

DEGRADAÇÃO DO DIURON-¹⁴C EM SOLO E EM PLANTAS DE CANA-DE-AÇÚCAR (*SACCHARUM spp.*)¹

MARIA RAPHAELA MUSUMECI², LIA EMI NAKAGAWA³, LUIZ CARLOS LUCHINI⁴,
MARCUS BARAFUSI MATALLO⁵ e MARA MERCEDES DE ANDREA²

RESUMO - Plantas de cana-de-açúcar cultivadas em lisímetros com solos Arenos-Argiloso e Argiloso tratados com diuron-¹⁴C absorveram e translocaram o diuron a partir de três semanas após a germinação. O máximo de absorção foi detectado nas amostras, quatro semanas após a germinação. A combustão de folhas de cana detectou maior absorção pelas plantas situadas no solo Arenos-Argiloso em relação ao Argiloso. Além do diuron, os metabólitos diclorofenilmetiluréia (DCPMU) e diclorofeniluréia (DCPU) foram também detectados nos extratos de folhas de quatro a oito semanas após a germinação. No tempo de 46 semanas correspondente à colheita, não se verificou a presença de radiocarbono no caldo de cana. Nos solos, ocorreu também a degradação do diuron, porém os metabólitos DCPMU e DCPU foram detectados a partir de 16 semanas nos solos Arenos-Argiloso e 32 semanas no solo Argiloso, ocorrendo, assim, degradação mais rápida do herbicida nos tecidos da planta.

Termos para indexação: herbicidas da uréia, metabólitos, fitocinética de herbicidas.

¹⁴C-DIURON DEGRADATION IN SOIL AND IN SUGAR-CANE PLANTS (*SACCHARUM spp.*)

ABSTRACT - Uptake of diuron from sugar-cane was detected in plants cultivated in lysimeter conditions in Sandy Clay soils treated with ¹⁴C-diuron. Uptake was detected from three weeks after plants germination with a maximum at four weeks. Plants from Sandy Clay had higher uptake than the plants on Clay soil. Besides diuron the metabolites dichlorophenylmethylurea (DCPMU) and dichlorophenylurea (DCPU) were also detected in the extracts of leaves of four and eight weeks after germination. At harvest, no activity was detected in the sugar-cane juices (garapa). In soils degradation of diuron to DCPMU and DCPU was also noticed at 16 weeks in Sandy Clay soil and 32 weeks in Clay soil, indicating a faster herbicide degradation in the plants tissues.

Index terms: urea herbicides, metabolites, herbicide phytocynetic.

INTRODUÇÃO

O herbicida diuron 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia é utilizado como pré-emergente para

controle seletivo de ervas daninhas em 19 culturas, incluindo a cana-de-açúcar.

Estudos sobre o comportamento do diuron utilizando o Diuron-¹⁴C em solos em lisímetros evidenciaram a persistência desse herbicida, que apresentou meia-vida de 18 semanas em solo Arenos-Argiloso, e 20 semanas em solo Argiloso (Luchini et al., 1993).

O objetivo deste estudo foi o de verificar a absorção, em condições de lisímetro, do diuron-¹⁴C por plantas de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*), e sua persistência nos solos com presença dessas plantas.

Aceito para publicação em 24 de abril de 1995.

Pesquisa parte de projeto de Cooperação Técnica Internacional - BRA 5/023 com a Agência Internacional de Energia Atômica, Viena.

² Bióloga, Dr.Sc., Centro de Radioisótopos, Inst. Biol., Av. Cons. Rodrigues Alves, 1252, CEP 04014-002 São Paulo, SP.

³ Bióloga, Centro de Radioisótopos, Inst. Biol. Bolsista do CNPq.

⁴ Químico, M.Sc., Centro de Radioisótopos, Inst. Biol.

⁵ Eng. Agr., M.Sc., Seção de Herbicidas, Inst. Biol.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados os solos: Areno-Argiloso: pH, 5,9; matéria orgânica, 1,5%; areia, 65,7%; argila, 30,6%; limo, 3,5%; CTC, 9,5 meq/100 cm³ de solo e Argiloso: pH, 5,5; matéria orgânica, 2,7%; areia, 31,2%; argila, 50,9%; limo, 17,7%; CTC, 6,7 meq/100 cm³ de solo, provenientes de regiões com plantação de cana-de-açúcar (Destilaria São João, São João da Boa Vista, SP), de área sem tratamento com herbicida.

Compostos químicos

- Diuron-¹⁴C: marcação no grupo carbonila, pureza radioquímica maior que 97,5%, atividade específica de 2,43 MBq/mg, adquirido do "Institute of Isotopes", IZINTA, Hungria.

- Diuron formulado (emulsão) 500 g/l.

- Padrões de metabólitos não marcados do diuron: diclorofenilmetiluréia (DCPMU) e diclorofeniluréia (DCPU).

Montagem do lisímetro

Foram utilizadas como lisímetros caixas de amianto de 500 L de capacidade, preenchidas com os solos coletados no campo em duas secções distintas: da superfície até 30 cm de profundidade, e de 30 cm a 60 cm de profundidade. A distribuição do solo nas caixas seguiu as mesmas camadas do campo, do fundo à superfície, num total de 480 kg de solo Areno-Argiloso e 440 kg de solo Argiloso.

Aplicação do diuron-¹⁴C e plantio da cana-de-açúcar.

Após um período de 30 dias para compactação dos solos nas caixas, uma camada de 1,0 cm de solo (= 12,5 kg) foi retirada para aplicação do herbicida em laboratório (160 mg de suspensão formulada de diuron e 300 µCi de diuron-¹⁴C). Procedeu-se ao plantio de 6 rizomas de cana-de-açúcar, variedade SP 70-143, plantadas a 10 cm de profundidade em cada caixa. O solo tratado com diuron-¹⁴C foi em seguida, distribuído de maneira uniforme na superfície das caixas.

Análises das plantas

Nos intervalos de 3, 4, 8, 16 e 46 semanas após a emergência, as plantas foram cortadas 2 cm acima do solo, e determinou-se seu peso fresco total. Subamostras de 5 ou 10 g em duplicatas das folhas dos tempos de 3, 4, 8, e 16 semanas foram finamente cortadas, e cinco amostras de 100 mg foram analisadas em relação ao conteúdo de car-

bono total por combustão seca, em Oxidizer OX-600 Harvey; o restante foi extraído em homogeneizador Virtis, com 200 ml de acetona. Alíquotas de 20 ml do extrato foram concentradas (rotevaporador a 30°C) a 1,0 ml, e aplicadas em cromatoplasas de sílica-gel em bandas de 7 cm.

As plantas de 46 semanas corresponderam à colheita da cana. Destas plantas, analisou-se o colmo e as folhas. Após determinação do peso fresco, o colmo foi processado em mini-moinho de trituração de cana. Do extrato (caldo de cana), alíquotas de 1,0 ml em triplicatas foram aplicadas em papel Whatmann nº 1, e analisadas por combustão seca. O bagaço do colmo foi finamente triturado em "Blender": alíquotas de 100 mg do tecido fragmentado foram submetidas à combustão, e amostras de 25 g, exaustivamente extraídas com 150 ml de metanol em Soxhlet. Após a extração, alíquotas de 100 mg em triplicatas do tecido foram analisadas em relação à presença de radiocarbono não extraído por combustão. As folhas foram processadas da maneira já descrita.

O teste de recuperação de diuron-¹⁴C por extração e cromatografia em camada delgada de sílica foi de 85%, e os resultados, corrigidos para este valor.

Análises do solo

Nos intervalos de 2, 4, 8, 16, 32 e 46 semanas após a aplicação do diuron, foram coletadas amostras do solo de dois diferentes pontos da caixa, com um trado (4,4 x 60,0 cm).

Os solos destas amostragens foram misturados, homogeneizados e pesados. De cada amostra foram retirados 50 g (em duplicata) para extração com acetona (200 ml) em agitador mecânico durante quatro horas. Após decantação do solo, amostras do extrato (25 ml) em duplicatas foram concentrados em rotevaporador a 40°C, secadas e retomadas em 12 ml de líquido cintilador (2-5 difenil oxazolil: 8,0 g; 4-bis-2 (5-fenil oxazolil) benzeno, 0,4 g; em Renex, 660 ml; e tolueno, 1.340 ml) para determinação do radiocarbono extraído em cintilador de amostra líquida (Beckman LS 5801). Amostras (25 ml) em duplicatas foram concentradas e retomadas em acetona para cromatografia em camada delgada de sílica (Merck 60A; F 254). Os extratos foram cromatografados juntamente com padrões não-radiomarcados do diuron e seus metabólitos. Os cromatogramas foram desenvolvidos em três sistemas de solventes: hexano:acetona (2:1); éter:metanol (9:1) e benzeno:acetona (7:3). Após o desenvolvimento e secagem, os cromatogramas foram analisados pelo aparelho de radiovarredura (Berthold LB 2723) para detecção das zonas radioativas. A sílica das regiões onde se detectou a

presença do herbicida-¹⁴C e de seus metabólitos-¹⁴C foi raspada, e o radiocarbono, quantificado por cintilação líquida.

Amostras de solo extraído (500 mg em duplicatas) foram submetidas a combustão para análise do radiocarbono não extraído, e o ¹⁴CO₂ resultante foi quantificado em cintilador, obtendo-se o balanço total do radiocarbono aplicado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Plantas

O ¹⁴C-diuron foi aplicado juntamente com o formulado, simulando um tratamento de pré-emergência, e assim, absorvido diretamente pelas plantas após a germinação. Sendo as feniluréias compostos que se acumulam principalmente na parte aérea, as folhas foram estudadas com maior relevância nestes experimentos, e em seguida, o caldo da cana, por ser a porção utilizável para consumo, como garapa ou açúcar.

Os resultados obtidos pela combustão dos tecidos de cana-de-açúcar evidenciam maior translocação de diuron-¹⁴C para plantas situadas no solo Arenoso-Argiloso em relação ao solo Argiloso. Detectou-se, nas plantas dos dois solos, um pico máximo de absorção nas plantas coletadas quatro semanas após a emergência, e ocorreu uma queda da atividade, provavelmente em virtude da degradação continuada do diuron e perda por transpiração e ¹⁴CO₂ (Tabela 1).

Segundo Nashed & Inicki (1970), a absorção das feniluréias pelas raízes parece ser passiva e governada pela absorção da água.

Observou-se maior umidade nas caixas, como consequência da água das chuvas nos períodos de até oito semanas após o início da germinação, coincidente com a maior absorção do diuron pelas plantas de cana-de-açúcar nesse período.

Além do diuron, os metabólitos DCPMU e DCPU foram também detectados em extratos das folhas de quatro e oito semanas após a germinação.

Em relação à atividade do extrato aplicada na cromatoplaça, o radiocarbono correspondeu a: Diuron (40%), DCPMU (36%) e DCPU (24%).

TABELA 1. Absorção do radiocarbono do ¹⁴C-diuron por plantas de cana-de-açúcar em solos Arenoso-Argiloso e Argiloso.

Semanas após germinação	Amostras	Arenoso-Argiloso (a)		Argiloso (b)	
		Peso fresco (g)	Diuron (µg/g)	Peso fresco (g)	Diuron (µg/g)
3	Folhas	3,9	1,60	5,7	0,44
4	"	13,1	4,40	9,8	2,40
8	"	79,3	0,73	123,4	0,66
16	"	56,4	0,18	93,9	0,27
46	"	940,0	0,08	874,0	0,07
46	Colmo	1101,9	0,49	1232,2	0,37
46	Colmo ^d	"	0,33	"	0,21
46	Caldo		nd		nd

* Aplicado ao solo ¹⁴C-diuron 302 µCi/160 mg formulado.

b Aplicado ao solo ¹⁴C-diuron 313 µCi/160 mg formulado.

c Resultados de combustão (média 5 x 100 mg).

d Combustão após extração exaustiva em Soxhlet.

Nos extratos de quatro e oito semanas, embora o principal metabólito detectado - DCPMU - possa apresentar efeito fitotóxico (Smith & Sheets, 1968), as plantas não apresentaram sinal de dano.

Em plantas coletadas em tempos correspondentes à colheita da cana-de-açúcar (46 semanas), detectou-se a presença de radiocarbono nas folhas e no colmo moído (bagaço), porém sem atividade no caldo de cana (garapa). Todavia, nos tecidos do colmo após extração exaustiva com metanol em Soxhlet, seguida de combustão, detectou-se atividade correspondente a 0,33 µg/g e 0,21 µg/g, respectivamente, em plantas do solo Arenoso-Argiloso e Argiloso (Tabela 1). Esse resultado caracteriza-se como resíduo do herbicida ou de seus metabólitos ligados aos tecidos, e, possivelmente, como presença de metabólitos conjugados com glicosídeos ou proteínas (Voll et al., 1990).

Verificou-se, em ambos os solos, decréscimo da atividade extraída desde o tempo inicial (duas semanas) até o final do experimento (46 semanas). No solo Arenoso-Argiloso, os valores decresceram de 83,9% para 27,8%, e no solo Argiloso de 86,6% para 31,0 (Tabela 2).

O radiocarbono não extraído (ligado) aumentou nas amostras dos dois solos: no solo Arenoso-Argiloso, de 16% para 72% nos tempos de duas a 46 semanas, respectivamente, e no solo Argiloso, de 13% para 68% nos mesmos tempos (Tabela 2).

TABELA 2. Atividade recuperada dos solos Arenoso-Argiloso e Argiloso após aplicação de ^{14}C -diuron. Porcentagens em relação ao aplicado.

Tempo (semanas)	Areno-Argiloso		Argiloso	
	^{14}C -Extraído (%)	^{14}C -Ligado (%)	^{14}C -Extraído (%)	^{14}C -Ligado (%)
2	83,9	16,1	86,6	13,3
4	85,0	15,0	82,1	17,9
8	60,6	39,4	70,5	29,5
16	46,8	53,1	62,1	37,8
32	48,0	52,0	59,2	40,8
46	27,8	72,0	31,4	68,5

A degradação do diuron nas plantas foi mais rápida que no solo das caixas, pois os metabólitos DCPMU e DCPU foram detectados nas amostras de solos das caixas somente 16 semanas após a aplicação (Tabela 3).

Comparando-se a degradação do diuron no solo das caixas com o solo em lisímetros sem plantas (Luchini et al., 1993), verificou-se uma degradação mais acentuada nos solos com presença das plantas. Após 32 semanas, cerca de 30% da atividade nas cromatoplasmas correspondeu ao DCPMU (Tabela 3). Nos experimentos onde o diuron foi aplicado aos solos sem plantio de cana-de-açúcar, após 39 semanas, o DCPMU correspondeu a 10% (Luchini et al., 1993). Os dados obtidos poderiam levar à hipótese de um efeito da rizosfera e exsudados, favorecendo

TABELA 3. Degradação de ^{14}C -diuron nos solos Arenoso-Argiloso e Argiloso. Porcentagens em relação ao radiocarbono total na cromatoplasma.

Tempo (semanas)	Areno-Argiloso		Argiloso	
	Diuron (%)	(DCPMU) (%)	Diuron (%)	(DCPMU) (%)
2	100,0	0,0	100,0	0,0
4	100,0	0,0	100,0	0,0
8	100,0	0,0	100,0	0,0
16	85,3	14,7	100,0	0,0
32	84,0	16,0	81,0	19,0
46	69,8	30,2	69,3	30,7

a ação microbiana da degradação do diuron, à semelhança de relatos com outros pesticidas (Rajaram & Sethunathan, 1975; Hsu & Bartha, 1979).

CONCLUSÕES

1. Plantas de cana-de-açúcar cultivadas em solos Arenoso-Argiloso e Argiloso tratados com diuron- ^{14}C absorveram e translocaram o diuron. O máximo de absorção ocorreu quatro semanas após a emergência.

2. O diuron foi metabolizado à diclorofenilmetiluréia nos tecidos de cana.

3. Resíduos do diuron ou metabólitos não foram detectados no caldo da cana-de-açúcar.

REFERÊNCIAS

- HSU, T.S.; BARTHA, R. Accelerated mineralization of two organophosphate insecticides in the rhizosphere. *Applied and Environmental Microbiology*, v.35, n.1, p.36-41, 1979.
- LUCHINI, L.C.; COSTA, M.C.; OSTIZ, B.S.; MUSUMECI, M.R.; NAKAGAWA, L.E.; ANDREA, M.M.; MATALLO, M. Behaviour of Diuron in a Sandy Clay and Clay Soils, from S. Paulo State, Brazil. In: SIMPOSIUM PESTICIDE CHEMISTRY DEGRADATION AND MOBILITY OF XENOBIOTICS, 9., 1993, Piacenza. *Proceedings...* Italia: [s.n.], 1983. p.127-133.
- NASHED, R.B.; ILNICKI, R.D. Absorption, distribution and metabolism of linuron in corn, soybeans, and crabgrass. *Weed Science*, v.18, n.1, p.25-28, 1970.
- RAJARAM, K.P.; SETHUNATHAN, N. Effect of organic source on the degradation of parathion in flooded alluvial soil. *Soil Science*, v.119, n.1, p.296-306, 1975.
- SMITH, J.W.; SHEETS, T.J. Uptake, distribution, and metabolism of monuron and diuron by several plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.15, n.1, p.577-581, 1968.
- VOLL, E.; VICTORIA FILHO, R.; CORBIN, F.T.; WORSHAM, A.D. Absorção, Acúmulo e Metabolização de ^{14}C -linuron. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.25, n.6, p.801-813, 1990.