

INFLUÊNCIA DE NUTRIMENTOS ORGÂNICOS NA PERSISTÊNCIA DO CARBARIL EM SOLOS¹

RODOBIKO HIRATA*, LUIZ CARLOS LUCHINI**, TEREZINHA BONANHO MESQUITA**, ELZA FLORES RÜEGG***

Resumen

La degradación del carbaril, evaluada por la técnica de centelleo líquido fue estudiada en dos tipos de suelos tratados con diferentes fuentes de nutrientes orgánicos.

Los resultados obtenidos muestran que después de 2 semanas de tratamiento, la degradación del carbaril bajo la influencia de las fuentes de carbono, a excepción de celulosa pura y papel de filtro fue mayor en el Latosol Rojo-Amarillo. En el Latosol todo el insecticida se degradó, no siendo este el caso del suelo Gley Húmico.

La incubación previa de los suelos con hojas de vegetales y papel de filtro durante 2 semanas, alteró de manera similar la persistencia de carbaril en los dos suelos.

Introdução

Matéria orgânica tem grande influência na fertilidade dos solos, pois além de melhorar suas propriedades físicas e químicas, mantém ativa a comunidade microbiológica. A incorporação de resíduos de plantas ao solo é um dos recursos para repor o conteúdo orgânico consumido com o crescente uso agrícola (6). Essa modificação em nutrientes orgânicos influencia a flora microbiana e conseqüentemente, o destino dos resíduos dos pesticidas no solo.

Recentemente, investigamos a influência da adição de fertilizantes (NPK) e de uma fonte de carbono (sacarose) na persistência do carbaril em dois solos com diferentes conteúdos de matéria orgânica (4). No presente trabalho, os mesmos solos foram tratados com outras fontes de carbono, algumas menos acessíveis à metabolização do que a sacarose, com a finalidade de verificar se a diminuição na persistência do carbaril com a adição de nutrientes orgânicos aos solos, já observada, é um fenômeno geral.

Material

Solos

Dois tipos de solos (4) coletados nos arredores do Instituto Biológico foram utilizados nas experiências. Um deles, o solo Gleí Húmico, é caracterizado pelo maior teor de matéria orgânica (4.33%) e o outro, o Latossolo Vermelho-Amarelo, pela pequena quantidade de matéria orgânica (0.36%). Antes dos experimentos, os dois solos, secos ao ar, foram passados numa peneira com malha de 2 mm.

Pesticida

¹⁴C-carbaril (1-Naftil N-metilcarbamato), marcado no grupo carbonílico, foi adquirido no Centro de

1 Recebido para publicação em 15 junho, 1981.

Trabalho parcialmente financiado pela Secretaria de Cooperação Econômica e Técnica Internacional-SUBIN, da Secretaria de Planejamento da Presidência da República-SEPLAN (Brasília) e pela Agência Internacional de Energia Atômica-AIEA, Viena. Os autores agradecem ao Dr. Kenneth Alan Lord pelas sugestões no delineamento dos experimentos.

* Químico, Centro de Radioisótopos do Instituto Biológico, São Paulo, Brasil-Bolsista do CNPq

** Técnicos-Químicos, Centro de Radioisótopos do Instituto Biológico, São Paulo, Brasil.

*** Pesquisador Científico, Responsável pelo Centro de Radioisótopos do Instituto Biológico, São Paulo, Brasil.

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 (obtido no Instituto Biológico) contendo 2 µg/ml de carbaril "frio" à qual se adicionou carbaril radioativo resultando solução com cerca de 70.000 dpm/ml.

Fontes de carbono

Foram utilizadas as seguintes fontes de carbono:

- a) sacarose pura (Hoechst)
- b) leite (fonte protéica com 1 e 14% de teor em gordura)
- c) óleo vegetal (de soja)
- d) celulose microcristalina pura (Merck)
- e) papel de filtro (Klabin)
- f) folha vegetal (de soja)

Métodos

Tratamento dos solos

Amostras de 10 g de solo foram pesadas em frascos esmerilhados de 250 ml. A massa (0.1 g) de cada fonte de carbono foi adicionada aos solos de acordo com os procedimentos abaixo:

- a) **sacarose**: 2.7 ml de uma solução aquosa de sacarose de concentração 37 mg/ml.
- b) **leite com 1 e 14% de teor de gordura**: 2.7 ml de uma solução de leite de concentração 37 mg/ml.
- c) **óleo de soja**: 0.1 g de óleo mais 2.7 ml de água.
- d) **celulose pura**: 0.1 g de celulose mais 2.7 ml de água.
- e) **papel de filtro**: foram feitos dois tratamentos. Em um deles 0.1 g de papel foi coberto com solo, adicionou-se em seguida 2.7 ml de água e deixou-se a mistura incubar por duas semanas. No outro, à 0.1 g de papel coberto com solo foi adicionado 2.7 ml de água.
- f) **folha de soja "seca"**: 0.1 g de folha, desidratada por um período de 24 horas em dessecador, mais 2.7 ml de água.
- g) **folha de soja "verde"**: foram feitos dois tratamentos como os descritos para o papel de filtro. Tomou-se 0.4 g de folhas "verde", recentemente colhidas, correspondentes a 0.1 g de folha "seca"

e mais 2.7 ml de água que foram adicionados às amostras dos solos. Um dos grupos de amostras foi incubado durante duas semanas.

Após esses tratamentos adicionou-se 1.0 ml de solução de carbaril radioativo. Este procedimento elevou a umidade nas amostras de solo Glei Húmico para 2/3 de sua capacidade de campo, mas foi necessário acrescentar 0.8 ml de água ao Latossolo Vermelho-Amarelo para atingir aquele conteúdo de umidade. Amostras em duplicata de cada tratamento foram analisadas em diversos intervalos.

Procedimento analítico

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 combinados 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 de solução cintiladora composta de 200 mg POPOP, 4 g PPO, 500 ml Triton-X e 500 ml de xileno ou tolueno por litro de solução.

Cromatografia em camada delgada

Secou-se uma alíquota de 5.0 ml de extrato de 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 raspada para frascos de contagem de cintilação líquida. A maior parte da radioatividade apresentava o mesmo R_f (0.38) das amostras de referência do carbaril "frio", localizadas pelo "quenching" de fluorescência sob luz ultravioleta.

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.* (5). O $^{14}\text{CO}_2$ resultante de amostras de 2.0 g de Latossolo Vermelho-Amarelo e 1.0 g de solo Glei 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 éter etilenoglicol monometílico (1 parte).

Determinação da radioatividade

As medidas radiométricas foram realizadas em espectrômetro de cintilação líquida da Nuclear Chicago, modelo Mark 1. As amostras foram contadas durante 10 minutos, e os resultados corrigidos em função da radiação de fundo e do "quenched", que foi estimado usando-se o método de razão de canal com fonte externa.

Resultados e discussão

As taxas de degradação do carbaril em dois solos modificados pela adição de várias fontes de nutrientes orgânicos, são mostradas nas Figuras 1 e 2 para os solos Glei Húmico (GH) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), respectivamente. Encontram-se em el Quadro 1 as porcentagens do ^{14}C recuperado dos solos, duas semanas após a aplicação do ^{14}C -carbaril; ensaios por cromatografia em camada delgada do material marcado com ^{14}C , extraído com diclorometano, mostrou que pelo menos 95% da radioatividade presente nestes extratos tinha o mesmo R_f que o carbaril padrão.

A degradação do carbaril foi relativamente menor no solo LVA não modificado, isto é, 53% comparado aos 46% remanescente no solo GH após sete semanas. Esses valores são semelhantes àqueles observados por Carazo *et al.* (2) trabalhando com os mesmos solos.

Adição de fontes de nutrientes, leite, sacarose e óleo de soja, induziu um aumento moderado na velocidade de degradação do carbaril no solo GH, sendo este mais evidente com leite contendo 14% de gordura, observando-se 25% de carbaril remanescente após sete semanas (Figura 1B). Entretanto, dos tratamentos com celulose pura, papel de filtro e folhas de soja, somente aquele com folhas de soja "verde" propiciou um pequeno aumento na taxa de degradação, os outros tratamentos não tendo praticamente nenhum efeito (Figura 1A).

Todas as fontes de nutrientes adicionadas aumentaram acentuadamente a velocidade de degradação do carbaril no solo LVA, as menos acessíveis sendo celulose pura e o papel de filtro (com ou sem incubação prévia). Nos outros tratamentos onde os nutrientes orgânicos foram mais efetivos, menos que 10% de carbaril restou após quatro semanas (Figuras 2A e 2B).

A velocidade de degradação do carbaril aumentou no solo LVA muito mais que no solo GH pela adição de substâncias nutritivas, a despeito da degradação ser levemente menor no solo LVA não modificado que

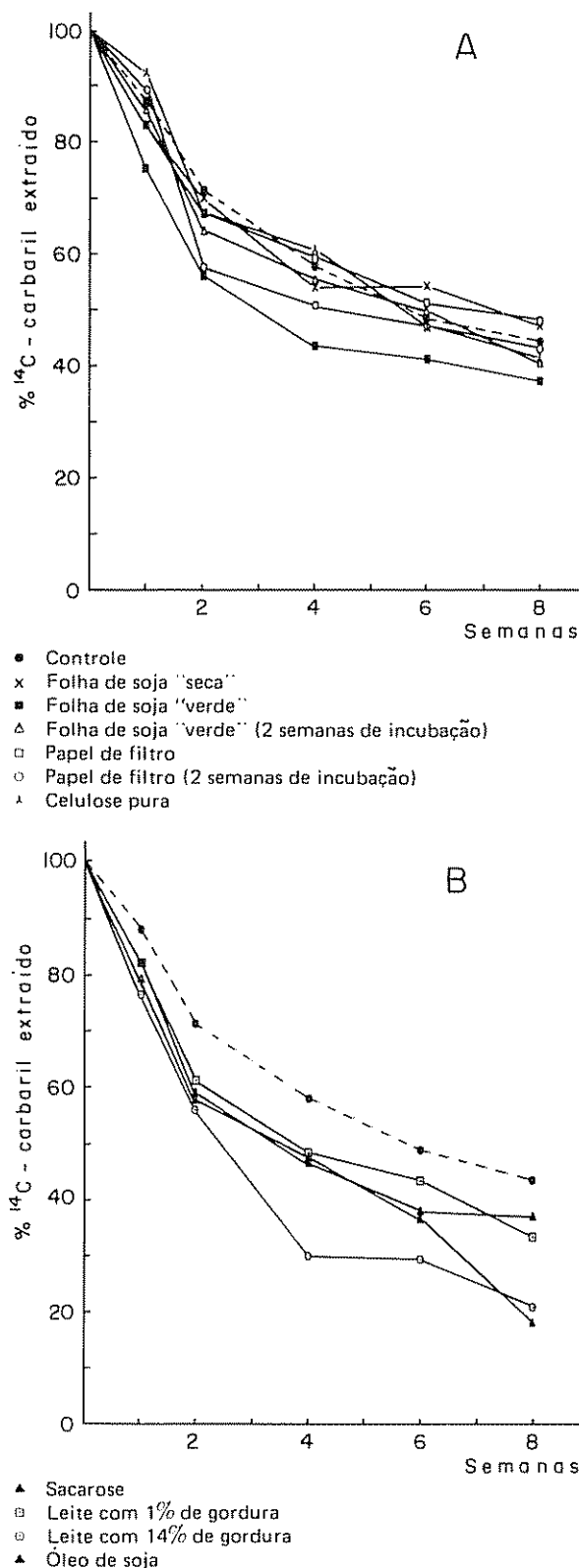


Fig 1. Porcentagem de carbaril extraído do solo Glei Húmico após adição de diferentes fontes de carbono (A = fontes com celulose; B = fontes sem celulose)

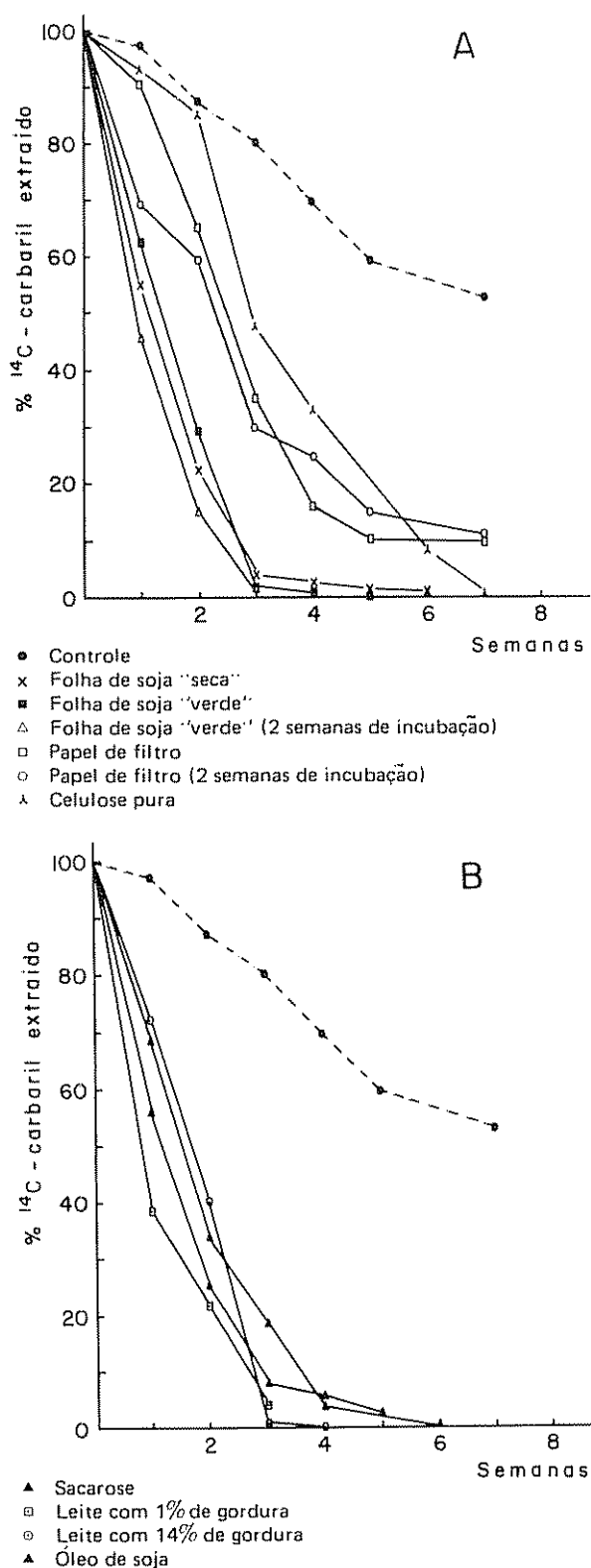


Fig. 2 Porcentagem de carbaril extraído do Latossolo Vermelho-Amarelo após adição de diferentes fontes de carbono (A = fontes com celulose, B = fontes sem celulose).

no solo GH. Hirata *et al.* (4) também obtiveram efeitos semelhantes no comportamento do carbaril nesses mesmos solos tratados com sacarose.

Como no trabalho citado (4), não há razão para supor que microorganismos naqueles dois solos responderiam diferentemente às fontes de nutrientes adicionadas: a provável razão para a falta de resposta na degradação do carbaril no solo GH aos nutrientes adicionados é o maior conteúdo de matéria orgânica deste solo que, causando adsorção mais forte do carbaril (coeficiente de absorção 128 comparado a 0.65 do LVA (3), reduziria a disponibilidade do inseticida para a degradação.

Das fontes de nutrientes que aumentam a degradação do carbaril as mais eficientes são aquelas mais facilmente disponíveis para os microorganismos. Então, por exemplo, enquanto celulose pura e papel de filtro são metabolizados muito lentamente, folhas de soja contêm compostos como a hemicelulose e amido que são mais facilmente atacadas por microorganismos do que a própria celulose.

Adicionalmente, as folhas, o leite e óleo de soja contêm alguns compostos nitrogenados; podemos então assumir que aquelas fontes de nutrientes mais facilmente disponíveis sustentam uma população de microorganismos mais elevada nos solos, resultando numa degradação mais rápida do carbaril.

Quantidades de ¹⁴C não extraível, presente nos solos após duas semanas da adição do ¹⁴C-carbaril, medidas após combustão a ¹⁴CO₂ foram, geralmente, maiores no solo GH que no LVA, a média total de todos tratamentos sendo 15.4 e 6.7% do aplicado, respectivamente (Quadro 1).

Esta diferença pode ser devida ao nível mais alto da matéria orgânica no solo GH, os produtos de degradação do carbaril reagindo com a matéria orgânica para formar resíduos não extraíveis.

Assumiu-se que o radiocarbono não encontrado por extração ou combustão tenha evoluído como ¹⁴CO₂, isto ocorrendo especialmente com o solo LVA modificado.

Neste estudo verificamos que diferentes fontes de carbono, mesmo aquelas menos acessíveis à metabolização como a celulose, podem influir na fertilidade do solo e na persistência do carbaril, modificando a flora e a fauna em solos com baixos teores de matéria orgânica.

Quadro 1. Efeitos da adição de diferentes fontes de carbono na distribuição do radiocarbono em dois solos, duas semanas após aplicação de ^{14}C -carbaril (70.000 dpm/ml).

Adição ao solo	^{14}C recuperado com % do aplicado					
	Glei Húmico			Latossolo Vermelho-Amarelo		
	Extraído ^a	Combustão	Total	Extraído ^a	Combustão	Total
Nenhuma	71	28	99	87	11	98
Sacarose	59	16	75	26	17	43
Leite (1% gordura)	62	12	74	22	5	27
Leite (14% gordura)	56	12	68	40	4	44
Óleo vegetal (soja)	58	14	72	34	17	51
Celulose pura	67	13	80	85	3	88
Papel de filtro	68	14	82	65	6	71
Papel de filtro incubado 2 semanas	57	20	77	60	5	65
Folha de soja "seca"	70	18	88	23	5	28
Folha de soja "verde"	57	22	79	29	4	33
Folha de soja "verde" incubada 2 semanas	64	13	77	15	1	16

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

Resumo

Investigou-se a degradação do inseticida carbaril em dois solos tratados com diferentes fontes de nutrientes orgânicos, utilizando-se técnicas radioisotópicas de cintilometria em líquido.

Resultados obtidos mostram que após seis semanas de tratamento a degradação do carbaril, sob a influência das fontes de carbono exceto celulose pura e papel de filtro, aumentou no Latossolo Vermelho-Amarelo onde todo inseticida foi degradado, comparado ao solo Gleí Húmico.

O tratamento com folhas de vegetais, com ou sem incubação prévia por duas semanas, modificou de modo semelhante a persistência do carbaril em ambos os solos. Comportamento análogo foi observado usando-se papel de filtro, que é fonte de carbono de metabolização mais lenta.

Literatura citada

- ALEXANDER, M. Introduction to soil microbiology. John Wiley & Sons., Inc. New York, 1977. 2nd ed., pp. 148-202.
- CARAZO, E. Degradação e outros aspectos do comportamento de ^{14}C -carbaril em dois solos do Estado de São Paulo. (Dissertação de Mestrado). ESALQ-USP, Piracicaba, pp. 28-29. 1979.
- CARAZO, E., LORD, K. A., RÜEGG, E. F. The sorption of carbaryl on soils determined by spectrophotometric and radiometric techniques. Turrialba 29:159-162. 1979.
- HIRATA, R., LORD, K. A., LUCHINI, L. C., MESQUITA, T. B., RÜEGG, E. F. The effects of added fertilizer and carbon source on the persistence of carbaryl in two types of soil. Turrialba 30(4):399-403. 1980.
- SMITH, G. N., LUDWIG, P. D., WRIGHT, K. C., BURIEDEL, W. R. Simple apparatus for combustion of samples containing ^{14}C -labelled pesticides for residue analysis. J. Agr. Food Chem. 12(2):172-175. 1964.
- THORNE, D. W. Soil organic matter, microorganisms and crop production. In Thorne, D. W., Thorne, M. D. Soil, water and crop production. AVI Publishing Company, Inc. Westport, Connecticut, 1979. pp. 82-95.

Viene de la página 440

El kelvin. Corresponde a $1/273.16$ de la temperatura termodinámica del punto triple del agua (su símbolo es K).

La candela. Es la intensidad luminosa --en dirección perpendicular y con una superficie igual a $1/600\ 000$ de metro cuadrado-- de un cuerpo negro, a la temperatura de solidificación del platino a una presión de $101\ 325$ newton por metro cuadrado.

La mole. Es la cantidad de sustancia de un sistema que contiene tantas entidades elementales como átomos hay en 0.012 kilogramos de carbono 12.

El radián. Es la medida de un plano cuyo vértice coincide con el centro de un círculo y cuya abertura es igual a la longitud de su radio subtendido como arco.

El steradián. Es la medida de un ángulo sólido con su vértice al centro de una esfera y que abarca sobre su superficie el área de un cuadrado cuyos lados tienen la longitud del radio.

Centro Interamericano de Documentación
e Información Agrícola
IICA