

CENTRO DE RADIOISÓTOPOS
APLICAÇÃO DE TECNOLOGIA NUCLEAR AO
ESTUDO DE PESTICIDAS

CONVÊNIO SUBIN/IB



INSTITUTO BIOLÓGICO - IB

SECRETARIA DA AGRICULTURA DO ESTADO DE SÃO PAULO

SECRETARIA DE COOPERAÇÃO ECONÔMICA E
TÉCNICA INTERNACIONAL - SUBIN

SECRETARIA DE PLANEJAMENTO DA PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

**EFEITOS DA ADIÇÃO DE FERTILIZANTES E FONTE DE
CARBONO NA PERSISTÊNCIA DO CARBARIL EM SOLOS**

**Rodobiko Hirata, Kenneth Alan Lord, Luiz Carlos Luchini,
Terezinha Bonanho Mesquita e Elza Flores Rüegg**

Instituto Biológico
Divisão de Biologia Animal
Centro de Radiosótopos
Av. Cons. Rodrigues Alves, 1252
04014 São Paulo — SP — Brasil
Caixa Postal 7119
Fone (011) 273-0166 — Ramal 76
01000 São Paulo — SP — Brasil

EFEITOS DA ADIÇÃO DE FERTILIZANTES E FONTE DE CARBONO NA PERSISTÊNCIA DO CARBARIL EM SOLOS *

Rodobiko Hirata¹, Kenneth Alan Lord², Luiz Carlos Luchini³, Terezinha Bonanho Mesquita³ e Elza Flores Rüegg⁴

1. INTRODUÇÃO

Carbaril é, talvez, o inseticida mais usado da série dos N-metilcarbamatos no controle de pragas agrícolas do Brasil. Embora não seja um pesticida indicado para tratamento de solos, quantidades consideráveis desse produto podem chegar ao solo, pois o carbaril tem sido empregado em grande escala como substituto do DDT, substância que apresenta consideráveis problemas residuais (3).

O aumento de áreas cultivadas no Brasil determina maior quantidade de pesticidas no solo e, para que sejam evitados outros problemas além dos residuais, é necessário conhecer o comportamento de pesticidas nesses solos. Com o uso agrícola, os solos serão modificados pela aplicação de fertilizantes e a incorporação de plantas, fatores estes que influenciarão a fauna e a flora do solo e modificarão a persistência e o comportamento dos pesticidas.

Este artigo descreve os primeiros ensaios de um programa para investigar mudanças nas populações de microorganismos do solo induzidas pela adição de fertilizantes e fontes de carbono na presença de pesticidas. O trabalho compara os efeitos separados e combinados da aplicação de nitrogênio, fósforo e potássio e de sacarose na degradação do carbaril em dois solos, e faz parte de uma investigação sistemática do estudo do destino de pesticidas em solos brasileiros por meio de técnicas radiométricas.

2. MATERIAL

2.1. **Solos** — Dois tipos de solo coletados nos arredores do Instituto Biológico foram

usados nas experiências. Um deles, o solo Gley Húmico, é caracterizado pelo alto teor de matéria orgânica e o outro, o Latossolo Vermelho-Amarelo, pela pequena quantidade de matéria orgânica. Descrição completa dos dois solos é apresentada na tabela I. Antes dos experimentos, ambos os solos, secos ao ar, foram passados numa peneira de 2 mm.

2.2. **Pesticida radioativo** — ¹⁴C-carbaril (1-naftil N-metil ¹⁴C-carbamato) 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 soluções contendo 23.370 dpm/ml.

2.3. **Fertilizantes (NPK)** — Fertilizante comercial foi dissolvido em água fornecendo uma solução contendo 1,1 mg/ml (NH₄)₂SO₄, 1,6 mg/ml Ca(H₂PO₄)₂, e 0,27 mg/ml KCl. Porções desta solução (2,3 ml) foram adicionadas às amostras de solo (10g) resultando concentrações no solo de 250 mg/kg, 375 mg/kg e 62 mg/kg, equivalentes a aplicação de 200 kg/ha, 300 kg/ha e 50 kg/ha respectivamente, usado na adubação de feijoeiros em São Paulo, assumindo incorporação a uma profundidade de 20 cm(5).

3. MÉTODO

3.1. **Tratamento dos solos** — Amostras de 10 g de solo foram pesadas em frascos esmerilhados de 250 ml. Em seguida, 2,3 ml de água, ou solução aquosa de sacarose (3,5 mg/ml) ou solução de fertilizante, com

(1) Químico, Centro de Radioisótopos do Instituto Biológico, SP.

(2) Químico, Estação Experimental de Rothamsted, Harpenden, Inglaterra.

(3) Contratado pelo Convênio SUBIN/IB.

(4) Pesquisador Científico, Responsável pelo Centro de Radioisótopos do Instituto Biológico, SP.

(*) Trabalho parcialmente financiado pela SUBIN/SEPLAN (Brasília) e AIEA (Viena).

TABELA I
PROPRIEDADES DOS SOLOS

Características	Gley Húmico	Latossolo Vermelho Amarelo	
	Composição %		
Físicas *	Capacidade de campo	88	64
	Argila	57	77
	Limo	12	9
	Areia fina	19	10
	Areia grossa	12	4
Químicas **	Ferro total (FeO ₂)	4,30	8,90
	Ferro livre	1,70	1,90
	Carbono orgânico	2,52	0,21
	Matéria orgânica	4,33	0,36
	Nitrogênio	0,24	0,07
	Relação Carbono/Nitrogênio	10,50	3,00
	pH em solução 1N KCl	5,70	6,40
Classe textural	Argiloso	Muito argiloso	

(*) Determinado pelo Instituto Agrônomo, Divisão de Solos, Seção de Pedologia, Campinas, São Paulo.

(**) Determinado pelo Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, São Paulo.

ou sem a adição de sacarose (3,5 mg/ml), foram adicionados a cada frasco.

Os solos foram mantidos durante uma semana à temperatura ambiente a fim de permitir o desenvolvimento de microorganismos e então adicionou-se 1,0 ml da solução aquosa do carbaril radioativo. Este procedimento elevou a umidade nas amostras do solo Gley Húmico para 2/3 de sua capacidade de campo, mas foi necessário acrescentar 1,0 ml de água adicional ao Latossolo Vermelho-Amarelo para atingir aquele con-

teúdo de umidade. Amostras em duplicata de cada tratamento foram analisadas em diversos intervalos.

3.2. Procedimento analítico

3.2.1. **Extração** — Cada 10 g de solo foi extraído por agitação com 20 ml de diclorometano durante 2 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 combi-

nados e o volume ajustado para 50 ml em frasco volumétrico. Um volume de 5,0 ml de extrato foi evaporado até a secura em frasco de cintilação, adicionando-se em seguida 10 ml do líquido cintilador.

3.2.2. Cromatografia em camada delgada — Secou-se uma alíquota de 5,0 ml de extrato do 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 solvente. As placas foram divididas em seções, e a sílica gel raspada para frascos de contagem de cintilação líquida. A maior parte da radioatividade apresentava o mesmo R_f (0,38) das amostras de referência de carbaril "frio", localizadas pelo "quenching" de fluorescência sob luz ultravioleta.

3.2.3. Combustão úmida do solo — Após a extração, o radiocarbono remanescente no solo foi determinado por combustão úmida a $^{14}\text{CO}_2$, usando-se o procedimento de Smith et al (6). O $^{14}\text{CO}_2$ resultante de amostras de 2,0 g de Latossolo Vermelho-Amarelo e 1,0 g de solo Gley Húmico, foi absorvido em 2,0 ml de monoetanolamina dissolvido em 20 ml de coquetel de cintilação contendo 5,5 g/l PPO em tolueno (2 partes por volume) e eter etilenoglicol monometílico (1 parte).

3.2.4. Determinação da radioatividade — A radioatividade no extrato evaporado a secura (3.2.1.) foi determinada usando-se 10 ml de coquetel de cintilação composto de 200 mg POPOP, 4 g PPO, 500 ml Triton-X e 500 ml de xileno ou tolueno, por litro de mistura. As medidas foram realizadas em espectrômetro de cintilação líquida, da Nuclear Chicago, modelo Mark I. As amostras foram contadas durante 10 minutos, e os resultados corrigidos em função da radiação de fundo e do "quench", que foi estimado usando-se o método de razão de canal com fonte externa.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O decréscimo, em função do tempo, na quantidade de radioatividade detectada nos extratos dos solos Gley Húmico e Latossolo Vermelho-Amarelo após os vários tratamen-

tos, pode ser observado na figura 1. A cromatografia em camada delgada dos extratos mostrou que mais de 95% da radioatividade existente tinha o mesmo R_f que o carbaril, e assim sendo nestes ensaios, a radioatividade medida pode ser considerada como carbaril não transformado.

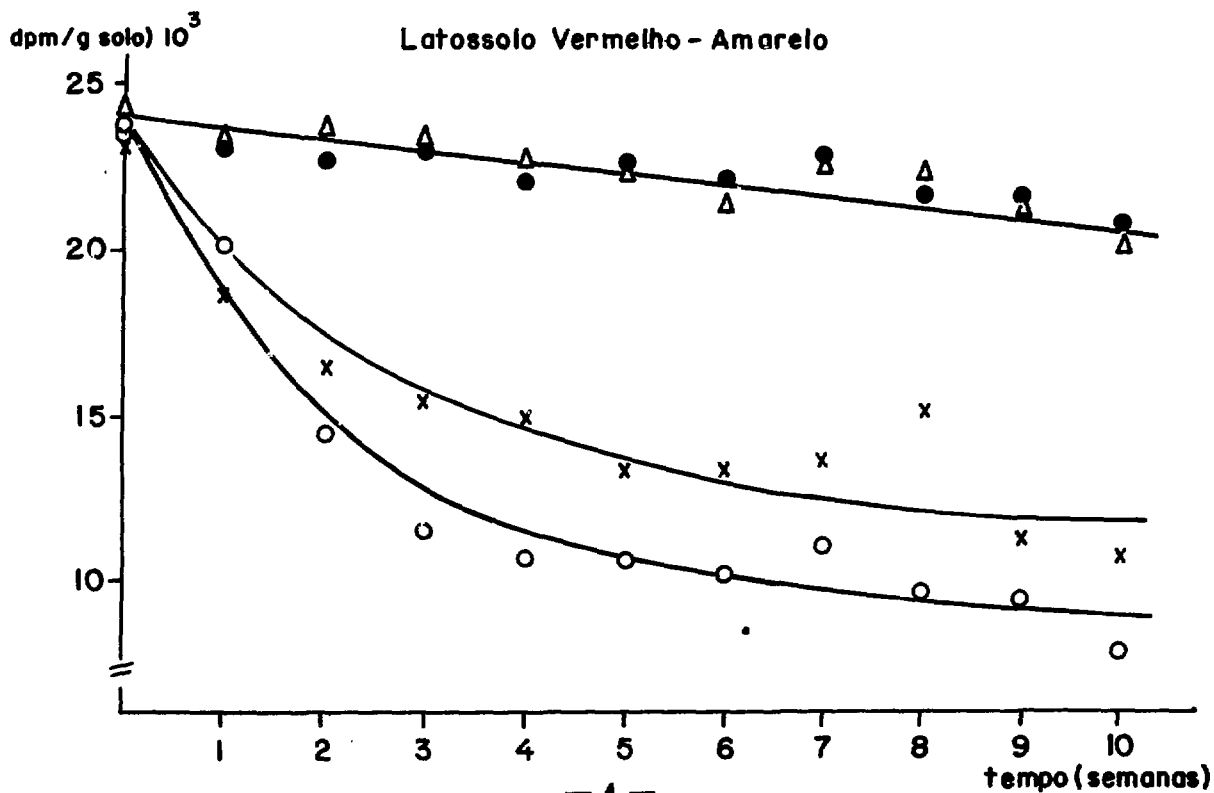
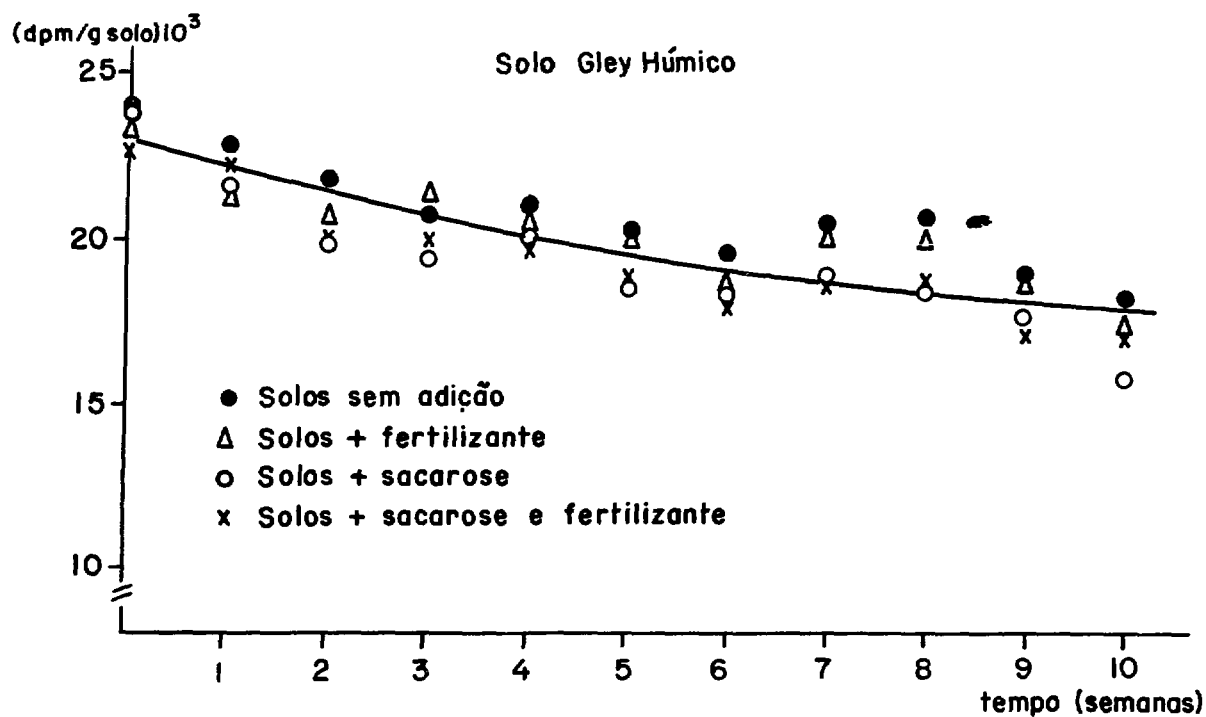
Carbaril é sorvido mais fortemente no solo Gley Húmico, rico em matéria orgânica, do que no Latossolo Vermelho-Amarelo, que contém pouca matéria orgânica (2).

Embora concentrações de carbaril disponível na água do solo sejam menores no solo Gley Húmico quando apenas carbaril é adicionado aos solos, sua degradação entretanto é maior neste solo. Este resultado, talvez, já deveria ser esperado pois geralmente matéria orgânica acha-se associada com atividade microbológica (1,4).

A adição de fertilizantes (NPK) tem pouco efeito na degradação do carbaril em ambos os solos. Em contraste, o acréscimo de sacarose aumenta acentuadamente a degradação do carbaril no Latossolo Vermelho-Amarelo, pobre em matéria orgânica mas tem pouco efeito na degradação no solo Gley Húmico. Possivelmente, deve-se esperar mais atividade microbológica no solo rico em matéria orgânica de tal maneira que a adição de sacarose tenha pouco efeito nesse tipo de solo, mas, quando as próprias fontes de carbono são escassas, como no caso do Latossolo Vermelho-Amarelo, então uma fonte de carbono facilmente acessível tem um efeito muito grande na atividade microbológica. Entretanto, os efeitos da adição de sacarose persistem somente por pouco tempo, pois a degradação quase cessou 4 semanas após a adição do carbaril no Latossolo Vermelho-Amarelo. Onde a degradação do carbaril é estimulada (Latossolo Vermelho-Amarelo) pelo acréscimo de sacarose, adição simultânea de fertilizante diminui a degradação. Este fato, possivelmente resulta da competição pela fonte de carbono (sacarose), estimulada pelo fertilizante que diminui o crescimento dos organismos que degradam o carbaril.

Evidência adicional desta hipótese é fornecida pela combustão dos solos, para determinar o ^{14}C remanescente após a ex-

FIGURA 1 - DECRÉSCIMO DO CARBARIL EXTRAÍDO DE DOIS SOLOS APÓS ADIÇÃO DE SACAROSE E NPK



tração (Tabela II). No solo Gley Húmico, rico em matéria orgânica, o radiocarbono residual é geralmente menor e cresce muito pouco pela adição conjunta ou separada de sacarose e fertilizante. Em contraste, embora a quantidade de ^{14}C remanescente após a extração do Latossolo Vermelho-Amarelo, sem acréscimo de sacarose, seja somente cerca de metade daquela remanescente no solo Gley Húmico, a adição de apenas sacarose aumenta 7 vezes este valor. Fertilizante, isoladamente, tem pouco efeito, mas, em conjunto com sacarose há aumento de cerca de 10 vezes da quantidade de ^{14}C não extraído embora o carbaril pareça ter degradado um pouco menos. Provavelmente, adição de sacarose estimula a atividade microbiológica no Latossolo Vermelho-Amarelo e um pouco do ^{14}C do carbaril seja usado como fonte de carbono; a adição de NPK aumenta a utilização do carbono radioativo, embora o fertilizante diminua levemente a taxa de degradação do carbaril.

Estes resultados sugerem que a degradação biológica do carbaril pode ser aumentada nos solos pobres em matéria orgânica com adição de carbono ou fontes de energia, e que o cultivo adequado resultando em aumento de matéria orgânica em tais solos, pode inicialmente, diminuir a persistência do carbaril. Resta agora saber se se trata de um fenômeno geral e se outras fontes de carbono menos acessíveis para metabolização, tais como a celulose ou outros componentes de planta, estimularão, também, os organismos que degradam o carbaril.

Embora seja pouco provável que o carbaril cause graves problemas residuais em solos, por ser facilmente degradado e não utilizado como inseticida de solo, estes trabalhos fornecem evidências que a persistência de pesticidas pode ser modificada por tratamentos do solo que modifiquem a sua atividade microbiológica. Então, a alteração da fertilidade do solo pode contribuir para evitar resíduos indesejáveis de pesticidas além do aumento de colheitas.

TABELA II

Efeitos da adição de fertilizante e sacarose na distribuição do radiocarbono extraído e remanescente em 2 solos, 8 semanas após aplicação de ^{14}C -carbaril (23.370 dpm/ml).

Adição ao solo	^{14}C recuperado como % do aplicado					
	Gley Húmico			Latossolo Vermelho-Amarelo		
	Extraído (a)	Por combustão	Total	Extraído (a)	Por combustão	Total
Nenhuma	92	9,8	101,8	94	5,0	99
Sacarose	79	13	92	42	33	75
Fertilizante	86	17	103	95	4,3	99,3
Sacarose + Fertilizante	80	11	91	48	54	102

(a) Análise dos extratos por cromatografia em camada delgada mostrou que pelo menos 95% do ^{14}C extraído foi carbaril.

BIBLIOGRAFIA

1. Alexander, M. Introduction to soil microbiology, John Wiley & Sons., Inc. (New York) 1977, 2nd ed., pg. 148-162.
2. Carazo, E., Lord, K. A. e Rüegg, E. F. The sorption of carbaryl on soils determined by spectrophotometric and radiometric techniques. Turrialba, 29: 159-162, 1979.
3. Goring, C. A. I. e Hamaker, J. W. ed. Organic chemicals in the soil environment. Marcel Dekker (New York), 1972, 2 v., pg. 512-568.
4. Kuhr, R. J. e Dorough, H. W. Carbamate insecticides: Chemistry, Biochemistry and Toxicology. CRC Press, Inc. (Cleveland, Ohio), 1976, pg. 143-200.
5. Silveira, R. I. Mello, F. A. F. Brasil Sobr., M. O. C. e Arzolla, S. Fertilizantes e Fertilização das Culturas Brasileiras. Ed. Luiz de Queiroz Ltda. (Piracicaba, SP), 1975, 2 v., pg. 195-289.
6. Smith, G. N., Ludwig, P. D. Wright, K. C. e Buriedel, W. R. Simple apparatus for combustion of samples containing ¹⁴C-labelled pesticides for residue analysis. J. Agric. Food Chem., 12(2):172-175, 1964.

RESUMO

O efeito da adição de fertilizantes e de fonte de carbono na persistência do carbaril foi investigado em dois tipos de solos, usando-se técnicas radioisotópicas de cintilometria em líquido.

Em ambos os solos a adição de fertilizantes (NPK) teve pouco efeito na velocidade de degradação do carbaril. Em contraste, a adição de sacarose, com ou sem fertilizante, aumentou acentuadamente a degradação do carbaril no Latossolo Vermelho-Amarelo, pobre em matéria orgânica, mas teve pouco efeito sobre a degradação no solo Gley Húmico, rico em matéria orgânica.