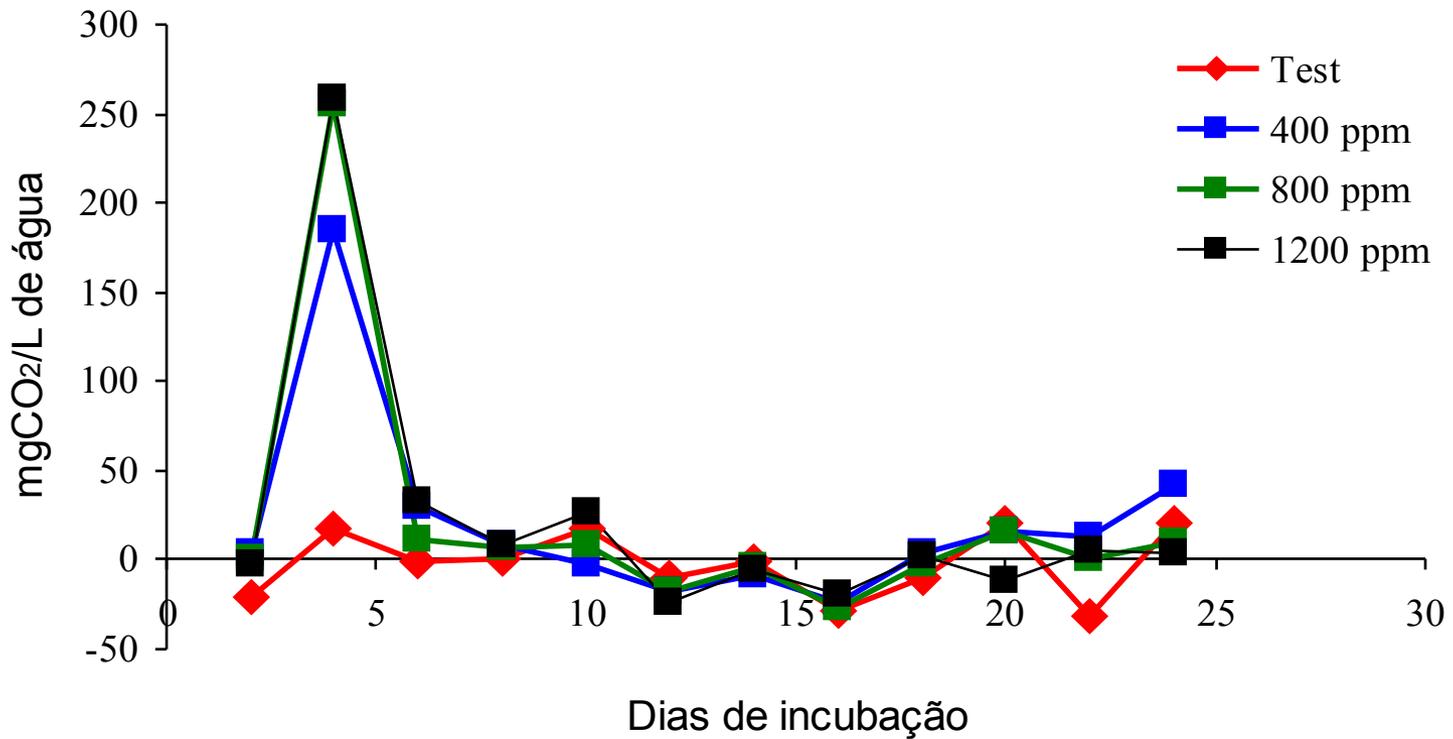


# Efeito da adição de duas doses de glifosato em meio de cultura sobre a quantidade de UFC em meio agar-extrato de solo

**TOTAL**



# Efeito do enriquecimento com glifosato sobre a atividade microbiana da água



# Características do glifosato

- ✦ Alta afinidade de sorção nas partículas do solo (Prata, 2002 e Araújo, 2002)
- ✦ Degradação predominantemente microbiológica (Sprankle et al, 1976 e Rueppel et al, 1975) e o principal produto da degradação AMPA também é degradado microbiologicamente (Rueppel et al, 1977).
- ✦ Baixo risco de contaminação de águas subterrâneas

# North Carolina Cooperative Extension Service

## Pesticide and Soil Ranking System

### ✚ Pesticide Leaching Potencial (PLP)

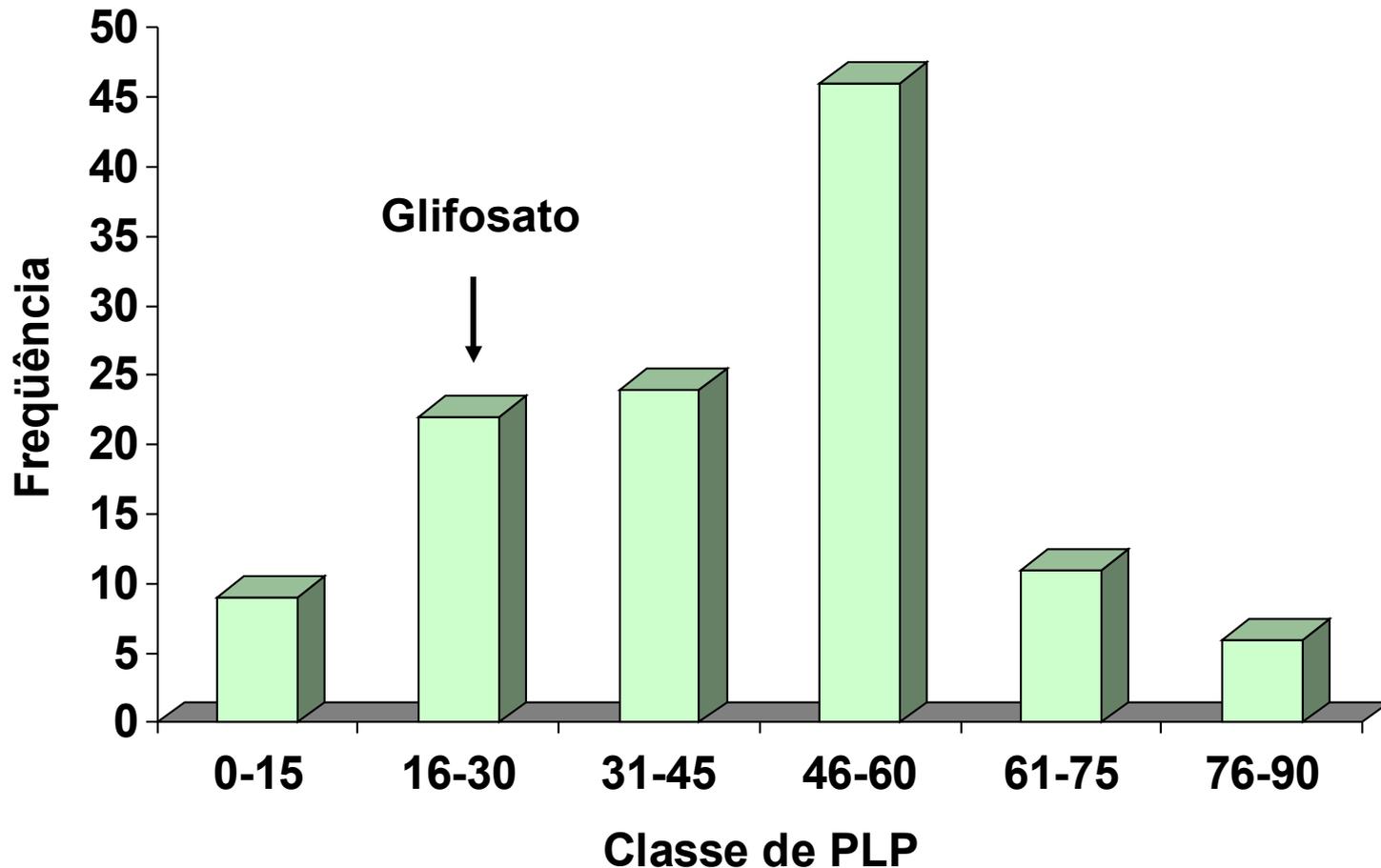
$$PLP = T_{1/2} * R * F / K_{\alpha}$$

- ✓  $T_{1/2}$  ► Persistência do herbicida (meia vida)
- ✓  $R$  ► Dose de aplicação
- ✓  $F$  ► Fração do herbicida que atinge o solo durante a aplicação
- ✓  $K_{\alpha}$  ► Afinidade do herbicida pelos colóides do solo

# Dos 87 pesticidas estudados (118 valores de PLP)

Menor PLP = 04 Bensulfuron

Maior PLP = 87 Dalapon



# Pesticide and Soil Ranking System

## Pesticide Leaching Potencial (PLP)

<b>Herbicida</b>	<b>PLP</b>
<b>Bentazon</b>	<b>50</b>
<b>Chorimuron</b>	<b>17</b>
<b>Dichlorprop</b>	<b>49</b>
<b>Diclofop</b>	<b>44</b>
<b>Fluazifop</b>	<b>30</b>
<b>Glifosate</b>	<b>23</b>
<b>Imazaquin</b>	<b>43</b>

<b>Herbicida</b>	<b>PLP</b>
<b>Imazethapyr</b>	<b>46</b>
<b>Lactofen</b>	<b>22</b>
<b>Metolachlor</b>	<b>55</b>
<b>Metribuzin</b>	<b>44</b>
<b>Pendimenthalin</b>	<b>29</b>
<b>Sethoxydin</b>	<b>24</b>
<b>Trifluralin</b>	<b>28</b>

# Propriedades de herbicidas utilizados em milho que estão incluídas na modelagem de risco de contaminação de água potável.

Herbicida	Dose (Kg/ha)	Koc (L/Kg)	DT50 (days)	MCL (µg/L)
Alachlor	4,48	170	15	2
Atrazine	2,8	156	60	3
Glufosinate	0,91	600	16	170
Glifosato	1,66	22.300	17	700

**Koc** = parcela da substância que se encontra em disponibilidade na solução do solo. (Kd/C)

**DT50** = Tempo de dissipação do herbicida no solo

**MCL** = máximo nível de contaminação

**Estes et al (2001)**

# Características do glifosato

- ✦ Alta afinidade de sorção nas partículas do solo (Prata, 2002 e Araújo, 2002)
- ✦ Degradação predominantemente microbiológica (Sprankle et al, 1976 e Rueppel et al, 1975) e o principal produto da degradação AMPA também é degradado microbiologicamente (Rueppel et al, 1977).
- ✦ Baixo risco de contaminação de águas subterrâneas
- ✦ Baixo potencial de impacto ambiental por suas características ecotoxicológicas

# Valores do CL50 para Truta Arco-Iris (*Oncorhynchus mykiss*) observados para diferentes herbicidas aplicados em soja.

Herbicida	CL50	Fonte
Glifosato	54,8 mg/L	Hildrebrand et al, 1982
Imazethapyr	340,0 mg/L	Extoxnet, 1996
Trfluralin	0,01 mg/L	Helfrich et al, 1996
Bentazon	540,0 mg/L	Kidd & James, 1991
Imazaquin	280,0 mg/L	WSSA, 1989

# Toxicidade aguda relativa do glifosato, o surfactante e a formulação comercial

Espécies de peixe	CL50 expressa em mg/L		
	Glifosato	POEA	Roundup
<b>pH 6,5</b>			
Oncorhynchus mykiss	140	7,3	10,8
Lepomis macrochirus	140	1,3	6,0
<b>pH 7,2</b>			
Oncorhynchus mykiss	140	2,0	11,8
Lepomis macrochirus	140	3,0	7,1
<b>pH 9,5</b>			
Oncorhynchus mykiss	240	0,7	2,0
Lepomis macrochirus	220	1,0	2,6

**Folmar et al, 1979**

# Toxicidade aguda relativa do glifosato, o surfactante e a formulação comercial e relação à qualidade da água

Espécies de peixe salmonóide	CL50 expressa em mg/L		
	Glifosato	POEA	Roundup
<b>Água “mole” (pH = 6,3)</b>			
<i>Oncorhynchus kisutch</i>	36	3,2	27
<i>Oncorhynchus keta</i>	22	4,2	19
<i>Oncorhynchus tsawytscha</i>	30	2,8	27
<i>Oncorhynchus gorbuscha</i>	23	2,8	31
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	22	2,5	15
<b>Água dura (pH = 8,2)</b>			
<i>Oncorhynchus kisutch</i>	210	1,8	13
<i>Oncorhynchus keta</i>	202	1,4	11
<i>Oncorhynchus tsawytscha</i>	220	1,7	17
<i>Oncorhynchus gorbuscha</i>	380	1,4	14
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	220	1,7	14

# Estudos em algas

- + *Scenedemus* sp ► 0,119 mg/L ► redução de fotossíntese entre 60 – 70 minutos
- + *Euglena gracilis* ► severa redução no número de células quando exposta à concentração de 3,2 mg/L
- + *Anabaena cylindrica* ► 30 ppm ► pequeno efeito na respiração da coluna d'água, mas teve leve redução da fotossíntese
- + Comunidade perifítica ► 1-300 µg/L ► não alterou o acúmulo de matéria seca e nem a composição específica.

# Environment Impact Quociente – EIQ

Uma medida do potencial de impacto ambiental dos herbicidas considerando todas as suas características

**EIQ =**

$$\{C[(DT*5)+(DT*P)]+[(C*((S+P)/2)*SY)+(L)]+[(F*R)+(D*((S+P)/2)*3)+(Z*P*3)+(B*P*5)]\}/3$$

- DT = Toxidade dermal
- C = Toxidade cronica
- SY = Sistemicidade
- F = Toxicidade para peixe
- L = Potencial de lixiviação
- R = Potencial de carregamento pela enxurrada
- D = Toxidade para pássaros
- S = Meia vida no solo
- Z = Toxicidade para abelha
- B = Toxicidade para artropodes benéficos
- P = Meia vida na superficie da planta

**Kovach et al (1992)**

## Valores de EQI observados para alguns herbicidas utilizados em soja e milho.

Herbicida	Valor do EQI
Alachlor	21,3
Atrazine	33,2
Bentazon	36,7
Fluazifop-buthyl	44,0
Glifosato	32,4

Herbicida	Valor do EQI
Paraquat	70,0
Pendimenthalin	25,8
trifluralin	26,8
Metolachlor	18,0
Metribuzin	35,3

## Outro dado bastante importante do glifosato.

- ✦ O glifosato, na formulação Rodeo, é muito utilizado para o controle de macrófitas aquáticas em vários países do mundo.
  - Baixo EQI da molécula
  - A formulação Rodeo não tem surfactante. Reddy (2000), o glifosato é essencialmente não tóxico.
- ✦ Seria o Rodeo importante para o controle de macrófitas aquáticas no Brasil ???

# Maiores problemas causados pelas densas colonizações de macrófitas aquáticas

- ✦ Alteração das características da água, especialmente redução da disponibilidade de  $O_2D$ , condutividade elétrica, amplitude de variação térmica e pH,
- ✦ Alteração das características de navegabilidade e de utilização do corpo hídrico para esporte náuticos,
- ✦ Prejuízos na produção de peixes e para a captura do pescado,
- ✦ Criação de condições adequadas para instalação e manutenção de populações de insetos e outros organismos indesejáveis, incluindo vetores de doenças humanas,

# Maiores problemas causados pelas densas colonizações de macrófitas aquáticas

- # Redução da capacidade de armazenamento de água e da vida útil de reservatórios,
- # Redução do fluxo d'água e da vida útil de canais de irrigação e drenagem,
- # Interferência na captação de água para irrigação e uso público,
- # Interferência na produção de energia elétrica,
- # Prejuízos para edificações no corpo hídrico, especialmente pontes,
- # Aumento das perdas d'água por evapotranspiração

**Mais recente preocupação:  
plantas exóticas invasoras**  
*Brachiaria arrecta*



# Mais recente preocupação: plantas exóticas invasoras

*Brachiaria arrecta*



# Mais recente preocupação: plantas exóticas invasoras

*Brachiaria arrecta*



# Mais recente preocupação: plantas exóticas invasoras

*Brachiaria arrecta*



**Mais recente preocupação:  
plantas exóticas invasoras**  
*Hydrilla verticillata*



**Mais recente preocupação:  
plantas exóticas invasoras**  
*Echinochloa polystachya*



# Opções para a solução destes problemas: redução populacional

- + Redução da oferta de nutrientes (redução da eutrofização),
- + Aumento pressão de inimigos naturais (controle biológico)
- + Promoção da morte ou redução do crescimento (controle químico)
- + Retirada das plantas do corpo hídrico (controle mecânico).

# Eleição de cada uma das modalidades de controle depende

- # Localização da infestação dentro da lâmina d'água,
- # Condições topográficas e batimétricas do reservatório,
- # A espécie da macrófita que será alvo do controle,
- # A ocupação da bacia de contribuição e do entorno imediato de corpo hídrico,
- # A qualidade da água,
- # Eficiência do método de controle,
- # Gravidade do problema ocasionado pela macrófita
- # Urgência da remoção da infestação da macrófita aquática

# Para *Brachiaria arrecta*, considerada questão de segurança de nossa biodiversidade e própria manutenção do pantanal

- + Controle biológico clássico ► programa de longo prazo
- + Controle preventivo ► oportunidade perdida
- + Controle mecânico ► rápida reprodução por fragmentos de plantas.
- + Controle químico ► examinemos opções para o ambiente aquático

# Para *Brachiaria arrecta*, considerada questão de segurança de nossa biodiversidade e própria manutenção do pantanal

- + Controle biológico clássico ► programa de longo prazo
- + Controle preventivo ► oportunidade perdida
- + Controle mecânico ► rápida reprodução por fragmentos de plantas.
- + Controle químico ► examinemos opções para o ambiente aquático

# Herbicidas em diferentes estágios de registro para controle de macrófitas no Brasil

- # Fluridone ► registrado ► ineficiente para *B. arrecta*
- # 2,4-D ► registrado M. Agricultura ► sem registro no IBAMA ► ineficiente contra gramíneas
- # Diquat ► ineficiente contra *B. Arrecta*
- # Imazapyr ► eficiente contra esta macrófita ► problemas para água de irrigação ► sem limites de concentração em água
- # Glifosato ► eficiente contra *B. arrecta* ► já foi registrado no Brasil para controle de macrófitas

# No caso do Rodeo para o controle desta importante planta exótica invasora

- + Aplicação na dose de 8 L/ha

- + Dois cenários:

- aplicação em 25% da lâmina d'água com diferentes profundidades e com diferentes taxas de retenção do herbicida pela vegetação
- aplicação em 10% da lâmina d'água com diferentes profundidades e com diferentes taxas de retenção do herbicida pela vegetação

# Cenário de aplicação em 25% e avaliação logo após a aplicação.

Taxa de retenção		0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
Quantidade (L/há)		8	7.2	6.4	5.6	4.8	4	3.2	2.4	1.6	0.8	0
Quantidade (Kg/há)		4.280	3.852	3.082	2.157	1.294	0.647	0.259	0.078	0.016	0.002	0.000
Profundidade	0.1	1070.00	963.00	770.40	539.28	323.57	161.78	64.71	19.41	3.88	0.39	0.00
	0.2	535.00	481.50	385.20	269.64	161.78	80.89	32.36	9.71	1.94	0.19	0.00
	0.3	356.67	321.00	256.80	179.76	107.86	53.93	21.57	6.47	1.29	0.13	0.00
	0.4	267.50	240.75	192.60	134.82	80.89	40.45	16.18	4.85	0.97	0.10	0.00
	0.5	214.00	192.60	154.08	107.86	64.71	32.36	12.94	3.88	0.78	0.08	0.00
	0.6	178.33	160.50	128.40	89.88	53.93	26.96	10.79	3.24	0.65	0.06	0.00
	0.7	152.86	137.57	110.06	77.04	46.22	23.11	9.24	2.77	0.55	0.06	0.00
	0.8	133.75	120.38	96.30	67.41	40.45	20.22	8.09	2.43	0.49	0.05	0.00
	0.9	118.89	107.00	85.60	59.92	35.95	17.98	7.19	2.16	0.43	0.04	0.00
	1	107.00	96.30	77.04	53.93	32.36	16.18	6.47	1.94	0.39	0.04	0.00

# Cenário de aplicação em 25% e avaliação 4 horas após a aplicação considerando a meia vida do glifosato em sete dias.

Taxa de retenção		0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
Quantidade (L/há)		8.000	7.200	5.760	4.032	2.419	1.210	0.484	0.145	0.029	0.003	0.000
Quantidade (Kg/há)		4.280	3.852	3.082	2.157	1.294	0.647	0.259	0.078	0.016	0.002	0.000
Profundadidade	0.1	152.86	137.57	110.06	77.04	46.22	23.11	9.24	2.77	0.55	0.06	0.00
	0.2	76.43	68.79	55.03	38.52	23.11	11.56	4.62	1.39	0.28	0.03	0.00
	0.3	50.95	45.86	36.69	25.68	15.41	7.70	3.08	0.92	0.18	0.02	0.00
	0.4	38.21	34.39	27.51	19.26	11.56	5.78	2.31	0.69	0.14	0.01	0.00
	0.5	30.57	27.51	22.01	15.41	9.24	4.62	1.85	0.55	0.11	0.01	0.00
	0.6	25.48	22.93	18.34	12.84	7.70	3.85	1.54	0.46	0.09	0.01	0.00
	0.7	21.84	19.65	15.72	11.01	6.60	3.30	1.32	0.40	0.08	0.01	0.00
	0.8	19.11	17.20	13.76	9.63	5.78	2.89	1.16	0.35	0.07	0.01	0.00
	0.9	16.98	15.29	12.23	8.56	5.14	2.57	1.03	0.31	0.06	0.01	0.00
	1	15.29	13.76	11.01	7.70	4.62	2.31	0.92	0.28	0.06	0.01	0.00

# Cenário de aplicação em 10% e avaliação logo após a aplicação.

Taxa de retenção		0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
Quantidade (L/há)		8	7.2	6.4	5.6	4.8	4	3.2	2.4	1.6	0.8	0
Quantidade (Kg/há)		4.280	3.852	3.082	2.157	1.294	0.647	0.259	0.078	0.016	0.002	0.000
Profundidade	0.1	428.00	385.20	308.16	215.71	129.43	64.71	25.89	7.77	1.55	0.16	0.00
	0.2	214.00	192.60	154.08	107.86	64.71	32.36	12.94	3.88	0.78	0.08	0.00
	0.3	142.67	128.40	102.72	71.90	43.14	21.57	8.63	2.59	0.52	0.05	0.00
	0.4	107.00	96.30	77.04	53.93	32.36	16.18	6.47	1.94	0.39	0.04	0.00
	0.5	85.60	77.04	61.63	43.14	25.89	12.94	5.18	1.55	0.31	0.03	0.00
	0.6	71.33	64.20	51.36	35.95	21.57	10.79	4.31	1.29	0.26	0.03	0.00
	0.7	61.14	55.03	44.02	30.82	18.49	9.24	3.70	1.11	0.22	0.02	0.00
	0.8	53.50	48.15	38.52	26.96	16.18	8.09	3.24	0.97	0.19	0.02	0.00
	0.9	47.56	42.80	34.24	23.97	14.38	7.19	2.88	0.86	0.17	0.02	0.00
	1	42.80	38.52	30.82	21.57	12.94	6.47	2.59	0.78	0.16	0.02	0.00

# Cenário de aplicação em 10% e avaliação 4 horas após a aplicação considerando a meia vida do glifosato em sete dias.

Taxa de retenção		0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
Quantidade (L/há)		8.000	7.200	5.760	4.032	2.419	1.210	0.484	0.145	0.029	0.003	0.000
Quantidade (Kg/há)		4.280	3.852	3.082	2.157	1.294	0.647	0.259	0.078	0.016	0.002	0.000
Profundidade	0.1	61.14	55.03	44.02	30.82	18.49	9.24	3.70	1.11	0.22	0.02	0.00
	0.2	30.57	27.51	22.01	15.41	9.24	4.62	1.85	0.55	0.11	0.01	0.00
	0.3	20.38	18.34	14.67	10.27	6.16	3.08	1.23	0.37	0.07	0.01	0.00
	0.4	15.29	13.76	11.01	7.70	4.62	2.31	0.92	0.28	0.06	0.01	0.00
	0.5	12.23	11.01	8.80	6.16	3.70	1.85	0.74	0.22	0.04	0.00	0.00
	0.6	10.19	9.17	7.34	5.14	3.08	1.54	0.62	0.18	0.04	0.00	0.00
	0.7	8.73	7.86	6.29	4.40	2.64	1.32	0.53	0.16	0.03	0.00	0.00
	0.8	7.64	6.88	5.50	3.85	2.31	1.16	0.46	0.14	0.03	0.00	0.00
	0.9	6.79	6.11	4.89	3.42	2.05	1.03	0.41	0.12	0.02	0.00	0.00
	1	6.11	5.50	4.40	3.08	1.85	0.92	0.37	0.11	0.02	0.00	0.00

## Considerações finais

- ✦ O perfil toxicológico de glifosato não justifica um valor tão baixo para o limite aceitável em água
- ✦ O histórico do uso do glifosato no controle de macrófitas aquáticas no Brasil e no mundo não relata qualquer incidente com a aplicação deste produto com prejuízos ambientais
- ✦ Pelo seu perfil toxicológico o glifosato constitui uma arma importante no manejo de plantas exóticas invasoras