

AVALIAÇÃO DOS TEORES DE ENDOSULFAN EM DIFERENTES PROFUNDIDADES DO SOLO*

Odete N.K. INOMATA**
Vera R.R. LEMES**
Heloisa H. C. BARRETTO**

RIALA 6/815

INOMATA, O.N.K.; LEMES, V.R.R.; BARRETTO, H.H.C. Avaliação dos teores de endosulfan em diferentes profundidades do solo. *Rev. Inst. Adolfo Lutz* 56 (2): 53-56, 1996.

RESUMO: Amostras de solo arenoso tratado com o produto formulado Thiodan 35 EC (350 g/L), aplicado por pulverização sob condições de boa prática agrícola nas dosagens simples e dupla de 6,0 e 12,0 L/ha., 7,65 e 15,3 L/ha, enviadas por uma Estação Experimental em Cosmópolis Estado de São Paulo foram coletadas e analisadas a fim de serem avaliados os teores de resíduo de endosulfan, em três níveis de profundidade, após um determinado período de 14, 90, 180, 570 e 930 dias. O método de análise utilizado foi o descrito por Mitchell, com modificações que permitiram obter melhores recuperações nas amostras testemunhas fortificadas ao nível de 0,01 mg/kg de α e β endosulfan e de 0,02 mg/kg de sulfato de endosulfan (86,0%, 82,0% e 80,0% respectivamente). Na profundidade de 0-30 cm foi determinado o metabólito sulfato, em 100,0% das amostras (0,01-0,35 mg/kg), o isômero β em 88,9% (<0,01 - 0,21 mg/kg) e o α endosulfan em 66,7% (<0,01 - 0,11 mg/kg). Na profundidade de 30-60 cm as amostras analisadas mostraram que 66,7% (0,01 - 0,07 mg/kg) continham o sulfato, 44,4% (<0,01 - 0,02 mg/kg) o β e 33,3% (<0,01 - 0,02 mg/kg) o α . As amostras de solo colhidas na profundidade de 60-90 cm não apresentaram resíduos ao nível do limite de determinação de 0,01 mg/kg (ppm) para os isômeros e metabólito, exceto em uma com valor de 0,01 mg/kg (ppm) para o sulfato. Os valores de endosulfan encontrados decresceram no solo arenoso estudado à medida que aumentou a profundidade.

DESCRIPTORIOS: solo, resíduos de endosulfan, pesticidas organoclorados, detecção por cromatografia a gás, resíduos de pesticidas, determinação.

INTRODUÇÃO

Endosulfan é um inseticida e acaricida não sistêmico do grupo éster do ácido sulfuroso de diol cíclico clorado. No Brasil, seu uso é autorizado em partes aéreas de diversas culturas, sendo que o produto formulado como concentrado emulsionável, tem classificação toxicológica I até 360 g/L. Entretanto, como é altamente tóxico para algumas espécies aquáticas, principalmente peixes, deve-se tomar cuidados especiais com locais próximos a mananciais, rios ou lagos ou com declives que facilitem o seu arraste.

No dia a dia, inseticidas podem atingir o solo através de arraste pela água de chuva e derramamento durante a aplicação. Sua dissipação depende das propriedades do solo, da natureza do pesticida e das condições climáticas.

Os isômeros α e β apresentam uma meia vida de 30 a 70 dias em solo. As condições ambientais, características físico-químicas e tipos de microorganismos presentes são fatores que influenciam a degradação dos mesmos.

O metabólito sulfato de endosulfan degrada mais lentamente, sendo o maior produto de degradação em solo. Considera-se resíduo de endosulfan a soma dos níveis encontrados dos isômeros α e β e sulfato.^{7,9}

Devido ao interesse de se conhecer a influência da profundidade sobre a dissipação do endosulfan no solo foram avaliados os níveis de seus resíduos, representados pela soma dos isômeros α , β e sulfato de endosulfan, em solo tratado com a formulação Thiodan 35EC (350 g/L) em três faixas de profundidade e diferentes intervalos de coleta.

MATERIAL E MÉTODO

Material

O experimento de campo foi realizado em uma Estação Experimental situada em Cosmópolis, Estado de São Paulo. Foi aplicado Thiodan 35 EC (350 g/L) em solo arenoso com pulverizadores, sob condições agrícolas e climáticas representativas, seguindo uma boa prática agrícola nas dosagens simples e dupla (6,0

* Realizado na Seção de Aditivos e Pesticidas Residuais do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, SP. Apresentado no IUPAC/GARP Workshop on Pesticides Uses and Environmental Safety in Latin America, 1996.

** Do Instituto Adolfo Lutz

e 12 L/ha.) e (7,65 e 15,30 L/ha). Paralelamente foram colhidas amostras do mesmo tipo de solo sem aplicação do inseticida (testemunha) nas mesmas condições.

Após 14, 90, 180, 570 e 930 dias foram coletadas 36 amostras de solo em 3 níveis de profundidade: 0-30cm, 30-60 cm e 60-90 cm, acondicionadas em papel laminado, devidamente identificadas e enviadas ao laboratório, congeladas.

Método

O método analítico utilizado foi o descrito por Mitchell⁵ com modificação na extração para uma mistura de diclorometano:hexano na proporção de 1:4 em volume e na purificação com florisil desativado a 5%⁴. Como controle foram feitas recuperações com

amostras testemunhas fortificadas com 5mL de uma mistura de padrões nas seguintes concentrações: 100 ng/mL de α endossulfan, 100 ng/mL de β endossulfan e 200 ng/mL de sulfato de endossulfan.

A identificação e quantificação foi feita por cromatografia a gás nas seguintes condições: cromatógrafo CG 90 com detector de captura de elétrons, fonte de níquel, equipado com coluna espiralada de vidro de 6 pés de comprimento por 1/8 de polegada de diâmetro interno, com fase estacionária, 1,5% OV17 + 1,95% OV210 em Chromosorb Q II 100/120 mesh, temperatura da coluna, 208°C, temperatura do injetor, 220°C, temperatura do detector, 260°C, fluxo de Nitrogênio, 40 ml/min. O limite de determinação foi de 0,01 mg/kg (ppm) para os isômeros e metabólito.

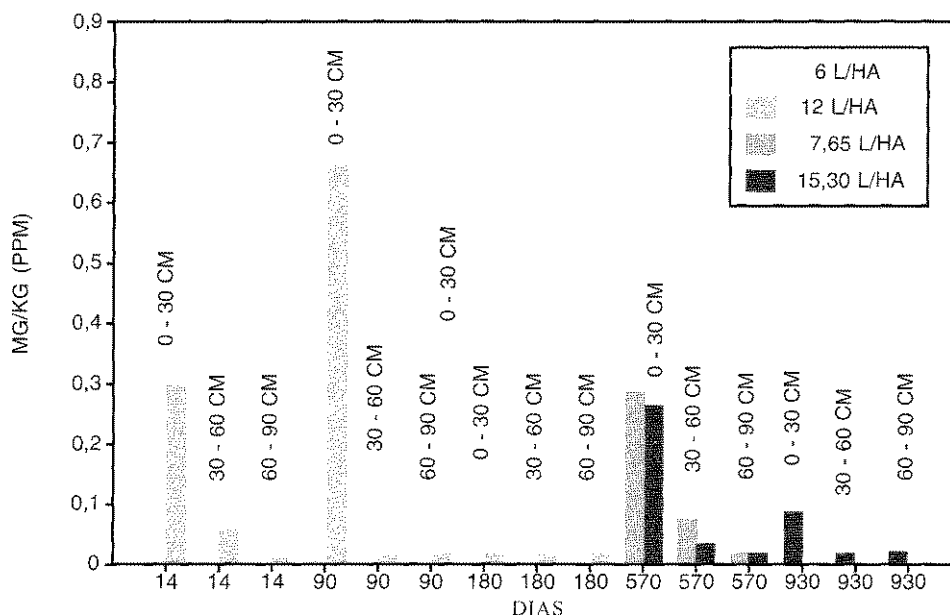


Figura 1 - Níveis de endossulfan total em mg/kg (ppm) em amostras de solo tratadas com Thiodan de acordo com as respectivas dosagens em (L/ha) e intervalos de coleta em (dias).

TABELA I

Distribuição dos resíduos de endossulfan (α , β e sulfato), em mg/kg, encontrados em solo arenoso de acordo com os diferentes intervalos de coleta (dias)

Tempo (dias)	Tratamento EC (L/ha)	PROFUNDIDADE								
		0 - 30 cm			30 - 60 cm			60 - 90 cm		
		α end.	β end.	sulfato de end.	α end.	β end.	sulfato de end.	α end.	β end.	sulfato de end.
14	Testemunha	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
14	6,00	0,10	0,09	0,06	0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
14	12,00	0,11	0,11	0,08	0,02	0,02	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
90	6,00	<0,01	0,02	0,06	0,01	0,02	0,07	<0,01	<0,01	<0,01
90	12,00	0,11	0,21	0,35	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
180	6,00	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
180	12,00	<0,01	0,02	0,07	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
570	Testemunha	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
570	7,65	0,02	0,04	0,20	<0,01	0,01	0,04	<0,01	<0,01	<0,01
570	15,30	0,02	0,05	0,16	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	0,01
930	Testemunha	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
930	15,30	0,01	0,02	0,05	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado do estudo de recuperação em amostra de solo fortificada com endosulfan foi de 86,0% para α , 82,0% para β e 80,0% para sulfato de endosulfan.

A tabela I contém os valores dos resíduos dos isômeros e metabólito de endosulfan encontrados nas amostras de solo tratadas com o produto formulado e nas amostras testemunhas.

Na figura 1 estão distribuídas as somatórias dos resíduos de endosulfan das amostras tratadas conforme os diferentes intervalos de coleta.

O α endosulfan foi encontrado em 6 (66,7%) das amostras de 0-30 cm em níveis que variaram de < 0,01 a 0,11 mg/kg, em 3 (33,3%) na profundidade de 30-60 cm em níveis de < 0,01 a 0,02 mg/kg e em 0 (0,0%) de 60-90 cm. O β endosulfan foi o mais frequente, sendo detectado em 8 (88,9%) das amostras de profundidade 0-30 cm em níveis que variaram de < 0,01 a 0,21 mg/kg, em 4 (44,4%) das de profundidade 30-60 cm em níveis de < 0,01 a 0,02 mg/kg e em 0 (0,0%) das de 60-90 cm.

O sulfato de endosulfan foi determinado em 9 (100,0%) das amostras de profundidade 0-30cm em níveis que variaram 0,01 a 0,35mg/kg e 6(66,7%) das de profundidade de 30-60cm em níveis de < 0,01 a 0,07 mg/kg.

As amostras de solo colhidas à profundidade de 60-90 cm não apresentaram resíduos ao nível de 0,01 mg/kg(ppm), exceto 1(11,1%) que apresentou 0,01 mg/kg(ppm) de sulfato.

Os valores encontrados decrescem à medida que aumenta a profundidade, conforme pode ser observado na Fig. 1.

Mohapatra, S.P. et al⁶ em um monitoramento de pesticidas organoclorados em água numa zona rural no norte da Índia encontrou endosulfan em níveis que variaram até 127 ng/L, onde a contaminação foi atribuída provavelmente a poluição do Rio Ganga e ao carreamento através da chuva de resíduos não degradados da superfície do solo.

Agnihotri, N.P. et al¹. encontrou resíduos de endosulfan em concentrações que variaram de 2 a 190 ng/g em solo superfície (0-15 cm) e de 4 - 93 ng/g em solo de sub superfície (0-30 cm), em um estudo de inseticidas organoclorados em solos agrícolas da Índia-Gangatic na Índia. Atribuiu à evaporação da água o fato dos resíduos de pesticidas não degradados permanecerem na superfície.

Wan, M.T. et al⁸ estudou água, solo e sedimento de uma área de drenagem no Valley of British da British Columbia no Canadá. Resíduos de endosulfan foram encontrados em níveis até 7,825 μ g/kg em solos, sendo que os valores do isômero beta foram até 8 vezes maiores que os de alfa endosulfan.

Ghadiri, H et al³ estudou a degradação de pesticidas organoclorados em solos através de câmara fechada com controle das condições ambientais e ao ar livre. Concluiu que com o estudo à temperatura constante de 30°C o grau de degradação é de 3 a 5 vezes maiores do que as meias-vidas de todos os pesticidas estudados sob temperaturas variáveis de condições ao ar livre. O estudo mostra que o grau de degradação no solo, de aldrin e dieldrin reduz significativamente quando se aplica endosulfan, indicando possível efeito tóxico em micro-organismos responsáveis por suas degradações e tempo de vida destes pesticidas organoclorados já existentes nos solos.

Considerando os diferentes tratamentos efetuados, os resultados da maior dosagem e maior intervalo de coleta ainda apresentou resíduos na menor profundidade estudada.

CONCLUSÃO

O endosulfan em solo arenoso não mostrou grande tendência de dissipação em relação a profundidade. Apresentou nas condições de estudo uma certa estabilidade, decompondo-se vagarosamente no intervalo de tempo estudado.

RIALA 6/815

INOMATA, O.N.K.; LEMES, V.R.R.; BARRETTO, H.H.C. Residues of endosulfan in different depths of soil.
Rev. Inst. Adolfo Lutz, 56 (2): 53-56, 1996.

ABSTRACT: Sand soil samples from Experimental Station in Cosmópolis State of São Paulo treated with Thiodan 35 EC, a productt formulation containing 350 g/L of the active ingredient, were analysed for endosulfan residues. The application rates were 6.0; 7.65; 12.0 and 15.3 L/ha by spraying method. The collection was made 14, 90, 180, 570 and 930 days after the product application. Also, sampling was performed at three different depths. Residues were determined according to the analytical method described by Mitchell with modification in order to improve the recovery range. Recoveries found for α , β and endosulfan sulphate were 86.0%, 82.0%, and 80.0%, respectively, from fortified samples at 100 ng/ml for both α and β isomers, and 200 ng/ml for endosulfan sulphate. Sampling from 0-30 cm soil depth provided samples which presented 100.0% (0,01 -0,35 mg/kg) of the sulphate metabolite, 66.7% (<0,01 - 0,11 mg/kg) of α , and 88.9% (<0,01 - 0,21 mg/kg) of β isomer. From the 30-60 cm of depth samples presented 66.7% (<0,01 - 0,07 mg/kg) of sulphate, 44.4 % (<0,01 - 0,02 mg/kg) of β , and 33.3% (<0,01 - 0,02 mg/kg) of α isomer. No residues were found in samples collected from 60-90 cm of depth, except one with 0,01 mg/kg of sulphate. The limit of determination (LD) was 0.01 mg/kg. Levels of endosulfan decreasing with increasing of depths.

DESCRIPTORS: soil, endosulfan residues, residues, organochlorine pesticide, gas chromatography detection, pesticide residues, determination.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGNIHOTRI, N.P. et al - Organochlorine insecticide residues in agricultural soils of the Indo-Gangetic Plain. *Environmental Monitoring and Assessment* **40**: 279-288, 1996.
2. BRASIL. Leis, decretos, etc. - Portaria SNVS nº 10 de 08/03/85, Ministério da Saúde. Diário Oficial, Brasília, 14 mar. 1985.
3. GHADIRI, H. et al. - Degradation of organochlorine pesticides in soils under controlled environment and outdoor conditions. *Journal of Environmental Management*. **43/2**:141-151, 1995.
4. LEMES, V.R.R.; Inomata, O.N.K.; Barretto, H.H.C. - Resíduos de endosulfan em tubérculos e frutos. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, **53** (1/2): 49-54, 1993.
5. MITCHELL, L.R.- Collaborative study of the determination of endosulfan, endosulfan sulfate, tetrasul and tetradifon residues in fresh fruits and vegetables. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*. **59**(1): 209-212, 1976.
6. MOHAPATRA, S.P. et al- Ground water contamination by organochlorine insecticide residues in a rural area in the Indo-Gangetic Plain. *Environmental Monitoring and Assessment* **35**:155-164, 1995.
7. TOMLIN, C.- The Pesticide Manual. United Kingdom. Cambridge, 10th ed. British Crop Protection Council, 1995.
8. WAN, M.T. et al - Distribution of endosulfan residues in the drainage waterways of the lower Fraser Valley of British Columbia. *Journal of Environmental Science and Health Part B Pesticides, - Food Contaminants and Agricultural Wastes*. **30/3**: 401-433, 1995.
9. WORLD HEALTH ORGANIZATION, Geneva, 1984. Endosulfan. Geneva, WHO, 1984. 62p. (Environmental Health Criteria 40).

Recebido para publicação em 25/10/96