

COMPORTAMENTO DO ¹⁴C-CARBARIL EM SOLOS, INFLUENCIADO POR APLICAÇÕES SUCESSIVAS DO INSETICIDA E POR ADIÇÕES DE GLICOSE E CELULOSE¹

RODOBIKO HIRATA², LUIZ CARLOS LUCHINI³, TEREZINHA BONANHO MESQUITA⁴
e ELZA FLORES RÜEGG⁵

RESUMO - Estudou-se o comportamento do inseticida carbaril nos solos Gleis Húmicos e Latossolos Vermelho-Amarelo, utilizando-se técnicas radiométricas. No Latossolo Vermelho-Amarelo, com baixo conteúdo de matéria orgânica (0,36%), foram adicionadas duas fontes de carbono, glicose e celulose e mistura de glicose mais celulose. A glicose proporcionou maior degradação do carbaril; porém, quando sua concentração foi de 0,1 mg/g de solo, seu efeito foi praticamente igual ao da celulose em concentração 100 vezes maior (10 mg/g solo). A adição de celulose às amostras deste solo contendo glicose não trouxe praticamente nenhum aumento na taxa de degradação do carbaril. Este fato mostra que a população microbiana ataca preferencialmente a fonte de nutriente mais facilmente metabolizada. Nos solos Gleis Húmicos e Latossolos Vermelho-Amarelo, repetidas adições de carbaril aumentaram acentuadamente a sua velocidade de degradação, em virtude, provavelmente, do rápido crescimento da população microbiana favorecido pela utilização do pesticida como substrato.

Termos para indexação: fontes de carbono, técnicas radiométricas.

EFFECT OF REPEATED APPLICATION OF ¹⁴C-CARBARYL AND OF ADDITION OF GLUCOSE AND CELLULOSE TO SOIL SAMPLES

ABSTRACT - The behaviour of the insecticide carbaryl was studied in samples of Gley Humic and Red-Yellow Latosol soils by means of radiometric techniques. In the Red-Yellow Latosol, low in organic matter (0.36%) two carbon sources - glucose and cellulose -, and a mixture of glucose plus cellulose were added. Glucose increased degradation of carbaryl, but at concentration of 0.1 mg/g of soil its effect was about the same as cellulose at concentration a hundred times higher (10 mg/g of soil). Addition of cellulose to soil samples containing glucose did not enhance the rate of degradation of carbaryl, indicating that microbial populations preferably use nutrient sources readily metabolized. Repeated applications of carbaryl in Gley Humic and Red-Yellow Latosol highly increased the rate of degradation, probably due to a rapid increase in the number of microorganisms by using the pesticide as substrate.

Index terms: carbon sources, radiometric techniques.

INTRODUÇÃO

A utilização de pesticidas, determinada pelo crescente desenvolvimento agrícola no Brasil, tem ocasionado o aparecimento de muitos problemas além dos residuais. Para que esses efeitos prejudiciais sejam eliminados, ou pelo menos reduzidos, é necessário conhecer o comportamento dos pesticidas nos solos agricultáveis.

A adição de material orgânico biodegradável aos solos influencia o destino dos pesticidas a eles incorporados, como resultado do estímulo da atividade microbiológica e mudanças na aeração do solo (Tu & Miles 1976).

Devido à toxicidade geralmente baixa dos inseticidas da classe dos carbamatos e seus produtos de decomposição, associados à sua pequena persistência em solos, eles são usados cada vez mais como substitutos de organoclorados persistentes, como DDT e compostos de arsênio ou mercúrio (Schlagbauer & Schlagbauer 1972).

O carbaril é um dos carbamatos mais usados no combate de pragas agrícolas no Brasil. Este artigo, utilizando técnicas radiométricas, descreve o comportamento desse inseticida em função da adição aos solos de duas fontes de carbono, glicose e celulose, bem como sua velocidade de degradação sob os efeitos de repetidas adições do pesticida.

- 1 Aceito para publicação em 21 de novembro de 1983. Trabalho realizado no Centro de Radioisótopos do Instituto Biológico de São Paulo. Parcialmente financiado pela SUBIN/Brasília, AIEA/Viena, Áustria, FAPESP/São Paulo e CNPq/Brasília.
- 2 Quím. M.Sc., Centro de Radioisótopos do Instituto Biológico de São Paulo, Caixa Postal 7119, CEP 01000 - São Paulo, SP. Bolsista do CNPq.
- 3 Quím., Centro de Radioisótopos do Inst. Biol. de São Paulo. Bolsista da FAPESP.
- 4 Téc. de Lab., Inst. Biol. de São Paulo.
- 5 Biologista, Dr., Centro de Radioisótopos do Inst. Biol. de São Paulo.

MATERIAL E MÉTODOS

Solos. Os dois solos utilizados foram coletados nos arredores do Instituto Biológico; entre outros parâmetros, diferem entre si pelo conteúdo de matéria orgânica, 4,33% para o solo Gleí Húmico e 0,36% para o Latossolo Vermelho-Amarelo (Carazo 1979). Antes dos experimentos, os dois solos, secados ao ar, foram passados numa peneira com malha de 2 mm.

Pesticida. ^{14}C -carbaril (1-naftil N-metil ^{14}C -carbamato), marcado no grupo carbonila, foi obtido no Centro de Radioquímica, Amersham, Inglaterra, em solução benzênica, com pureza radioquímica de 99% e atividade específica de 57 mCi/mmol. Para os ensaios, preparou-se uma solução aquosa de carbaril grau técnico, contendo 2 μg /ml de carbaril frio, à qual adicionou-se o carbaril radioativo, resultando solução com cerca de 120.000 dpm/ml.

Fontes de carbono. Foram utilizadas duas fontes de carbono: glicose (Hoechst) e celulose microcristalina (Merck).

Tratamento do solo Latossolo Vermelho-Amarelo com fontes de carbono. Amostras de 10 g de solo foram pesadas em frascos, com rolhas de vidro esmerilhadas, de 250 ml. Em seguida, agruparam-se as amostras em oito lotes que receberam os seguintes tratamentos:

1. 10 g de solo + 3,5 ml de água destilada
2. 10 g de solo + 100 mg de celulose + 3,5 ml de água destilada
3. 10 g de solo + 3,5 ml de solução aquosa de glicose de concentração 28,6 mg/ml
4. 10 g de solo + 3,5 ml de solução aquosa de glicose de concentração 2,86 mg/ml
5. 10 g de solo + 3,5 ml de solução aquosa de glicose de concentração 0,286 mg/ml
6. 10 g de solo + 100 mg de celulose + 3,5 ml de solução de glicose de concentração 28,6 mg/ml
7. 10 g de solo + 100 mg de celulose + 3,5 ml de solução de glicose de concentração 2,86 mg/ml
8. 10 g de solo + 100 mg de celulose + 3,5 ml de solução de glicose de concentração 0,286 mg/ml.

As adições às amostras de 10 g de solo de 3,5 ml de solução aquosa de glicose com concentração 28,6; 2,86; e 0,286 mg/ml, deram concentrações finais de glicose, nos solos, de 10; 1,0; e 0,1 mg de glicose/g de solo, respectivamente. Em seguida, adicionou-se às amostras do solo, assim tratadas, 1,0 ml da solução aquosa de carbaril radioativo; este procedimento elevou a umidade do Latossolo Vermelho-Amarelo para 2/3 de sua capacidade de campo. Amostras em triplicatas foram extraídas e analisadas em diversos intervalos de tempo.

Tratamento dos solos com repetidas adições de carbaril. Uma amostra de 1.080 g de cada solo foi tratada com solução aquosa de carbaril técnico de maneira a obter concentração do pesticida de 2 ppm. Em seguida, durante uma semana, os solos foram secados ao ar livre, sendo depois passados em peneira de 2 mm. Um lote de 180 g retirado dessa amostra foi distribuído igualmente por 18 frascos, com rolhas de vidro esmerilhadas, de 250 ml (10 g de amostra

por frasco), adicionando-se, em seguida, 1,0 ml de solução aquosa de carbaril radioativo mais 2,7 e 3,5 ml de água destilada, às amostras do solo Gleí Húmico e Latossolo Vermelho-Amarelo, respectivamente. Esses tratamentos elevaram a umidade dos dois solos para 2/3 da capacidade de campo. A amostra remanescente de cada solo (900 g) foi tratada novamente com uma solução aquosa de carbaril técnico de maneira a aumentar sua concentração total para 4 ppm. Após uma semana de secagem ao ar livre, peneirou-se o solo e retirou-se novamente a quantidade de 180 g da amostra, distribuindo-a por 18 frascos, com rolhas de vidro esmerilhadas, de 250 ml, repetindo-se o tratamento da semana anterior. O procedimento, repetido semanalmente, forneceu amostras de solo com concentrações de 4, 6, 8, 10 e 12 ppm. Amostras em triplicatas foram analisadas em diversos intervalos de tempo.

Extração dos solos. Extraíram-se cada 10 g de solo por agitação com 20 ml de diclorometano, durante duas horas. Deixou-se a mistura em repouso e separou-se o solvente por decantação. O solo remanescente foi extraído mais duas vezes com porções de 20 ml de diclorometano, os extratos combinados e o volume ajustado para 50 ml em balão volumétrico. Uma líquota de 5,0 ml de extrato foi evaporada até a secura em frascos de cintilação, adicionando-se, em seguida, 10 ml de líquido cintilador e quantificando-se a amostra.

Cromatografia em camada delgada (tlc). Secou-se uma alíquota de 5,0 ml de extrato de solo com sulfato de sódio anidro antes de concentrar a 1,0 ml para análise por cromatografia em camada delgada de sílica-gel com indicador fluorescente, usando-se hexano-acetona 4:1 como sistema de solvente.

Após a percolação, a placa foi coberta com filme de raio X, revelado após dois meses para obter a auto-radiografia do sistema em estudo. As regiões da placa correspondentes às impressões na chapa fotográfica foram raspadas para frascos de contagem de cintilação líquida e quantificadas.

Combustão úmida do solo. Após a extração, o radio-carbono remanescente nas amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo, tratadas com glicose, e após 35 dias de incubação com carbaril, foi determinado por combustão úmida a ^{14}C usando o procedimento de Smith et al. (1964). O ^{14}C , resultante de amostras de 2,0 g de Latossolo Vermelho-Amarelo, foi absorvido em 2,0 ml de monoetanolamina, dissolvido em 20 ml de coquetel de cintilação contendo 5,5 g/l PPO em tolueno (duas partes por volume) e éter etilenoalcol monometílico (uma parte).

Determinação da radioatividade. As medidas radiométricas foram realizadas em espectrômetro de cintilação líquida da Nuclear Chicago, modelo Mark I. As amostras foram contadas durante dez minutos, e os resultados corrigidos em função da radiação de fundo e do "quencher", que foi estimado, usando-se o método da razão de canal com fonte externa.

Captura do ^{14}C . O ^{14}C evolvido dos solos foi cole-

tado em frascos de cintilação contendo 1,0 ml de solução aquosa de monoetanolamina (v/v). Esses frascos, colocados juntamente com as amostras de solo, foram trocados periodicamente, e a atividade determinada em espectrômetro de cintilação líquida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os efeitos da adição de glicose e celulose na taxa de degradação do inseticida carbaril no Latossolo Vermelho-Amarelo, com baixo teor de matéria orgânica, são mostrados na Tabela 1. Encontram-se, na Tabela 2, as percentagens de $^{14}\text{CO}_2$ evolvido do solo, após 35 dias de incubação do

pesticida. A Tabela 3 contém um balanço total da radioatividade recuperada das amostras de solo. Ensaios por cromatografia em camada delgada do material marcado com ^{14}C , extraído com diclorometano, mostraram que, pelo menos, 95% do radiocarbono presente nos extratos tinha o mesmo R_f que o carbaril-padrão.

Pode-se observar, pela Tabela 1, que a degradação do carbaril foi relativamente maior nas amostras de solos tratados com as fontes de carbono glicose e celulose, do que naquelas não modificadas (controle). Esses resultados são semelhantes àqueles observados por Hirata et al. (Prelo), trabalhan-

TABELA 1. Percentagem de ^{14}C -carbaril* extraído de amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo após tratamento com celulose, glicose e glicose + celulose.

Tratamento	Dias					
	2	5	8	14	21	35
Nenhum (controle)	98	86	76	58	56	51
Celulose (10 mg/g solo)	98	86	76	58	51	37
Glicose (0,1 mg/g solo)	95	81	68	55	51	40
Glicose (1 mg/g solo)	97	81	68	36	27	12
Glicose (10 mg/g solo)	96	76	51	13	12	4
Glicose (0,1 mg/g solo) + celulose (10 mg/g solo)	98	82	69	54	47	34
Glicose (1 mg/g solo) + celulose (10 mg/g solo)	98	82	69	35	28	17
Glicose (10 mg/g solo) + celulose (10 mg/g solo)	98	76	49	14	13	8

* Determinado por tlc.

TABELA 2. Percentagem de $^{14}\text{CO}_2$ evolvido de amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo incubadas com ^{14}C -carbaril e tratadas com celulose, glicose e glicose + celulose.

Tratamento	Dias						
	2	5	8	16	21	27	35
Nenhum (controle)	-	-	-	-	1,2	19,6	23
Celulose (10 mg/g solo)	-	-	-	-	1,2	25,0	28
Glicose (10 mg/g solo)	0,4	1,6	5,0	15,0	19,0	25,0	29
Glicose (1 mg/g solo)	0,4	0,9	1,6	10,0	15,0	21,0	23
Glicose (0,1 mg/g solo)	0,5	1,1	1,7	9,8	14,0	22,0	24
Glicose (10 mg/g solo) + celulose (10 mg/g solo)	0,3	1,6	4,4	19,0	24,0	30,0	32
Glicose (1 mg/g solo) + celulose (10 mg/g solo)	0,3	0,8	1,6	11,0	19,0	22,0	26
Glicose (0,1 mg/g solo) + celulose (10 mg/g solo)	0,4	0,8	1,3	13,0	16,0	19,0	26

TABELA 3. Percentagem de ^{14}C recuperado da atividade aplicada às amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo tratadas com glicose, após 35 dias de incubação em ^{14}C -carbaril.

Adição ao solo	Extração	Combustão	$^{14}\text{CO}_2$ evolvido	Total
Glicose (10 mg/g solo)	4	5	29	38
Glicose (1 mg/g solo)	12	10	23	45
Glicose (0,1 mg/g solo)	40	16	24	80

do com o mesmo solo e utilizando várias fontes de nutrientes e outros tratamentos.

A glicose, nas concentrações de 10 e 1,0 mg/g solo, foi mais efetiva na velocidade de degradação do carbaril que a celulose a 10 mg/g de solo, porém teve o mesmo efeito desta última, quando sua concentração baixou para 0,1 mg/g solo. O aumento na concentração da glicose, elevou, paralelamente, a taxa de degradação do pesticida. A adição de celulose pura às amostras de solo contendo glicose, praticamente, não modificou a taxa de degradação do inseticida.

As percentagens de radioatividade, expressas como $^{14}\text{CO}_2$ evolvido dos solos, após 35 dias de incubação com o inseticida carbaril, são, numericamente, pouco diferentes, considerando-se todos os tratamentos (Tabela 2). Porém, em comparação com o controle após 21 dias, observa-se razoável incremento na produção de CO_2 . Nota-se, também, que o tratamento com glicose a 10 mg/g de solo, acrescida ou não de celulose, conduz geralmente a maior produção de CO_2 .

No balanço total (Tabela 3), constata-se que a percentagem de recuperação da atividade inicialmente aplicada foi maior (80%) para amostras de solo com glicose em menor concentração (0,1 mg/g solo), e menor (38%) para a glicose aplicada em maior concentração (10 mg/g solo).

Carazo (1979), estudando a produção de $^{14}\text{CO}_2$ em amostra do mesmo solo não esterilizado e esterilizado com radiação γ , atribuiu a degradação do pesticida ^{14}C -carbaril a fenômenos químicos. No presente estudo, o aumento da taxa de degradação do inseticida carbaril pela adição de celulose e glicose indica que, certamente, o principal processo de degradação foi biológico (Tu & Miles 1976). A glicose, sendo um substrato mais facilmente biodegradável que a celulose, sustentaria

maior população de microrganismos que degradariam o carbaril, população essa crescendo proporcionalmente ao aumento da concentração do nutriente. Mesmo em concentração 100 vezes menor que a celulose (Tabela 1), a glicose proporcionaria um aumento equivalente na população de organismos que, conseqüentemente, aumentaria a velocidade de degradação do carbaril numa mesma extensão.

A ineficiência do polímero celulose, na degradação do carbaril, quando adicionado simultaneamente com glicose (Tabela 1), pode ser explicada considerando-se que os microrganismos multiplicam-se utilizando, inicialmente, a fonte de nutrientes mais facilmente metabolizada que, no caso, é a glicose (Alexander 1977).

Os valores semelhantes das percentagens de $^{14}\text{CO}_2$ evolvido para todas as amostras de solo tratadas, após 35 dias de incubação com o pesticida (Tabela 2), são discrepantes com o metabolismo mais dinâmico que se opera nas amostras de solo com maior conteúdo de glicose e onde ocorreu a mais alta percentagem de evolução de $^{14}\text{CO}_2$ entre todos os tratamentos. Esses resultados semelhantes podem ser explicados pelo fato de o gás carbônico não radioativo, proveniente do ataque microbiológico da glicose, ter contribuído para saturar a solução de monoetanolamina que captura o $^{14}\text{CO}_2$. Tal fato levou a perda de $^{14}\text{CO}_2$ para o meio ambiente e deu como resultado a baixa eficiência de recuperação da radioatividade total verificada. A perda de $^{14}\text{CO}_2$ para o ambiente pode ser observada na Tabela 3, através da baixa eficiência de recuperação da atividade total aplicada às amostras de solos com maior concentração de glicose. O CO_2 proveniente do metabolismo do açúcar competiu com $^{14}\text{CO}_2$ evolvido do inseticida para saturar a solução de monoetanolamina. Os

valores de ^{14}C recuperado na extração das amostras e combustão dos solos mostram que o metabolismo foi mais acentuado nas amostras de solo com maior concentração de glicose.

As Fig. 1 e 2 ilustram os efeitos que adições repetidas de carbaril causam na velocidade de degradação desse inseticida nos solos Glei Húmico e Latossolo Vermelho-Amarelo, respectivamente. Ao nível de 2 ppm, a degradação é mais acentuada para o Latossolo Vermelho-Amarelo, elevando-se no solo Glei Húmico a partir de 4 ppm, sendo, praticamente, da mesma ordem de grandeza para os dois solos, nas concentrações de 10 e 12 ppm.

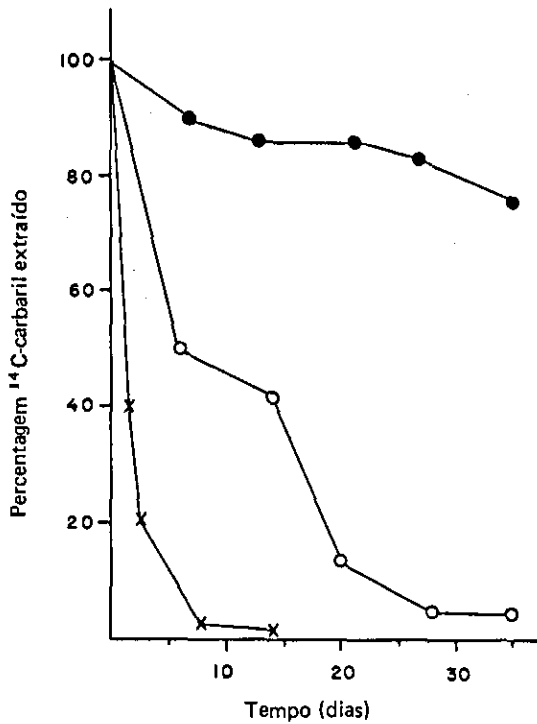


FIG. 1. Percentagem de ^{14}C -carbaril extraído do solo Glei Húmico após aplicações sucessivas do inseticida.
● 2 ppm; ○ 4ppm; X 6 ppm (para 8,10 e 12 ppm a percentagem de radioatividade extraída foi a mesma que para 6 ppm).

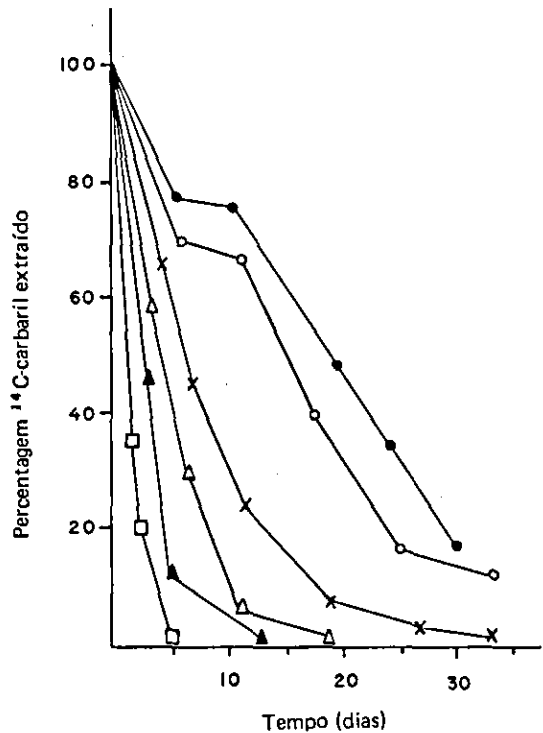


FIG. 2. Percentagem de ^{14}C -carbaril extraído do Latossolo Vermelho-Amarelo após aplicações sucessivas do inseticida.
● 2 ppm; ○ 4ppm; X 6 ppm; △ 8 ppm; ▲ 10 ppm; □ 12 ppm.

A incubação do inseticida carbaril frio ao nível de 2 ppm, provavelmente, ocasionou um aumento na população microbiana e, conseqüentemente, maior degradação no Latossolo Vermelho-Amarelo, às custas da utilização do próprio carbaril como substrato, uma vez que este solo possui baixo conteúdo de matéria orgânica. Já no solo Glei Húmico, mais rico em matéria orgânica e onde o carbaril é mais sorvido, conforme observado por Carazo et al. (1979), o pesticida tornou-se menos disponível ao ataque pelos organismos do solo, resultando em menor degradação. Ao nível de 4 ppm de carbaril frio, maior quantidade de pesticida não sorvido pelo solo Glei Húmico fica à disposição dos microrganismos para o crescimento da sua população, trazendo como conseqüência uma degradação maior do ^{14}C -carbaril.

Para o solo Glei Húmico, mais rico em matéria orgânica, a população microbiana é inicialmente

maior e, conseqüentemente, o metabolismo de maior quantidade de carbaril não sorvido, ao nível de 4 ppm em relação a 2 ppm, promoveu um aumento acentuado no número de organismos que se multiplicam utilizando o substrato carbaril. Isto explica a maior degradação do inseticida no solo Glei Húmico neste nível de concentração.

A partir de 10 ppm, a quantidade do substrato carbaril disponível para o processo metabólico é muito elevada; a população de microrganismos cresce rapidamente nos dois solos utilizando-se o pesticida como fonte de nutrientes. Essa rápida multiplicação no número de organismos foi responsável pela alta taxa de degradação do carbaril, atingida a velocidades praticamente iguais para os dois solos.

REFERÊNCIAS

- ALEXANDER, M. Introduction to soil microbiology. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1977. 467p.
- CARAZO, E. Degradação e outros aspectos do comportamento do ^{14}C -carbaril em dois solos do Estado de São Paulo. Piracicaba, ESALQ, 1979. 87p. Tese Mestrado.
- CARAZO, E.; LORD, K.A. & RÜEGG, E.F. The sorption of carbaryl on soils determined by spectrophotometric and radiometric techniques. Turrialba, 29(3):159-62, 1979.
- HIRATA, R.; LUCHINI, L.C.; MESQUITA, T.B. & RÜEGG, E.F. Influência de nutrientes orgânicos na persistência do carbaril em solos. Turrialba, Prelo.
- SCHLAGBAUER, B.C.L. & SCHLAGBAUER, A.W. The metabolism of carbamate pesticides. A literature analysis. Residue Rev., 42:1-90, 1972.
- 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. Agr. Food Chem., 12(2):172-5, 1964.
- TU, C.M. & MILES, J.R.W. Interactions between insecticides and soil microbes. Residue Rev., 64:17-65, 1976.