

## INFLUÊNCIA DE VÁRIOS PESTICIDAS NA DISSIPAÇÃO DO [<sup>14</sup>C]-PARATION METÍLICO EM SOLO

TEREZINHA BONANHO PERES and MARA MERCEDES DE ANDRÉA

*Laboratório de Ecologia de Agroquímicos – Centro de Proteção Ambiental – Instituto Biológico-  
CEP – 04014 – 002 - São Paulo – SP - Brasil*

**SYNOPSIS.** - Peres, T.B. & Andréa, M.M. 2002. **Influence of pesticide applications on soil [<sup>14</sup>C]-methyl parathion dissipation.** *An. Assoc. Bras. Quím.*, 51(2), 68-73.

### ABSTRACT

The influence of several pesticides on soil dissipation of <sup>14</sup>C-methyl parathion was studied in a soil under cotton crop. PVC tubes were buried in this area which was divided in two subareas: one received only <sup>14</sup>C-methyl parathion application on soil surface of PVC tubes, and the other received also all the recommended pesticides for cotton crop. The dissipation was studied by radiocarbon recovery from the 0-15 cm and 15-50 cm depth of the soil profile by solvent extraction and radiometric techniques. The <sup>14</sup>C-methyl parathion dissipated very rapidly in both subareas, mainly by a very a quick bound residues formation. But, all of <sup>14</sup>C-methyl parathion was ever recovered only from the 0-15cm of the soil profile, and the half-life was similar (about 3,6 months) in the two subareas.

**Keywords:** Extractable and bound residues, Half-life, Dissipation.

(Recebido em 20/05/02. Aceito para publicação em 12/07/02)

### INTRODUÇÃO

Pesticidas são usados na agricultura para controle de pragas que afetam a produção agrícola e atingem o solo diretamente, tanto pela incorporação na superfície para eliminação de ervas daninhas e pragas do próprio solo como também através do tratamento de sementes. Podem ainda atingir o solo indiretamente, através da pulverização das partes aéreas das plantas e pela queda de frutos e folhas que receberam aplicações de pesticidas [1].

No solo, estes compostos podem sofrer processos de transporte tais como lixiviação, volatilização, adsorção e escoamento superficial, podendo também sofrer processos de transformação como: degradação biológica e química, hidrólise, fotólise, hidroxilação, etc. [2]. Dependendo do tipo de transformação, estes pesticidas e/ou seus metabólitos podem ter diferentes destinos no ecossistema: sofrer mineralização total, permanecer no solo por longo tempo, atingir águas subterrâneas, ou serem bioacumulados através da cadeia alimentar.

Estudos do comportamento e da influência de pesticidas no ambiente requerem análises sensíveis e precisas, de tal forma que se possa fazer rastreamento de quantidades muito pequenas no ambiente e nas condições em estudo. Técnicas analíticas têm sido desenvolvidas com esta finalidade, mas a técnica utilizando pesticidas radiomarcados

com carbono-14 tornou-se predominante e indispensável, pois facilita a detecção de quantidades muito pequenas de pesticidas em menor tempo de análise, além de permitir rastreamento do <sup>14</sup>C-pesticida em todos os segmentos do ambiente em estudo, por longo período de tempo [1].

Muitas culturas exigem tratamento intensivo com vários compostos durante a safra, e no cultivo de algodão esta é uma prática comum [3,4]. São recomendados, dependendo da praga detectada, pesticidas com diferentes princípios ativos, incluindo carbamatos, organoclorados, organofosforados, etc.

Este trabalho avaliou o efeito de repetidas aplicações de diferentes pesticidas, usados para o controle de pragas na cultura do algodão, sobre a degradação do <sup>14</sup>C-paration metílico que é um dos compostos recomendados para esta cultura.

### MATERIAIS E MÉTODOS

Tubos de PVC medindo 5 cm de diâmetro por 50 cm de comprimento, abertos nas duas extremidades, foram enterrados no campo experimental, 6 meses antes do início dos experimentos, para que o solo contido nos tubos entrasse em equilíbrio com o solo do restante da área. Para evitar transbordamento da água de chuva de dentro

dos tubos para o restante do campo experimental, 3 cm dos tubos permaneceram acima da superfície do solo.

Para este estudo foi delimitada uma área de 63 m<sup>2</sup> do campo experimental do Instituto Biológico de São Paulo (SP), sem histórico prévio de aplicações de pesticidas, o solo foi previamente calado até pH aproximadamente 7, conforme recomendado para plantio de algodão [3]

e a área foi subdividida em duas subáreas. Uma das subáreas recebeu todos os tratamentos com pesticidas recomendados para controle de pragas do algodão (Fig.1), e a outra subárea foi utilizada como controle, não tendo sido tratada. Solução de <sup>14</sup>C-paration metílico foi aplicada na superfície do solo dos tubos das duas subáreas.

O plantio e a aplicação dos pesticidas foram feitos de modo a reproduzir as condições reais da cultura do algodão.

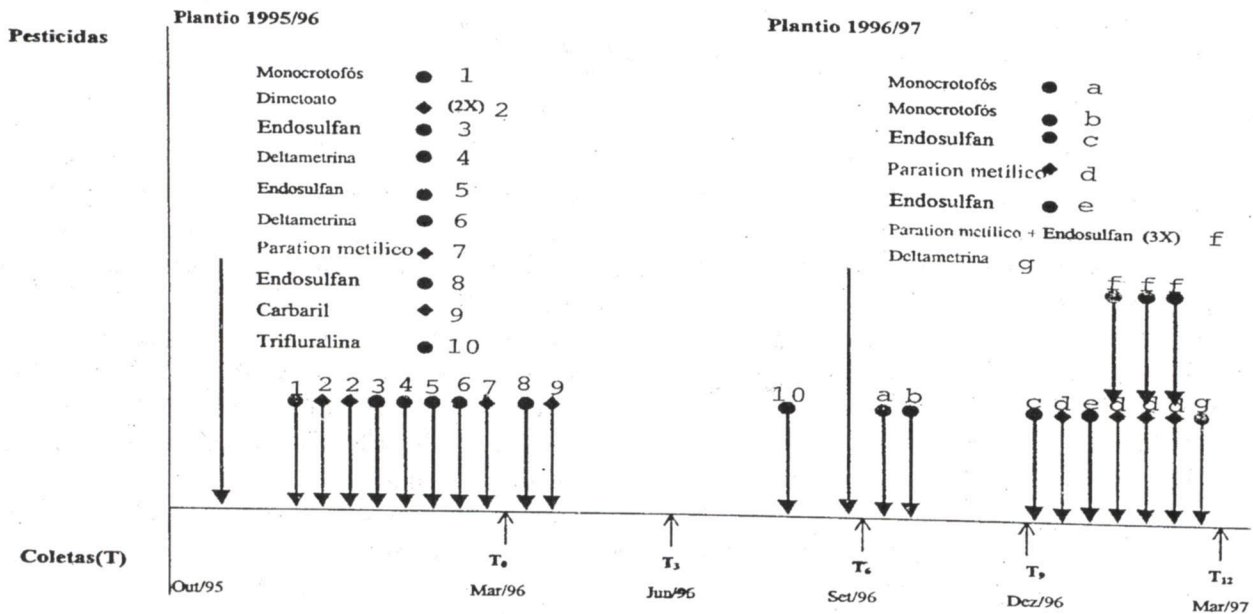


FIG. 1 - Aplicações de pesticidas e datas de coletas de tubos de solo.

#### Pesticidas formulados

Os princípios ativos dos pesticidas foram aplicados em soluções aquosas dos pesticidas formulados, conforme a dose recomendada. O solo sob estudo recebeu os seguintes pesticidas (em g ha<sup>-1</sup>): monocrotofós (400); dimetoato (950); novamente dimetoato (950); endosulfan (420); deltametrina (12,5); endosulfan (700); deltametrina (7,5); paration metílico (600); endosulfan (700) e carbaril (2500) no plantio de 1995/96. O herbicida trifluralina (1900) foi aplicado entre os plantios, e no plantio de 1996/97 foram feitas aplicações de: monocrotofós (400); novamente monocrotofós (520); endosulfan (437,5); paration metílico (720); endosulfan (420); endosulfan (350) + paration metílico (600); endosulfan (525) + paration metílico (900); endosulfan (700) + paration metílico (1200); deltametrina (6,25); deltametrina (6,25); endosulfan(420) e paration metílico (750) + deltametrina (6,25).

#### Solução e tratamento do solo

O [<sup>14</sup>C]-paration metílico (0,0-dimetil 0-4-nitrofenilfosfato) marcado uniformemente no anel, com atividade específica de 1,07 GBq mmol<sup>-1</sup> (28,9 mCi mmol<sup>-1</sup>), pureza radioquímica de 98% foi fornecido pelo laboratório "Internationale Isotope München". A pureza radioquímica do <sup>14</sup>C-paration metílico foi confirmada no Laboratório de Ecologia de Agroquímicos do Centro de Proteção Ambiental do Instituto Biológico, através de cromatografia em camada delgada de sílica gel 60A F<sub>254</sub> (Merck), juntamente com seu padrão técnico. Utilizou-se acetato de etila/diclorometano (1:1 v/v) como sistema de solvente para o desenvolvimento da cromatoplaça. Após o desenvolvimento da cromatoplaça o R<sub>f</sub> foi determinado por visualização sob lâmpada ultravioleta e submetida à varredura em analisador linear de radioatividade (Berthold II LB 2728). As áreas radioativas foram raspadas, removidas e suas atividades quantificadas por espectrometria de cintilação em líquido (Packard 1600 TR) após adição de solução cintiladora contendo 4g de PPO (2,5 - difeniloxazol), 200mg de POPOP

[1,4-bis-2-(5-feniloxazol) benzeno] por litro de tolueno [5].

Uma solução estoque foi preparada em hexano de forma a resultar em solução com atividade de 1,04 MBq mL<sup>-1</sup> (28 µCi mL<sup>-1</sup>).

A solução de tratamento do solo foi preparada em hexano, de forma a conter 0,12 mg i.a. de paration metílico grau técnico (com pureza química maior que 95%) e 29,6 kBq mL<sup>-1</sup> de [<sup>14</sup>C]-paration metílico. O tratamento do solo consistiu em aplicação de 5,0 mL desta solução sobre a superfície do solo contido nos tubos de PVC de ambas as áreas, no momento recomendado para sua aplicação.

#### *Solo e amostragem*

O solo da área estudada é gley humico com pH 5,1; 36 g dm<sup>-1</sup> de matéria orgânica; 90 g dm<sup>-1</sup> de silte; 690 g dm<sup>-1</sup> de argila e 220 g dm<sup>-1</sup> de areia, conforme análise do Departamento de Solo da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" - ESALQ/USP.

Três tubos de PVC foram coletados das duas subáreas, imediatamente e 3, 6, 9 e 12 meses após a aplicação de [<sup>14</sup>C]-paration metílico. No laboratório os tubos foram cortados em duas seções: de 0 a 15 cm e de 15 a 50 cm. O solo de cada seção foi homogeneizado e armazenado em congelador a -17°C, até serem analisados.

No momento das análises, triplicatas de amostras de aproximadamente 3,0 g de solo de cada seção tiveram a umidade natural determinada em dessecador infravermelho (Mettler LJ 16), a 120°C por 20 minutos, para posterior correção de todos os cálculos e resultados em relação ao peso seco do solo.

Outras 3 subamostras de 0,5 g foram submetidas à combustão em "Biological Oxidizer" (OX 600 Harvey Instrument), por 4 minutos. O <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> resultante da combustão foi quantificado por cintilação em líquido (Packard 1600 TR) após sua captura em solução cintiladora contendo monoetanolamina [6] para detecção da quantidade de [<sup>14</sup>C]-presente em cada seção no momento da coleta.

#### *Detecção da lixiviação, resíduos extraíveis e ligados*

A dissipação do [<sup>14</sup>C]-paration metílico foi avaliada através da medida de lixiviação, resíduos extraíveis e formação de resíduos não extraíveis ou ligados ao solo, em cada camada estudada.

A lixiviação do [<sup>14</sup>C]-paration metílico foi pesquisada através da quantificação da presença de radioatividade no solo da segunda seção de solo, também através de combustão de triplicatas de 0,5 g de solo de cada seção.

Para determinação da quantidade de resíduos extraíveis, triplicatas de 50 g de solo das seções que continham radioatividade

foram extraídas com 150 mL de metanol por Soxhlet, durante 8 horas. A radioatividade presente nos extratos foi quantificada por contagem de cintilação em líquido através de três alíquotas de 1,0 mL dos extratos em 10 mL de solução cintiladora [5].

O [<sup>14</sup>C]-resíduos ligados foram determinados também através de combustão de três subamostras de 0,5 g de cada amostra de solo já extraído e seco ao ar, de acordo com ANDRÉA et al. [6].

## RESULTADOS

Toda a radioatividade proveniente do [<sup>14</sup>C]-paration metílico aplicado ao solo foi sempre encontrada só na camada mais superficial (0-15 cm), em todos os tempos de coleta. Isto demonstrou que não houve lixiviação do paration metílico e sua dissipação ocorreu a partir da camada superficial.

Imediatamente após o tratamento do solo com [<sup>14</sup>C]-paration metílico (T.0) a quantidade de radiocarbono presente no solo das subáreas controle e tratada com outros pesticidas foi respectivamente 97,1% e 95,8%. Destes, 86,7% e 83,2% encontravam-se na forma de resíduos extraíveis, respectivamente nas duas subáreas. Além disso, já no T.0 detectaram-se aproximadamente 5% de resíduos não extraíveis em ambas subáreas (Tabs. 1 e 2).

Três meses após a aplicação de [<sup>14</sup>C]-paration metílico (T.3), somente 58,7% e 50,3% do radiocarbono foram recuperados nas subáreas controle e tratada com outros pesticidas. Os resíduos extraíveis neste tempo de amostragem foram apenas 4,0% e 4,6% respectivamente.

Observou-se ainda que em apenas 3 meses, a formação de resíduos ligados foi de 44,6% na subárea controle e 35,7% na subárea tratada (Tabs. 1 e 2).

No período entre os plantios, seis meses após o tratamento com [<sup>14</sup>C]-paration metílico (T.6), apenas 26,6% do radiocarbono foram recuperados na subárea sem tratamento e 34,9% na subárea tratada. Neste tempo de coleta, as recuperações dos resíduos extraíveis continuaram diminuindo até 1,87% e 0,77% respectivamente nas subáreas controle e tratada com outros pesticidas, e a detecção dos resíduos ligados também diminuiu para 22,6% e de 35,7%, respectivamente nas duas subáreas.

Nove meses após (T.9) a recuperação de [<sup>14</sup>C]-radiocarbono continuou diminuindo e um ano após o tratamento com [<sup>14</sup>C]-paration metílico (T.12), somente 10,6% e 8,2% da radioatividade total foram recuperados nas duas subáreas (Tabs. 1 e 2). Destes, 0,8% foram recuperados como resíduos extraíveis e 9,6% como resíduos ligados na subárea controle e, 0,5% como resíduos extraíveis e 7,4% como resíduos ligados na subárea tratada.

TABELA 1

Recuperação do radiocarbono aplicado como  $^{14}\text{C}$ -paration metílico em solo sob condições de campo – Subárea sem tratamento com outros pesticidas\*; camada de 0-15 cm.

Época da Coleta	Tempo (meses)	$^{14}\text{C}$ -presente	Resíduo Extraível	Resíduo Ligado (%)	Total Recuperado
Mar/96	0	97,07 ± 0,53	86,65 ± 1,96	4,79 ± 3,67	91,44 ± 2,20
Jun/96	3	58,69 ± 18,34	4,03 ± 3,43	44,59 ± 9,29	48,62 ± 10,13
Set/96	6	26,60 ± 7,09	1,87 ± 1,59	22,66 ± 6,36	24,53 ± 6,88
Dez/96	9	19,65 ± 8,31	1,83 ± 1,39	15,61 ± 7,09	17,44 ± 7,92
Mar/97	12	10,58 ± 8,80	0,80 ± 0,37	9,57 ± 8,56	10,37 ± 4,72

\* Atividade aplicada como  $^{14}\text{C}$ -paration metílico = 150 kBq por tubo.

TABELA 2

Recuperação do radiocarbono aplicado como  $^{14}\text{C}$ -paration metílico em solo sob condições de campo – Subárea com tratamento com diferentes pesticidas\*; camada 0-15 cm.

Época da Coleta	Tempo (meses)	$^{14}\text{C}$ -presente	Resíduo Extraível	Resíduo Ligado (%)	Total Recuperado
Mar/96	0	95,84 ± 9,42	83,17 ± 3,91	5,11 ± 1,32	88,28 ± 3,42
Jun/96	3	50,30 ± 19,32	4,59 ± 0,98	35,72 ± 2,46	40,31 ± 1,49
Set/96	6	34,95 ± 8,34	0,77 ± 0,49	22,45 ± 3,91	23,22 ± 4,11
Dez/96	9	24,49 ± 1,49	1,79 ± 1,22	19,38 ± 7,59	21,17 ± 8,31
Mar/97	12	8,16 ± 8,06	0,51 ± 0,25	7,38 ± 7,33	7,89 ± 3,79

\* Atividade aplicada como  $^{14}\text{C}$ -paration metílico = 150 kBq por tubo.

## DISCUSSÃO

Portanto, a dissipação do  $^{14}\text{C}$ -paration metílico foi rápida neste solo e nas condições estudadas (Fig. 2), inclusive sob a forma de resíduos ligados.

A formação de resíduos ligados a partir de paration metílico é conhecida e foi observada por vários autores. LICHTENSTEIN et al. [7] após 28 dias da aplicação de  $^{14}\text{C}$ -paration metílico em solo, também recuperaram apenas 7,0 % do radiocarbono, e destes, 43,0 % encontravam-se já na forma de resíduos ligados. FUHREMANN & LICHTENSTEIN [8] encontraram 32,2 % como resíduos ligados e somente 18,6 % de extraíveis em apenas 14 dias e apontaram a

mineralização do  $^{14}\text{C}$ -paration metílico como um dos fatores prováveis de perda do radiocarbono.

Já em 1964, LICHTENSTEIN & SCHULZ [9] apontaram a umidade e o metabolismo microbiano como fatores de dissipação deste inseticida, como o solo em estudo esteve sempre sob condições de umidade por causa da rega da própria cultura, a microbiota presente também estava naturalmente ativa e pode ter contribuído para a dissipação neste solo. A rápida dissipação do paration metílico também foi observada por GERSTL & HELLING [10] que encontraram apenas 54 % do radiocarbono aplicado como [ $^{14}\text{C}$ ]-paration metílico, após 49 dias.

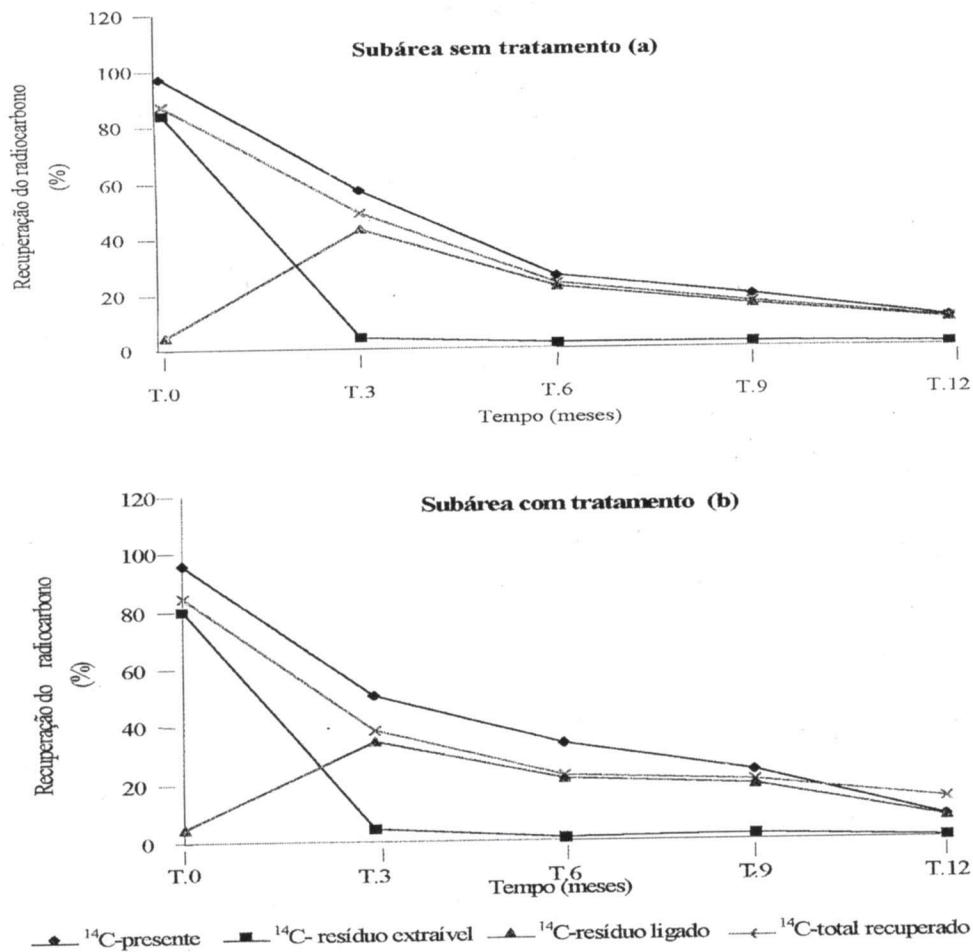


FIG. 2 – Distribuição do radiocarbono proveniente de  $^{14}\text{C}$ -paration metílico da subárea controle (a) e tratada com vários pesticidas (b).

A dissipação do [ $^{14}\text{C}$ ]-paration metílico foi calculada através da soma de todo [ $^{14}\text{C}$ ] detectado sob a forma de resíduos extraíveis e ligados, em cada tempo de coleta (Tabs. 1 e 2) e, através desses dados calculou-se a meia-vida do  $^{14}\text{C}$ -paration metílico. Os resultados mostraram que a aplicação de vários pesticidas não influenciou na dissipação do [ $^{14}\text{C}$ ]-paration metílico pois sua meia-vida foi similar nas duas subáreas, sendo de 3,7 meses na subárea sem tratamento e 3,6 meses na subárea tratada com vários pesticidas (Fig. 3). Os resíduos ligados mesmo tendo sido rápida e inicialmente formados em grande quantidade, também se dissiparam (Fig. 2) e, ao final de um ano, a quantidade total de radiocarbono recuperado foi de apenas aproximadamente 10% e 8% nas duas subáreas controle e tratada, respectivamente.

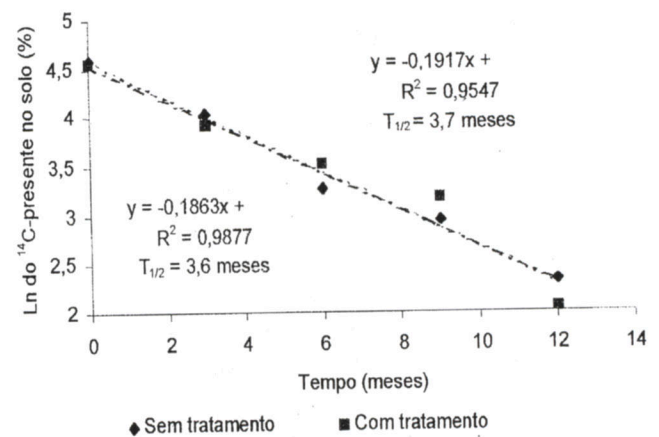


FIG. 3 – Determinação da meia-vida do  $^{14}\text{C}$ -paration metílico em solo submetido ou não a tratamento com outros pesticidas.

## CONCLUSÕES

O  $^{14}\text{C}$ -paration metílico não lixiviou neste solo.

A aplicação de diferentes pesticidas não influenciou na dissipação do  $^{14}\text{C}$ -paration metílico.

Houve rápida e grande formação de resíduos não extraíveis ou ligados a partir de  $^{14}\text{C}$ -paration metílico, mas estes também dissiparam com o tempo.

A meia vida do  $^{14}\text{C}$ -paration metílico foi semelhante nas duas subáreas: 3,7 meses na subárea controle e 3,6 meses na subárea tratada com vários pesticidas além do  $^{14}\text{C}$ -paration metílico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Andréa, M.M. 1992. Formação e bio-liberação de resíduos-ligados de [ $^{14}\text{C}$ ]-lindano e [ $^{14}\text{C}$ ]-paration em dois solos brasileiros. São Paulo: Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo.
2. Luchini, L.C. 1995. Degradação do inseticida paration etílico em diversas matrizes ambientais por meio de radiação ionizante gama ( $\gamma$ ) do Cobalto-60. São Carlos: Tese (Doutoramento) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
3. Gridi-Papp, I.L., Cia, E., Fuzatto, M.G., Silva, N.M., Ferraz, C.A.M., Carvalho, N., Carvalho, L.H., Sabino, N.P., Kondo, J.I., Passos, S.M.G., Chiavegato, E.J., Camargo, P.P., Cavaleri, P.A. 1992. Manual do produtor do algodão. São Paulo: Bolsa de Mercadorias & Futuros.
4. Gevaio, B., Semple, K.T. & Jones, K.C. 2000. Environ. Pollution, 108, 3.
5. Mesquita, T.B. & Ruegue, E. F. 1984. Cienc. e Cult., 35, 3, 446.
6. Andréa, M.M., Luchini, L.C., Mello, M.H.S.H. de, Tomita, R.Y., Mesquita, T.B. & Musumeci, M.R. 1994. J. Environ. Sci. Health, B 29, 121.
7. Lichtenstein, E.P., Katan, J. & Anderegg, B.N. 1977. J. Agric. Food Chem., 25, 43.
8. Fuhremann, T.W. & Lichtenstein, P. 1978. J. Agric. Food Chem., 26, 605.
9. Lichtenstein, E.P. & Schulz, K.R. 1964. J. Econ. Entomol., 57, 618.
10. Gerstl, Z. & Helling, C. 1985. Soil Biol. Biochem., 17, 667.