

SORÇÃO E MOBILIDADE DE PESTICIDAS ASSOCIADAS A PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE SOLOS DE CERRADOS DO ESTADO DE SÃO PAULO¹

LUIZ CARLOS LUCHINI², RODOBICO HIRATA³ e ELZA FLORES RÜEGG⁴

RESUMO - Sorção e mobilidade dos inseticidas aldrin, DDT, lindano, malation, paration e do fungicida carbendazim foram determinadas em laboratório, em sete solos de cerrado do Estado de São Paulo, utilizando técnicas radiométricas. O aldrin e DDT demonstraram ser os mais sorvidos por todos os solos. Ensaio de mobilidade por cromatografia em camada delgada dos solos indicaram que aldrin e DDT apresentaram os menores R_f , significando menor mobilidade. A relação entre sorção dos pesticidas e características físico-químicas dos solos foi determinada por análise de correlação linear. Estes estudos demonstraram correlação significativa entre o coeficiente de sorção do aldrin, lindano, malation e paration e o conteúdo de matéria orgânica dos solos. Encontrou-se também correlação altamente significativa entre o coeficiente de sorção do aldrin, malation e paration e o conteúdo de argila.

Termos para indexação: técnicas radiométricas, cromatografia, inseticidas.

SORPTION AND MOVEMENT OF PESTICIDES RELATED TO PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF "CERRADOS" SOILS FROM THE STATE OF SÃO PAULO

ABSTRACT - By using radiometric techniques, sorption and movement of the insecticides aldrin, DDT, lindane, malathion, parathion and the fungicide carbendazim were determined in laboratory in seven soils from the "cerrado" of the State of São Paulo. Aldrin and DDT were more sorbed by all soils. Soil thin-layer chromatography experiments showed that aldrin and DDT exhibited also the lowest R_f , indicating that they are less mobile. The relationship between sorption of pesticide and physical-chemical characteristics of soils was determined by linear correlation analysis. These studies demonstrated significant correlation between sorption coefficient of aldrin, lindane, malathion, parathion and the organic matter content of soils. High significant correlation was also found between sorption coefficient of aldrin, malathion, parathion and clay content.

Index terms: radiometric techniques, chromatography, insecticides.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, evidenciou-se grande interesse, em relação ao comportamento de pesticidas em solos, devido principalmente, a problemas de natureza ambiental, relacionados com a dinâmica dos pesticidas e seus efeitos ecológicos (Haque & Freed 1975 e Perring & Melanby 1977). Entre os fatores que podem influenciar o comportamento desses compostos no solo, a sorção parece ser um dos mais importantes, já que está relacionada direta

ou indiretamente à translocação, persistência, mobilidade e bioatividade dos pesticidas.

Algumas propriedades físico-químicas dos solos, notadamente os teores de matéria orgânica e de argila, têm grande influência na adsorção de pesticidas em solos, conforme descrito por Moreale & Bladel (1976), Peck et al. (1980) e Yaron (1978). De fato, estudos preliminares do comportamento de pesticidas em solos brasileiros revelam interessantes diferenças na sorção desses compostos em solos que apresentam propriedades físico-químicas distintas, conforme estudos realizados por Carazo et al. (1979), Lord et al. (1979) e Luchini et al. (1981). Além disso, a sorção de pesticidas permite também estabelecer relações com a mobilidade desses compostos em solos.

Como é ainda pouco conhecido o comportamento de pesticidas em solos brasileiros, torna-se necessária a avaliação dos fenômenos decorrentes de sua aplicação nos solos em geral, e de cerrado em particular, principalmente quando é promovida

¹ Aceito para publicação em 21 de dezembro de 1983. Realizado no Centro de Radioisótopos do Instituto Biológico de São Paulo. Parcialmente financiado pela SUBIN/Brasília, AIEA/Viena, - Austria, FAPESP São Paulo e CNPq/Brasília.

² Químico, Bolsista da FAPESP. Centro de Radioisótopos, Instituto Biológico de São Paulo, Caixa Postal 7119, CEP 01000 - São Paulo.

³ Químico, M.Sc., Bolsista do CNPq, Químico do Centro de Radioisótopos do Instituto Biológico de São Paulo.

⁴ Bióloga, Dr.^a, Centro Radioisótopos do Instituto Biológico de São Paulo.

da, em todo o país, intensa campanha de uso agrícola dos solos de cerrado.

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento sortivo de três inseticidas organoclorados, dois organofosforados e um fungicida do grupo benzimidazol, em solos de cerrado do Estado de São Paulo, e relacioná-lo com a mobilidade e propriedades físico-químicas desses solos.

MATERIAL E MÉTODOS

Sete solos com diferentes propriedades físico-químicas (Tabela 1) foram coletados na faixa de 0 - 30 cm de profundidade, nos cerrados de Araraquara, Bauru e Ribeirão Preto, regiões que têm as maiores áreas desse tipo de vegetação no Estado de São Paulo (Chiarini & Coelho 1969). Antes de serem utilizados nos experimentos, os solos foram secados ao ar livre e passados em peneira com malhas de 2 mm.

Pesticidas - Amostras de aldrin, DDT, lindano, malation e paration, grau técnico, foram obtidas na Seção de Química do Instituto Biológico de São Paulo. O fungicida carbendazim foi fornecido pela E.I. du Pont do Brasil S.A. Os pesticidas correspondentes, marcados com ^{14}C , foram adquiridos no Centro de Radioquímica, Amersham, Inglaterra, que citou para aqueles compostos pureza radioquímica entre 98 e 99%.

Medida da radioatividade - As determinações foram obtidas em espectrômetro de cintilação em líquido, modelo Mark I da Nuclear Chicago. As amostras foram contadas durante 10 minutos em 10 ml de líquido de cintilação, descrito em Luchini et al. (1981), e os resultados corrigidos em função da radiação de fundo e do "quench", que foi estimado usando-se o método da razão de canal, com fonte externa (Mesquita 1980).

Procedimento analítico

Sorção - Para 10 g de solo adicionaram-se 100 ml de solução aquosa do pesticida. Nessa solução, a concentração do composto não marcado em função de sua solubi-

lidade em água, foi de 0,01 $\mu\text{g/ml}$ para aldrin e DDT, e de 1 $\mu\text{g/ml}$ para lindano, malation, paration e carbendazim.

Os pesticidas radioativos marcados com ^{14}C tinham as seguintes atividades específicas: 76 mCi/mmol (aldrin), 29,7 mCi/mmol (DDT), 48 mCi/mmol (lindano), 4,6 mCi/mmol (malation), 19,9 mCi/mmol (paration), 250 mCi/mmol (carbendazim).

A mistura solo/solução aquosa de pesticida permaneceu em equilíbrio com agitações aperiódicas; após 24 horas uma alíquota da solução sobrenadante foi separada e extraída com igual volume de éter de petróleo.

A concentração de pesticida sorvida ao solo foi determinada indiretamente por contagem da fase etérea em espectrômetro de cintilação em líquido. O coeficiente de distribuição (K) do pesticida entre o solo e a solução para uma determinada concentração, foi calculado através da razão entre quantidade de pesticida adsorvida ao solo e quantidade remanescente na solução (Guenzi 1974).

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

Determinação do coeficiente de correlação - Foram conduzidos estudos para relacionar a sorção dos pesticidas com as características físico-químicas dos solos. Nestas determinações foram levados em consideração os dados analíticos dos solos (Tabela 1) e o coeficiente de sorção dos pesticidas (Tabela 2). Os resultados foram levantados com base nos conceitos de correlação linear utilizando o método padrão, fundamentalmente enunciado na obra de Little & Hills (1976).

Mobilidade dos pesticidas - Neste ensaio, utilizou-se, basicamente, o método de Helling & Turner (1968), segundo o qual camadas delgadas de solo (fase adsorvente) são desenvolvidas com água, utilizando-se técnicas análogas às convencionais da cromatografia em camada delgada de sílica-gel (tlc).

Uma capa fina de solo de, aproximadamente, 2 mm de espessura foi obtida espalhando-se uma pasta preparada com 10 g de solo e 10 ml de água sobre placas de vidro de 20 cm x 30 cm. Após secagem das placas de solo ao ar

TABELA 1. Características dos solos.

Solos	Origem	Matéria orgânica (%)	Areia (%)	Limo (%)	Argila (%)	pH
1	Bauru	0,6	87,0	1,7	11,3	4,3
2	Bauru	1,0	85,4	2,5	12,1	4,4
3	Bauru	1,0	84,4	4,2	11,4	4,5
4	Araraquara	1,7	72,3	3,5	24,2	4,4
5	Araraquara	1,5	69,8	4,4	25,8	4,2
6	Ribeirão Preto	0,9	86,0	1,7	12,3	4,4
7	Ribeirão Preto	3,5	31,0	28,9	40,1	5,6

livre, aplicaram-se na linha de base 10 μ l da solução de pesticida contendo 0,1 μ g/ μ l de pesticida não-radioativo, mais o composto correspondente marcado com carbono-14, apresentando atividade de 2×10^3 dpm/ μ l.

A seguir, as placas foram dispostas horizontalmente em cubas de plástico, fechadas e percoladas cinco vezes sucessivas com água, por meio de uma tira de papel-filtro servindo de intermediário. Entre as percolações, as placas eram secadas ao ar. Concluída a cromatografia em camada delgada de solo, as placas foram cobertas com um filme de raios X e acomodadas em cubas de madeira totalmente vedadas à luz, por um período de quinze dias, após o qual as auto-radiografias foram reveladas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sorção de pesticidas em solos - Os resultados destes ensaios encontram-se condensados na Tabela 2, na qual se observa que dos seis pesticidas estudados, aldrin e DDT foram os mais sorvidos por todos os solos, apresentando os maiores coeficientes de distribuição (K), que atingiram os valores de 153,7 no caso do aldrin, e de 105,5 para o DDT. Os mais baixos valores de K foram as-

sinhalados para o lindano, com um coeficiente de 2,3. As determinações de K para o malation variavam entre 8,9 e 17,7. Tratando-se do paration, esse valor esteve compreendido entre 9,9 e 27,8. Car bendazim apresentou índices de sorção ligeiramente mais elevado do que malation e paration. Entre os solos analisados os que apresentaram a maior capacidade em adsorver os compostos foram os de números 7 e 5.

Por outro lado, observa-se que estes dois solos são os que apresentam maior percentagem de matéria orgânica e argila (Tabela 1). Essa relação entre sorção de pesticidas e propriedades dos solos é condizente com trabalhos apresentados por Moreale & Bladel (1976), que mostram a influência desses dois componentes do solo na sorção de pesticidas.

Análises de correlação linear e regressão linear - Os resultados obtidos por meio da análise de correlação linear, com o objetivo de determinar a influência das propriedades dos solos na sorção de pesticidas (Tabela 3), mostram correlação signifi-

TABELA 2. Sorção (K) de pesticidas em solos de cerrado do Estado de São Paulo.

Pesticidas	Solos						
	1	2	3	4	5	6	7
Aldrin	112,0	111,3	113,3	126,0	153,7	116,2	143,2
Carbendazim	8,9	16,2	24,7	31,7	19,6	12,8	22,4
DDT	52,9	81,7	75,7	83,5	105,5	91,3	80,2
Lindano	7,8	9,6	10,4	4,8	2,3	10,7	22,8
Malation	11,5	11,3	8,9	11,5	16,5	10,1	17,7
Paration	10,8	9,9	10,0	12,1	15,8	11,3	27,8

TABELA 3. Fatores de correlação de propriedades dos solos com os coeficientes de sorção (K) de vários pesticidas.

Pesticidas	Matéria orgânica	Areia	Limo	Argila	pH
Aldrin	0,68**	-0,71**	0,54	0,82*	0,33
Carbendazim	0,47	-0,40	0,25	0,52	0,23
DDT	0,23	0,20	0,10	0,30	-0,10
Lindano	0,67**	-0,67**	0,85*	0,44	0,93*
Malation	0,79**	-0,83*	0,74**	0,86*	0,55
Paration	0,95*	-0,98*	0,96*	0,91*	0,88*

* Significativo ao nível de 1%

** Significativo ao nível de 5%

cativa entre o conteúdo de matéria orgânica e o coeficiente de sorção do aldrin, lindano, malation, e altamente significativa no caso do paration. Encontrou-se ainda correlação altamente significativa entre o conteúdo de argila e os coeficientes de sorção do aldrin, malation e paration. Observou-se também correlação negativa entre o conteúdo de areia dos solos e o coeficiente de sorção do aldrin, lindano, malation e paration, mostrando que, quanto maior conteúdo de areia, menor será a sorção. Nos estudos de correlação linear aqui conduzidos, verificou-se que carbendazim e DDT não puderam ser relacionados com nenhuma das propriedades estudadas.

Assim, constata-se que, apesar do baixo conteúdo de matéria orgânica dos solos estudados, este fator contribuiu significativamente para a sorção de pesticidas aqui analisados. Tais resultados estão de acordo com estudos conduzidos por Felsot & Danm (1979), que mostraram a ocorrência de sorção em solos oxidados, nos quais o teor de matéria orgânica foi reduzido a menos de 1%.

De maneira geral, pode-se dizer que a sorção de pesticidas em solos ricos em componentes orgânicos está condicionada à grande área de superfície da matéria orgânica, proveniente de sua estrutura molecular porosa (Felsot & Danm 1979).

Dada a grande importância do conteúdo de matéria orgânica e argila dos solos na sorção de pesticidas, foram feitas também análises de regressão linear, utilizando dados disponíveis desses componentes (Tabela 1) e o coeficiente de sorção (Tabela 2). As Fig. 1 e 2 apresentam as equações das retas para a sorção dos pesticidas aldrin, lindano, paration e malation em função dos conteúdos de matéria orgânica (Fig. 1) e argila (Fig. 2). Elas indicam que ocorre aumento do coeficiente de sorção em função de valores crescentes dessas propriedades.

Mobilidade dos pesticidas - Observando-se os R_f dos pesticidas obtidos nos ensaios de cromatografia em camada delgada de solos (Tabela 4), verificou-se que aldrin e DDT apresentaram os menores valores (0,04 a 0,08), indicando menor mobilidade nas camadas delgadas de todos os solos. Observe-se também que a variação entre os R_f é pequena.

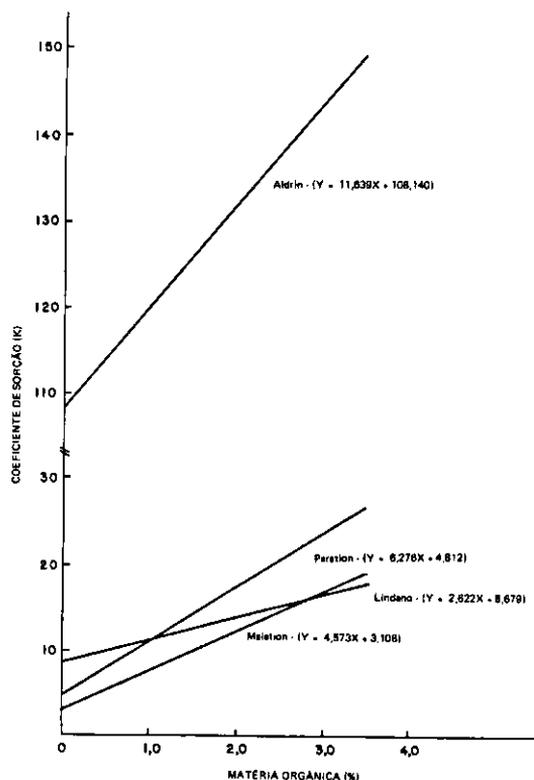


FIG. 1. Sorção de pesticidas em função do conteúdo de matéria orgânica (análise por regressão linear).

Os pesticidas carbendazim e paration aparecem com R_f intermediário (0,10 a 0,31), ao passo que o malation e o lindano foram os pesticidas que apresentaram a maior mobilidade nos solos estudados, em função dos seus maiores R_f (0,57 a 0,96):

Esses resultados permitem concluir que há uma relação inversa entre o movimento dos pesticidas em camadas delgadas de solo e o seu comportamento sortivo.

De fato, verificou-se que o aldrin, pesticida com maior coeficiente de sorção, aparece também como o composto menos translocado, contrastando com o malation, um dos pesticidas menos sorvido e que apresentou maior mobilidade nos solos estudados. Estes resultados confirmam experimentos realizados por Helling (1971), nos quais pesticidas com coeficientes de sorção baixos, apresentam R_f altos, o que significa maior mobilidade em solos.

Pelo fato de apresentar uma relação inversa com a sorção, a mobilidade dos pesticidas em placas de solos está também relacionada com o con-

teúdo de matéria orgânica e argila dos solos, pois os solos que têm maior conteúdo de matéria orgânica e argila, são aqueles em que os pesticidas mostraram menor mobilidade.

CONCLUSÕES

1. Quanto maior a percentagem de matéria orgânica e argila nos solos, maior será o coeficiente de sorção (K) e menor a mobilidade dos pesticidas em placas de solos, traduzida pelos baixos valores de R_f na maioria dos pesticidas estudados.

2. Os resultados obtidos são importantes para comparar o grau de lixiviação de um pesticida em relação a outro de comportamento conhecido. Porém não podem prever, quantitativamente, a lixiviação em campo.

REFERÊNCIAS

- 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.
- CHIARINI, J.V. & COELHO, A.G. Cobertura vegetal e natural e áreas reflorestadas do Estado de São Paulo. s.l., Instituto Agrônomo, 1969. (Boletim, 193).
- FELSOT, A. & DANM, P.A. Sorption of organophosphorus and carbamate insecticides by soil. *J. Agric. Food Chem.*, 27(3):557-63, 1979.
- GUENZI, W.D. Pesticide in soil & water. Wisconsin, Soil Science Society of America, 1974. 562p.
- HAQUE, R. & FREED, V.H. ed. Environmental dynamics of pesticides. New York, Plenum Press, 1975. 387p.
- HELLING, C.S. Pesticide mobility in soils: III. Influence of soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35: 743, 1971.

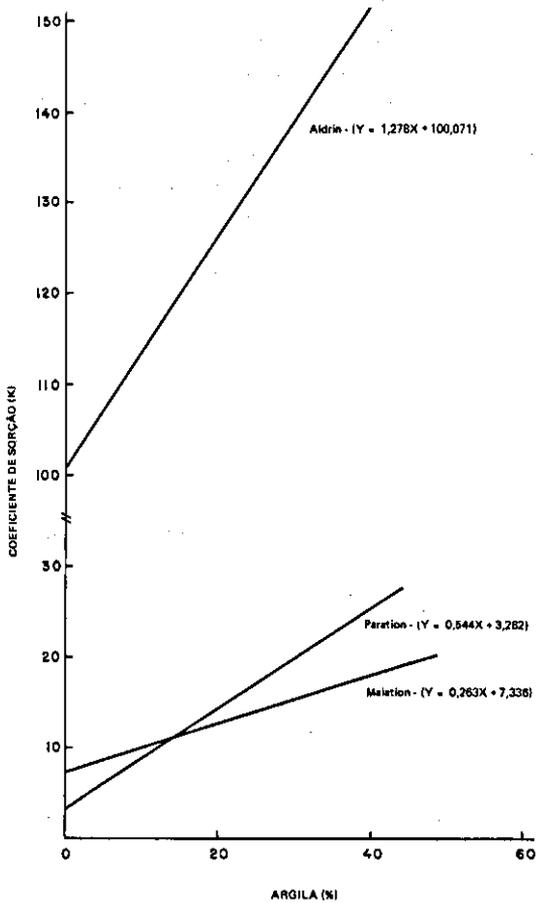


FIG. 2. Sorção de pesticidas em função do conteúdo de argila (análise por regressão linear).

TABELA 4. Mobilidade de pesticidas em camadas delgadas de solo, expressa em R_f .

Pesticidas	Solos						
	1	2	3	4	5	6	7
Aldrin	0,04	0,08	0,08	0,06	0,08	0,08	0,04
Carbendazim	0,26	0,31	0,18	0,16	0,21	0,24	0,10
DDT	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,05
Lindano	0,84	0,87	0,81	0,76	0,63	0,79	0,57
Malation	0,95	0,95	0,90	0,96	0,95	0,85	0,80
Paration	0,24	0,21	0,26	0,24	0,21	0,21	0,13

- HELLING, C.S. & TURNER, B.C. Pesticide mobility: determination by soil thin-layer chromatography. *Science*, 162:562-5, 1968.
- LITTLE, M.T. & HILLS, F.S. Métodos estadísticos para la investigación en la agricultura. México, Ed. Trillas, 1976. 270p.
- LORD, K.A.; HELENE, C.G.; ANDRÉA, M.M. & RÜEGG, E.F. Sorção e movimento de pesticidas em camadas delgadas de solos brasileiros. *Ci. e Cult.*, 31(2):174-8, 1979.
- LUCHINI, L.C.; LORD, K.A. & RÜEGG, E.F. Sorption and desorption of pesticides on brazilian soils. *Ci. e Cult.*, 33(1):97-101, 1981.
- MESQUITA, C.H. Soluções cintiladoras. Apontamentos relativos à física, metodologia e aplicações práticas. s.l., s.ed., 1980. 65p. (Informação IPEN, 2).
- MOREALE, A. & BLADEL, R. van. Influence of adsorption of pesticide derived aniline and p-chloroaniline. *J. Soil Sci.*, 27(1):48-57, 1976.
- PECK, D.E.; CORWING, D.L. & FARMER, W.J. Adsorption-desorption of diuron by freshwater sediments. *J. Environ. Qual.*, 9(1):101-6, 1980.
- PERRING, F.H. & MELANBY, K. ed. *Ecological effects of pesticides*. New York, Academic Press, 1977. 193p.
- YARON, B. Some aspects of surface interaction of clays with organophosphorus pesticides. *Soil Sci.*, 125(4): 210-6, 1978.