

LIXIVIAÇÃO DO INSETICIDA ¹⁴C-ENDOSULFAN EM SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO

VALDEMAR LUIZ TORNISIELO *
RODRIGO SANTANA PINHO **
REGINA TERESA ROSIM MONTEIRO *
MARIA APARECIDA COSTA *

A lixiviação do ¹⁴C-Endosulfan foi estudada em três solos do Estado de São Paulo, com diferentes propriedades físico-químicas. Foram montadas três colunas de lixiviação para cada tipo de solo, com 28 cm de altura, 5 cm de diâmetro e fluxo de água de 0,14 mL/min, simulando 48 horas de precipitação com intensidade de 200 mm de chuva. Coletou-se o lixiviado a cada 12 horas, determinando-se seu volume e radioatividade. Cerca de 78% da radioatividade aplicada permaneceu nos primeiros 2 cm para os três solos. O solo com menor teor de matéria orgânica e argila (Areia Quartzosa - AQ) foi o que teve maior quantidade do inseticida lixiviado. O solo com maior teor de matéria orgânica apresentou menor teor de inseticida na solução do solo para ser lixiviado. A quantidade acumulada de Endosulfan encontrada nos lixiviados, após 48 horas, foi relativamente baixa, tendo o solo AQ apresentado 0,17% do total aplicado.

1 INTRODUÇÃO

Uma das causas mais preocupantes de poluição ambiental causada por agrotóxicos é a contaminação do lençol freático. Esta contaminação está ligada a interação e ao movimento do pesticida no solo, que por sua vez depende de fatores como características do produto e tipo de solo em questão. Entre vários agrotóxicos conhecidos o Endosulfan tem sido largamente empregado, devido a sua ação eficaz, nas culturas de café, algodão e soja, não havendo produto substituto de igual eficiência (1). Deve-se considerar também que este inseticida foi liberado em caráter emergencial pelo Ministério da Agricultura, através da Portaria n° 95 de 1985, ainda em vigor.

* Seção de Ecologia, Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, Brasil. (e-mail: vltornis@cena.usp.br).

** Escola Superior de Agricultura de Lavras, MG, Brasil.

O ingrediente ativo Endosulfan (6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5-5a,6,9,9a hexahidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxatilpin-3-óxido) é um inseticida e acaricida de amplo espectro, formado pela mistura de 2 isômeros, sendo 70% de α -Endosulfan e 30% de β -Endosulfan. Classificado como organoclorado, por apresentar seis átomos de cloro em sua estrutura molecular, foi introduzido pela HOECHST (1954) e denominado comercialmente de Thiodan[®] (1, 2).

Estudos sobre o comportamento de pesticidas em solos brasileiros revelaram diferenças nos seus movimentos, em solos que apresentam propriedades físico-químicas distintas (3). Para a maioria dos pesticidas em uso, sua dissipação pode estar relacionada com processos de degradação (decomposição química e biológica) e transferência (sorção, difusão, mobilidade através da água percolada, "run-off" e absorção, exudação e bioacumulação por organismos), que influenciam o destino final destes no ambiente (4). WEBER et al., em 1982, empregaram coluna de solo para estudos de lixiviação (5), cujo método pode propiciar boa aproximação das condições do perfil no campo.

Este trabalho teve como objetivo estudar a mobilidade do inseticida clorado Endosulfan, através da técnica de colunas de lixiviação, em três tipos de solos, bem como relacionar sua mobilidade com propriedades físico e químicas destes solos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 TÉCNICA DE RADIOISÓTOPOS

O estudo do destino de pesticidas no ambiente diz respeito às transformações destes no solo e na água, adsorção e translocação no solo, metabolismo e excreção ou acumulação em plantas e animais. A técnica de radioisótopos é particularmente efetiva para este tipo de trabalho por possibilitar análise altamente sensível, permitindo processar grande número de amostras, num período de tempo curto, além de alta precisão (6).

2.2 SOLOS

Amostras de três solos, com diferentes propriedades físico-químicas (Tabela 1), foram coletadas na faixa de 0 a 15 cm de profundidade e classificados como Latossolo Roxo (LR), Latossolo Vermelho Escuro (LE) e Areia Quartzosa (AQ). Os solos foram amostrados nos seguintes locais: solo LR, na Rodovia Piracicaba - Tupi Km 6; solo LE na Rodovia Piracicaba - Rio Claro Km 14 (ambos utilizados para a cultura de cana-de-açúcar) e solo AQ, no Município de São Pedro, Rodovia São Pedro -

Charqueada Km 4 (cultivado com pastagem). Após a coleta, os solos foram secos ao ar e posteriormente passados em peneiras com malha de 1 mm.

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DOS SOLOS LATOSSOLO ROXO (LR), LATOSSOLO VERMELHO ESCURO (LE) E AREIA QUARTZOSA (AQ)

Características	Solo LR	Solo LE	Solo AQ
% areia	41.0	9.0	94.0
% silte	19.0	11.0	2.0
% argila	40.0	80.0	4.0
% matéria orgânica	3.4	3.9	0.5
pH (CaCl ₂)	4.4	4.4	4.3
CTC* (meq/100 g)	8.7	9.4	2.2

*CTC = Capacidade de troca catiônica.

2.3 COLUNAS DE LIXIVIAÇÃO

Foram utilizadas colunas constituídas de tubos de vidro com 5 cm de diâmetro, paredes de 2 mm de espessura e 40 cm de comprimento, com extremidade afunilada, formando bico de aproximadamente 5 cm de comprimento.

Para o preenchimento das colunas, colocou-se na parte inferior afunilada uma camada de areia esterilizada, seguida de uma camada de lã de vidro, e com o auxílio de espátula, completaram-se as mesmas com solos. Simultaneamente a coluna foi compactada por trepidação com auxílio de agitador de tubos, evitando segregação de partículas e presença de bolhas de ar.

As colunas foram preenchidas com solo até 26 cm de altura, imersas em água destilada, livre de gases, até saturação do solo. A aplicação do ¹⁴C-Endosulfan foi feita em 50 g de solo seco, que foi adicionado na parte superior de cada coluna, perfazendo a altura de 28 cm de solo, com três repetições para cada solo. A concentração do produto foi equivalente a 2,8 Kg/ha de ingrediente ativo, que corresponde à quantidade máxima recomendada pela boa prática agrícola. A radioatividade média aplicada em cada coluna foi de 16,02 KBq.

2.4 ATIVIDADE DO LIXIVIADO

Após a aplicação do produto radiomarcado, iniciou-se o processo de lixiviação, com aplicação de fluxo constante de água, que pré-aferido permitiu a passagem de 0,14 mL/min, simulando chuva de 200 mm em 48 horas. Coletou-se o lixiviado a cada 12 horas, cujo volume foi medido e a radioatividade determinada em alíquotas de 10 mL do material lixiviado, que foi adicionado a 10 mL da solução cintiladora "Instant Gel" e analisados por Espectrômetro de Cintilação Líquida (ECL).

2.5 ATIVIDADE DO SOLO

Após 48 horas de lixiviação e escoamento total da água das colunas, estas foram armazenadas em freezer a -16 °C, durante 24 horas, para inibição da atividade microbiana.

Os solos foram retirados das colunas, seccionados em três porções (uma de 2,0 uma de 5,0 e duas de 10,5 cm), pesados e secos ao ar livre.

Para se determinar a radioatividade das partes seccionadas realizou-se a combustão seca dos solos, utilizando 1,0 g de solo (3 repetições). A queima das amostras secas foi realizada em oxidador biológico (Biological Oxidizer OX 600) a 900 °C, durante 3 minutos, sob fluxo de oxigênio. O $^{14}\text{CO}_2$ despreendido da queima foi capturado em frasco contendo solução cintiladora; monoetanolamina e metanol (7:3 : 2,5 v.v.) e avaliado em ECL.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os mecanismos pelos quais os pesticidas são adsorvidos aos solos não são totalmente conhecidos. Vários fatores estão relacionados com a adsorção de pesticidas pelo solo. Estrutura molecular, textura do solo, acidez, temperatura, solubilidade e hidrofobicidade da matéria orgânica são alguns dos fatores mais importantes que influenciam a adsorção de um composto químico (7). A adsorção por sua vez rege os mecanismos de biodisponibilidade e movimentação dos pesticidas nos solos, e isto relaciona-se diretamente com o potencial de degradação e lixiviação do xenobionte no solo.

Estudo de degradação realizado com incubação do Endosulfan por 160 dias, em solos Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho-Escuro e Latossolo Roxo, confirmaram após análise dos resíduos por cromatografia em camada delgada, que a degradação do Endosulfan ocorreu principalmente por origem microbiológica, havendo lento desaparecimento do produto (8).

Neste trabalho, a quantidade de ^{14}C -Endosulfan lixiviada nos solos LR, LE e AQ pode ser considerada relativamente baixa, pois do total de inseticida aplicado permaneceram nos solos 97,8; 86,2 e 93,3% respectivamente. Destes percentuais permaneceram na faixa de 0 a 2 cm, isto é, no ponto de aplicação os valores de 73,4; 82,3 e 78,7% para os mesmos solos respectivamente (Tabela 2). Estes dados estão de acordo com os resultados obtidos em experimento de adsorção, no qual foi verificado que o Endosulfan apresenta médio potencial de adsorção no solo AQ e alto no solo LE (9).

TABELA 2 - RADIOATIVIDADE PARCIAL E TOTAL (Bq) DA COMBUSTÃO SECA NAS DIVERSAS CAMADAS DE SOLOS

Camadas dos Solos LR, LE e AQ			
Camada (cm)	Solo LR (% Apl.)	Solo LE (% Apl.)	Solo AQ (% Apl.)
0,0 - 2,0	11.224,00	2.033,00	11.386,00
2,0 - 7,0	3.896,00	2.503,00	2.925,00
7,0 - 17,5	111,00	44,00	115,00
17,5 - 28,0	52,00	32,00	37,00
TOTAL	15.282,00	14.612,00	14.463,00

Conforme os dados apresentados na Tabela 3 pode-se observar que, após 48 horas de lixiviação somente 0,17% do ^{14}C -Endosulfan aplicado foi lixiviado no solo AQ, enquanto que nos outros solos, os valores foram de 0,09% no LR e 0,04% no LE. Estes resultados confirmam estudos de mobilidade em placas de camada delgada de solos, nos quais os valores encontrados foram de baixa mobilidade para estes três tipos de solos (10). Entretanto, tempo maior de lixiviação deve ser pesquisado, considerando-se principalmente a remobilização do Endosulfan nos solos.

O balanço radiométrico realizado nos três solos estudados demonstrou que as perdas por volatilização ou evaporação, 2,0; 14,0 e 7,0%, respectivamente, foram baixas. Estes valores estão de acordo com os resultados obtidos em experimento realizado sobre a perda deste pesticida em superfícies, evidenciando que a perda do Endosulfan em

superfície inerte se dá com maior intensidade após 4 dias da aplicação (11).

A radioatividade do lixiviado aumentou no decorrer do tempo (Tabela 3), e com maior intensidade no solo AQ, fato este que pode estar associado ao baixo teor de matéria orgânica e argila presentes neste solo (Tabela 1). As diferenças encontradas entre os lixiviados dos solos LR e LE provavelmente se devem às características físico-químicas destes dois solos.

Os valores obtidos a partir dos testes de lixiviação no período de 48 horas, utilizando colunas de solos, mostraram-se satisfatórios, principalmente quanto a velocidade dos procedimentos já existentes para este tipo de estudo.

TABELA 3- RADIOATIVIDADE PARCIAL E TOTAL (Bq) DO LIXIVIADO COLETADO NO INTERVALO DE 12 HORAS DOS SOLOS LR, LE E AQ

Período (h)	Solo LR (% Apl.)	Solo LE (% Apl.)	Solo AQ (% Apl.)
12	2,73	1,31	1,21
24	3,11	1,10	3,68
36	3,31	1,86	10,28
48	5,61	2,69	12,00
TOTAL	14,76	7,95	27,17

4 CONCLUSÃO

Com base nas informações obtidas neste experimento concluiu-se que o inseticida Endosulfan foi pouco lixiviado nos solos LE, LR e AQ, num período de 48 horas e simulação de chuva de 200 mm, sendo que 78% do produto permaneceu no local de aplicação. O Endosulfan é bastante seguro quanto ao potencial de contaminação de águas subterrâneas, sendo que solos com relevo acidentado e sem proteção contra erosão podem potencializar a contaminação de cursos d'água por "run off".

Abstract

Leaching of ^{14}C -Endosulfan insecticide was studied in soil columns of three soils of São Paulo State, Brazil, with different physical-chemical properties. A water flux of 0.14 mL/min was established, simulating a pluviometric precipitation of 200 mm in 48 hours. For all soils, an average of 78% of the total radioactivity applied was retained in the first two centimeters of soil profile. The soil with the lowest organic matter and clay contents (sandy soil) showed the highest amount of the leached insecticide. The higher the organic matter content of a soil, the higher its sorption and consequently, there is less available material to be leached. In all soils, however, the amount of Endosulfan found in the leachate was low, corresponding to 0.17% of the maximum radioactivity used in the tests.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 GELMINI, G.A., NOVO, J.P.S., ZAMORIOLLI, D.P. **Coletânea de portarias e informações gerais sobre defensivos agrícolas e receituário agrônomo**. 3.ed. Campinas : CATI, 1986. p.159-161.
- 2 GOEBEL, H. Chemical and physical properties of Endosulfan and its degradation products. **Residue Reviews**, New York, v. 83, p. 6-112, 1982.
- 3 LUCHINI, L.C., HIRATA, R., RUEGG, E.F. Sorção e mobilidade de pesticidas associados a propriedades físico-químicas de solos de Cerrado do Estado de São Paulo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 19, n. 2, p. 157-162, 1984.
- 4 WEBER, J.B. **Pesticide dissipation in soils as a model for xenobiotic behavior**. Vienna: IAEA-SM (297/45), 1975.
- 5 WEBER, J.B., WHITACRE, D.M. Mobility of herbicides in soils columns under saturated-flow conditions. **Weed Science**, v. 30, p. 579-584, 1982.
- 6 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Laboratory training manual on the use of nuclear techniques in pesticide research**. Vienna, 1983. 291 p. (Technical Reports Series, 225).
- 7 BAILEY, G.W., WHITE, J.L. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. **Residue Reviews**, New York, v. 32, p. 29-92, 1970.

- 8 MONTEIRO, R.T.R., HIRATA, R., ANDREA, M.M.; WALDER, J.M.M.; WIENDL, F.M. Degradação do inseticida (C-14) Endosulfan em três solos do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 13, p. 163-8, 1989.
- 9 TORNISIELO, V.L., SILVA, P.M. **Avaliação da adsorção/desorção do inseticida Endosulfan**. Piracicaba : CENA, 1993. 18 p. (Relatório técnico).
- 10 TORNISIELO, V.L., SILVA, P.M. **Avaliação da mobilidade do inseticida Endosulfan**. Piracicaba : CENA, 1993. 18 p. (Relatório técnico).
- 11 GORBACH, S. The environmental behavior of Endosulfan and residue values. **Residue Reviews**, New York, v. 83, p. 52-88, 1982.