

PERSISTÊNCIA E RESÍDUOS DO HERBICIDA ORYZALIN EM SOLOS CULTIVADOS COM SOJA¹

HÉLIO GARCÍA BLANCO², DOMINGOS DE AZEVEDO OLIVEIRA³
e MARCUS BARIFOUSE MATALLO⁴

RESUMO - Estudou-se, durante três anos agrícolas, a duração da atividade herbicida de oryzalin (3,5-dinitro-N, N-dipropilsulfanilamida) em três tipos de solo cultivados com soja (*Glycine max* (L.) Merrill). A presença desse herbicida foi determinada através de bioensaio com sorgo, em condições de fitotron. O oryzalin em doses de 1,50 até 2,25 kg/ha permaneceu com bioatividade no solo (a zero até 10 cm de profundidade) até 15 semanas após sua aplicação. Vinte semanas depois da aplicação, o solo não apresentou mais persistência do produto. Resíduos inferiores a 0,180 ppm de oryzalin, determinados por cromatografia, não apresentaram nenhuma atividade herbicida.

Termos para indexação: bioatividade, degradação, pesticidas, *Glycine max.*, bioensaios.

PERSISTENCE AND RESIDUES OF ORYZALIN IN SOILS UNDER SOYBEAN CROP

ABSTRACT - The persistence of oryzalin (3,5-dinitro-N-N-dipropylsulphanilamide) under field conditions was investigated for three consecutive years in three soils cultivated with soybean (*Glycine max* (L.) Merrill). The presence of this herbicide was assessed by sorghum bioassay conducted under phytotron conditions. Oryzalin at 1.50 to 2.25 kg/ha persisted in the top soil (0 cm - 10 cm depth) at 15 weeks after treatment. Oryzalin was not present at phytotoxic levels in soil samples taken from treated plots at 20 weeks after treatment. Oryzalin residues below 0.180 ppm determined by gas chromatography showed no herbicidal activity on the test plants.

Index terms: bioactivity, degradation, pesticides, *Glycine max*, bioassay.

INTRODUÇÃO

Oryzalin é um herbicida seletivo do grupo das dinitroanilinas, de aplicação na superfície do solo em pré-emergência das plantas infestantes, registrado para uso em soja, café, citros, videira e essências florestais (Almeida & Rodrigues 1985). No solo, acredita-se que os microorganismos têm papel importante na sua degradação e desativação, porém nenhum organismo específico foi identificado como responsável por essa degradação (Weed Science Society of America 1983).

Certa quantidade do produto é perdida por fotodecomposição, enquanto as perdas por volatilização são pequenas, ou seja, cerca de 26% (Parocheti & Dec Junior 1978). Dados dos Estados Uni-

dos da América indicam que há uma rápida biodegradação do produto no solo, e quando usado nas doses recomendadas não causa danos às culturas em sucessão (Golab et al. 1975).

No Brasil não se têm informações sobre a persistência desse produto no solo. Almeida & Rodrigues (1985), em seu Manual de Herbicidas, relatam, sem indicação da referência bibliográfica, que "o oryzalin é moderadamente estável no solo. A atividade do herbicida permanece efetiva durante um período de três a seis meses, dependendo da dose de aplicação, textura do solo, etc. Se esse produto for aplicado em doses maiores do que as indicadas, pode provocar danos às culturas subsequentes, especialmente em áreas de baixa precipitação".

Esta pesquisa foi conduzida com o objetivo de determinar a duração da atividade do herbicida oryzalin, bem como níveis de resíduos no solo, em condições ambientais da cultura da soja conduzida em três localidades do estado de São Paulo.

MATERIAL E MÉTODOS

Experimento de campo

A Tabela 1 apresenta a época e localização dos experimentos, a classe textural dos solos, e suas características físicas e químicas.

¹ Aceito para publicação em 15 de janeiro de 1988
Pesquisa realizada com auxílio do Convênio EMBRAPA/Sec. Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo.

² Eng. - Agr., Dr., Bolsista do CNPq, Inst. Biológico - Seção de Herbicidas - Caixa Postal 70, CEP 13100 Campinas, SP.

³ Eng. - Agr., M.Sc., Bolsista do CNPq, Inst. Biológico - Seção de Bioestatística - Campinas, SP.

⁴ Eng. - Agr., Inst. Biológico - Seção de Herbicidas - Campinas, SP.

TABELA 1. Características físicas e químicas dos solos onde foram conduzidos os experimentos.

Local	Ano	Análise granulométrica (%) ^a				Classificação textural
		Argila	Silte	Areia-fina	Areia-grossa	
Campinas	1983/84	20	9	35	36	Franco-arenoso
Mogi-Mirim	1984/85	26	9	34	31	Barro-argilo-arenoso
Casa Branca	1985/86	20	1	49	30*	Franco-argilo-arenoso

Local	Ano	Análise química ^b									
		P resina mg/cm ³	MO (%)	pH em CaCl ₂	K	Ca ⁺²	Mg ⁺²	H + Al ⁺³ meq/100 cm ³	S TFSA	T	V (%)
Campinas	1983/84	21	1,4	4,8	0,14	1,8	0,5	2,8	2,2	4,8	48
Mogi-Mirim	1984/85	11	2,7	5,5	0,17	2,2	1,3	1,8	3,7	5,5	67
Casa Branca	1985/86	14	3,1	5,1	0,34	3,1	0,9	3,1	4,3	7,4	68

^a Determinada pela Seção de Pedologia do Instituto Agronômico, Campinas, SP.

^b Determinada pela Seção de Fertilidade do Solo do Instituto Agronômico, Campinas, SP.

O delineamento adotado para os experimentos de campo foi o de blocos ao acaso, com quatro tratamentos e quatro repetições, com parcelas subdivididas para época de amostragem do solo. Os tratamentos consistiram de aplicações do herbicida oryzalin⁵ em superfície total sobre o solo, em pré-emergência da cultura e das ervas, nas doses de 0,75, 1,50 e 2,25 kg/ha, em comparação com parcelas-testemunhas (sem herbicida).

As parcelas experimentais foram dimensionadas em dez linhas de soja de 4 m de comprimento; as entrelinhas da cultura foram utilizadas como subparcelas, para amostragem do solo.

A amostragem do solo foi realizada em seis épocas, com intervalos de tempo diferenciados conforme o ano estudado. Em 1983/84, adotou-se o intervalo de três semanas para um período de 15 semanas após a aplicação; no ano seguinte, a amostragem do solo se estendeu até 25 semanas espaçadas de cinco semanas, e em 1985/86, o período foi novamente de 15 semanas, com intervalos de três semanas, conforme pode ser visto na Tabela 2.

O solo foi coletado à profundidade de 0 cm - 10 cm, por meio de um cilindro de aço de 10,5 cm de diâmetro interno, passado em peneira de malha 0,2 cm e armazenado sob temperatura negativa de 15°C para inativação da degradação microbiana até ser utilizado nos bioensaios.

Determinação da persistência

A técnica de bioensaios adotada para avaliação da persistência do oryzalin foi a descrita por Santelmann (1977), com pequenas modificações: Em copos de plástico, sem percolação, com 250 g do solo amostrado, foram conduzidas duas plantas de sorgo (*Sorghum bicolor* Moench) como planta-teste, usando-se três repetições para cada amos-

tra. As plantas foram desenvolvidas em ambiente com condições climáticas padronizadas fornecidas por um fitotron: fotoperíodo de 12 horas, intensidade luminosa de 10.800 lux, temperatura do ar 24°C ± 2°C, e 75% de umidade relativa com variação de 10%. A umidade do solo era corrigida por peso, uma vez ao dia, para um nível próximo à capacidade de campo.

A atividade do oryzalin foi determinada pelo desenvolvimento das plantas de sorgo, medido em peso fresco da parte aérea após 24 dias a contar da semeadura, no solo com e sem herbicida, em cada época de amostragem.

Os dados de desenvolvimento da planta-teste foram submetidos à análise da variância, adotando-se o nível de 5% de probabilidade para o teste F, e para o teste de Tukey de comparação de médias. Para obtenção das curvas de persistência, esses dados foram convertidos em percentagem em relação ao desenvolvimento da planta-teste obtida no solo-testemunha, considerado como 100 por não ter herbicida.

Análise de resíduos

Do experimento conduzido em 1984/85, foram coletadas amostras de solo para determinação química de resíduos de oryzalin. Três subamostras foram retiradas em cada parcela experimental por meio de um trado de 2,0 cm, de diâmetro, à profundidade de 0 cm - 10 cm, misturando-se para obtenção de uma única amostra por tratamento, ficando armazenadas à temperatura de -15°C até a execução das análises químicas. As análises foram efetuadas em cromatógrafo a gás CG, modelo 370, equipado com detector de captura eletrônica, fonte de trítio, e em coluna cromatográfica de vidro empacotada com 3% OV 225/chrom WHP, 80-100 mesh e mantida durante a análise à temperatura de 225°C.

A extração foi feita sob agitação de 50 g de solo com 100 ml de solução de metanol. Para uma alíquota de 20 ml foram adicionados 3 ml de CH₃I, 0,5 g de Na₂CO₃

⁵ Produto comercial Surflan 75 BR contendo 750 g de oryzalin por quilo.

e 10 ml de metanol, até ocorrer a metilação. Após evaporação à temperatura de 40°C, o resíduo foi purificado em coluna cromatográfica de alumina, eluindo-se, a seguir, com 20% de acetato de etila em hexana. O eluente, evaporado e diluído em tolueno, foi analisado por cromatografia gasosa, utilizando-se nitrogênio como gás de arraste, a 60 ml/minuto.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os resultados dos bioensaios na determinação da persistência do oryzalin no solo. Esses dados demonstram que a persistência desse herbicida foi variável com o ano e a dose estudada. Em 1983/84, a dose 0,75 kg/ha deixou de apresentar bioatividade na amostragem de nove semanas após a aplicação; para doses maiores, equivalentes a 1,50 e 2,25 kg/ha, um período de 15 semanas não foi suficiente para cessar a fitotoxicidade residual sobre a planta-teste. Em 1984/85, todos os tratamentos depois de cinco semanas não evidenciaram persistência do produto; e no experimento de 1985/86, a bioatividade residual de 0,75 e 1,50 kg/ha havia desaparecido seis sema-

nas após a aplicação, dilatando-se esse período para doze semanas com o aumento da dose para 2,25 kg/ha.

As Fig. 1, 2 e 3 apresentam as curvas de persistência do oryzalin no solo. Por esses gráficos observa-se que a fitotoxicidade inicial do oryzalin foi praticamente idêntica nos três experimentos. Comparando-se os resultados nos três anos estudados, e considerando-se a dose recomendada para a soja como sendo de 0,9 a 1,5 kg/ha, verifica-se, pelas curvas de persistência, que doses baixas como 0,75 kg/ha, podem apresentar persistência até seis semanas após a sua aplicação (Fig. 1); quando se duplica a quantidade aplicada, o período de persistência parece aumentar na mesma proporção, pois até 15 semanas ou 3,5 meses, 1,5 kg/ha ainda apresentou bioatividade sobre a planta-teste (Fig. 1). Doses maiores, como 2,25 kg/ha, recomendadas para as culturas de café, citrus, videira e eucalipto, tenderiam a permanecer com atividade mais tempo no solo, como ocorreu no experimento de 1985/86 (Fig. 3); no entanto, nos outros dois experimentos a curva de degradação de

TABELA 2. Persistência do herbicida oryzalin no solo em condições normais de cultivo da soja. Dados médios de quatro repetições dos bioensaios desenvolvidos em solos amostrados, periodicamente, dos experimentos de campo.

Oryzalin: kg/ha	Planta-teste: peso verde da parte aérea (g) de sorgo					
	0 dias	3 semanas	6 semanas	9 semanas	12 semanas	15 semanas
1983/84: Campinas						
Solo: franco-arenoso						
Dose 0: Testemunha	1,405 b	1,285 b	1,285 b	1,227 b	1,138 b	1,187 b
Dose 1: 0,75	0,331 a	0,644 a	0,751 a	0,853 ab	0,831 ab	0,940 ab
Dose 2: 1,5	0,227 a	0,543 a	0,704 a	0,800 a	0,808 ab	0,671 a
Dose 3: 2,25	0,186 a	0,350 a	0,543 a	0,575 a	0,697 a	0,663 a
	0 dias	5 semanas	10 semanas	15 semanas	20 semanas	25 semanas
1984/85: Mogi-Mirim						
Solo: barro-argilo-arenoso						
Dose 0: Testemunha	1,275 b	1,265 a	1,026 a	1,049 a	1,107 a	0,879 a
Dose 1: 0,75	0,512 a	1,110 a	1,044 a	1,009 a	1,157 a	1,048 a
Dose 2: 1,50	0,485 a	1,063 a	0,974 a	1,042 a	1,245 a	1,024 a
Dose 3: 2,25	0,394 a	0,902 a	0,785 a	0,733 a	1,088 a	1,021 a
	0 dias	3 semanas	6 semanas	9 semanas	12 semanas	15 semanas
1985/86: Casa Branca						
Solo: franco-argilo-arenoso						
Dose 0: Testemunha	0,796 b	0,841 b	0,727 b	0,805 b	0,644 a	0,739 a
Dose 1: 0,75	0,350 a	0,546 a	0,630 ab	0,642 ab	0,667 a	0,640 a
Dose 2: 1,50	0,190 a	0,362 a	0,557 ab	0,581 ab	0,469 a	0,578 a
Dose 3: 2,25	0,261 a	0,410 a	0,417 a	0,423 a	0,474 a	0,625 a

Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

Análise de variância (Resumo)	1983/84	1984/85	1985/86
F (tratamentos)	37,10*	15,59*	34,98*
F (tratamento x amostragem)	6,63*	4,29*	4,23*
CV (%) (tratamentos x amostragem)	15,44	17,8	16,7
DMS	0,419	0,441	0,262

* Significativo a 5% de probabilidade.

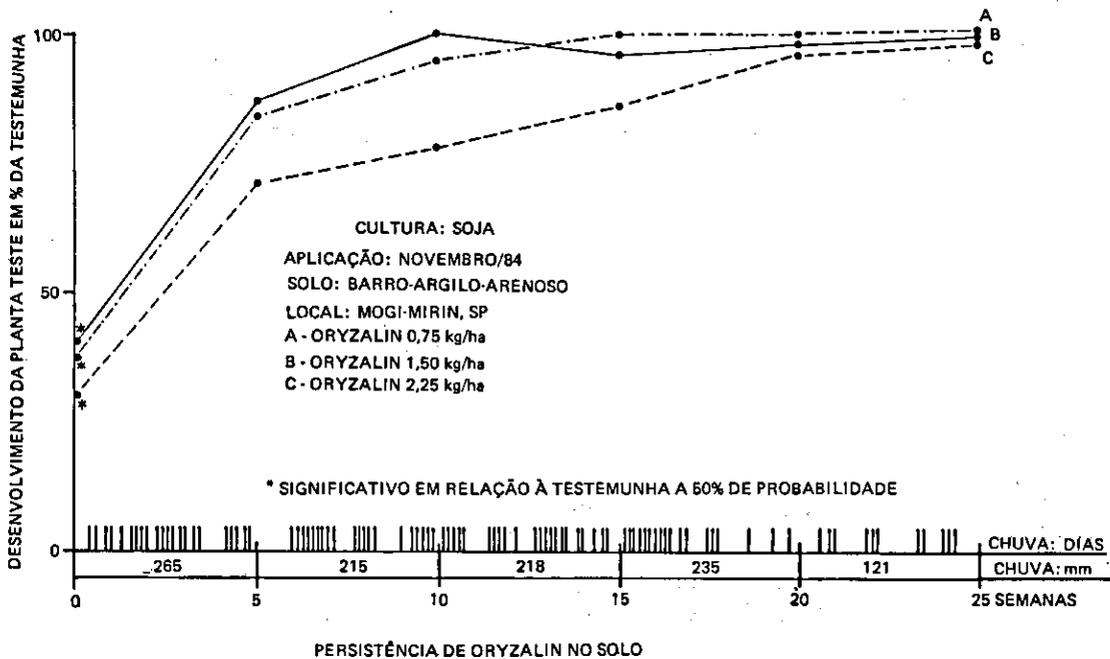


FIG. 2. Persistência do herbicida oryzalin em solo barro-argilo-arenoso cultivado com soja, aplicado em novembro de 1984, Mogi-Mirim, SP.

Golab & Amundson (1974), citados por Probst et al. (1975), verificaram que 50% da quantidade inicial de oryzalin aplicado no campo foi dissipada após 1,5 a 2,0 meses, isto é, em seis a nove semanas.

Gingerich & Zindahl (1976) encontraram que a meia-vida do oryzalin foi de 1,4 mês, à temperatura de 30°C, aumentando para 4,35 meses quando a temperatura foi reduzida para 15°C, em condições aeróbicas. Quando as condições foram mudadas para anaeróbicas, o oryzalin foi degradado quatro vezes mais rápido. Jacques & Harvey (1979) observaram que a uma temperatura constante de 5°C a atividade das dinitroanilinas permanece praticamente estável durante oito meses; relatam, ainda, que sob condições controladas esses herbicidas desaparecem rapidamente em solos úmidos, em comparação com condições de solo seco. Harvey (1973) constatou que a duração da persistência das dinitroanilinas é reduzida pelo aumento de chuvas.

A possibilidade de dissipação do oryzalin por lixiviação provocada pelas chuvas para camadas mais profundas parece ser improvável, pois cerca de 50% da quantidade aplicada é extraída da profundidade de 0 cm - 1,3 cm do solo; em profundidades de 6,3 cm a 8,5 cm, quantidades menores que 1% foram recuperadas experimentalmente (Probst et al. 1975). Jacques & Harvey (1979) também mostraram que as dinitroanilinas são retidas em profundidades do solo em torno de 7,5 cm.

É possível que a diferença nos resultados entre os anos estudados tenha sido influenciada, predominantemente, pelas condições de umidade do solo. As Fig. 1, 2 e 3 apresentam os índices pluviométricos das regiões em que foram conduzidos os experimentos, dias de precipitação e subtotaís por época de amostragem. Observa-se que o ano de 1984/85, em que o oryzalin foi dissipado mais rapidamente do solo (cinco semanas), foi o que apre-

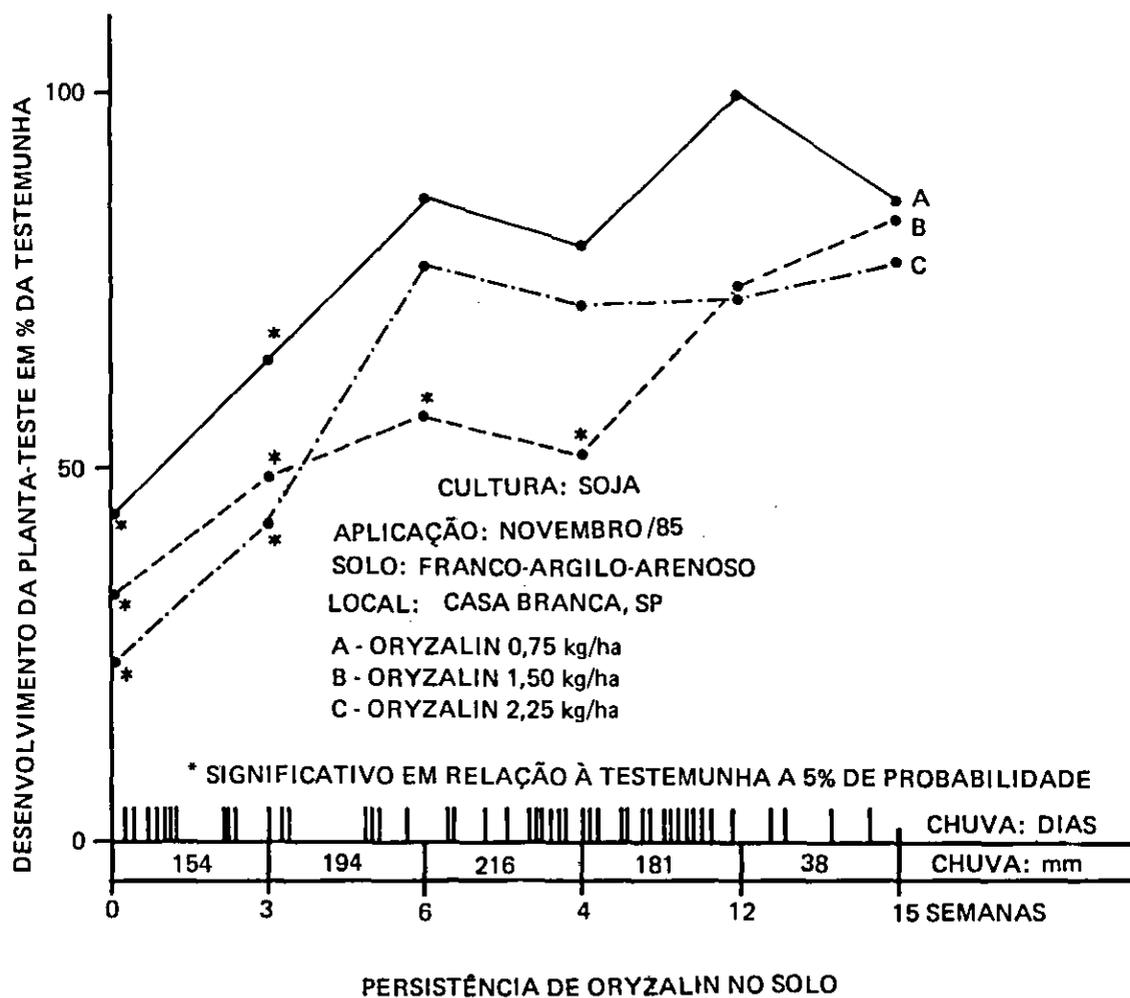


FIG. 3. Persistência do herbicida oryzalin em solo franco-argilo-arenoso cultivado com soja, aplicado em novembro de 1985, Casa Branca, SP.

sentou os índices mais expressivos quanto ao número de dias e total pluviométrico. As condições de chuvas frequentes, mesmo por um curto período, propiciariam condições anaeróbicas e, por conseguinte, uma rápida degradação do produto (Probst et al. 1975). Em condições aeróbicas, a degradação seria explicada por atividade microbiana com formação do composto 3,5-dinitro-4-hidroxibenzenosulfonamida, sem atividade herbicida, como o primeiro produto de degradação do oryzalin (Golab et al. 1975).

Essas pesquisas estariam demonstrando, assim, que aplicações de oryzalin em culturas anuais, como a soja, cujo plantio ocorre em época de grandes índices pluviométricos e altas temperaturas, seriam mais rapidamente degradadas que as aplicações em condições de solos secos e temperaturas mais baixas.

Quando se correlacionam os dados de persistência do experimento de 1984/85 (Tabela 2) com os resultados analíticos desse mesmo ano (Tabe-

la 3), observa-se a existência de uma correlação negativa e significativa (-0,841), entre os dados das análises químicas, em ppm, e desenvolvimento da planta-teste. Comparando-se esses dados, verifica-se que, quando não houve mais bioatividade do produto, isto é, cinco semanas após a aplicação, o solo continha 0,019 ppm para a dose de 0,75 kg/ha, 0,156 ppm para 1,50 kg/ha aplicado,

e 0,110 ppm para 2,25 kg/ha. Esses resultados estariam mostrando que resíduos equivalentes a ou menores que 0,156 ppm de oryzalin não são suficientes para provocar fitotoxicidade a plantas sensíveis como o sorgo. Na amostragem de dez semanas, o resíduo da dose maior foi 0,180 ppm, também insuficiente para causar fitotoxicidade à planta-teste.

TABELA 3. Resíduos de oryzalin no solo do experimento conduzido em 1984, em Mogi-Mirim.

Tratamentos oryzalin: kg/ha	Resíduos de oryzalin					
	Amostragem do solo: Semanas após aplicação					
	0	5	10	15	20	25
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
0,75	0,510	0,019	0,020	0,004	0,002	0,002
1,50	1,540	0,156	0,030	0,010	0,010	0,004
2,25	1,830	0,110	0,180	0,030	0,020	0,007

CONCLUSÕES

1. A persistência do herbicida oryzalin no solo, na profundidade de 0 cm - 10 cm, nas doses de 0,75 kg/ha a 2,25 kg/ha, variou de cinco a quinze semanas. Vinte semanas, ou 4,6 meses após a aplicação, o herbicida não apresentou mais atividade sobre a planta sensível.

2. Resíduos de oryzalin no solo iguais ou inferiores a 0,180 ppm não apresentam fitotoxicidade residual.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, F.S. & RODRIGUES, B.N. Guia de herbicidas. Londrina, IAPAR, 1985. p.260-4.
- GINGERICH, L.L. & ZINDAHL, R.L. Soil persistence of isopropalin and oryzalin. *Weed Sci.*, 24:431-3, 1976.
- GOLAB, T.; BISHOP, C.E.; DONOKO, A.L.; MANTHEY, J.A.; ZORNEZ, L.L. Behavior of ¹⁴C oryzalin in soil and plants. *Pestic. Biochem. Physiol.*, 5:196-204, 1975.
- HARVEY, R.G. Field comparison of twelve dinitroaniline herbicides. *Weed Sci.*, 21:512-6, 1973.
- JACQUES, G.L. & HARVEY, R.G. Persistence of dinitroaniline herbicides in soil. *Weed Sci.*, 27:660-5, 1979.
- PAROCHETTI, J.V. & DEC JUNIOR, G.M. Photodecomposition of eleven dinitroanilines herbicides. *Weed Sci.*, 26:153-6, 1978.
- PROBST, G.M.; GOLAB, T.; WRIGHT, W.L. Dinitroanilines. In: KEARNEY, P.C. & KAUFMAN, D.D., ed. *Herbicides; chemistry, degradation and mode of action*. 2. ed. New York, s.ed., 1975. v. 1., p.453-500.
- SANTELMANN, P.W. Herbicides bioassay. In: RESEARCH methods in weed science. 2.ed. Auburn, Southern Weed Science Society, 1977. p.79-87.
- WEED SCIENCE SOCIETY OF AMERICA. *Herbicide handbook*. s.l., 1983. p.351-6.