

ADSORÇÃO E LIXIVIAÇÃO DE TRIFLURALIN E IMAZAQUIN EM DIFERENTES SOLOS¹

Nádja de Moura Pires²
José Francisco da Silva³
João Baptista da Silva⁴
Lino Roberto Ferreira³
Antônio Américo Cardoso³

1. INTRODUÇÃO

A utilização de herbicidas tem contribuído de maneira substancial para a expansão e desenvolvimento da agricultura brasileira. Nos últimos anos, tem aumentado a preocupação em se conhecer o comportamento destes produtos no solo, principalmente por causa de problemas de natureza ambiental.

A adsorção de determinado herbicida pelos colóides do solo, por estar diretamente relacionada com a sua bioatividade, é de fundamental importância, porque regula a sua disponibilidade e, conseqüentemente, a tolerância da cultura e, ou, a sensibilidade da planta daninha, determinando a eficiência do produto (21). A adsorção e lixiviação, dois fenômenos interdependentes, são altamente influenciadas pelas características físico-químicas dos solos e dos herbicidas (2, 3, 4, 12).

O trifluralin (α, α, α , trifluoro-2,6-dinitro-N-N-dipropil-p-toluidina), formulação 445, é um herbicida eficiente no controle de diversas espécies de gramíneas e de algumas dicotiledôneas, sendo amplamente utilizado em várias culturas. Entretanto, necessita ser incorporado ao solo,

¹ Aceito para publicação em 08.10.1996.

² Bolsista da CAPES. Departamento de Fitotecnia da UFV. 36571-000 Viçosa, MG.

³ Departamento de Fitotecnia da UFV. 36571-000 Viçosa, MG.

⁴ EMBRAPA-CNPMS. 35700-035 Sete Lagoas, MG.

por causa principalmente de sua volatilização e de sua baixa solubilidade em água e, portanto, de restrito movimento no perfil do solo (6, 7, 9, 13, 14, 19). No caso específico da formulação 600 g/l, o seu rótulo diz que o produto pode ser aplicado em pré-emergência, sem incorporação, logo após a semeadura ou, no máximo, até dois dias após (17), e isso nos leva a concluir que ela deva apresentar alguma mobilidade no solo para permitir boa eficiência no controle das plantas daninhas.

O imazaquin (2-(4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-ilo)-3-quinolinacarboxílico) é um produto registrado no Brasil para o controle de dicotiledôneas na cultura da soja (17). A argila e a matéria orgânica parecem exercer pequeno efeito sobre sua adsorção (5), entretanto alguns trabalhos mostram que a sua adsorção é inversamente proporcional ao pH do solo (5, 11, 16, 18, 22).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a adsorção e lixiviação do trifluralin, formulação 600 g/l, e do imazaquin em três tipos de solos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Adsorção de Trifluralin e Imazaquin

Os experimentos foram conduzidos em condições de laboratório e de casa de vegetação, utilizando quatro substratos: areia lavada, para elaboração da curva-padrão, considerada como material inerte, e três tipos de solos, cujas características químicas e físicas encontram-se no Quadro 1. Tais solos foram obtidos nos Municípios de Dionísio-MG (Latosolo Vermelho-Amarelo distrófico, LVd), Três Marias-MG (Latosolo Vermelho-Amarelo textura média, LVm) e Sete Lagoas (Latosolo Vermelho-Escuro, LE). Para cada substrato foram avaliadas seis doses dos herbicidas (Quadro 2), utilizando um delineamento experimental de blocos ao acaso, com seis tratamentos e três repetições.

Para o estudo de adsorção do trifluralin, a quantidade de cada substrato colocada por placa de petri foi de 127 g para areia, 90 g para o solo LVd, 100 g para o solo LVm e 82 g para o solo LE, acrescentando-se em seguida água destilada em quantidade suficiente para elevar a umidade até 80% da capacidade de campo.

Após pesagem e umedecimento com a solução contendo as doses de trifluralin (Quadro 2), os substratos foram homogeneizados e colocados em placas de petri. Em seguida, foram colocadas no terço superior das placas, dez sementes de sorgo, (planta-teste) pré-germinadas por 18 horas, com as radículas voltadas para baixo. As placas foram então tampadas, parafinadas e vedadas com fita adesiva, colocadas no escuro dentro do

QUADRO 1 - Resultados das análises química e física e classificação textural dos solos*

	SOLOS		
	Lvd	LVm	LE
ANÁLISE QUÍMICA			
pH em H ₂ O (1:2,5)	4,83	5,50	6,20
Matéria Orgânica (dag/kg)	10,91	0,99	3,17
H+Al (cmol _c /dm ³)	16,20	1,80	1,20
Fósforo (mg/dm ³)	0,90	0,20	12,00
Potássio (mg/dm ³)	34,75	9,00	65,00
Cálcio (cmol _c /dm ³)	0,33	0,40	4,36
Magnésio (cmol _c /dm ³)	0,25	0,10	1,08
Alumínio Trocável (cmol _c /dm ³)I	2,30	0,20	0,00
ANÁLISE FÍSICA			
Argila (%)	63,84	13,00	53,00
Silte (%)	6,12	2,00	33,00
Areia Fina (%)	9,87	32,00	6,00
Areia Grossa (%)	20,17	54,00	8,00
Capac. de Campo (%)	28,59	18,02	36,71
Equiv. de Umidade (%)	25,81	28,00	31,00
Classe Textural	Muito Argiloso	Areia Franca	Argiloso

* As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Físicas e Químicas de Solo do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa.

germinador a $25 \pm 1^{\circ}$ C, inclinadas $\pm 75^{\circ}$, de tal modo que as raízes pudessem crescer em contato com a tampa da placa e serem observadas sem a necessidade de abri-la.

Quarenta e oito horas após a incubação, o comprimento das radículas foi medido. Com este dado, calculou-se o crescimento relativo da planta-teste, tomando como referência o comprimento da radícula do tratamento-testemunha (dose zero).

No estudo de adsorção do imazaquin, a quantidade utilizada de cada substrato foi de 200 g de areia lavada e 150 g dos diferentes solos, acrescentando-se água destilada em quantidade suficiente para elevar a umidade até 80% da capacidade de campo. Em seguida, colocou-se o herbicida na dose correspondente a cada substrato (Quadro 2). Os substratos foram homogeneizados e colocados em vasos plásticos de 200 ml. Após o preparo dos substratos, efetuou-se a semeadura de quatro sementes de milho como planta-teste, deixando-se, após o desbaste, três plantas por recipiente, cinco dias após a germinação.

A irrigação foi diária, com um volume de água necessário para recuperar a perda de peso. Em dias alternados, foram aplicados 2 ml/vaso de uma solução nutritiva (8).

Vinte dias após o plantio, efetuou-se a colheita da parte aérea, determinando-se o peso da matéria fresca. Com este dado, calculou-se o crescimento relativo, tomando como referência o peso fresco da testemunha (dose zero).

A relação do crescimento relativo com as doses dos herbicidas foi analisada por regressão, visando determinar a concentração de cada herbicida necessária para a inibição de 50% do comprimento da radícula e do peso da parte aérea das plantas-testes frescas (I_{50}), sorgo e milho, respectivamente para trifluralin e imazaquin. Considerou-se como produto adsorvido a diferença entre o I_{50} , obtido para cada solo e o obtido para a areia.

2.2. Lixiviação de Trifluralin e Imazaquin

O estudo da lixiviação de trifluralin e imazaquin foi realizado com os mesmos tipos de solos empregados no ensaio anterior (Quadro 1). Os solos foram colocados em colunas de PVC com 5 e 10 cm de altura e 7 cm de diâmetro. As colunas foram mergulhadas em parafina aquecida, visando formar uma fina camada deste produto nas suas paredes internas para evitar que a água percolasse nestas. A base de cada coluna foi vedada com papel-filtro INLAB, tipo 10, e uma camada de gaze afixada à coluna, para evitar a perda de substrato durante a lixiviação dos herbicidas.

As colunas de 5 e 10 cm foram cheias com 200 e 400 g do solo

QUADRO 2 - Doses em $\mu\text{g/g}$ dos herbicidas utilizados nos diferentes substratos

Substratos	Doses de Trifluralin ($\mu\text{g/g}$)					
	1	2	3	4	5	6
Areia	0,0	0,025	0,050	0,100	0,200	0,400
LVd	0,0	0,311	0,622	1,244	2,488	4,977
LVm	0,0	0,200	0,400	0,800	1,600	3,200
LE	0,0	0,294	0,588	1,175	2,351	4,702

Substratos	Doses de Imazaquin ($\mu\text{g/g}$)					
	1	2	3	4	5	6
Areia	0,0	0,005	0,010	0,020	0,040	0,080
LVd	0,0	0,110	0,210	0,430	0,850	1,710
LVm	0,0	0,050	0,110	0,210	0,430	0,850
LE	0,0	0,080	0,160	0,320	0,640	1,280

LVd, 250 e 550 g do solo LVm, 200 e 400 g do solo LE, respectivamente. Posteriormente, estas foram saturadas por subirrigação com água destilada, por um período de 12 horas. Em seguida, o excesso de água foi drenado até a capacidade de campo, aplicando-se depois, no topo da coluna, a dose de 1,8 kg i.a./ha de trifluralin e 0,15 kg i.a./ha de imazaquin. Estas doses foram calculadas com base na superfície do topo de cada coluna e diluídas num volume correspondente a 5ml/coluna. Estas colunas foram deixadas em repouso por um período de uma hora, aplicando-se em seguida 200 ml de água destilada, correspondendo a chuva de 52 mm, para promover a lixiviação dos produtos.

As soluções percoladas através das colunas foram recolhidas e delas retiradas alíquotas para serem ensaiadas. Para os lixiviados provenientes das colunas com trifluralin, as alíquotas empregadas foram: 0; 5; 10; 20; e 30 ml e completadas com água para 30 ml. Essas alíquotas foram homogeneizadas em 300 g de areia e colocadas em placas de petri. Para os lixiviados provenientes das colunas com imazaquin, foram utilizadas alíquotas de 0; 15; 30; 45; e 60 ml, completadas com água para 60 ml e homogeneizadas em 600 g de areia, colocadas em vasos plásticos de 200 ml.

Após a semeadura da planta-teste correspondente a cada herbicida, as demais operações em cada experimento foram semelhantes às empregadas para o estudo de adsorção.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. *Adsorção de Trifluralin e Imazaquin*

Nas Figuras 1 e 2 são apresentadas as doses dos herbicidas que causaram uma inibição de 50% no crescimento das plantas-testes (I_{50}). Estas foram de aproximadamente 0,032 e 0,064 $\mu\text{g/g}$ para a areia; 0,49 e 0,65 para o solo LVd; 0,12 e 0,14 para o solo LVm; e 0,63 e 0,31 $\mu\text{g/g}$ para o solo LE, respectivamente para o trifluralin e o imazaquin.

Supondo que areia lavada seja um material inerte e, portanto, que não tenha capacidade de adsorver nenhum herbicida, foi considerado que a diferença entre o I_{50} da areia e os I_{50} dos solos é a quantidade adsorvida dos produtos pelos diferentes solos, ou seja, 0,458; 0,088 e 0,598 $\mu\text{g/g}$ de solo, correspondendo a aproximadamente 93, 73 e 95% de adsorção de trifluralin para os solos LVd, LVm e LE, respectivamente. Para o imazaquin, observou-se que as quantidades adsorvidas foram de 0,586; 0,076; e 0,246 $\mu\text{g/g}$ de solo, correspondendo a aproximadamente 90, 54 e 79% para os solos LVd, LVm e LE, respectivamente.

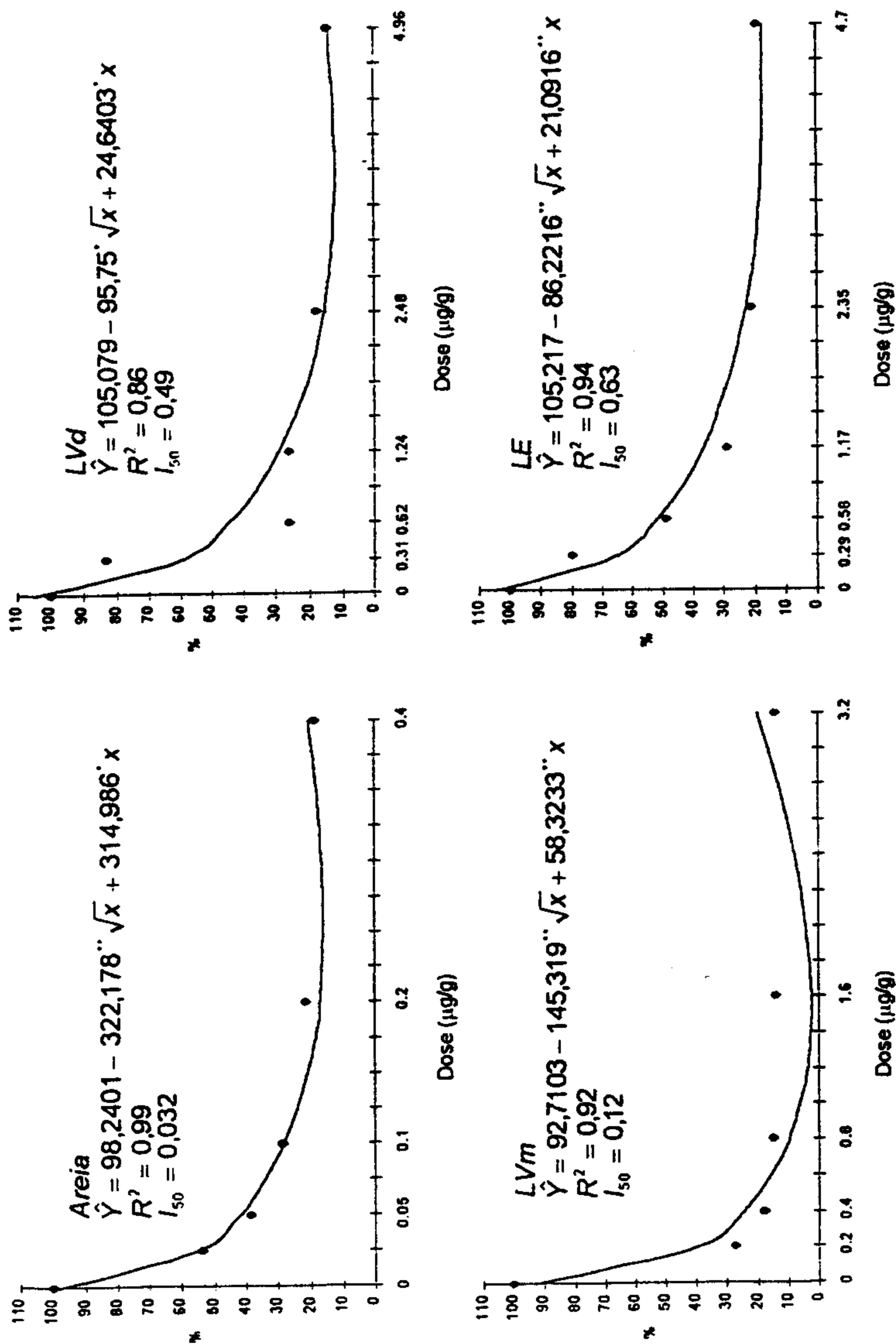


FIGURA 1 - Crescimento relativo de radículas de sorgo, em função das diferentes doses de trifluralin, formulação 600 g/l, nos diferentes substratos.

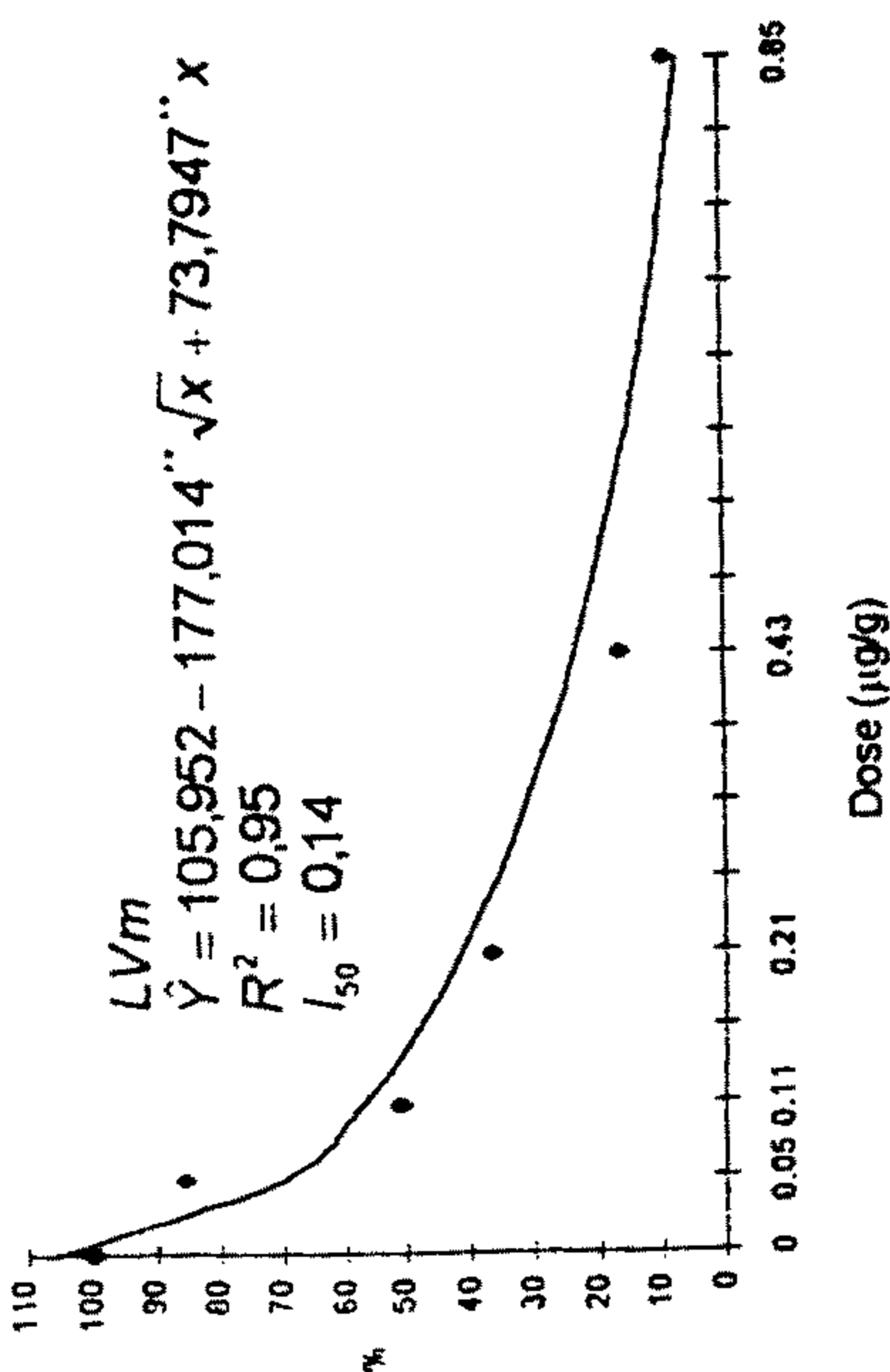
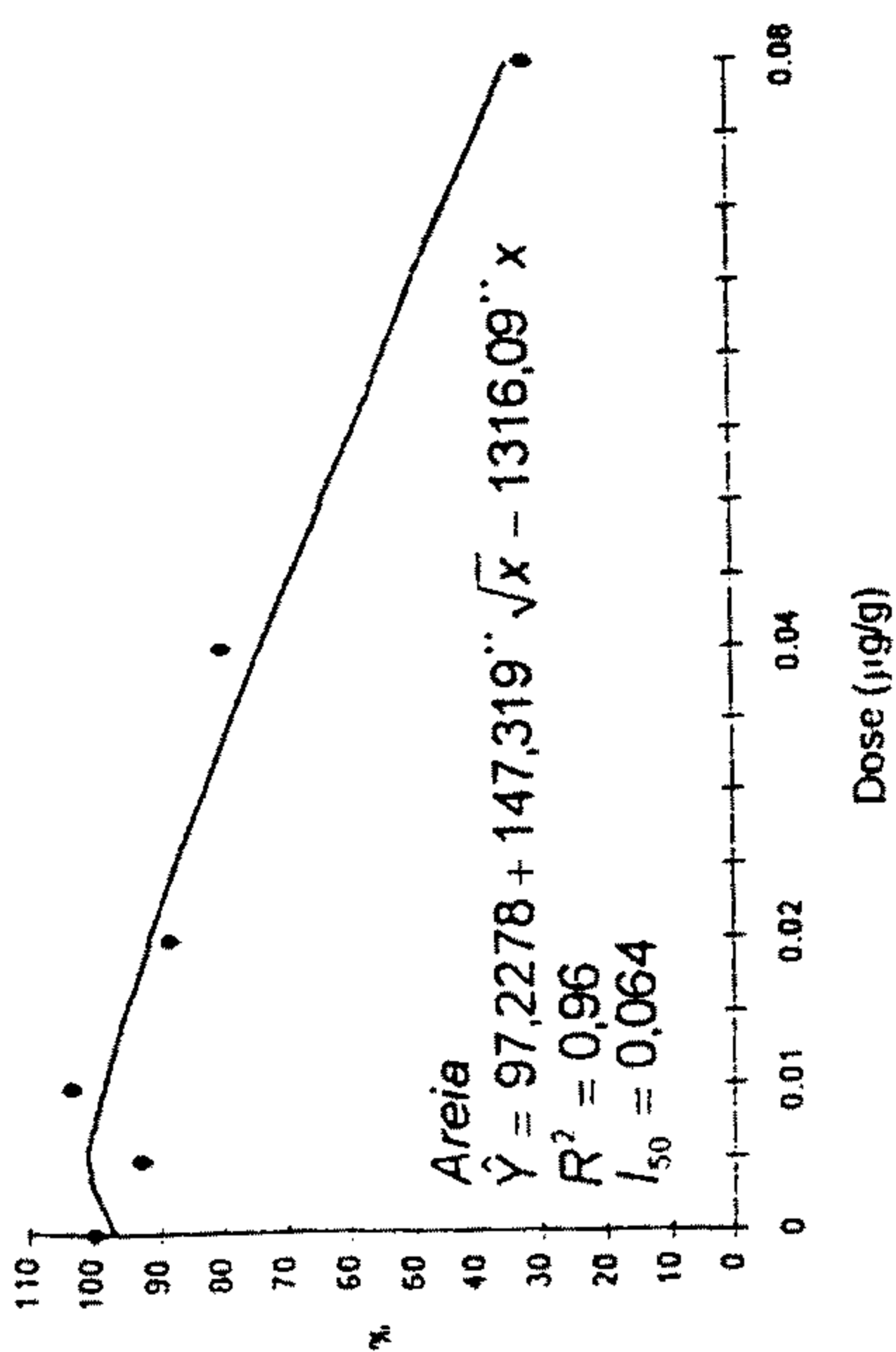
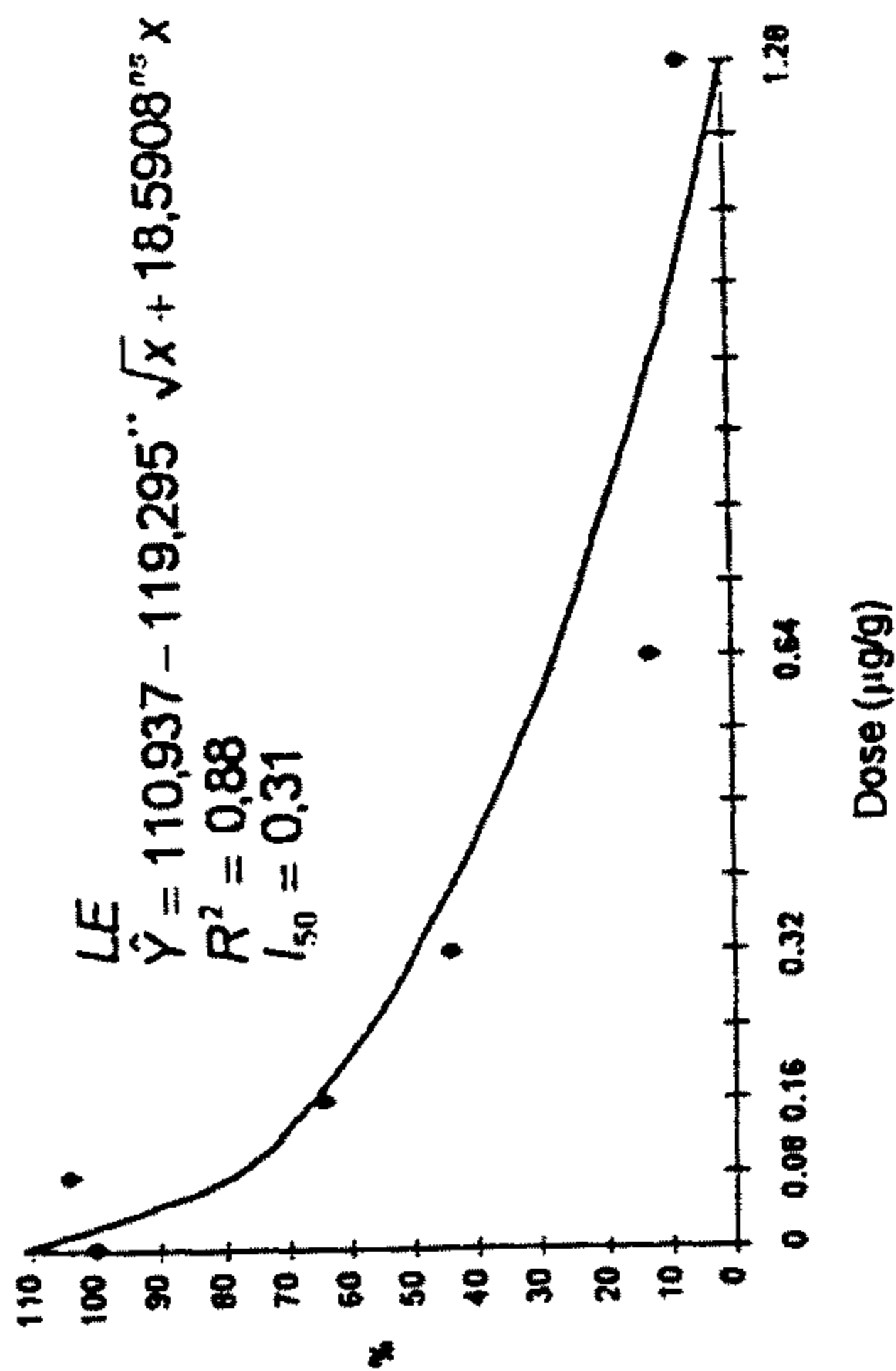
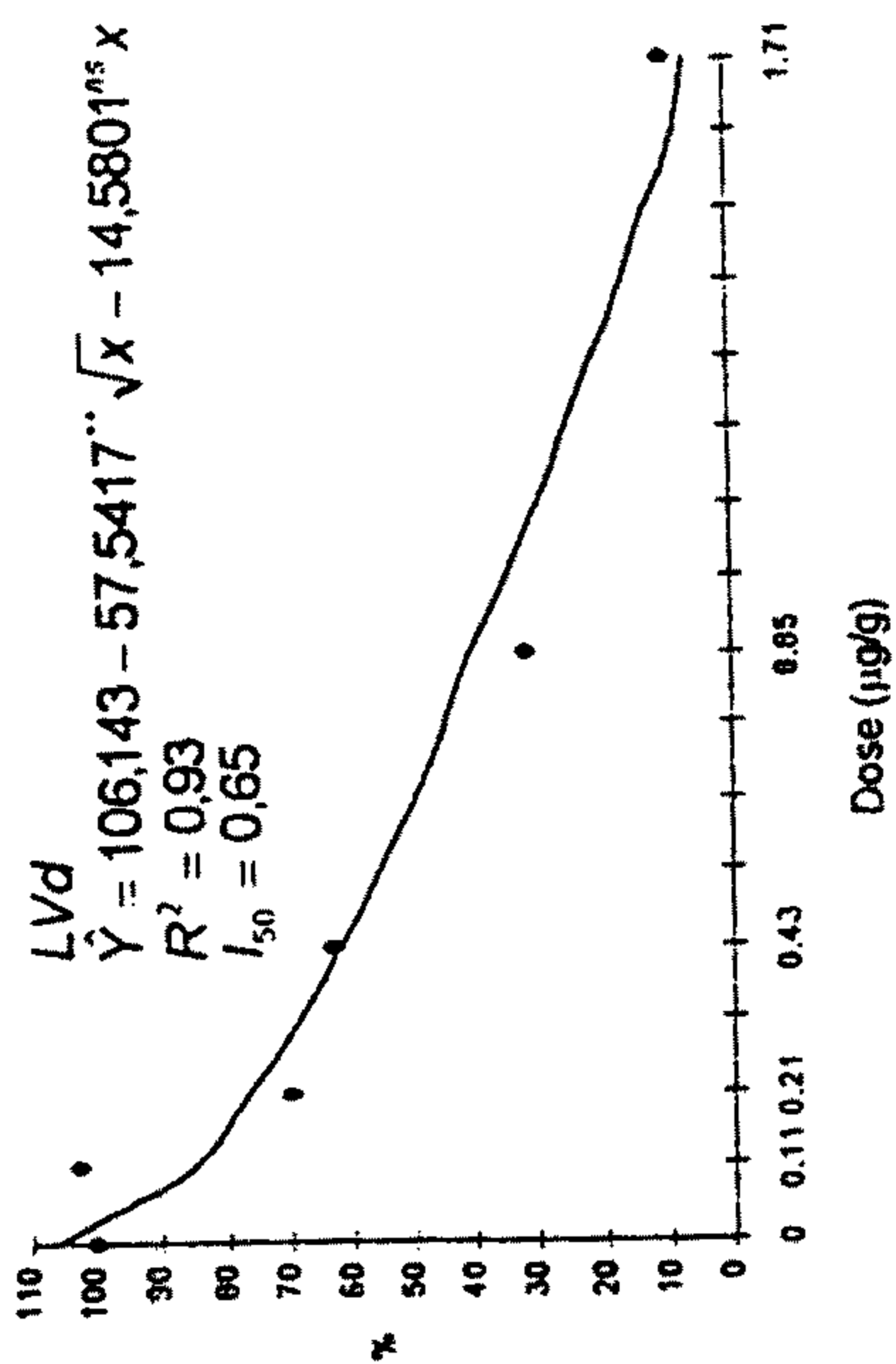


FIGURA 2 - Crescimento relativo da parte aérea de plantas de milho, em função das diferentes doses de imzaquin, nos diferentes substratos.

Os dados obtidos para a adsorção de trifluralin, formulação 600 g/l, foram semelhantes aos obtidos com a formulação 445 g/l em experimento anterior (Quadro 3). Ambas as formulações foram mais adsorvidas nos solos LVd e LE, possivelmente em razão de maiores teores de matéria orgânica e argila destes solos, em comparação com o LVm. Os dados obtidos estão de acordo com o estudo feito por PETER e WEBER (13), que, trabalhando com o trifluralin, formulação 445 g/l, verificaram que tanto a matéria orgânica quanto a argila são importantes na adsorção deste herbicida. Vários outros pesquisadores observaram também correlações positivas, altamente significativas entre a adsorção e o teor de matéria orgânica do solo, mostrando que, para obter um bom controle de plantas daninhas em um solo com elevado teor de matéria orgânica, é necessário aplicar doses mais elevadas do produto (9, 10, 15, 16). Em solos com teor superior a 5% de matéria orgânica, a eficiência do produto pode cair sensivelmente (21).

O imazaquin apresentou uma adsorção bem menor que o trifluralin. Foi mais adsorvido no solo que possuía teor mais elevado de matéria orgânica e maior acidez em relação aos outros dois solos. Os herbicidas do grupo das imidazolinonas apresentaram aumento da adsorção com o aumento da matéria orgânica e decréscimo do pH do solo (1, 5, 16). Para SHEA (19), a matéria orgânica e o pH do solo estão frequentemente associados à adsorção de herbicidas de natureza ácida.

Para o trifluralin e o imazaquin, o solo LVm foi o que apresentou a menor adsorção, em razão do seu baixo teor de argila e matéria orgânica (Quadro 1).

3.2. Lixiviação de Trifluralin e Imazaquin

O trifluralin, formulação 600 g/l (Figuras 3 e 4), mostrou reduzida mobilidade em todos os solos, não sendo possível detectar o I_{50} nem na maior alíquota recolhida na menor coluna, o que está relacionado com a alta adsorção do produto pelos colóides do solo (93% do solo LVd; 73% do solo LVm e 95% do solo LE) e também a sua baixa solubilidade em água, menor que 1,0 ppm (7, 9, 10, 20). A baixa mobilidade no solo do trifluralin, formulação 600 g/l, associada à sua elevada volatilidade, deverá reduzir sensivelmente a sua eficiência no controle das plantas daninhas, quando este não for incorporado ao solo. Isso se considerar que o sítio de absorção e ação deste herbicida é a radícula, que se encontra abaixo da zona do solo onde está localizado o herbicida (7, 21).

Nas Figuras 5 e 6, observa-se que o imazaquin, à semelhança do trifluralin, praticamente não se movimentou no solo, nem mesmo no solo

QUADRO 3 - Média da percentagem do comprimento da radícula de plântulas de sorgo em diferentes substratos tratados com trifluralin, formulação 600 e 445 g/l

% do comprimento da radícula

Doses	Areia	Lvd	Lvm	LE
		Formulação 600 g/l		
1	100,00	100,00	100,00	100,00
2	53,81	83,36	26,99	79,85
3	38,24	26,04	17,79	48,52
4	28,55	26,14	14,63	29,08
5	21,65	18,06	14,10	21,47
6	18,60	14,34	13,70	19,31

Formulação 445 g/l

1	100,00	100,00	100,00	100,00
2	56,22	80,29	28,13	74,19
3	32,73	28,20	19,10	38,97
4	27,32	27,43	16,39	19,64
5	18,20	17,75	13,93	15,26
6	17,85	15,70	12,42	12,56

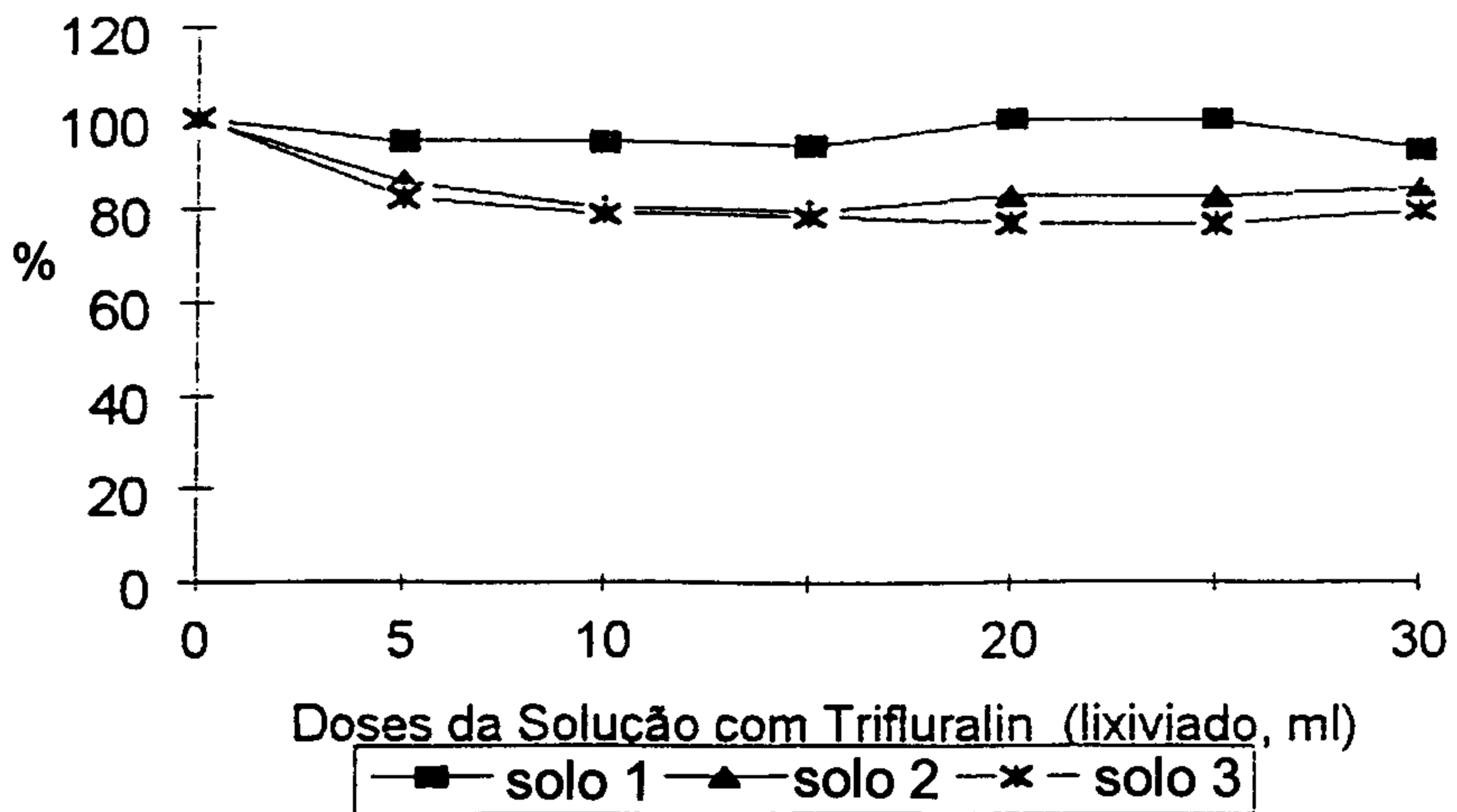


FIGURA 3 - Crescimento relativo de raízes de plântulas de sorgo, em função de diferentes alíquotas do lixiviado da coluna de 5cm, provenientes dos vários solos, tratados com trifluralin, formulação 600 g/l.

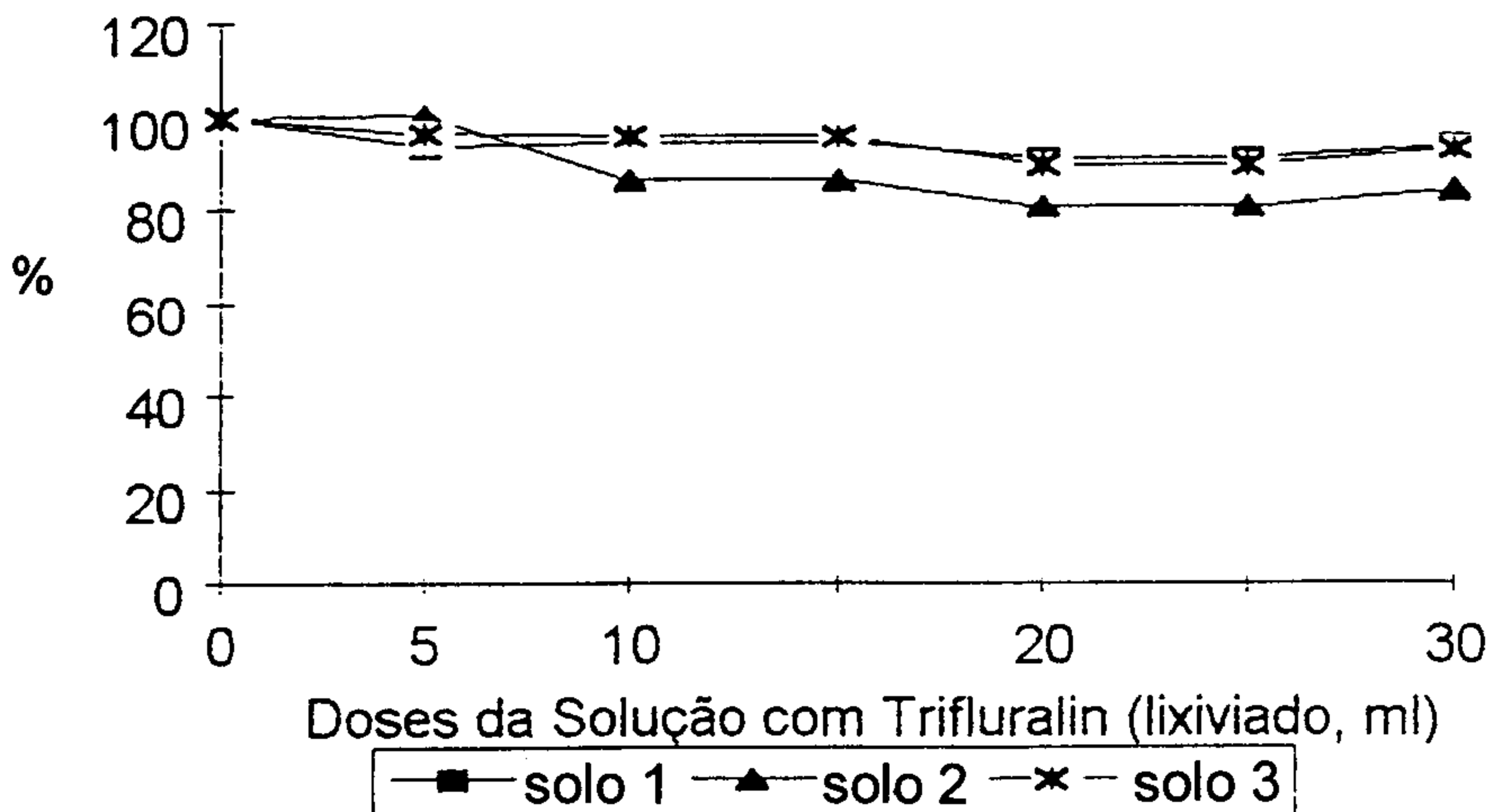


FIGURA 4 - Crescimento relativo de raízes de plântulas de sorgo em função de diferentes alíquotas do lixiviado da coluna de 10cm, provenientes de vários solos, tratados com trifluralin, formulação 600 g/l.

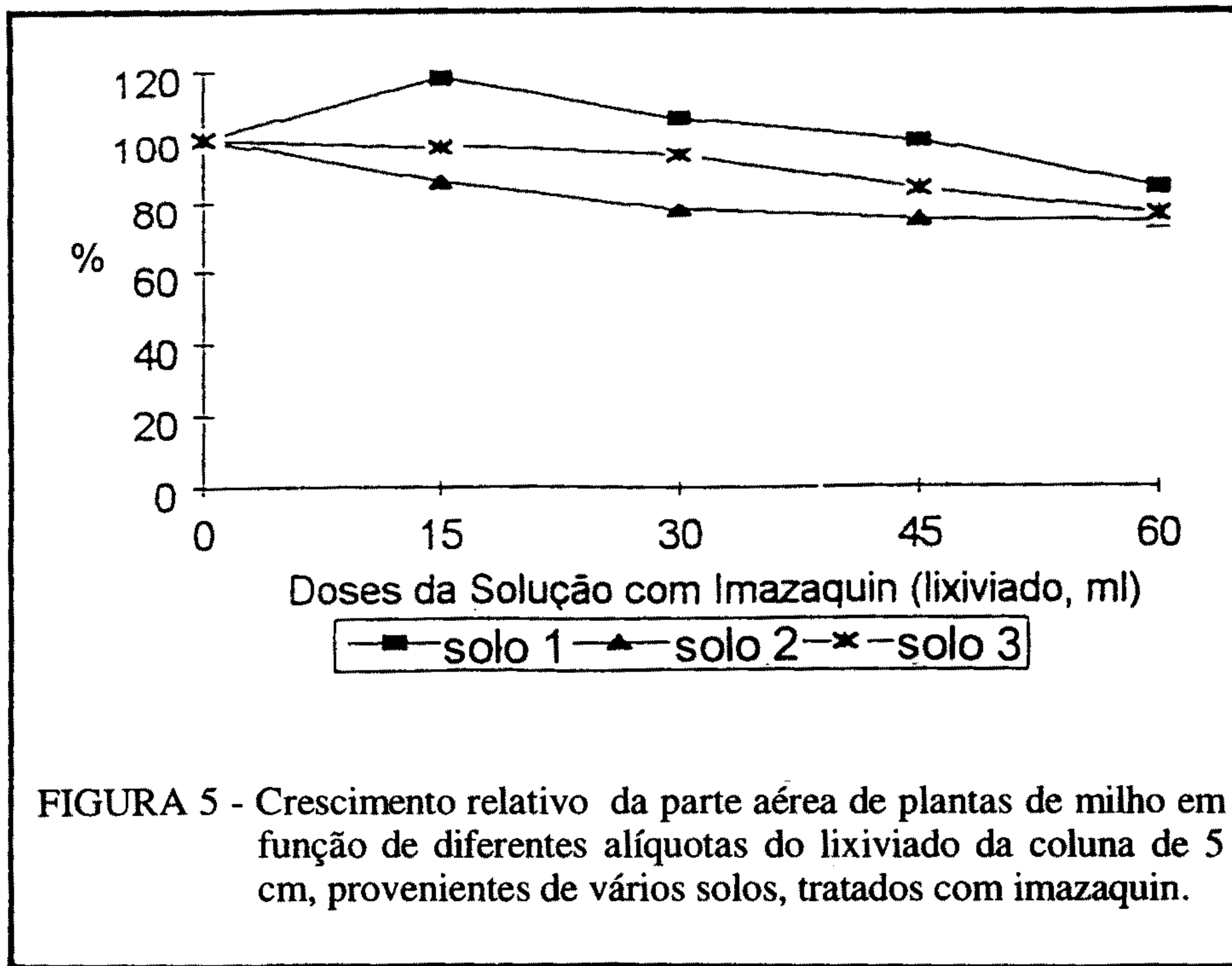


FIGURA 5 - Crescimento relativo da parte aérea de plantas de milho em função de diferentes alíquotas do lixiviado da coluna de 5 cm, provenientes de vários solos, tratados com imazaquin.

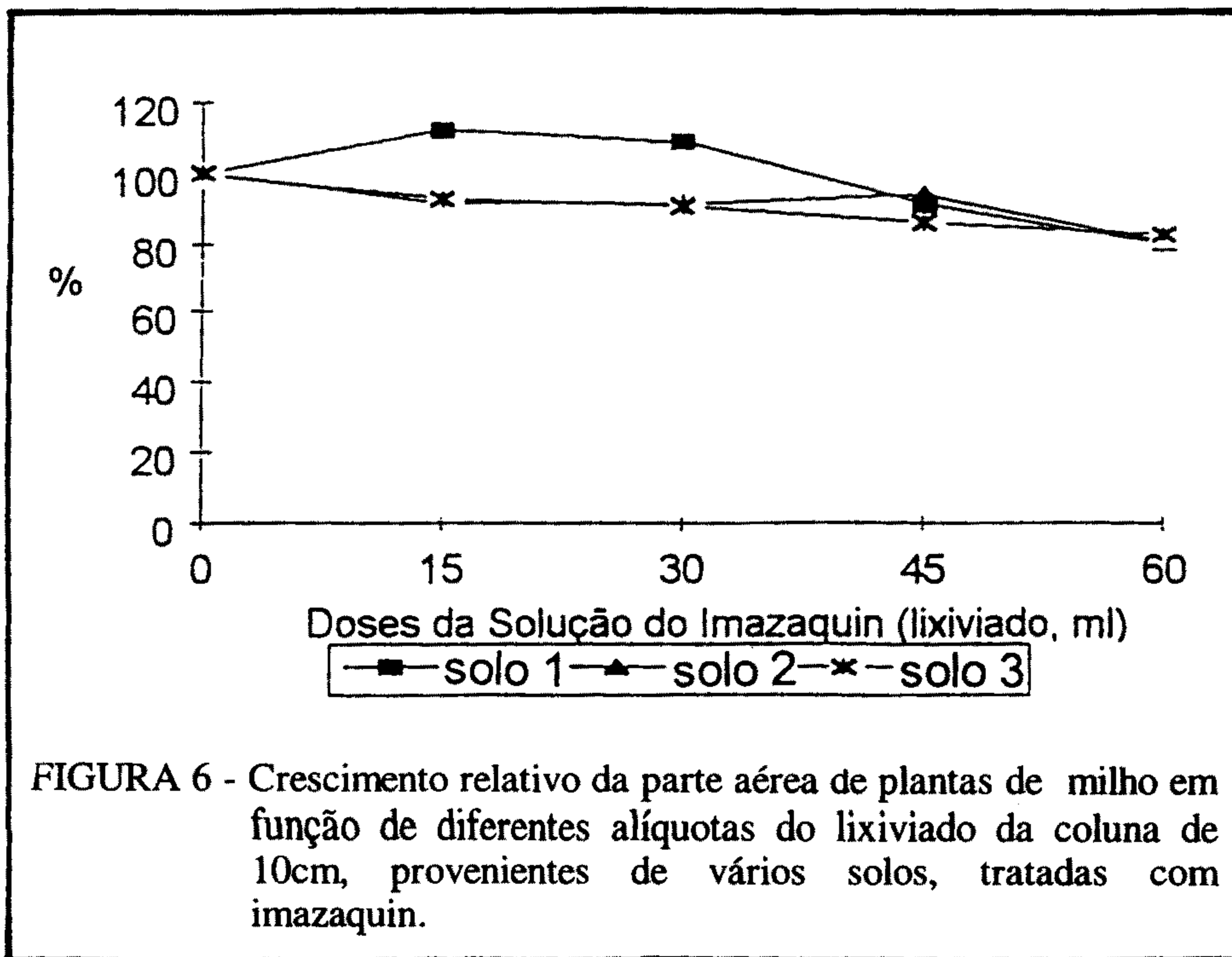


FIGURA 6 - Crescimento relativo da parte aérea de plantas de milho em função de diferentes alíquotas do lixiviado da coluna de 10cm, provenientes de vários solos, tratadas com imazaquin.

LVm, que apresenta nível baixo de matéria orgânica (0,99%) e também argila (13%). Seu I_{50} não foi detectado nem mesmo na coluna de 5 cm de comprimento e na maior alíquota (Figura 5). Apesar do imazaquin também se beneficiar de uma incorporação superficial, ele provavelmente terá uma eficiência razoável quando não incorporado ao solo por causa de seu sítio de absorção e de ação, que são as zonas meristemáticas da parte aérea e das raízes.

Novas pesquisas devem ser feitas, tentando isolar os efeitos da matéria orgânica, da argila e do pH para que possa ser estabelecido um padrão de comportamento deste produto no solo.

4. RESUMO

Com o objetivo de avaliar a adsorção e lixiviação de trifluralin e de imazaquin em materiais de solo com diferentes texturas, foram montados vários ensaios em laboratório e em casa de vegetação.

A adsorção e lixiviação de trifluralin, formulação 600 g/l, foram estudadas em laboratório utilizando como planta-teste o sorgo, onde foi avaliado o efeito do produto sobre a inibição do crescimento da radícula em sementes pré-germinadas e incubadas em um germinador com temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ por 48 horas. O imazaquin foi avaliado em casa de vegetação com temperatura variando de 25 a 30°C , empregando como planta-teste o milho, que foi cortado rente ao solo e determinado o peso frescas da parte aérea das plantas 20 dias após o plantio. Foram avaliadas seis doses de cada herbicida nos diferentes substratos com o objetivo de determinar a dose que provoca 50% de inibição do crescimento da radícula do sorgo ou da parte aérea do milho em cada um dos substratos (I_{50}). A quantidade adsorvida foi calculada pela diferença obtida entre o I_{50} dos diferentes solos e o I_{50} obtido para areia lavada. Para o estudo da lixiviação, foram avaliadas cinco alíquotas do lixiviado das colunas de 5 e 10 cm de altura e diâmetro de 7 cm, montadas com materiais dos diferentes substratos, que, após tratados no topo da coluna com uma dose de 1,8 ou 0,15 kg i.a./ha dos produtos trifluralin ou imazaquin, respectivamente, foram lixiviados com 200 ml de água. Essas alíquotas foram aplicadas em areia lavada, onde foram colocadas sementes das plantas-teste, conforme descrito nos ensaios de adsorção. Determinou-se a alíquota que inibiu 50% do crescimento da radícula e, ou, parte aérea da planta-teste, para cada um dos herbicidas.

Tanto o trifluralin quanto o imazaquin foram mais adsorvidos nos solos argilosos, ricos em matéria orgânica, do que nos arenosos. Para o imazaquin, a adsorção foi maior no solo com elevado teor de matéria or-

gênica e pH mais baixo. Os herbicidas mostraram reduzida mobilidade em todos os solos analisados.

5. SUMMARY

(TRIFLURALIN AND IMAZAQUIN ADSORPTION AND LEACHING IN SOILS OF DIFFERENT TEXTURES)

Laboratory and greenhouse studies were conducted to determine trifluralin and imazaquin adsorption and leaching in soils of different textures. A sorghum bioassay was conducted in the laboratory to evaluate trifluralin adsorption and leaching and its effect on radicle growth inhibition of pregerminated seeds, incubated in a germinator maintained at $25 \pm 1^\circ\text{C}$ for 48 h. A corn bioassay was conducted in the greenhouse to evaluate imazaquin at temperatures ranging from 25 to 30°C . The corn was cut close to soil and the weight of its aerial parts determined 20 days after planting. Six doses of each herbicide in the different substrates were evaluated to determine which dose resulted in 50% growth inhibition of the sorghum radicle or of the aerial parts of the corn (I_{50}). The quantity adsorbed was determined by the difference obtained between the I_{50} of the different soils and the I_{50} obtained for the washed sand. For the leaching studies, 5 aliquots of the material leached obtained from 5 and 10 cm long by 7 cm wide columns, mounted with materials from the different substrates, were used. Each substrate was leached with 200 ml of water after being treated with 1.8 or 0.15 kg a.i./ha trifluralin and imazaquin on top of the column. These aliquots were applied to washed sand where pregerminated test plant seeds were again placed, in order to determine which aliquot inhibited radicle or aerial parts growth in 50%, for each herbicide. Both trifluralin and imazaquin were more adsorbed in clay soils, rich in organic matter than in sandy loam soils. Imazaquin adsorption was greatest on soils with greater organic matter content and at a lower pH. Both herbicides showed a reduced mobility in all soils analyzed.

6. LITERATURA CITADA

1. ABERNATHY, J.R. Imidazolinones. In: Purdue University (ed.). *Herbicide action course*. West Lafayette, 1990. p.242-244.
2. BAILEY, G.W. & WHITE, J.L. Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soil. *Residue Rev.*, 32:29-92, 1970.
3. DUBACH, P. *Dinamica de los herbicidas en los suelos*. Basileia, Ciba-Geigy, s/d. 24 p.

4. GELMINI, G.A. *Herbicidas: indicações básicas*. 2ª ed. São Paulo, Fundação Cargill, 1988. 334p.
5. GOETZ, A.J.; WEHTJE, G.; WALKER, R.H. & HAJEK, B. Soil solution and mobility characterization of imazaquin. *Weed Sci.*, 34:788-793, 1986.
6. HARRIS, C. I. Movement of herbicides in soil. *Weeds*, 12:214-216, 1967.
7. HELLING, C.S. Dinitroaniline herbicides in soils. *J. Environ. Qual.*, 5:1-15, 1976.
8. HOAGLAND, D.R. & ARNON, D.I. *The water-culture method for growing plants without soil*. Berkeley, California, University of California College of Agriculture, Agricultural Experiment Station, 1938. 39p. (Circular, 347).
9. HOLLIST, R.L. & FOY, C.L. Trifluralin interaction with soil constituents. *Weed Sci.*, 19:11-16, 1971.
10. JACQUES, G.L. & HARVEY, R.G. Adsorption and diffusion of dinitroaniline herbicides in soils. *Weed Sci.*, 27:450-455, 1979.
11. LOUX, M.M.; LIEBEL, A. & SLIFE, F.W. Adsorption of imazaquin and imazethapyr on soils sediments and selected adsorbents. *Weed Sci.*, 37:712-718, 1989.
12. NICHOLLS, P.H. Factors influencing entry of pesticides into soil water. *Pestic. Sci.*, 22:123-137, 1988.
13. PETER, J.C. & WEBER, J.B. Adsorption and efficacy of trifluralin and butralin as influenced by soil properties. *Weed Sci.*, 33:861-867, 1985.
14. RAHMAN, A. Effects of temperature and soil type on the phytotoxicity of trifluralin. *Weed Res.*, 13:13:267-272, 1973.
15. RAHMAN, A. Persistence of terbacil and trifluralin under different soil and climatic conditions. *Weed Res.*, 17:145-152, 1977.
16. RENNER, K.A.; MEGGITT, W.F. & PENNER, D. Effect of soil pH on imazaquin and imazethapyr adsorption to soil and phytotoxicity to corn (*Zea mays*). *Weed Sci.*, 36:78-83, 1988.
17. RODRIGUES, B.N. & ALMEIDA, F.S. *Guia de herbicidas*. 3ªed., Londrina, IAPAR, 1995. 675p.
18. SHANER, D.L. *Factors affecting soil and foliar bioavailability of the imidazolinone herbicide*. New Jersey, American Cyanamid Company, 1989. 24 p .
19. SHEA, P.J. Detoxification of herbicide residue in soil. *Weed Sci.*, 33:33-41, 1985.
20. SIGNORI, L.H.; DEUBER, R. & FORSTER, R. Lixiviação de trifluralina, atrazine e bromacil em três diferentes solos. *Planta Daninha*, 1:39-44, 1978.
21. SILVA, J.F. & SILVA, J.F. *Herbicidas*. Brasília, ABEAS, 1993. 44p. (Formulação, misturas, interações e seletividade de herbicidas, módulo 1.4).
22. STOUGAARD, R.N.; SHEA, P.J. & MARTIN, A.R. Effect of soil type and pH on adsorption, mobility, and efficacy of imazaquin and imazethapyr. *Weed Sci.*, 38:67-73, 1990.