

# FORMAÇÃO E BIODISPONIBILIDADE DE RESÍDUOS DE PIRETRÓIDES-<sup>14</sup>C LIGADOS AO SOLO<sup>1</sup>

M. RAPHAELA MUSUMECI<sup>2</sup>, RÚBIA YURI TOMITA<sup>3</sup>,  
M. CECÍLIA DIAS DA SILVA<sup>4</sup> e M. REGINA FERNANDES PEDRAL SAMPAIO<sup>5</sup>

**RESUMO** - Observou-se a degradação de cipermetrina-<sup>14</sup>C e de permetrina-<sup>14</sup>C em amostras de solo Gley Húmico e Latossolo Vermelho-Amarelo, em condições de laboratório. A degradação a <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> foi principalmente biológica, pois foi muito reduzida em amostras de solos esterilizados, analisadas durante 35 dias de incubação dos piretróides nos solos. A formação de resíduos não-extraíveis de cipermetrina-<sup>14</sup>C ou de seus metabólitos nos solos representou, após 120 dias, 47% do radiocarbono recuperado no solo Gley Húmico, e 91% no solo Latossolo Vermelho-Amarelo. Parte desses resíduos foram liberados sob forma de <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> após adição de solo não-tratado, que serviu de fonte de inóculo, indicando biodisponibilidade do resíduo ligado pela ação microbiana do solo.

**Termos para indexação:** Cipermetrina-<sup>14</sup>C, permetrina-<sup>14</sup>C, incubação, biodegradação, Latossolo Vermelho-Amarelo, Gley Húmico.

## FORMATION AND BIOAVAILABILITY OF SOIL-BOUND-[<sup>14</sup>C]-PYRETHROID RESIDUES

**ABSTRACT** - <sup>14</sup>C-cypermethrin and <sup>14</sup>C-permethrin degraded in Humic Gley and Red-Yellow Latosol soil samples were observed under laboratory conditions. Degradation to <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> was mainly biological, as it was very reduced in sterile soil samples. The formation of non-extractable <sup>14</sup>C-cypermethrin residues or its metabolites represented after 120-day incubation 47% of the recovered radiocarbon in Humic Gley soil and 91% in Red-Yellow Latosol. These residues were liberated as <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> after addition of non-treated soil, as inoculum source, indicating bioavailability of the bound residue by soil microorganisms action.

**Index terms:** <sup>14</sup>C-cypermethrin, <sup>14</sup>C-permethrin, incubation, biodegradation, Red-Yellow Latosol, Humic Gley.

## INTRODUÇÃO

A cipermetrina ( $\alpha$ -ciano-3-fenoxibenzil-2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil) ciclopropano carboxilato) e a permetrina (3-fenoxibenzil (+) cis, trans-3-3(2,2-diclorovinil)-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato) são inseticidas pi-

retróides, amplamente utilizados no controle de diversas pragas. Seu comportamento tem sido estudado em solos de regiões temperadas, que evidenciaram a baixa persistência desses compostos, porém, com considerável tendência à formação de resíduos não extraíveis, isto é, resíduos ligados ao solo (Kaufman et al. 1977, William & Brown 1979, Doyle et al. 1981).

O objetivo dos estudos aqui relatados foi verificar o comportamento desses compostos em amostras de solos brasileiros e o envolvimento de microrganismos no processo de degradação, bem como a presença de resíduos ligados e a biodisponibilidade desses resíduos.

<sup>1</sup> Aceito para publicação em 19 de julho de 1991

<sup>2</sup> Bióloga, Dra., Centro de Radioisótopos, Inst. Biológico, Caixa Postal 7119, CEP 04014 São Paulo, SP.

<sup>3</sup> Biol., Centro de Radioisótopos, Inst. Biol., SP. Bolsista da FAPESP.

<sup>4</sup> Bióloga, Centro de Radioisótopos, Inst. Biol., SP. Bolsista do CNPq.

<sup>5</sup> Bióloga, Centro de Radioisótopos, Inst. Biol., SP.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Solos

Gley Húmico (pH = 5,4; M.O. = 3,8%; areia = 21%; argila = 57%; silte = 7%).

Latossolo Vermelho-Amarelo (pH = 5,1; M.O. = 1,3%; argila = 75%; silte = 15%).

### Compostos

Permetrina-<sup>14</sup>C, uniformemente marcada no anel cresil, atividade específica 4,7 µCi/mg; 1,85 mCi/mmol; Cipermetrina-<sup>14</sup>C, uniformemente marcada no anel cresil, atividade específica 7,83 µCi/mg; e seus formulados não marcados Permetrina (trans) e Cipermetrina (40:60, mistura dos isômeros cis e trans).

### Degradação a <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>

Para verificar a ação microbiana do solo na degradação da permetrina e da cipermetrina, oito amostras de 10 g de solo Gley Húmico e oito de solo Latossolo Vermelho-Amarelo foram distribuídas em frascos de vidro de boca larga e tampa rosqueada.

Um lote de quatro amostras para cada tipo de solo foi autoclavado a 120°C por uma hora, durante três dias consecutivos, a fim de se obter solo esterilizado. As amostras foram reativadas pela adição de água equivalente a 2/3 da capacidade de campo; solos esterilizados foram reativados em capela de fluxo laminar com água esterilizada.

Uma semana após a reativação, procedeu-se à aplicação dos pesticidas. As soluções dos piretróides foram ajustadas em 1,0 µg/ml, e as amostras de solo receberam 200 µl dessas soluções, correspondendo à atividade de 0,05 µCi para permetrina-<sup>14</sup>C e 0,25 µCi para cipermetrina-<sup>14</sup>C. As amostras foram mantidas em câmara de temperatura controlada (30°C) e no escuro. A umidade dos solos foi mantida por reajustes semanais do teor de água.

A coleta de <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> foi realizada colocando-se nos frascos de solo, um frasco de cintilador com 1,0 ml de etanolamina. Os frascos de captura foram trocados a cada sete dias, durante 35 dias. Para quantificação do <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> evolvido, foi adicionada aos frascos com etanolamina a mistura de líquido cintilador, seguindo-se contagem em cintilador de amostra líquida (Musumeci & Rüegg 1984). A confirmação da ausência de contaminação microbiana nos frascos de

solo esterilizado foi realizada por plaqueamento das amostras em meio Czapeck/ágar, ao final do experimento.

### Determinação de metabólitos e resíduos não-extraíveis

Amostras de 20 g dos solos em estudo foram dispostas em jarros de vidro de boca larga e tampa rosqueada. Os solos foram reativados pela adição de água equivalente a 2/3 da capacidade de campo. Uma semana após a reativação, as amostras receberam 1,0 ml das soluções em hexano de cipermetrina-<sup>14</sup>C (1 ppm; 0,6 µCi) ou permetrina-<sup>14</sup>C (1 ppm; 0,1 µCi).

Procedeu-se à incubação por 120 dias, a 30°C, no escuro. Em períodos pré-determinados, três amostras de cada tratamento foram extraídas com 50 ml da mistura hexano:acetona (7:3) para cipermetrina ou com 50 ml de hexano, para permetrina.

O radiocarbono presente nos extratos foi quantificado por leitura em cintilador de amostras líquidas. Os extratos foram concentrados em rotoevaporador e submetidos a cromatografia em camada delgada de sílica-gel (Merck 60 F254) para verificação de metabólitos.

Para comprovar a presença de resíduos não-extraíveis (ligado ao solo), essas amostras foram colocadas em cartuchos e extraídas em Soxhlet com metanol, por 24 horas. Após essa extração exaustiva, amostras de solo (100 mg) em triplicata foram submetidas a combustão (Oxidizer-Harvey) para detecção de resíduo não-extraível.

### Verificação de biodisponibilidade do resíduo ligado ao solo

Após extração no Soxhlet, os solos foram mantidos em capela sob fluxo de ar para evaporação completa dos solventes, e então, misturados com igual proporção de solo original, sem tratamento com pesticida. A adição de solo original tem por finalidade servir como fonte de inóculo.

As amostras foram colocadas nos frascos biométricos (Bartha & Pramer 1965), reativadas com água (2/3 da capacidade de campo) e incubadas por 40 dias a 30°C, no escuro. A cada sete dias, o KOH do braço lateral do frasco biométrico (captura de CO<sub>2</sub>) foi removido para análise radiométrica e substituído por KOH novo.

A possível presença de metabólito volátil que não <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> na solução de KOH, foi eliminada pelo tra-

tamento da solução alcalina com  $\text{BaCl}_2$ , seguido de centrifugação e análise do sobrenadante por cintilometria líquida.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O  $^{14}\text{CO}_2$  total evoluído durante 35 dias, dos solos tratados com cipermetrina- $^{14}\text{C}$ , foi maior no solo Gley Húmico que no solo Latossolo Vermelho-Amarelo. No solo Gley, a evolução atingiu 18%, e nas amostras esterilizadas, apenas 5%, o que demonstra a influência de microrganismos na degradação. A acentuada evolução detectada no solo Gley comparada com o solo Latossolo Vermelho-Amarelo, com menor teor de matéria orgânica, também indica a importância microbiana do solo na degradação (Fig. 1).

Nos solos tratados com permetrina, a relação entre degradação a  $\text{CO}_2$  e presença de microrganismos também foi observada. As amostras não-esterilizadas do solo Gley Húmico apresentaram 16% de evolução a  $^{14}\text{CO}_2$ , enquanto amostras esterilizadas desse solo, apenas 0,3% (Fig. 1).

Pelo plaqueamento dos solos verificou-se que as amostras esterilizadas se mantiveram estéreis ao final do tempo de incubação (35 dias), e o total de microrganismos presentes nas amostras não-estéreis correspondeu no solo Gley a 52.000 UFC/g de solo para 26.000 UFC/g no Latossolo Vermelho-Amarelo.

A percentagem de radiocarbono recuperável dos solos após aplicação de cipermetrina- $^{14}\text{C}$  e permetrina- $^{14}\text{C}$  diminuiu com o tempo de incubação desses piretróides no solo (Tabela 1).

Resíduos não-extraíveis (ligados ao solo) de cipermetrina- $^{14}\text{C}$  foram rapidamente formados nos dois solos, e após 120 dias correspondiam a 47% no solo Gley, e 91% nas amostras de solo Latossolo Vermelho-Amarelo (Tabela 1). Essa incidência maior de resíduo ligado no Latossolo Vermelho-Amarelo pode ser atribuída à afinidade do composto com a argila, antes do que com a matéria orgânica do solo (Tabela 1).

O acompanhamento do comportamento da permetrina- $^{14}\text{C}$  por 60 dias detectou também a

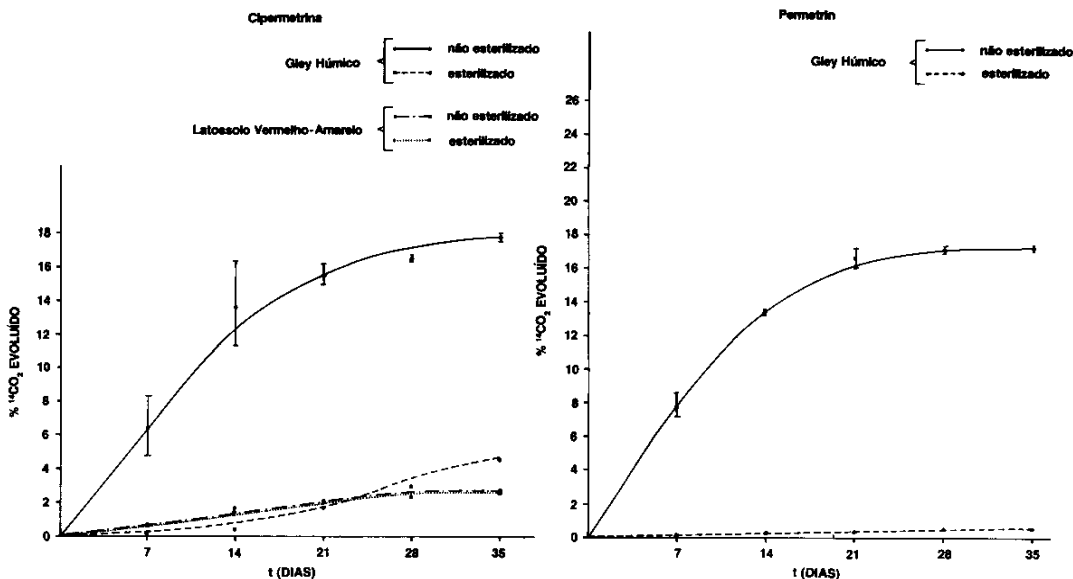


FIG. 1. Evolução de  $^{14}\text{CO}_2$  de solos tratados com permetrin- $^{14}\text{C}$  e cipermetrina- $^{14}\text{C}$ . As barras indicam o desvio padrão de 4 repetições.

TABELA 1. Radiocarbono recuperável (%) após aplicação de piretróides-<sup>14</sup>C aos solos.

Solos	Piretróides	Determinação do <sup>14</sup> C	Dias				
			0	30	60	90	120
Gley Húmico	Cipermetrina	Extraível	99,3	85,2	72,5	65,1	53,3
		Ligado <sup>a</sup>	0,8	14,7	27,5	34,8	46,7
	Permetrina	Extraível	92,0	69,4	66,1	-	-
		Ligado <sup>a</sup>	0,5	30,5	33,9	-	-
Latossolo Vermelho-Amarelo	Cipermetrina	Extraível	98,8	81,2	54,2	55,3	9,1
		Ligado <sup>a</sup>	1,2	18,8	45,7	44,6	90,9
	Permetrina	Extraível	94,0	51,3	52,2	-	-
		Ligado <sup>a</sup>	0,9	48,6	61,6	-	-

<sup>a</sup> - Detectado por combustão dos solos.

incidência de resíduo ligado aos solos (Tabela 1).

A cromatografia dos extratos em camada delgada de sílica-gel mostrou que após 120 dias, a cipermetrina correspondeu, no solo Gley, a 77,7% do radiocarbono na placa, sendo a forma **trans** menos estável que a forma **cis**. Zonas ativas na cromatoplaça, além do Rf correspondente à cipermetrina também foram detectadas em percentagem elevada nos extratos de solos incubados por 120 dias, o que indica degradação em outros compostos (metabólitos) (Tabela 2).

TABELA 2. Distribuição do radiocarbono na cromatografia dos extratos de solos incubados por 120 dias com cipermetrina-<sup>14</sup>C (percentagem em relação ao radiocarbono na placa).

Zonas da cromatoplaça	Rfs <sup>a</sup>	Gley Húmico (%)	Latossolo Vermelho-Amarelo (%)
1	0,00	2,9	9,5
2-5	0,03-0,30	9,1	42,5
Cipermetrina(trans)	0,60	3,1	2,8
Cipermetrina(cis)	0,70	74,6	18,0

<sup>a</sup> Solvente utilizado: clorofórmico.

As amostras de solo com resíduo ligado, que foram reativadas pela adição de solo fresco, como fonte de inóculo, apresentaram evolução a <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>, o que evidencia a liberação do resíduo de radiocarbono (Fig. 2). Parece pouco provável que microrganismos tivessem sobrevivido às extrações com hexano:acetona e à extração exaustiva com metanol; assim, a biodisponibilidade do resíduo de radiocarbono partiu do inóculo de solo não-tratado.

A degradação dos piretróides no solo Gley Húmico foi principalmente consequência de atividade microbiana do solo, embora uma degradação físico-química fosse também constatada, pela reduzida evolução a <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> nas amostras esterilizadas dos dois solos.

Um processo biológico associado à degradação dos piretróides também foi apontado por outros autores. Assim, Doyle et al. (1981) observaram intensiva evolução a CO<sub>2</sub> da permetrina em solos adubados, comparada a praticamente nenhuma evolução em solos sem adubação. Por sua vez, William & Brown (1979) evidenciaram um lento desaparecimento da permetrina quando incubada em solos autoclavados.

Comparando-se a degradação nos dois solos, verifica-se que, no Latossolo Vermelho-Amarelo, metabólitos não identificados foram

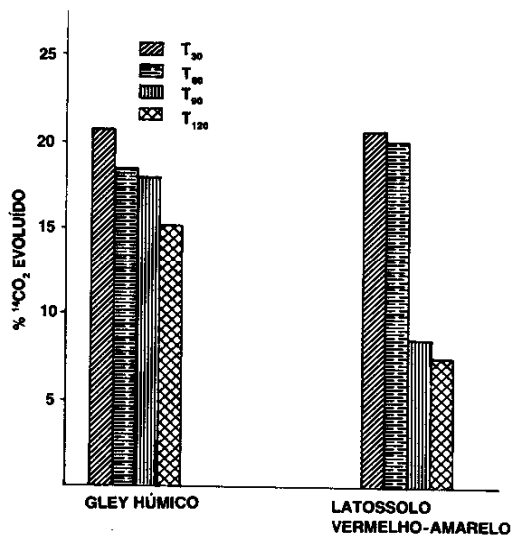


FIG. 2. Indicação de biodisponibilidade do resíduo ligado de cipermetrina-<sup>14</sup>C pela evolução de <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> dos solos tratados, após inoculação dessas amostras com solo não-tratado.

T = tempo em dias.

detectados em alta percentagem (Tabela 2). Possivelmente, o metabolismo microbiano da cipermetrina, sendo mais acentuado no solo Gley Húmico, levou à mineralização dos metabólitos desenvolvidos, enquanto que no solo mineral, os metabólitos não sofreram degradação a CO<sub>2</sub>, ou pela ausência de microrganismos ou pela maior afinidade com a argila, permanecendo adsorvidos às partículas do solo, impedindo a atividade microbiana de agir.

No processo de degradação da cipermetrina, a forma *trans* foi menos estável que a forma *cis*. A maior instabilidade da forma *trans* também foi observada por Kaufman et al. (1977), sendo consequência de um maior ataque hidrolítico dessa posição.

Os resíduos de cipermetrina não-extraíveis foram liberados, o que indica biodisponibilidade. Resíduos de pesticidas ligados ao solo, liberados e translocados do solo para plantas e animais, têm sido relatados (Führeman & Lichtenstein 1978). Por sua vez, liberação de resíduo pela ação microbiana de inóculo de solo

foi também relatado por Khan & Ivarson (1981), em solo tratado com prometrina, e por Mac Rae (1986), em solo tratado com fenitroton.

Khan & Ivarson (1981) relataram a liberação de prometrina ligada ao solo pela ação de microrganismos, porém, essa liberação correspondia a apenas 0,01% do carbono liberado como <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>. Mac Rae (1986) encontrou uma liberação de 9% nas amostras tratadas com 3-metil-4-nitrofenol.

Roberts & Standen (1981) relataram que de 25 a 39% do radiocarbono presente em um solo tratado com cipermetrina-<sup>14</sup>C foi liberado em 182 dias, pela adição de solo não-tratado. Nos experimentos aqui relatados, a liberação de <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> dos solos reativados com o inóculo de solo fresco foi de 21% em 40 dias, nas amostras anteriormente incubadas por 30 dias com a cipermetrina-<sup>14</sup>C. Amostras do solo Latossolo Vermelho-Amarelo, com tempo de incubação maior do piretróide (90 a 120 dias), mesmo após reativação liberaram menor percentagem de <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>, o que indica que a biodisponibilidade nesse solo será decrescente, em razão do tempo maior de incubação pelos fenômenos de adsorção do piretróide à argila, dificultando a liberação.

## CONCLUSÕES

1. A cipermetrina-<sup>14</sup>C e a prometrina-<sup>14</sup>C se degradaram no solo Gley Húmico (GH) e no solo Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). Essa degradação foi em grande parte atribuída à atividade biológica dos solos.
2. A formação de resíduo não-extraível ligado ao solo foi detectada nos dois solos, sendo mais elevada no LVA.
3. O resíduo de cipermetrina ou de seus metabólitos foi biodisponível.

## REFERÊNCIAS

- BARTHA, R.; PRAMER, D. Features of a flask and method for measuring the persistence and biological effects of pesticides in soil. *Soil Science*, v.100, p.68-70, 1965.

- DOYLE, R.C.; KAUFMAN, D.D.; BURT, W.G.; DOUGLAS, L. Degradation of cis-Permethrin in soil amended with sewage sludge or dairy manure. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.29, p.412-414, 1981.
- FÜHREMANN, T.W.; LICHTENSTEIN, E.P. Release of soil-bound methyl [<sup>14</sup>C] parathion residues and their uptake by earthworms and oat plants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.26, p.605-610, 1978.
- KAUFMAN, D.D.; KAYNES, S.C.; JORDAN, E.G.; KAUSER, A.J. Permethrin degradation in soil and microbial cultures. In: ELLIOT, M. (Ed.). **Synthetic pyrethroids**. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1977. p.47-61. (ACS Symp. Ser., 42).
- KHAN, S.U.; IVARSON, K.C. Microbiological release of unextracted (bound) residues from an organic soil treated with prometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.29, p.1301-1303, 1981.
- MAC RAE, I.C. Formation and degradation of soil-bound [<sup>14</sup>C] fenitrothion residues in two agricultural soils. **Soil Biology & Biochemistry**, v.18, p.221-225, 1986.
- MUSUMECI, M.R.; RÜEGG, E.F. Degradação microbiana do fungicida metalaxil no solo. **Fitopatologia Brasileira**, v.9, p.583-591, 1984.
- ROBERTS, T.R.; STANDEN, M.E. Further studies of the degradation of the pyrethroid insecticide cypermethrin in soils. **Pesticide Science**, v.12, p.285-296, 1981.
- WILLIAM, I.H.; BROWN, M.Y. Persistence of permethrin and WL 43775 in soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.27, p.130-132, 1979.