

VALORIZACIÓN DEL SISTEMA DE PRODUCCIÓN ARROCERO

DISIPACIÓN DE LOS HERBICIDAS CLOMAZONE Y QUINCLORAC EN ARROZ BAJO DOS TRATAMIENTOS DE RIEGO

Guillermina Cantou^{1/}, Alvaro Roel^{1/}, Mariana Carlomagno^{2/}, Gualberto González-Sapienza^{2/}

INTRODUCCIÓN

Uno de los principales desafíos que enfrentan actualmente los países a nivel mundial es integrar la sustentabilidad ambiental con el crecimiento económico y el bienestar de las generaciones presentes y futuras. Las consecuencias del cambio climático y la creciente demanda de energía y de los recursos naturales constituyen un reto para cumplir con este objetivo.

Ante la búsqueda constante de aumento de la productividad y maximización de las ganancias, la agricultura moderna emplea una alta carga de agroquímicos. El cultivo de arroz no escapa a esta problemática, fundamentalmente en lo que respecta al uso de herbicidas, los cuales se aplican aproximadamente en el 100% del área de arroz. En las últimas cuatro zafras, los herbicidas clomazone y quinclorac se aplicaron (sólo o en mezcla) en aproximadamente el 78 y 49% del área total sembrada con arroz, respectivamente (Molina et al., 2009 y 2010). De aquí la importancia de comenzar a generar información nacional respecto a la disipación de estos herbicidas en las condiciones de clima, manejos y suelos de Uruguay, de manera de delinear prácticas de manejo acordes.

Para cuantificar la sustentabilidad ambiental del sistema es necesario considerar no solo los productos químicos utilizados sino también las prácticas de manejo realizadas. El uso inadecuado de agroquímicos (dosis excesivas, aplicación reiterada, utilización de productos no permitidos, incumplimiento

de los plazos de seguridad, etc.) y el inapropiado manejo del agua puede causar efectos adversos en el ambiente. Debe tenerse en cuenta que todos los plaguicidas, como biocidas que son, presentan cierta toxicidad y, por tanto, sus residuos suponen un riesgo para el ambiente si se superan determinados límites.

Generalmente, en el cultivo de arroz la aplicación del herbicida es seguida por la inundación del cultivo y, dependiendo del manejo del agua que se realice y de las precipitaciones que se den, los herbicidas pueden persistir hasta su degradación en el área donde fueron aplicados o ser transportados hacia fuera del área de cultivo, contaminando otros recursos naturales. La Comunidad Económica Europea (Directive N° 0/778/EEC) establece en 0,1 ppb la concentración máxima admisible para cualquier agroquímico en agua potable (compuesto individual) y en 0,5 ppb para la suma total de residuos. Para aguas superficiales, el límite máximo exigido es de 1 a 3 ppb (Slobodnik et al., 1997; Brouwer et al., 1994, citados por Zanella, 2002).

En estudios de monitoreo de pesticidas en agua de río, Marchesan et al. (2007) reportaron concentraciones altas de clomazone (8,8 ppb) y quinclorac (6,6 ppb) en el Estado de Río Grande do Sul, Brasil. Los autores señalan que el 41% de las muestras del Río Vacacai y el 33% del Río Vacacai-Mirim contenían niveles detectables de clomazone, quinclorac y propanil. Mattice et al. (2010) determinaron que el 43,9% de las muestras tomadas de cuatro ríos ubicados al este de Arkansas durante siete años (2002-2008), presentaban concentraciones >2 ppb y en dicho estudio se detectaron niveles de 38,3

^{1/} INIA Treinta y Tres

^{2/} Cátedra de Inmunología, Facultad de Química, Universidad de la República

y 27,8 ppb de clomazone y quinclorac, respectivamente.

Si bien al momento de registrarse un nuevo agroquímico para uso agrícola es necesario contar con la información referente a sus tiempos de disipación; muchas veces la misma es generada en condiciones bióticas y abióticas muy diferentes a las existentes en nuestro ecosistema. Actualmente se tiene poco conocimiento a nivel nacional del tiempo que estos productos requieren para degradarse en el ambiente y cómo las prácticas de manejo, especialmente el riego, afectan estos tiempos, así como el destino ambiental de los mismos.

El objetivo del presente trabajo es determinar los niveles de concentración de los herbicidas clomazone y quinclorac en agua, suelo y grano y evaluar su interacción con el manejo del agua del cultivo de arroz. Los resultados presentados en este artículo son parte integrante del Proyecto FPTA N° 226 "Inmunoensayos como herramientas analíticas de bajo costo para el monitoreo sustentable de la producción agrícola y su impacto ambiental", que fue ejecutado por La Facultad de Química, Cátedra de

Inmunología y Orgánica, desde 2007 a 2010. Este FPTA tuvo además entre sus objetivos específicos, desarrollar y validar inmunoensayos rápidos y de bajo costo para clomazone, quinclorac y DON y adaptarlos en formatos de *kit* para facilitar su utilización por personal no especializado.

MATERIALES Y MÉTODOS

En la zafra agrícola 2009/2010 se instaló un ensayo en la Unidad Experimental Paso de la Laguna (UEPL-INIA), sobre un Brunosol Subéutrico Lúvico, con las siguientes características: pH (H₂O) = 5,71, MO = 2 %, P (Bray) = 2 ppm, P (Cítrico) = 3 ppm, K = 0,27 meq/100g, Textura = franca (27% arena, 47% limo y 26% arcilla).

Los tratamientos de riego consistieron en inundar el cultivo en dos momentos: 15 días después de la emergencia (tratamiento temprano) y 30 días después de la misma (tratamiento referencia). Se utilizaron parcelas de 110 m². El manejo del cultivo se detalla en el Cuadro 1.

Cuadro 1. Manejo del cultivo.

Fecha	Actividad	Detalle
17/10/09	Siembra y fertilización basal	Variedad INIA Olimar - 160 kg/ha 250 kg/ha de 10-30-15/2 N ₂₅ P ₇₅ K ₃₇ Zn ₅
03/11/09	Emergencia	
16/11/09	Aplicación de herbicida	Facet 1.4 l/ha + Propanil 3 l/ha + Command 0.8 l/ha + Cyperex 200 g/ha
Variable según trat.	Fertilización	Macollaje: 50 kg/ha de urea Primordio: 60 kg/ha de urea

* Manejo realizado de acuerdo a la fenología del cultivo, previo a la inundación permanente (en seco).

Para ambos tratamientos se aplicó en post emergencia, 384 y 350 g i.a.ha⁻¹ de clomazone y quinclorac, respectivamente, en un volumen de caldo de 120 L.ha⁻¹. Luego de la aplicación, los herbicidas permanecieron en el suelo sin lámina de agua por 1 y 15 días para los tratamientos temprano y referencia, respectivamente.

Las parcelas se regaron individualmente y disponían de un aforador en cada una de ellas que permitía cuantificar la cantidad de agua utilizada. Desde el momento en que se inundó el cultivo se mantuvo una lámina

de 10 cm de profundidad. Las variables climáticas (temperatura, humedad, precipitaciones), fueron obtenidas de la Estación Meteorológica ubicada en la propia UEPL. Además se utilizaron sensores HOBO en cada tratamiento de riego para medir el comportamiento de la humedad y de la temperatura del agua y del aire a lo largo del estudio.

Para el análisis cuantitativo de los herbicidas, se hicieron muestreos de suelo, agua y grano. En el caso de suelo, se recolectaron muestras compuestas de 10

cm de profundidad (10 puntos), un día antes de la aplicación del herbicida (DAA), un día después de la aplicación (DDA) y previo a la cosecha. Además, para el tratamiento referencia, se recolectaron muestras a los 7 y 16 DDA. Previamente al análisis, las muestras de suelo fueron liofilizadas por 24 hs y se almacenaron a -20 °C en la Estación Experimental de INIA Las Brujas.

En el caso del agua, se recolectaron muestras compuestas de la lámina de agua de las parcelas (8 puntos), 4 horas después de la inundación, 1, 2, 3, 6, 8, 10, 14, 17, 22, 27, 30, 36, 41, 48, 54, 61, 68, 75 días después de la inundación (DDI) y previo al momento de drenaje de las parcelas (previo a cosecha). También se hicieron muestreos en el Río Olimar, fuente de agua del sistema y en el canal de conducción del agua de riego. Las muestras de agua se mantuvieron a 4 °C, se centrifugaron y filtraron con filtro 0.4 μm . La Cátedra de Inmunología de la Facultad de Química determinó las concentraciones de clomazone por Elisa y de quinclorac por HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*). El Elisa utilizado fue el desarrollado en el marco del presente FPTA (N° 226), el cual presenta una muy buena correlación con la técnica HPLC ($y = 0,98 - 0,15; R^2 = 0,98$), en el rango de 2-18 ppb. El límite de detección del método por HPLC es de 0,5 ppb.

Para analizar grano, se tomo una muestra compuesta de lo cosechado (asegurando que la misma sea representativa), el 9 y 12 de marzo de 2010 para el tratamiento temprano y de referencia, respectivamente. Dicho análisis fue realizado por el Laboratorio de Análisis Orgánico de la Facultad de Química, mediante el método de Cromatografía de Gases acoplada a Espectrómetro de Masas. El límite de detección es de 10 ppb.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A la fecha de publicación de este artículo aún no se dispone de los resultados de los análisis de quinclorac en agua, ni tampoco de las determinaciones hechas para la matriz suelo, por lo que se presentarán únicamente los resultados de los análisis de clomazone en agua y las determinaciones en grano.

Determinaciones en agua

Para ambos manejos del agua se observó que la concentración del herbicida clomazone aumentó a partir del día en que se inundó el cultivo hasta llegar a un valor máximo y luego descendió con el tiempo (Figura 1).

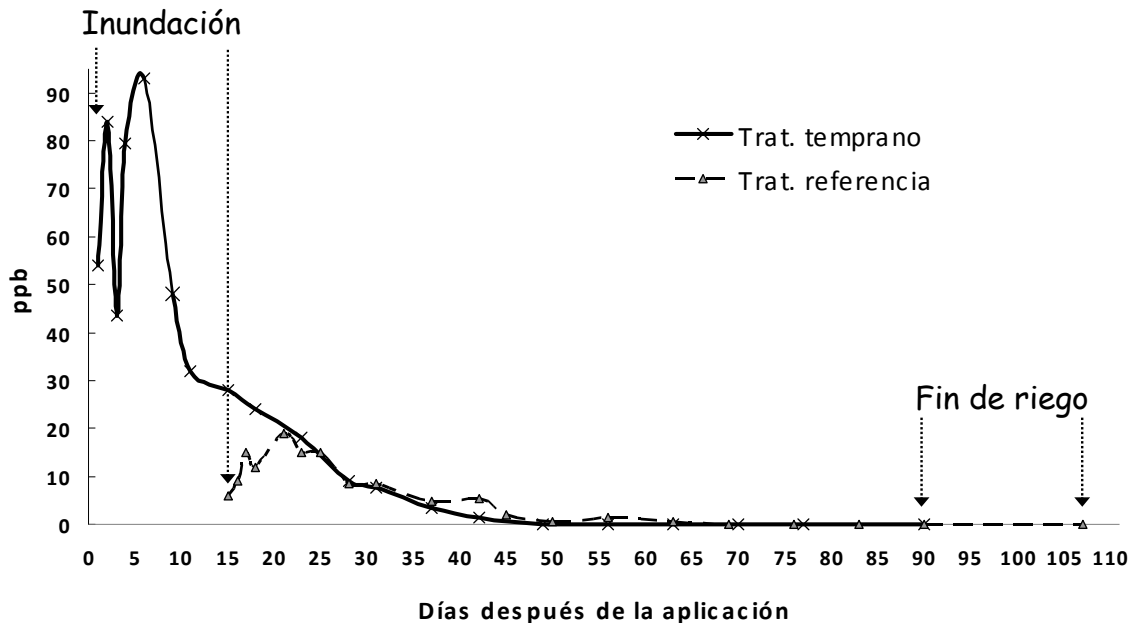


Figura 1. Concentración de clomazone en agua para los tratamientos de riego temprano y de referencia. UEPL/ INIA, Treinta y Tres, Uruguay. 2010. Tratamiento temprano: inundación el 17 noviembre, Tratamiento referencia: inundación el 1° diciembre.

La concentración del producto en la muestra recolectada el día en que se inundó el cultivo fue 9 veces mayor en el tratamiento temprano respecto al de referencia. Los datos obtenidos evidencian que hubo condiciones favorables para la disipación del herbicida durante el período en que el tratamiento referencia estuvo sin lámina de agua.

El herbicida clomazone sufre degradación microbiana la cual es promovida por una alta humedad en suelo y altas temperaturas (Colombia, 2005; Modernel, 2002), condiciones que se dieron en el período considerado, del 16 de noviembre al 1° de diciembre de 2009 (Figura 2).

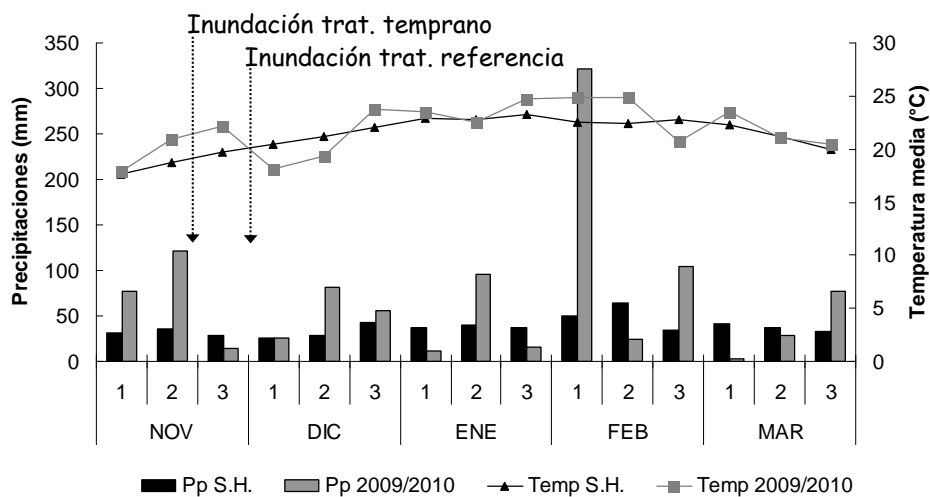


Figura 2. Precipitaciones (mm) y temperatura media (°C) desde noviembre a marzo para la Serie Histórica (S.H) y la zafra 2009/2010. Datos de la Estación Meteorológica de la UEPL/INIA, Treinta y Tres, Uruguay. Tratamiento temprano: inundación el 17 noviembre, Tratamiento referencia: inundación el 1° diciembre.

Sin embargo, parte de esta disipación puede deberse al transporte del producto hacia fuera del área donde fue aplicado (parcela). Este transporte se puede dar vía agua de lluvia, ya que este herbicida es altamente soluble en agua (1100 mg/L, según Tomlin, 2000), y/o por medio del aire, dado que la volatilización es una vía de disipación de gran incidencia para este herbicida, considerando que posee una alta presión de vapor, de 1.44×10^{-4} mmHg (EPA, 2007 y Thelen et al., 1988).

Dadas las abundantes precipitaciones ocurridas en la presente zafra y particularmente en noviembre de 2009, se

considera que el escurrimiento fue una importante vía de disipación del producto durante el periodo en que el tratamiento referencia estuvo sin lámina de agua. Como se puede observar en la Figura 3, en dicho periodo llovió 120 mm, con dos eventos intensos de 30 y 74 mm registrados el 18 y 19 de noviembre, respectivamente (3 y 4 días después de haber aplicado el herbicida). De muestras tomadas del drenaje del tratamiento referencia (agua que estaba escurriendo) los días 18, 19 y 20 de noviembre, se detectó residuos de 400, 22 y 53 ppb de clomazone, respectivamente.

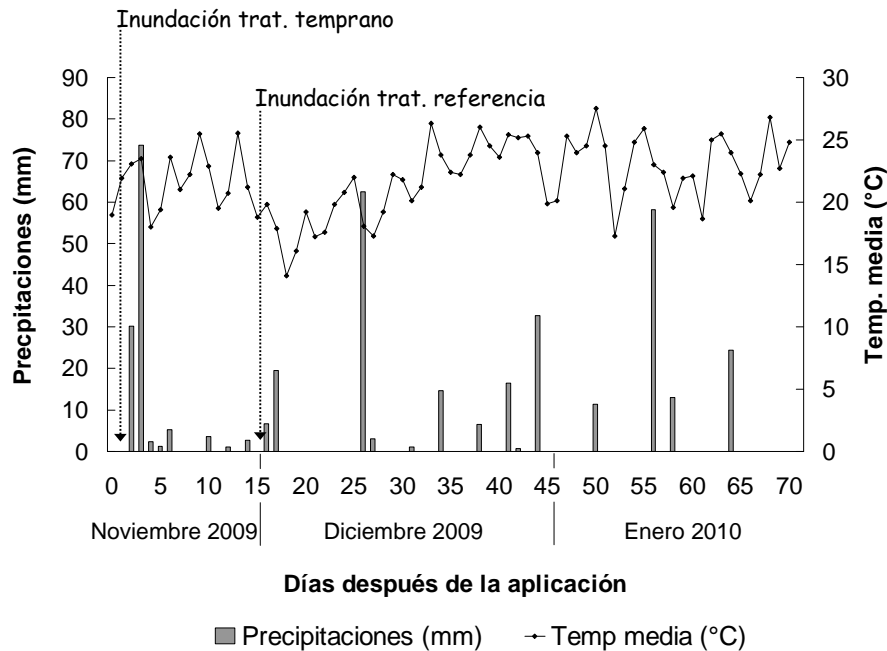


Figura 3. Precipitaciones (mm) y temperatura media (°C) desde el 16/11/2009 al 25/01/2010. Datos de la Estación Meteorológica de la UEPL/INIA, Treinta y Tres, Uruguay. Tratamiento temprano: inundación el 17 noviembre, Tratamiento referencia: inundación el 1° diciembre.

El nivel de residuo de clomazone se ubicó por debajo del límite estipulado para aguas superficiales (3 ppb) a partir de los 37 DDI para el tratamiento temprano y de 29 DDI para el de referencia. Si a estos valores los llevamos a una misma escala temporal expresada en días después de la aplicación, correspondería a 38 y 44 DDA, respectivamente.

Si comparamos los resultados encontrados esta zafra con los de la zafra anterior (2008/09), se puede apreciar que las curvas siguen los mismos patrones (Figura 4), aunque en la zafra pasada se obtuvieron concentraciones mayores en el tratamiento temprano y la tasa de disipación fue más lenta en ambos tratamientos (en promedio se requirió 5 días más para alcanzar valores menores a 3 ppb). En términos

generales, a partir de la información generada en este estudio (bajo los manejos de agua evaluados) se puede decir que el máximo de concentración de clomazone en agua se alcanzó entre el 6^{to} y 9^{no} día luego de

establecida la inundación y que se necesitó esperar entre 30 y 40 días luego de haber inundado el cultivo, para obtener niveles en agua inferiores a 3 ppb.

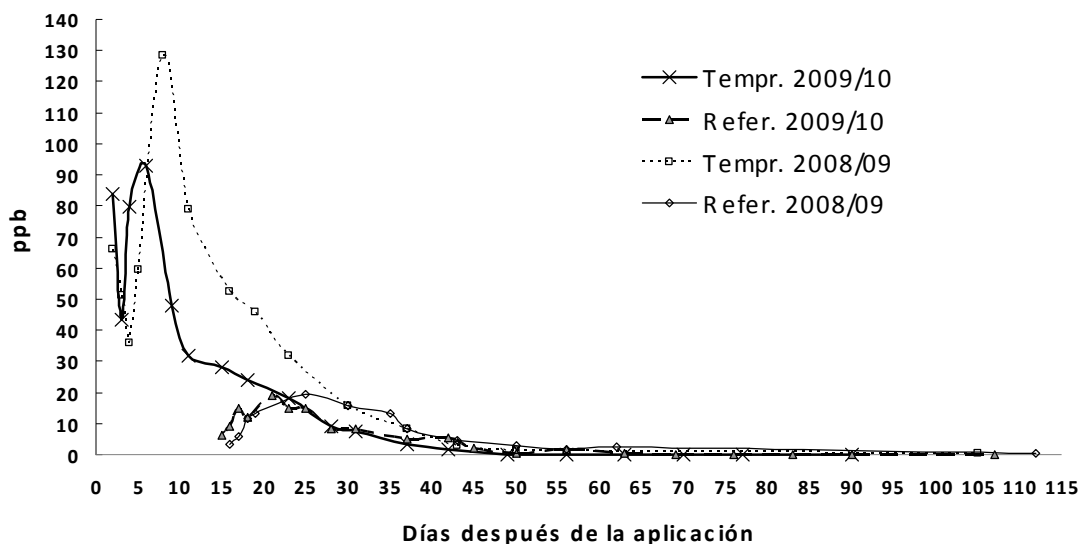


Figura 4. Concentración de clomazone en agua para los tratamientos de riego temprano y de referencia para las zafra 2009/2009 y 2009/2010. UEPL/ INIA, Treinta y Tres, Uruguay. Tempr.: Tratamiento temprano, Refer.: Tratamiento referencia.

Por último se debe resaltar que durante el período en que se llevo a cabo este estudio no se detectó residuos de clomazone en el agua del Río Olimar (fuente de agua), ni en el canal de riego, por lo que no hubo entrada de producto por fuera del sistema.

Determinaciones en grano

Se analizó a cosecha residuos de clomazone y quinclorac en granos de arroz pulido, siendo el período entre la aplicación de los herbicidas y la recolección de la muestra de 113 y 116 DDA para el tratamiento temprano y referencia, respectivamente. En ninguno de los tratamientos se detecto niveles de herbicidas por encima del límite de detección de la técnica 10 ppb. Cabe destacar los niveles máximos de residuos (LMR) fijados por la Unión Europea para estos agroquímicos son de 10 y 5000 ppb para clomazone y quinclorac, respectivamente.

CONCLUSIONES

Se ha desarrollado una nueva herramienta analítica, sencilla, selectiva y de bajo costo para la determinación de residuos de clomazone, con un límite de sensibilidad por debajo del límite máximo de residuos de plaguicidas establecido por la Unión Europea para aguas superficiales.

El manejo del agua afectó el comportamiento del herbicida clomazone en el ambiente. De los datos obtenidos, resulta importante adoptar y delinear prácticas de manejo del agua que eviten o minimicen el movimiento de esta hacia fuera del cultivo en los primeros días luego de la inundación (fundamentalmente ante inundaciones tempranas del cultivo) y en el/los baño/s que se realicen, de manera de preservar la calidad de los recursos hídricos.

Bajo las condiciones en las cuales se realizó el estudio, a cosecha no se

detectaron niveles de residuos en agua, ni en granos, por encima de 0,5 ppb y 10 ppb, respectivamente.

El presente estudio permite ir generando información acerca de cómo las prácticas de manejo actuales interaccionan con los niveles de disipación de los agroquímicos y constituye el pilar inicial para delinear buenas prácticas de manejo que permitan alcanzar buenos niveles productivos, preservando a su vez el medio ambiente.

AGRADECIMIENTOS

A los funcionarios de la Sección: José Correa, Julio Gorosito, Irma Furtado y Adán Rodríguez. Al personal de la Unidad de Biotecnología de la Estación Experimental de INIA Las Brujas, especialmente a Marco Dalla Rizza, Paola Díaz Dellavalle y Andrea Cabrera por su valiosa colaboración para liofilizar las muestras de suelo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COLOMBIA. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. 2005. Resolución N° 681. República de Colombia. Disponible en: <<http://www1.minambiente.gov.co/>> Acceso en: 20 abril, 2009.

EPA, U.S. Environmental Protection Agency. 2007. Summary Document Registration Review: Initial Docket. Disponible en: <<http://www.epa.gov>> Acceso en: julio, 2009.

MATTICCE, J.D.; SKULMAN, B.W.; NORMAN, R.J.; GBUR, E.E. 2010. Analysis of river water for rice pesticides in eastern Arkansas from 2002 to 2008. In Journal of Soil and Water Conservation, v. 65, N° 2, p. 130-140.

MARCHESAN, E.R.; ZANELLA, L.A.; DE AVILA, L.A.; CAMARGO, E.R.; DE OLIVEIRA MACHADO, S.L.; MACEDO, V.R.M. 2007. Rice herbicide monitoring in two Brazilian rivers during rice growing season. Scientia Agricola 64 (2), p. 131-137.

MOLINA, F.; CANTOU, G.; ROEL, A. 2009. Biblioteca virtual de INIA. Disponible en: <<http://www.inia.org.uy/estaciones/ttres/actividades/Resumen%202008%202009.pdf>> Acceso en: julio, 2009.

MOLINA, F.; CANTOU, G.; ROEL, A. 2010. Biblioteca virtual de INIA. Disponible en: <http://www.inia.org.uy/estaciones/ttres/actividades/2010/Resumen_2009_10.pdf> Acceso en: agosto, 2010.

THELEN, K.D.; KELLS, J.J.; PENNER, D. 1988. Comparison of application methods and tillage practices on volatilization of clomazone. Weed Technology, v. 2, p. 323-326.

TOMLIN, C.D.S, ed. 2000. The Pesticide Manual. 12 edition. Surrey, United Kingdom: British Crop Protection Council.

ZANELLA, R.; PRIMEL E.G.; MACHADO, S.L.O.; GONÇALVES, E.E.; MARCHESAN, E. 2002. Monitoring of the herbicide clomazone in environmental water samples by solid-phase extraction and high-performance Liquid chromatography with ultraviolet detection. Journal of Chromatography, v. 55, p. 573-577.