

DECOMPOSIÇÃO DO ¹⁴C-MALATION EM AMOSTRAS DE TRÊS SOLOS DO BRASIL¹

CECILIA GUSMÃO HELENE², ELZA FLORES RÜEGG³ e KENNETH ALAN LORD⁴.

RESUMO - A decomposição do ¹⁴C-malation em solo foi examinada usando-se cromatografia a gás e técnicas radiométricas. Aproximadamente metade do malation adicionado foi decomposto em um dia, em solos de três regiões do Brasil. Quase todo o material radioativo extraído do Latossolo Roxo (Londrina, PR) era malation, mas metabolitos foram extraídos do solo tipo "Arenoso" do Cerrado (Planaltina, DF) e do Latossolo Vermelho-Escuro Distrófico (Passo Fundo, RS). A proporção de metabolitos nos extratos aumentou até que a maior parte do malation se degradasse em quatro dias. Dióxido de radiocarbono foi liberado dos três solos na mesma taxa, mas quando aproximadamente metade do ¹⁴C aplicado foi recuperado na forma de ¹⁴CO₂, após oito semanas, a taxa de evolução diminuiu.

Termos para indexação: malation, Cerrado, latossolo, técnicas radiométricas.

DECOMPOSITION OF ¹⁴C-MALATHION IN THREE BRAZILIAN SOIL SAMPLES

ABSTRACT - The degradation of ¹⁴C-malathion in soil was examined using gas chromatography and radiotracer techniques. About half of the malathion added was degraded within a day in soil from three regions of Brazil. Almost all the radiolabelled material extracted from the Red Latosol (Londrina, PR) was malathion, but metabolites were extracted from the "Sandy" cerrado soil (Planaltina, DF) and Dark-Red Latosol (Passo Fundo, RS). The proportion of metabolites in the extracts increased until most of the malathion was degraded, after four days. Radiocarbon dioxide was liberated from all three soils at similar rates. When about half of the label had been recovered as carbon dioxide after eight weeks, the rate of evolution diminished.

Index terms: Cerrado, latosol, radiometric techniques.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as restrições impostas ao uso de pesticidas organossintéticos muito persistentes levaram ao emprego de outros grupos de substâncias, que, embora tóxicas aos insetos, são pouco persistentes e causam menores problemas de contaminação ambiental. Entre esses compostos situam-se os inseticidas organofosforados, hoje largamente usados na agricultura brasileira, impondo-se, portanto, o conhecimento das mudanças ecológicas que podem induzir e

a análise dos riscos de sua aplicação nos diferentes meios.

O malation, apesar da pouca persistência e da baixa toxicidade aos mamíferos, é um inseticida bastante eficiente, empregado com muita frequência no controle de pragas de hortaliças, fruteiras e culturas perenes (Giannotti et al. 1972), podendo atingir direta ou indiretamente o solo, onde o comportamento em nosso meio é pouco conhecido.

Entre as técnicas disponíveis para determinar a ação de pesticidas, seus efeitos residuais e seu metabolismo em plantas, nos animais e no solo, a que utiliza compostos marcados acaba de se instalar em nosso meio.

O presente estudo dá prosseguimento ao projeto que visa determinar, por meio de técnicas radiométricas, o comportamento de agrotóxicos em solos brasileiros, investigando a ação residual e a taxa de decomposição do ¹⁴C-malation em solos do Cerrado e em Terras Roxas oriundas do Planalto Central e da região Sul do Brasil.

Aceito para publicação em 1 de dezembro de 1981.

¹ Parcialmente financiado pela SUBIN/SEPLAN, Brasília, AIEA, Viena, Austria.

² Biól. do Convênio SUBIN/IB, do Centro de Radioisótopos do Instituto Biológico (IB) da Secretaria de Agricultura e Abastecimento de São Paulo, Caixa Postal 7119, CEP 01000 São Paulo, SP

³ Biol. responsável pelo Centro de Radioisótopos do Instituto Biológico.

⁴ Químico, cedido pela Estação Experimental de Rothamsted, AL5 2JQ, Harpenden, Inglaterra.

MATERIAL

Solos. Foram utilizados solos provenientes de três regiões brasileiras. O Latossolo Roxo foi coletado nos arredores de Londrina, PR; um solo não identificado, tipo "Arenoso", é proveniente do Cerrado de Planaltina, DF; e o terceiro, o Latossolo Vermelho-Escuro Distrófico, foi colhido em Passo Fundo, RS. Outras especificações encontram-se na Tabela 1.

Pesticidas. Amostra de malation técnico foi obtida na Seção de Química do Instituto Biológico. O produto radioativo correspondente, ^{14}C -malation, marcado no carbono dos dois grupos metílicos do ácido succínico, foi fornecido pelo Centro Radioquímico de Amersham, Inglaterra, que indicou atividade específica de 4,6 mCi/mmol e pureza radioquímica de 98%, determinada por cromatografia em camada delgada de sílica-gel, usando hexano-acetona (4:1) como solvente.

Solução padrão. Utilizou-se solução de ^{14}C -malation em etanol contendo 10 mg/ml de malation técnico e $11,4 \times 10^3$ dpm/ml de atividade.

MÉTODOS DE ANÁLISE E DE TESTE

DE ANÁLISE

Cromatografia a gás. Os ensaios foram efetuados em aparelho marca CG modelo 370, equipado com detector de captura eletrônica e fonte de trício, mantido a 210°C, utilizando-se nitrogênio como gás de arraste. A coluna de vidro, de 2 mm x 1,20 m, preenchida com OV-17 a 10% em Cromossorb W, foi mantida a 190°C, sendo de 210°C a temperatura do vaporizador.

Cromatografia em camada delgada. Os extratos de solo foram cromatografados em placas Meck de sílica-gel 60 F₂₅₄ com 0,2 mm de espessura, e desenvolvidas com mistura de hexano-acetona (4:1). O

malation foi localizado pelo padrão colocado na mesma placa e visualizado sob luz ultravioleta de 254 nm. As faixas correspondentes ao malation foram raspadas e o material foi ressuspenso em solução cintiladora, para determinações radiométricas.

Medidas de radioatividade. As determinações do radiocarbono foram efetuadas em espectrômetro de cintilação líquida da "Nuclear Chicago", modelo "Mark 1". Para correção de "quenchi" utilizou-se o método da razão de canal com fonte externa. A solução cintiladora era composta de mistura de 200 mg de POPOP, 4,0 g de PPO, 500 ml de Triton-X e 500 ml de xileno ou tolueno. Na detecção do $^{14}\text{CO}_2$ em monoetanolamina, utilizou-se solução cintiladora apropriada, contendo 700 ml de tolueno: éter etilenoglicolmonoetilico (2:1) mais 5,5 g de PPO e 300 ml de metanol.

DE TESTE

Extração do malation - Em jarros de vidro de 6 cm de diâmetro por 10 cm de altura, com tampa de plástico rosqueada, foram colocados 10 g de solo previamente seco em temperatura ambiente e peneirado com malhas de 2 mm. O solo foi umedecido com água, para atingir 2/3 da capacidade de campo, e tratado com 0,1 ml da solução padrão do pesticida. A temperatura ambiental foi mantida constante, em torno de 20°C. O intervalo de tempo para a extração do pesticida do solo foi de 24 horas. Foram usadas, para cada extração, 10 g de Na₂SO₄ anidro, 20 ml de hexano e 20 ml de n-propanol. A mistura foi agitada por seis horas em agitador mecânico, e em seguida, filtrada em algodão. Uma alíquota de 5 ml de extrato foi contada no espectrômetro de cintilação líquida, após adição de 10 ml de solução cintiladora. Outra alíquota de 10 ml foi colocada em funil de separação com 10 ml de solução aquosa de Na₂SO₄ a 2% e separada em duas fases. A fase orgânica foi utilizada nos ensaios de cromatografia gasosa.

Coleta de $^{14}\text{CO}_2$. O $^{14}\text{CO}_2$ formado foi coletado em

TABELA 1. Características físico-químicas dos solos (%) e pH.

Solo	Capacidade de campo	Carbono orgânico	Análise mecânica			pH
			Areia	Limo	Argila	
			%			
Latossolo Roxo*	48,0	2,22	7,2	30,6	62,2	5,2
Tipo "Arenoso"**	31,5	1,05	86,3	6,2	7,5	4,6
Latossolo Vermelho-Escuro Distrófico**	60,0	1,11	64,0	13,0	23,0	4,9

* Dados fornecidos pelo Centro de Estudos de Solos da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP.

** Dados fornecidos pelo Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos - SNLCS -, da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA-Rio de Janeiro.

1,0 ml de monoetanolamina, em frascos de cintilação, colocados dentro dos jarros contendo solo. Os frascos eram trocados semanalmente, e a atividade, determinada em espectrômetro de cintilação líquida, após adição de 10 ml de solução cintiladora apropriada. Semanalmente, por ocasião da substituição da monoetanolamina, foi acertada a capacidade de campo, sendo a quantidade de água perdida por evaporação determinada por diferença de peso dos frascos.

Estimativa de meia-vida do inseticida nos solos. A partir dos dados obtidos nos ensaios de radiocromatografia em camada delgada, determinou-se a meia-vida do inseticida por meio da equação $y = a \cdot e^{-bx}$ (equação 1), onde:

y = % da recuperação de ¹⁴C-malation

b = constante de degradação

x = tempo (horas)

a = quantidade inicial do ¹⁴C-malation

Foram estimados os parâmetros a e b pelo método dos quadrados mínimos, transformando-se as variáveis de maneira que y se torne uma função linear de x. O valor T_{1/2} (meia-vida do ¹⁴C-malation nas diferentes amostras de solo) foi determinado pela equação:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{b}$$

(equação 2).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A decomposição do malation foi mais rápida no Latossolo Roxo do que no do tipo "Arenoso" ou no Latossolo Vermelho-Escuro Distrófico (Tabela 2). Parece que a maior quantidade de argila e o dobro do carbono orgânico presentes neste solo (Tabela 1) condicionaram menor recuperação inicial do pesticida no tempo 0, e a adsorção dos produtos de decomposição do malation nos tempos subsequentes (Tabela 2 e Fig. 1). O solo tipo "Arenoso" e o Latossolo Vermelho apresen-

taram decaimento do pesticida muito semelhante. Quase todo o material radioativo extraído do Latossolo Roxo era malation, mas nos outros dois solos, foram detectados em maior quantidade produtos marcados diferentes do malation, sendo que a diferença entre o total da radioatividade extraída e a quantidade de malation encontrada foi aumentando e atingiu o valor máximo depois de dois a três dias (Tabela 2 e Fig. 1), e depois diminuiu. Os ensaios foram interrompidos após quatro dias, pois a este tempo era mínima a quantidade de malation remanescente em qualquer dos solos (Tabela 2).

Houve grande defasagem nos resultados de recuperação do pesticida obtidos por cintilação líquida e por cromatografia a gás ou em camada delgada. Esta discrepância pode ser atribuída ao sistema de solventes hexano-propanol usado na extração, que não é seletivo para o malation, mas extrai também produtos radioativos derivados que não são discriminados nas leituras efetuadas no cintilador, ao passo que as determinações por cromatografia excluem os produtos de decomposição para analisar apenas o composto inicial. Já os resultados de recuperação obtidos nas duas modalidades de cromatografia foram semelhantes, com exceção de algumas determinações por cromatografia a gás, dificultadas por impurezas do solo, principalmente nas últimas extrações (Tabela 2).

Nos três solos estudados, a baixa recuperação, generalizadamente obtida no tempo 0 (Tabela 2), pode ser atribuída à sorção do pesticida no solo, pois em experimentos anteriormente conduzidos com quatro pesticidas, o malation apresentou maior coeficiente de sorção em cinco dos sete solos estudados (Lord et al. 1978a).

TABELA 2. Recuperação (% do aplicado) do ¹⁴C-total por cintilometria líquida (CL) e do malation por cromatografia gasosa (CG) e em camada delgada (TLC), em três solos tratados com malation.

Tempo (dias)	Latossolo Roxo			Solo tipo "Arenoso"			Latossolo Vermelho-Escuro Distrófico		
	¹⁴ C-total	¹⁴ C-malation		¹⁴ C-total	¹⁴ C-malation		¹⁴ C-total	¹⁴ C-malation	
	CL	CG	TLC	CL	CG	TLC	CL	CG	TLC
0	93	77	79	100	86	84	101	85	85
1	66	50	66	89	64	60	95	52	55
2	20	23	22	75	31	31	78	35	36
3	11	-	3	56	7	10	71	10	12
4	6	-	1	37	3	6	47	2	4

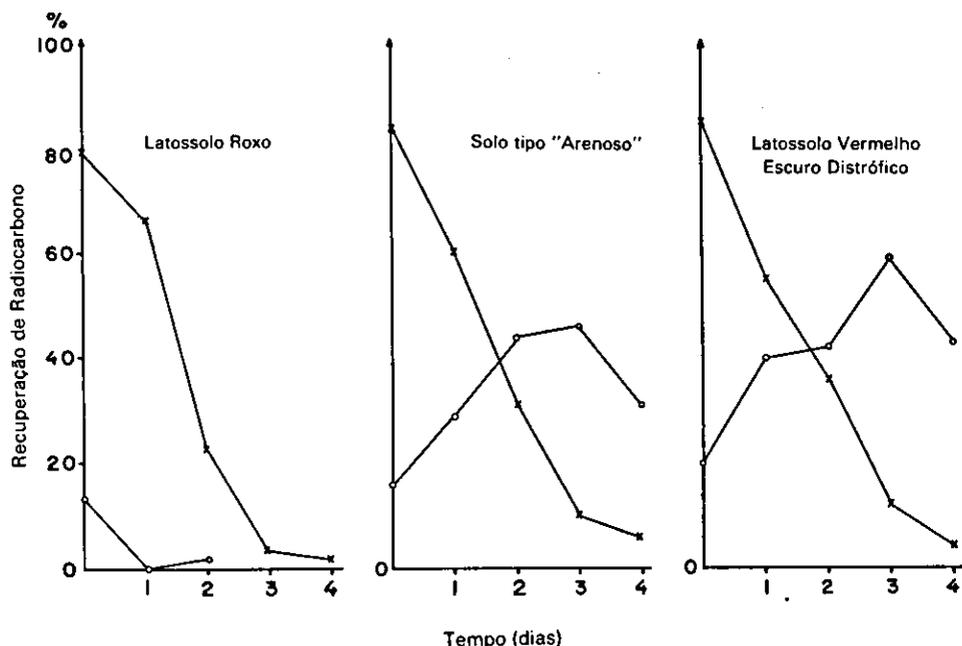


FIG. 1. Recuperação do malation (x) e metabolitos (O) em três solos tratados com ^{14}C -malation

A degradação do malation nos três solos aqui investigados foi bastante rápida, e terminou praticamente entre o terceiro e o quarto dia, mas seu comportamento pode variar dependendo das características do solo. Assim, Matsumura & Boush (1966) encontraram, para três tipos de solos, 13, 27 e 71% de recuperação após 24 horas da aplicação. Em ensaios anteriormente realizados por Lord et al. (1978b) com solos de alto e baixo teor de matéria orgânica, observou-se a decomposição total do malation entre quatro e doze dias, respectivamente.

A liberação do CO_2 é muito mais lenta do que a degradação do malation, indicando que o CO_2 é formado a partir do metabolismo dos produtos de degradação do pesticida. Aos ensaios aqui realizados, ela prolongou-se por oito meses, sendo que para a decomposição do malation foram necessários, no máximo, quatro dias. Portanto, foi a partir dos produtos degradados contendo ^{14}C que esse processo se desenvolveu, provavelmente a partir do ácido mercapto-succínico (Konrad et al. 1969). No período, foram coletadas em forma de $^{14}\text{CO}_2$ 73% do ^{14}C -malation colocado no Latossolo Roxo, 75% no solo tipo "Arenoso" e 81% no La-

tossolo Vermelho-Escuro Distrófico (Fig. 2). Até oito semanas, nota-se um aumento constante na formação de $^{14}\text{CO}_2$, havendo, após este período, uma redução na taxa de formação deste composto.

Com os valores da percentagem de recuperação do ^{14}C -malation em TLC (Tabela 2), definiram-se as curvas correspondentes nos três solos (Fig. 1). Os pontos experimentais dão bom ajustamento a uma curva logarítmica ($r = -0,9$) com probabilidade $< 1\%$ para o teste t (Tabela 3), em concordância com uma reação cinética de primeira ordem - conforme foi demonstrado anteriormente por Konrad et al. (1969) -, apesar de haver um pequeno atraso inicial no metabolismo enquanto se desenvolve a população de microorganismos capazes de decompor o malation ou enquanto o pesticida se torna uniformemente distribuído no solo.

As meias-vidas do pesticida calculadas nos diferentes solos estiveram dentro dos dados obtidos experimentalmente, sendo de 15,7 horas para o Latossolo Roxo, 23,9 horas para o solo tipo "Arenoso" e 22,3 horas para o Latossolo Vermelho-Escuro Distrófico (Tabela 3).

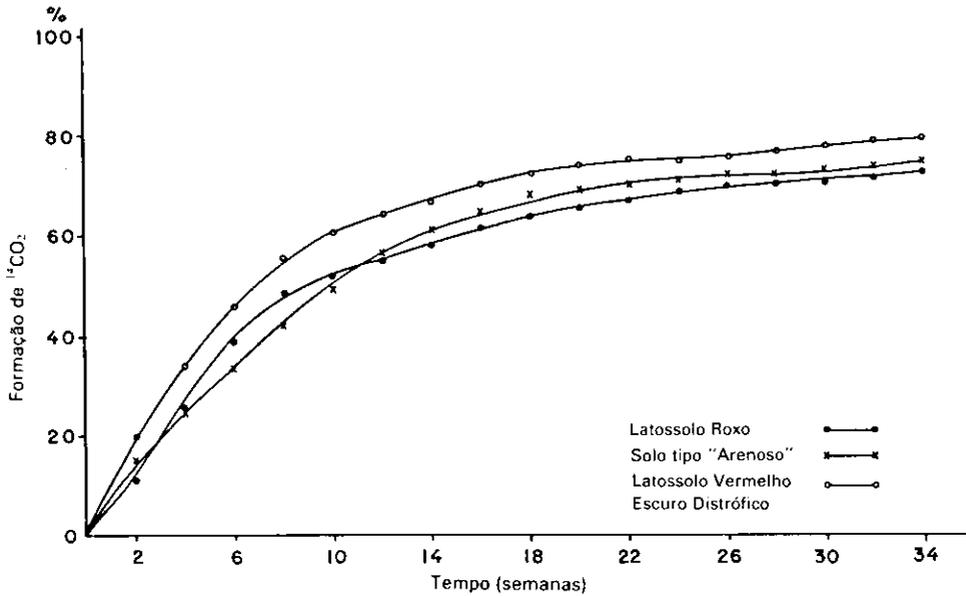


FIG. 2. Evolução acumulada de ¹⁴CO₂ em armadilha de monoetilamina proveniente da decomposição de ¹⁴C-malation em três solos.

TABELA 3. Estimativas de a e b da equação 1, valor do coeficiente de correlação (r) e seu teste t com a respectiva probabilidade e estimativa da meia-vida (T_{1/2}) do ¹⁴C-malation (equação 2), em solos tratados com malation.

Solos	Latossolo Roxo	Tipo "Arenoso"	Latossolo Vermelho-Escuro Distrófico
â (%)	124,2	102,5	108,6
b	0,04	0,02	0,03
r	-0,9	-0,9	-0,9
t	6,9	8,5	8,5
P(t) (%)	<1,0	<1,0	<1,0
T _{1/2} (horas)	15,7	23,9	22,3

CONCLUSÕES

1. O malation se decompôs quase totalmente em quatro dias, nos três solos estudados, apesar das diferenças de constituição entre eles.
2. Após a decomposição do malation, a formação de ¹⁴CO₂ a partir de produtos derivados prolongou-se por oito meses.
3. Extraíram-se mais metabolitos do Latossolo Vermelho-Escuro e do solo tipo "Arenoso" do que do Latossolo Roxo.

AGRADECIMENTOS

Os autores manifestam seus agradecimentos ao Dr. Richard Hampson Bromilow pelas sugestões e comentários.

REFERÊNCIAS

GIANNOTTI, O.; ORLANDO, A.; PUZZI, D.; CALVALCANTE, R.D. & MELLO, E.J.R. Noções básicas sobre praguicidas. Generalidades e recomendações de uso na agricultura do Estado de São Paulo. *O Biológico*, 38(8/9):223-339, 1972.

- KONRAD, J.G.; CHESTERS, G. & ARMSTRONG, D.E. Soil degradation of malathion, a Phosphorodithioate insecticide. *Soil Sci. Amer. Proc.*, **33**: 259-62, 1969.
- LORD, K.A.; ANDREA, M.M.; HELENE, C.G. & RÜEGG, E.F. Laboratory tests of the persistence of pesticides in two Brazilian soils. *Arq. Inst. Biol.*, **45**(3): 197-200, 1978a
- LORD, K.A.; HELENE, C.G.; ANDREA, M.M. & RÜEGG, E.F. Sorption and movement of pesticides on thin layer plates of Brazilian soils. *Arq. Inst. Biol.*, **45**(1): 47-52, 1978b.
- MATSUMURA, F. & BOUSH, G.M. Malathion Degradation by *Thichoderma viride* and a *Pseudomonas* species. *Science*, **153**:1278-80, 1966.