

DEGRADAÇÃO DO INSETICIDA MALATION EM SOLOS DO NORDESTE BRASILEIRO¹

RODOBIKO HIRATA², SHIVA PRASAD³, LUIZ CARLOS LUCHINI⁴,
FRANCISCO DE ASSIS P. NUNES⁵, TEREZINHA B. MESQUITA⁶ e ELZA F. RÜEGG⁷

RESUMO - Analisa-se a transformação química do malation, em quatro solos dos estados de Alagoas e Paraíba, usando-se técnicas radiométricas. A velocidade de degradação do inseticida nos quatro solos foi relacionada à sua extensão de adsorção pelos componentes do solo, sugerindo que nos três perfis de solo Podzólico Vermelho-Amarelo os fenômenos degradativos tenham ocorrido por reações químicas catalisadas nas superfícies de adsorção. Para o Gleí Pouco Húmico distrófico, a adsorção retardou a transformação do praguicida em outros compostos químicos, sendo provável que esse atraso esteja relacionado com o tipo de argila presente na estrutura do solo. A evolução do ¹⁴CO₂ foi muito lenta, quando comparada com a transformação do malation, evidenciando que os metabólitos intermediários são mais estáveis quimicamente que o malation do qual se originaram.

Termos para indexação: adsorção, técnicas radiométricas.

DEGRADATION OF THE INSECTICIDE MALATHION IN SOILS FROM BRAZILIAN NORTHEAST REGION

ABSTRACT - The chemical transformation of the insecticide malathion in four soil types from the States of Alagoas and Paraíba was analyzed by using radiometric techniques. The rate of degradation in the four soils was related to the adsorption of the insecticide by soil components, suggesting that in three profiles of Red-Yellow Podzolic soil the degradation took place by a chemical process catalyzed by adsorption. In the profile of Light-Humic dystrophic Gley soil the adsorption retarded the transformation of malathion into other chemical species; this might be related to the type of clay mineral present in the soil structure. The ¹⁴CO₂ evolution was very slow as compared with the transformation of the malathion molecule, indicating that the intermediate metabolites are chemically more stable than malathion from which they originated.

INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento de áreas agrícolas no Brasil tem levado à utilização cada vez maior de

agroquímicos no combate às pragas dos mais diferentes tipos de cultura e na preservação dos produtos das colheitas (Giannotti et al. 1972).

Para fazer melhor uso do crescente número de compostos organossintéticos que chegam ao solo é essencial ter uma compreensão do comportamento dos defensivos agrícolas nesse meio, sob diferentes condições, assinalar seus possíveis efeitos adversos, e conhecer como eles podem ser minimizados.

A conversão do pesticida, originalmente aplicado, em outros produtos, nem sempre resulta em perda da atividade biológica (Coward et al. 1971). Em alguns casos, os subprodutos podem ser mais ativos que o composto inicial, contra uma faixa diferente de organismos, tornando-se necessário um conhecimento detalhado dos caminhos de degradação, bem como da velocidade das transformações do composto de origem, para se compreender os efeitos biológicos produzidos por um dado pesticida.

A elevada estabilidade química dos pesticidas

¹ Aceito para publicação em 4 de novembro de 1985. Trabalho realizado no Centro de Radioisótopos do Instituto Biológico de São Paulo. Parcialmente financiado pela SUBIN/Brasília, AIEA/Viena, Áustria e CNPq/Brasília.

² Químico, M.Sc., Centro de Radioisótopos do Instituto Biológico de São Paulo, Caixa Postal 7119, CEP 04014 São Paulo, SP. Bolsista do CNPq.

³ Químico, Ph.D., Universidade Federal da Paraíba, Caixa Postal 363, CEP 58100 Campina Grande, PB.

⁴ Químico, Centro de Radioisótopos do Inst. Biol. de São Paulo.

⁵ Químico, Empresa de Pesquisa Agropecuária do Estado de Alagoas S/A. Caixa Postal 99, CEP 57000 Maceió, AL.

⁶ Téc. Lab., Centro de Radioisótopos do Inst. Biol. de São Paulo.

⁷ Biologista, Dra., Centro de Radioisótopos do Inst. Biol. de São Paulo.

da classe dos organoclorados, trazendo como consequência problemas ambientais, levou muitos países a restringir o seu uso e, como alternativa, sua substituição por outros praguicidas mais facilmente degradáveis.

Este artigo descreve o comportamento do malation, um inseticida organofosforado, em amostras de quatro solos do Nordeste brasileiro, e faz parte de um programa de investigação sistemática do estudo de pesticidas em solos do Brasil.

MATERIAL E MÉTODOS

Solos

Utilizaram-se amostras de quatro solos do Nordeste brasileiro, coletadas nos estados de Alagoas e Paraíba. Algumas de suas características constam da Tabela 1. Amostras de cada solo foram secas ao ar e tamisadas em malhas de 2 mm.

Inseticida

Malation-¹⁴C foi obtido no Centro de Radioquímica, Amersham, Inglaterra, com pureza radioquímica de 98% e atividade específica de 4,6 mCi/mmol. Para os ensaios, preparou-se uma solução aquosa de malation técnico, cedido pela Seção de Química do Instituto Biológico, com concentração de 20 µg/ml à qual adicionou-se o composto radioativo, resultando uma solução com atividade de 258.396 dpm/ml. O inseticida foi adicionado aos solos à taxa de 2 µg/g de solo.

Tratamento dos solos

Os ensaios de degradação do malation-¹⁴C foram realizados com amostras de 10 g de solo colocados em frascos de 250 ml, com rolhas de vidro esmerilhadas. Em seguida, adicionou-se às amostras dos solos Podzólico Vermelho-Amarelo (PVA-1), Podzólico Vermelho-Amarelo (PVA-2), Podzólico Vermelho-Amarelo (PVA-3) e Glei Pouco Húmico distrófico, 3,4, 0,8, 2,3 e 3,5 ml de água destilada, respectivamente. A adição final de 1 ml da solução aquosa do malation-¹⁴C elevou a umidade das amostras dos quatro solos para 2/3 da capacidade de campo. Amostras em triplicatas foram extraídas e analisadas em diversos intervalos de tempo.

Extração do malation

Amostras dos solos foram extraídas agitando-se duas horas com 25 ml do sistema de solvente n-hexano + 1-propanol (1:1, v/v). Após esse período, separou-se o sobrenadante e repetiu-se a mesma seqüência de operações com o solo remanescente. Foram juntadas as duas fases orgânicas em um balão volumétrico e completou-se o volume para 50 ml, com o mesmo sistema de solvente de extração. Desse extrato, retirou-se uma alíquota de 5 ml, que foi evaporada até à secura, em frascos de cintilação, e em seguida foram quantificadas os compostos radioativos presentes.

Pesq. agropec. bras., Brasília, 21(3):285-292, mar. 1986.

TABELA 1. Características dos solos.

Solos	Textura	Porcentagem				pH (água)
		Areia	Silte	Argila	Matéria orgânica	
Podzólico Vermelho-Amarelo ^a (PVA-1)	Argilo-Arenoso	46	12	42	12	4,9
Podzólico Vermelho-Amarelo ^a (PVA-2)	Franco Arenoso	73	12	15	1,1	6,0
Podzólico Vermelho-Amarelo ^b (PVA-3)	Franco Argilo-Arenoso	59	20	21	3,6	4,6
Glei Pouco Húmico distrófico ^b	Franco Argilo-Arenoso	66	13	21	3,9	4,5

^a Dados fornecidos pela Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande - Departamento de Engenharia Agrícola, Laboratório de Irrigação e Salinidade.

^b Dados fornecidos pela Empresa de Pesquisa Agropecuária do Estado de Alagoas S/A, Maceió.

Cromatografia em camada delgada

Os extratos de cada amostra de solo foram evaporados até à secura, em béquer de 150 ml; adicionaram-se 5 ml de acetona para solubilizar o resíduo de evaporação, e secou-se a solução com sulfato de sódio anidro. Analisou-se essa alíquota de extrato por cromatografia em camada delgada de silicagel 60 F₂₅₄ (Merck). O sistema de solvente utilizado foi n-hexano-acetona (4:1, v/v), no qual o malation-¹⁴C apresentou R_f 0,33. O cromatograma foi exposto durante um mês a um filme de raios X. As regiões da placa correspondentes às impressões na auto-radio-

grafia foram raspadas para frascos de contagem de cintilação líquida, e quantificadas.

Combustão úmida do solo

Após a extração, o radiocarbono remanescente nas amostras dos solos foi determinado por combustão úmida a $^{14}\text{CO}_2$, usando-se o procedimento de Smith et al. (1964).

Captura $^{14}\text{CO}_2$

O $^{14}\text{CO}_2$ evoluído dos solos foi coletado em frascos de cintilação contendo etanolamina. Os frascos de captura, colocados juntamente com as amostras de solos, eram trocados periodicamente, e a atividade, determinada por cintilação em líquido utilizando como coquetel de cintilação a solução: 5,5 g de PPO, 666 ml de tolueno, 333 ml de éter glicolmonometílico e 429 ml de metanol. O acréscimo de metanol tem como finalidade evitar a formação de um sistema bifásico decorrente da água absorvida pela etanolamina.

Determinação de radioatividade

Todas as medidas radiométricas foram realizadas em espectrômetro de cintilação em líquido da Nuclear Chicago, modelo Mark I, conforme descrito por Rüegg et al. (1977).

Estudo de sorção

A 10 g de solo adicionaram-se 100 ml de solução aquosa de malation- ^{14}C , com atividade específica de 4,6 mCi/mmol e concentração de 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ do composto não-radioativo.

A mistura solo/solução de pesticida permaneceu em equilíbrio com agitações aperiódicas; após vinte e quatro horas, uma alíquota do sobrenadante foi separada e extraída com igual volume de éter de petróleo. A concentração do pesticida adsorvida ao solo foi determinada indiretamente pela contagem da fase etérea por cintilação em líquido e cromatografia gasosa, simultaneamente. O coeficiente de distribuição (K) do pesticida entre o solo e a solução, para determinada concentração, foi calculado através da razão entre a quantidade de pesticida adsorvida ao solo e a remanescente na solução após o equilíbrio (Guenzi 1974).

Assim:

$$K = \frac{\mu\text{g de pesticida adsorvido/g de solo}}{\mu\text{g de pesticida remanescente/ml de solução}}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pôde-se observar, após nove dias de experimento, que nos três perfis de solo Podzólico Vermelho-Amarelo ocorreu redução acentuada na percentagem de radiocarbono extraído, correspondente à transfor-

mação do malation- ^{14}C em outros compostos químicos radioativos, que, tendo maior interação com as partículas do solo, determinaram, paralelamente, um incremento na fração de carbono- 14 retida pelos solos (Fig. 1). As estruturas químicas desses compostos ligados ao solo não foram estabelecidas, pois a combustão úmida, usada em suas quantificações, é de natureza degradativa. Nesses solos, os compostos radioativos ligados às suas partículas chegou a atingir um máximo de 50% da atividade aplicada, enquanto no Glei Pouco Húmico distrófico essa percentagem foi apenas de 20% após nove dias de experimento, quando praticamente todo o malation- ^{14}C se degradou. Esses resultados mostram que tanto a degradação de um praguicida quanto a força de ligação dos metabólitos resultantes com as frações do solo estão estreitamente relacionadas com as características do solo considerado.

O balanço total do radiocarbono, observado durante o experimento, mostra que não houve completa recuperação da atividade aplicada. Considerando-se que é muito difícil a volatilização do malation das amostras dos solos, como constatado por Harris & Lichtenstein (1961), e examinando-se, na Fig. 2, os caminhos de degradação deste defensivo agrícola propostos por Konrad et al. (1969), pode-se observar que é muito pouco provável a perda de atividade por formação de produtos voláteis que não o $^{14}\text{CO}_2$. Como o $^{14}\text{CO}_2$ evoluído dos solos é captado pelas armadilhas de etanolamina, a não-recuperação total da atividade aplicada tem como fator mais provável a não-quantificação de possíveis metabólitos radioativos presentes na fase aquosa dos extratos de solos.

Os dados da Tabela 2, referentes à análise do cromatograma dos extratos dos solos, permitem estabelecer, através do malation- ^{14}C extraído durante os quatro primeiros dias de experimento, a seguinte ordem decrescente de velocidade de degradação do inseticida nos solos: PVA-1 > PVA-3 > PVA-2 > Glei Pouco Húmico distrófico. A degradação do malation- ^{14}C levou à formação de metabólitos de natureza não identificada, presentes nos extratos de solos e que no desenvolvimento da cromatografia em camada delgada permaneceram no ponto de aplicação ($R_f = 0,00$). Observando-se as percentagens dos metabólitos presentes nos extratos orgânicos dos perfis de solo Podzólico Ver-

melho-Amarelo, nos quatro dias de extração, verifica-se que seus valores são relativamente maiores para o PVA-3. Poder-se-ia esperar que essa maior proporção em radiocarbono nos extratos desse solo fosse decorrente da menor força de ligação dos metabólitos com as partículas do solo. Entretanto, como se constata pela Fig. 1, essas diferen-

ças não são devidas a esse fato, pois os conteúdos de metabólitos retidos pelos três perfis de solo Podzólico Vermelho-Amarelo e determinados por combustão úmida não diferem muito em suas percentagens.

Os valores mais altos das percentagens de metabólitos radioativos nos extratos orgânicos do

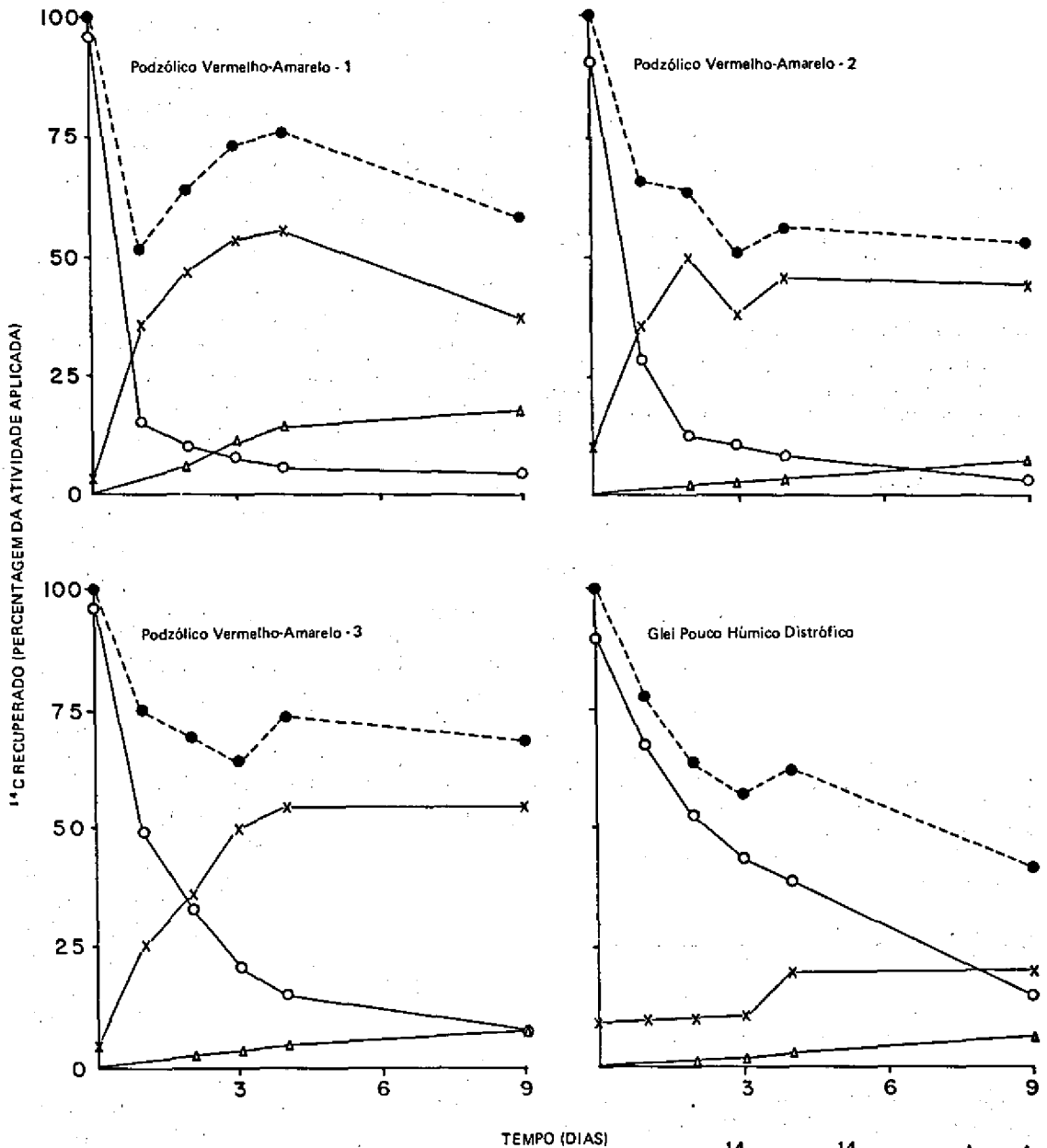


FIG. 1. Recuperação do carbono-14 em amostras de solos incubados com malation- $^{14}\text{C O}$ — ^{14}C extraído; Δ — Δ $^{14}\text{CO}_2$; X—X ^{14}C retido no solo; \bullet — \bullet ^{14}C total.

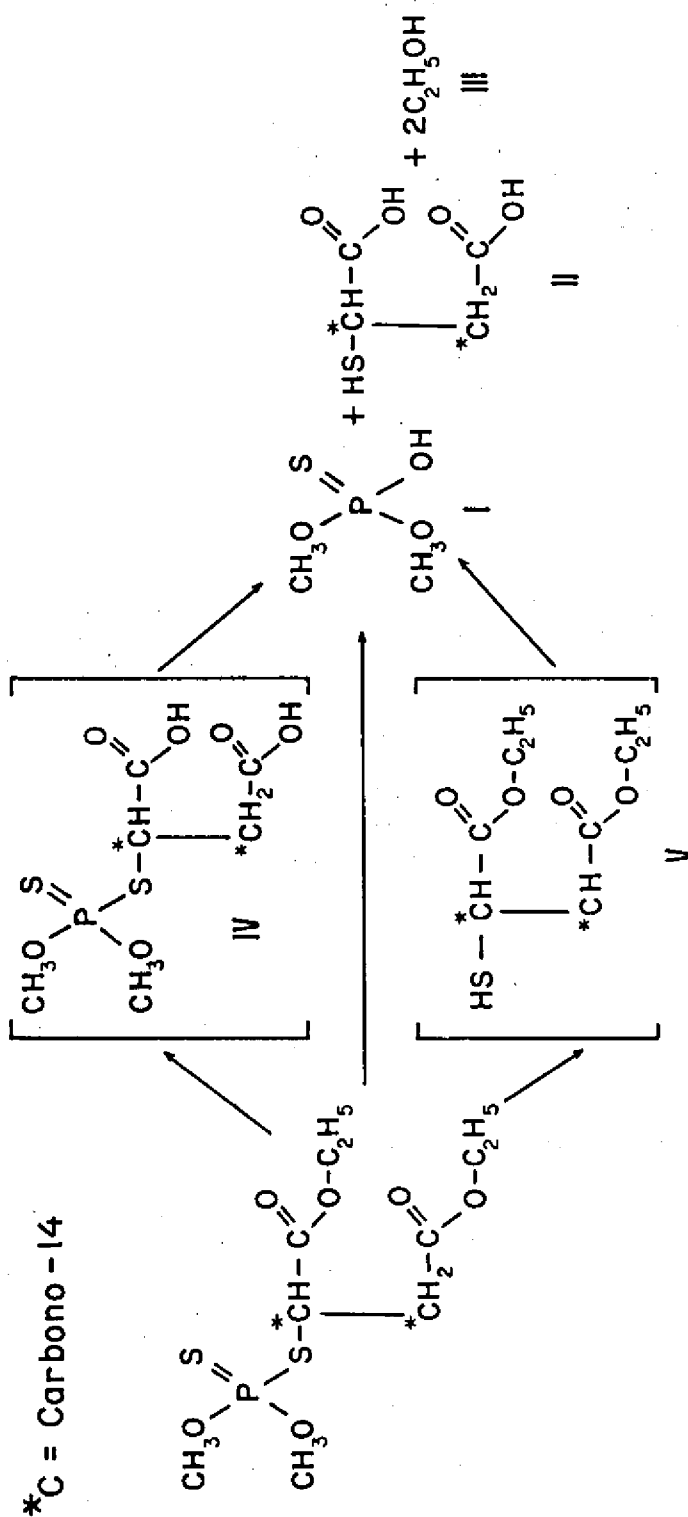


FIG. 2. Caminhos hipotéticos de hidrólise do malation-¹⁴C, segundo Konrad et al. (1969).

TABELA 2. Percentagens de malation-¹⁴C e metabólitos radioativos nos extratos de solo, determinados por cromatografia em camada delgada*:

Tempo (dias)		Solos			
		PVA-1	PVA-2	PVA-3	Glei Pouco Húmico distrófico
1	Malation	5,1	22	10	57
	Metabólitos	9,9	5,5	39	10
2	Malation	4,1	10	9,2	46
	Metabólitos	5,9	1,8	24	6,8
3	Malation	3,2	7,2	7,0	35
	Metabólitos	5,3	2,8	15	9,1
4	Malation	2,6	4,6	3,7	32
	Metabólitos	2,5	3,3	11	6,5

* Malation: $R_f = 0,33$

Metabólitos: $R_f = 0,00$

PVA-3 podem ser explicados supondo-se que:
 a. Compostos com estruturas diferentes, por exemplo IV e V no esquema da Fig. 2, além de outros, podem ter sido formados pela transformação do malation-¹⁴C, sendo os presentes no PVA-3 mais solúveis na fase orgânica de extração.
 b. A degradação dos metabólitos no PVA-3 em outros compostos, menos solúveis no sistema de solvente de extração, pode ter-se processado mais lentamente em relação aos outros dois solos podzólicos.

Comparando-se as Tabelas 2 e 3 e excetuando-se o Glei Pouco Húmico distrófico, pode-se observar que, quanto maior é o valor do coeficiente de distribuição do malation no solo (maior sorção), tanto menor é a percentagem do inseticida no extrato de solo correspondente (maior degradação). É provável que, no presente estudo, a transformação do inseticida tenha ocorrido inicialmente por uma hidrólise catalisada nas superfícies de adsorção dos solos, suposição essa que pode ser corroborada pelo considerável acúmulo de evidências que o malation em solos é clivado, primeiramente, por hidrólise química (Kearney & Helling 1969, Konrad et al. 1969).

No Glei Pouco Húmico distrófico, onde a extensão de adsorção foi da mesma ordem de grandeza que a do PVA-1, a degradação do praguicida foi a menos acentuada dos quatro solos analisados,

TABELA 3. Coeficiente de distribuição (K) do malation em amostras de solos, determinado por cintilação líquida e cromatografia gasosa.

Solos	Cintilação líquida	Cromatografia gasosa
PVA-1	20	23
PVA-2	3,1	2,3
PVA-2	5,5	3,4
Glei Pouco Húmico distrófico	16	23

como se constata comparando-se os valores das percentagens de malation-¹⁴C nos extratos de solo. Essa queda na velocidade de degradação do inseticida pode ter sido causada pelo tipo de argila presente e a interação desta fração com a matéria orgânica e que teria influência na orientação das moléculas do malation na superfície do solo, causando, conseqüentemente, certa resistência aos processos catalíticos de degradação. O fato de que o tipo de argila, a matéria orgânica e suas interações nos solos influem no destino de um defensivo agrícola pode ser constatado observando-se que - embora os conteúdos dessas duas frações no PVA-3 e no Glei Pouco Húmico distrófico estejam em proporções similares - as extensões de adsorção e velocidades de degradação do malation são bem

diferentes. Essas considerações, referentes à velocidade de degradação do malation, mostram que a persistência dos defensivos agrícolas nos solos depende de sua estabilidade química e dos diferentes tipos de interações que as moléculas do inseticida possam ter com os componentes do solo.

Por outro lado, sabe-se, também, que o malation pode ser degradado por microorganismos, e,

independentemente de como a ligação P-S do inseticida é hidrolisada em solos, ocorre em seguida o metabolismo dos produtos resultantes. Assim, pode-se observar, na Fig. 1, que, embora quase todo o malation- ^{14}C se tenha degradado após nove dias de incubação nos quatro tipos de solos estudados, a evolução de $^{14}\text{CO}_2$ ainda continuou por treze semanas subsequentes do experimento (Fig. 3).

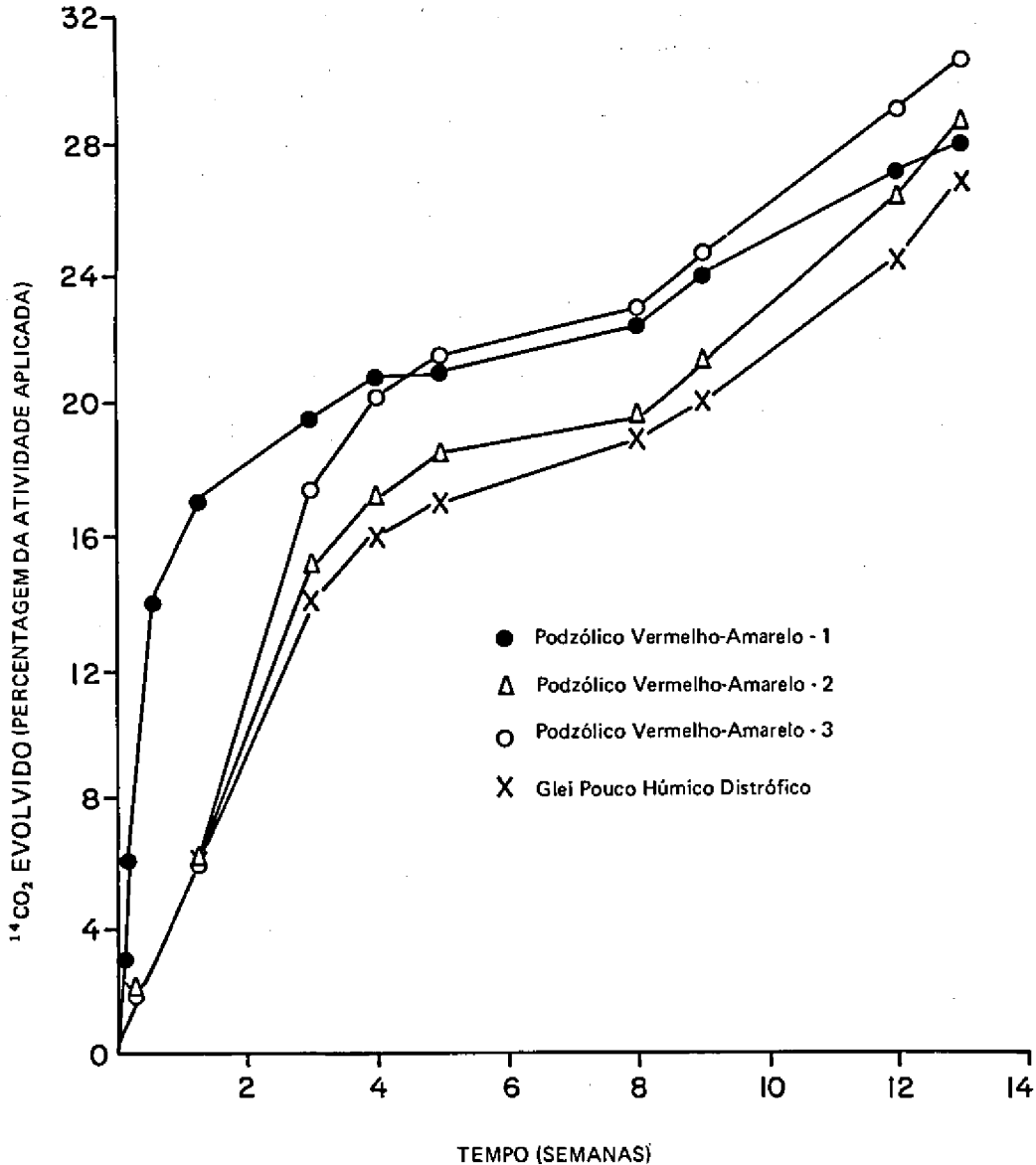


FIG. 3. $^{14}\text{CO}_2$ proveniente de amostras de solos tratados com malation- ^{14}C .

Essa lenta formação do $^{14}\text{CO}_2$, quando comparada com a rápida transformação do inseticida, leva à conclusão de que não houve uma passagem direta do malation- ^{14}C para o dióxido de carbono radioativo e, ainda, que os metabólitos intermediários formados são muito mais estáveis quimicamente que o malation do qual se originaram.

Durante o transcorrer dos ensaios, pôde-se supor que microorganismos do solo degradaram os metabólitos resultantes, oxidando, possivelmente, o ácido tiomálico, um provável produto radioativo de transformação do malation (composto II, Fig. 2) e metabolizando posteriormente o ácido málico resultante até o $^{14}\text{CO}_2$ final.

CONCLUSÕES

1. A velocidade de degradação do malation varia conforme o tipo de solo com que interage, estando estreitamente ligada a fenômenos de sorção.
2. A evolução de $^{14}\text{CO}_2$ se processa por via indireta, através de metabólitos intermediários formados pela degradação do malation.
3. Nos solos, os produtos de degradação intermediários são mais estáveis quimicamente que o malation.

REFERÊNCIAS

- COWART, R.P.; BONNER, F.L. & EPPS JUNIOR, E.A. Rate of hydrolysis of seven organophosphate pesticides. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 6:231-4, 1971.
- GIANNOTTI, O.; ORLANDO, A.; PUZZI, D.; CAVALCANTE, R.D. & MELLO, E.J.R. Noções básicas sobre praguicidas; generalidades e recomendações de uso na agricultura do Estado de São Paulo. *O Biológico*, 38(8/9):223-339, 1972.
- GUENZI, W.D. Pesticides in soils & water. Madison, Soil Sci. Soc. Am., 1974. 562p.
- HARRIS, C.R. & LICHTENSTEIN, E.P. Factors affecting the volatilization of insecticidal residue from soils. *J. Econ. Entomol.*, 54:1038-45, 1961.
- KEARNEY, P.C. & HELLING, C.S. Reactions of pesticides in soils. *Residue Rev.*, 25:25, 1969.
- KONRAD, J.G.; CHESTERS, G. & ARMSTRONG, D.E. Soil degradation of malathion, a phosphorodithioate insecticide. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 33:259-62, 1969.
- RÜEGG, E.F.; LORD, K.A. & MESQUITA, T.B. Uptake and movement of ^{14}C -lindane in coffee plants. *Arq. Inst. Biol.*, 44(4):235-46, 1977.
- SMITH, G.N.; LUDWIG, P.D.; WRIGHT, K.C. & BAURIEDEL, W.R. Simple apparatus for combustion of samples containing ^{14}C -labelled pesticides for residue analysis. *J. Agric. Food Chem.*, 12(2):172-5, 1964.