

**METABÓLITOS TÓXICOS DO DISSULFOTON: COMPORTAMENTO  
EM FEIJOEIRO, NO SOLO E EM SOLUÇÃO NUTRIENTE**

**Mara Mercedes de Andréa**

**Orientador: FREDERICO MAXIMILIANO WIENDL**

**Dissertação apresentada à Escola Superior  
de Agricultura "Luiz de Queiroz", da  
Universidade de São Paulo, para obtenção  
do título de Mestre em Agronomia, Área de  
Concentração: Energia Nuclear em Agricultura**

**PIRACICABA  
Estado de São Paulo - Brasil  
Outubro, 1986**

Dedico à memória de meu irmão  
EDUARDO A. DE ANDRÉA  
que me despertou o interesse pela Biologia.

AGRADECIMENTOS

- À meus pais pelo apoio em todos os sentidos.
- À Elizabeth Carazo que me abriu muitas portas;
- ao meu orientador Prof.Dr. Frederico Maximiliano Wiendl que desde o primeiro contato soube ser amigo;
- à Dra. Elza Flores R<sup>u</sup>egg pela amizade, por ter facilitado a realização e pela revisão deste trabalho;
- ao colega e amigo Luiz Carlos Luchini pelo interesse, apoio e paciência nas discussões científicas.
- À Alberto Collier de Andréa, meu irmão, pela hospitalidade em Limeira.
- À Mara Helena e Arlindo Lourenço Gomes Jr. pelo apoio e estímulo.
- À Antonia Riccetti pelo estímulo e amizade.
- À Terezinha Bonanho e Sonia de Barros Ostiz pela ajuda efetiva.
- Às seguintes pessoas que foram imprescindíveis para a execução do trabalho: Dr. C.A. Campaci, Dr. José O. Sartori que atendeu meu pedido junto à Bayer do Brasil S.A., Sérgio Vianna pelas fotografias, equipe da Seção de Desenho do Instituto Biológico pela execução dos gráficos, Dr. Richard H. Bromilow pelas sugestões, Dr. Virgilio F. do Nascimento Filho, José Osório Bertoli e Ivonne Fanti Bianco pela detecção das amostras.
- Aos coordenadores do curso de pós-graduação: Dr. Ricardo Sgrillo, Dr. Reynaldo Victoria e Dr. Julio M.M. Walder.
- Aos colegas do Centro de Radioisótopos do Instituto Biológico pelo estímulo.

- À equipe da Seção de Radioentomologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura.
- Ao CNPq pela bolsa de estudos para o curso e EMBRAPA pelo auxílio;
- à todos que ajudaram até indiretamente, e

enfim, faço minhas as palavras do escritor Carlos Scliar: "Eu agradeço tudo a todos".

## ÍNDICE

	<u>Página</u>
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
RESUMO.....	xi
SUMMARY.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1. Considerações Gerais.....	4
2.2. Mecanismo de ação.....	5
2.3. Toxicidade.....	8
2.4. Metabolismo no vegetal.....	9
2.5. Persistência e atividade biológica nos solos....	12
2.6. Mobilidade nos solos.....	16
2.7. Influência de microrganismos.....	19
2.8. Influência da temperatura.....	21
2.9. Influência de fatores químicos das moléculas e do solo.....	23
2.10. Comportamento em ecossistemas.....	24
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	36
3.1. Material.....	36
3.1.1. Planta.....	36
3.1.2. Solos.....	36
3.1.3. Agrotóxico.....	37

	<u>Página</u>
3.1.4. Solução nutriente.....	40
3.2. Métodos.....	40
3.2.1. Capacidade de campo.....	41
3.2.2. Testes de recuperação.....	41
3.2.2.1. Solos.....	41
3.2.2.2. Plantas.....	42
3.2.3. Extração de solos.....	43
3.2.4. Extração de plantas.....	44
3.2.5. Combustão úmida.....	44
3.2.6. Montagem do experimento.....	46
3.2.6.1. Adsorção.....	46
3.2.6.2. Translocação.....	47
3.2.6.3. Degradação na planta.....	48
3.2.6.4. Translocação do inseticida do solo para a planta.....	49
3.2.7. Cromatografia em camada delgada e autorradiografia.....	49
4. RESULTADOS.....	51
4.1. Capacidade de campo.....	51
4.2. Recuperação do método de extração nos solos.....	51
4.3. Recuperação do método de extração em plantas.....	52
4.4. Recuperação do método de combustão.....	52
4.5. Adsorção.....	52
4.6. Translocação dos metabólitos de dissulfoton- <sup>14</sup> C da solução nutriente para o feijoeiro.....	52

Página

4.7. Degradação na solução nutriente.....	53
4.8. Degradação na planta após translocação dos metabólitos- <sup>14</sup> C.....	53
4.9. Translocação dos metabólitos de dissulfoton- <sup>14</sup> C dos três tipos de solos para o feijoeiro.....	61
4.10. Cromatografia em camada delgada e autorradiografia dos extratos de soluções, plantas e solos.....	82
5. DISCUSSÃO.....	87
6. CONCLUSÕES.....	98
LITERATURA CITADA.....	100

## LISTA DAS TABELAS

<u>Tabela</u>	Página
1- Características físicas e químicas dos solos Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), Terra Roxa Estruturada (TRE) e Podzólico Vermelho Amarelo (PVA).....	38
2- Translocação e degradação no feijoeiro dos metabólitos- <sup>14</sup> C provenientes de solução nutriente.....	57
3- Porcentagem de recuperação do radiocarbono em relação à quantidade aplicada na solução nutriente e fator de bioconcentração (F B C ).....	58
4- Recuperação e distribuição do radiocarbono nas plantas após períodos variáveis de contato com solo LVA tratado com metabólitos- <sup>14</sup> C.....	63
5- Porcentagem de recuperação do radiocarbono em relação à quantidade aplicada no solo LVA e fator de bioconcentração (F B C ).....	64
6- Recuperação e distribuição do radiocarbono nas plantas após períodos variáveis de contato com solo TRE tratado com metabólitos- <sup>14</sup> C.....	69
7- Porcentagem de recuperação do radiocarbono em relação à quantidade aplicada no solo TRE e fator de bioconcentração (F B C ).....	70
8- Recuperação e distribuição do radiocarbono nas plantas após períodos variáveis de contato com solo	



<u>Tabela</u>	<u>Página</u>
PVA tratado com metabólitos- <sup>14</sup> C.....	76
9- Porcentagem de recuperação do radiocarbono em relação à quantidade aplicada no solo PVA e fator de bioconcentração (F. B. C.).....	80

## LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
1- Fotografia do autorradiograma de cromatografia em camada delgada do padrão dos metabólitos- $^{14}\text{C}$ aplicado à solução e aos solos.....	39
2- Fotografia do autorradiograma de um exemplar de feijoeiro após 3 dias em contato com solução nutriente contendo os metabólitos- $^{14}\text{C}$ .....	54
3- Fotografia do autorradiograma de cromatografia em camada delgada de extrato orgânico da solução nutriente contendo os metabólitos- $^{14}\text{C}$ .....	55
4- Distribuição do $^{14}\text{C}$ nos feijoeiros após permanência durante 3 dias em solução nutriente contendo metabólitos do dissulfoton- $^{14}\text{C}$ seguida de transferência para solução nutriente sem metabólitos.....	59
5- Distribuição do $^{14}\text{C}$ nos feijoeiros cultivados em solo LVA tratado com metabólitos de dissulfoton- $^{14}\text{C}$ .	65
6- Recuperação do $^{14}\text{C}$ nos feijoeiros e no solo LVA tratado com metabólitos de dissulfoton- $^{14}\text{C}$ .....	68
7- Distribuição do $^{14}\text{C}$ nos feijoeiros cultivados em solo TRE tratado com metabólitos de dissulfoton- $^{14}\text{C}$ ....	71
8- Recuperação do $^{14}\text{C}$ nos feijoeiros e no solo TRE tratado com metabólitos de dissulfoton- $^{14}\text{C}$ .....	75

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
9- Distribuição do $^{14}\text{C}$ nos feijoeiros cultivados em solo PVA tratado com metabólitos de dissulfoton- $^{14}\text{C}$ .	77
10- Recuperação do $^{14}\text{C}$ nos feijoeiros e no solo PVA tratado com metabólitos de dissulfoton- $^{14}\text{C}$ .....	81
11- Fotografia do autorradiograma de cromatografia em camada delgada de extrato orgânico de raízes e folhas.....	83
12- Fotografia do autorradiograma de cromatografia em camada delgada de extrato orgânico dos solos LVA e TRE.....	84
13- Fotografia do autorradiograma de cromatografia em camada delgada de extrato orgânico do solo PVA.....	85

---

RESUMO: METABÓLITOS TÓXICOS DO DISSULFOTON: COMPORTAMENTO EM  
FEIJOEIRO, NO SOLO E EM SOLUÇÃO NUTRIENTE

---

Autora: MARA MERCEDES DE ANDRÉA

Orientador: PROF.DR.FREDERICO MAXIMILIANO WIENDL

Neste trabalho estudou-se a absorção, translocação e degradação em feijoeiro de três metabólitos do inseticida dissulfoton-<sup>14</sup>C provenientes de solução nutriente e de três tipos de solos brasileiros.

Os metabólitos, provavelmente sulfóxido, sulfóxido fosforotiolato e sulfona do dissulfoton, foram extraídos da solução nutriente, solos e plantas com solventes orgânicos e quantificados pelo sistema de cintilação líquida. Os extratos orgânicos foram cromatografados em camada delgada e autorradiografados para visualização dos compostos. Plantas e solos também foram submetidos à combustão úmida para determinação dos resíduos ligados aos materiais.

Determinou-se que em condições de laboratório quanto maior a adsorção dos metabólitos aos solos menos pôde ser absorvido pelos feijoeiros neles plantados. Embora os valores de adsorção tenham variado pouco, mostraram alguma influência, pois plantas provenientes de solução nutriente apresentaram maiores quantidades de radiocarbono do que as provenientes de solos.

Tanto as plantas provenientes de solução nutriente quanto dos solos metabolizaram os compostos aplicados até compostos hidrossolúveis atóxicos. Os metabolismo nas plantas foi rápido o suficiente para não indicar problemas de bioconcentração e contaminação das sementes, porém nos solos os compostos aplicados quase não se dissiparam indicando possibilidade de contaminação do ambiente.

Os resíduos ligados nas plantas foram praticamente insignificantes porém nos solos foram crescentes em relação ao tempo e mostraram alguma relação com o conteúdo de matéria orgânica.

Concluindo, o perigo potencial do aparecimento de resíduos e conseqüente contaminação do ambiente pelas plantas que absorveram estes metabólitos parece não existir. Porém, os compostos podem permanecer nos solos e conseqüentemente poluir o ambiente edáfico.

---

SUMMARY: TOXIC METABOLITES OF DISULFOTON: BEHAVIOUR IN BEAN-  
SEEDLINGS, IN SOIL, AND IN NUTRIENT SOLUTION

---

---

Author: MARA MERCEDES DE ANDRÉA

Advisor: PROF.DR.FREDERICO MAXIMILIANO WIENDL

This work dealt with the absorption, translocation and degradation in bean-seedlings of three toxic metabolites of the pesticide <sup>14</sup>C-disulfoton from nutrient solution or three different types of Brazilian soils.

The metabolites, probably disulfoton sulfoxide, disulfoton oxon sulfoxide, and disulfoton sulfone, were extracted with organic solvents from the nutrient solution, soils and seedlings, and were quantified by liquid scintillation system. The organic extracts were thin-layer chromatographed and autoradiographed to visualization of the compounds. Seedlings and soils were also wet-combusted to determine the bound-residues of the materials.

Under laboratory conditions, the higher the soil-sorption of the metabolites the smaller the absorption by the

seedlings in these soils. Although the sorption values had varied little they showed some influence because seedlings from nutrient solution presented higher amounts of radiocarbon than that from soils.

Both seedlings from nutrient solution and from soils metabolized internally the applied compounds to the non-toxic water-soluble compounds. The metabolism into the seedlings was fast enough to do not indicate problems of bio-concentration and contamination of the seeds, but the applied compounds did almost not dissipate in the soils indicating a possible environmental contamination.

The bound-residues were almost insignificant in the seedlings but increasing in the soils related to time, and showed some relation with the organic matter content of the soils.

Concluding, it seems that the potential hazard of residue appearing and consequently environmental contamination represented by the seedlings that absorbed these metabolites does not exist. However, these compounds can remain in the soils and then they could pollute the edaphic environment.

---

## 1. INTRODUÇÃO

---

O uso de agrotóxicos será ainda necessário para se manter a produção de alimentos até que possam ser substituídos por técnicas de controle biológico ou de melhoramento genético que sejam aplicáveis a todas as pragas de maior interesse econômico. Enquanto estes estudos ainda não abrangerem todas as pragas de interesse econômico, esses compostos serão utilizados pelos agricultores sem que se saiba, em realidade, o que de fato ocorre no ambiente após sua aplicação.

Ao mesmo tempo, as informações científicas têm fornecido conhecimento dos efeitos indesejáveis incluindo os problemas de impacto negativo que apareceriam no ambiente e têm conduzido à formulação de recomendações para uso apropriado, precauções, índice de tolerância e nível de resíduos aceitável para comercialização dos alimentos. Neste ponto o estudo do comportamento de agrotóxicos marcados com radioisótopos



tem aumentado pois facilitam a detecção de quantidades a nível de resíduos, em menor quantidade de tempo para análise. Além disso, as propriedades físicas dos radioisótopos permitem o rastreamento do composto, ou metabolitos formados a partir dele, em todos os segmentos do ambiente em estudo.

Com estes estudos têm se verificado que os agrotóxicos podem permanecer no ambiente causando mudanças ecológicas. No solo, podem ser aplicados diretamente para controle de pragas edáficas, ou podem atingí-lo a partir de aplicações aéreas, ou queda da folhagem tratada. Lá, os resíduos dos agrotóxicos ou dos metabólitos formados podem: 1- estar presentes em concentrações não fitotóxicas, então poderiam ser absorvidos pelas plantas e entrariam para a cadeia alimentar a níveis abaixo dos índices de tolerância estabelecidos; ou, 2- estar presentes a níveis fitotóxicos, podendo danificar ou destruir plantações subsequentes, ou ainda, 3- poderiam interagir com outros agrotóxicos ou resíduos deles, tendo como consequência efeitos fitotóxicos sinérgicos, ou, persistência aumentada ou também diminuída.

O dissulfoton (0,0-dietil S(2-etiltioetil) fosforoditioato) é um inseticida e acaricida fitossanitário organofosforado sistêmico, cuja modalidade de emprego no Brasil é exclusivamente para tratamento de solo por ocasião do plantio de diversas culturas, entre elas, o feijão (STELLFELD et alii, 1981). Tem sido recomendado porque é rapidamente oxidado nas plantas até produtos atóxicos (METCALF et alii, 1957 e SZETO et alii, 1983 b) porém, pode sofrer estas transforma

ções no próprio solo (MENZER et alii, 1970 e TAKASE e OYAMA, 1985), embora seja conhecido por ter atividade inseticida prolongada (TAKASE et alii, 1972) principalmente por causa de seus metabolitos tóxicos (SZETO et alii, 1983 b).

No Brasil, estudos já conduzidos deram conta que o dissulfoton aplicado aos solos cultivados com algodoeiro pode influenciar a emergência dessas plantas (ALMEIDA e CAVALCANTE, 1965), pode melhorar a produção de amendoim por controle do tripses (ALMEIDA et alii, 1966) e proteger o cafeeiro dos efeitos de geadas (ALMEIDA e ARRUDA, 1975 e BACH et alii, 1979). Porém, nada foi feito a respeito do comportamento desta inseticida e de seus metabólitos em solos e plantas, sua influência em diferentes tipos de solos e quantidade de resíduos formados nos solos e nas plantas.

Os estudos aqui relatados foram conduzidos em laboratório e tiveram como objetivo determinar o comportamento de três metabólitos tóxicos do dissulfoton em três tipos de solos brasileiros e a influência desses solos na translocação e degradação dos metabólitos em feijoeiros neles plantados, usando-se para isso técnicas radiométricas.

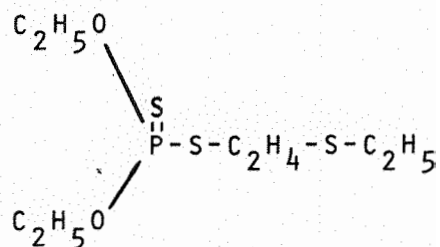
---

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

---

### 2.1. Considerações Gerais

O dissulfoton ou 0,0-dietil S(2-etiltioetil) fosforoditioato, tem a seguinte fórmula estrutural:



Também chamado de tiodemeton, Disyston<sup>R</sup> e Dithio<sub>systox</sub>, é um óleo sem cor, com odor característico, solubilidade de 25mg/l de água à temperatura ambiente, mas é prontamente solúvel na maioria dos solventes orgânicos, relativamente estável à hidrólise a pH abaixo de 8,0 (ETO, 1974, e MARTIN e WORTHING, 1977) e tem peso molecular de 274,39 (BOWMAN e SANS, 1983).

É um inseticida e acaricida organofosforado sis-

têmico, sendo usado principalmente para tratamento de sementes e sob a forma de grânulos ou de pó seco para aplicação no solo para proteger mudas do ataque de pragas como ácaros, besouros, cochonilhas, tripses, cigarrinhas e lagartas (METCALF et alii, 1957, e CAVERO et alii, 1976) e também pode ser utilizado para controlar os vetores de vírus (THOMPSON, 1965; POWELL e MONDOR, 1973, e CHISHOLM e SPECHT, 1978).

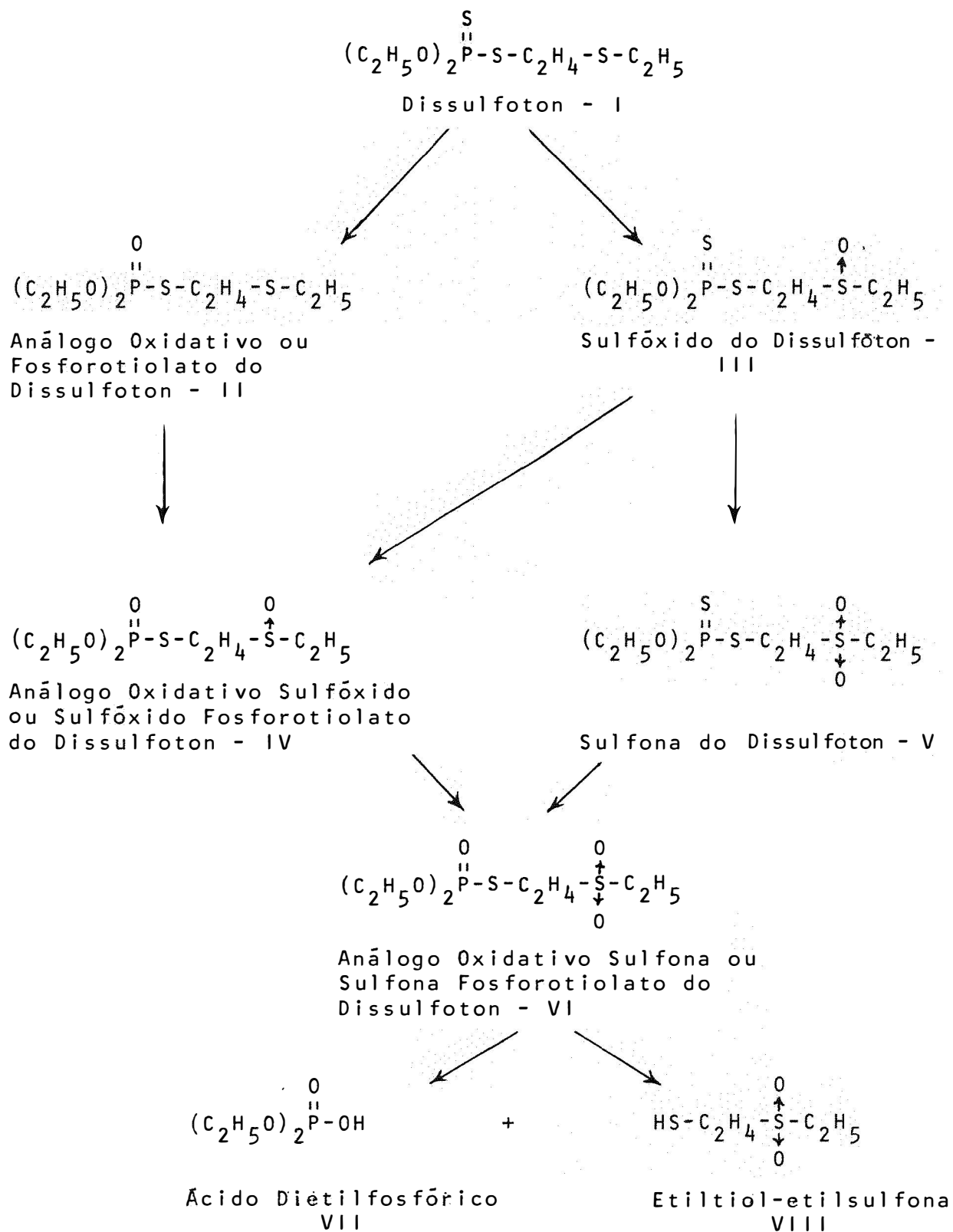
É um biocida tóxico a mamíferos cuja  $DL_{50}$  (dose letal a 50% dos animais tratados) oral para ratos machos é 12,5mg/kg, para fêmeas é 2,6mg/kg e  $DL_{50}$  dérmica 20mg/kg (ZWEIG, 1964). A tolerância em cereais é de 0,3 a 0,75 ppm, porém não se permitem resíduos (ETO, 1974; CAVERO et alii, 1976; MARTIN e WORTHING, 1977, e STELLFELD et alii, 1981) e no ar a concentração máxima permissível é de  $0,1\text{mg}/\text{m}^3$  (GALLO et alii, 1970). O princípio ativo tem persistência média no ambiente, degradando-se em sulfóxidos e sulfonas (Ministério da Saúde, 1985).

## 2.2. Mecanismo de ação

Segundo ETO (1974), inseticidas sistêmicos, como o dissulfoton, são absorvidos, translocados e armazenados em tecidos de transporte de vegetal, em quantidade suficiente para tornar a planta ou, ao menos, o local de translocação, tóxica aos insetos. Eles apresentam vantagens em relação aos inseticidas de contato porque são altamente seletivos ecologicamente por terem pequeno ou nenhum efeito sobre os predadores das pragas, agindo somente contra os insetos-praga da cultura. São

muito eficientes na proteção de plantas novas em crescimento e também podem matar insetos que vivem dentro das plantas e que não podem ser controlados pelos inseticidas de contato. Ressalta-se ainda que são mais persistentes do que os que agem por contato porque não ficam expostos às condições ambientais. O dissulfoton é absorvido através das raízes, move-se com a rota de nutrientes da planta e exerce sua ação inseticida pela forma biotransformada — é um inseticida sistêmico endometatôxico.

O sulfeto do dissulfoton é metabolizado na planta a sulfóxidos e sulfonas conforme o esquema a seguir, baseado em METCALF et alii, 1957; BULL, 1965; IBRAHIM et alii, 1969; TAKASE et alii, 1972, e TOMIZAWA e KAZANO, 1979:



Os compostos I, II, III, IV, V e VI são solúveis em solventes orgânicos, e VII e VIII são o ácido dietilfosfórico e o etiltiol-etilsulfona hidrossolúveis inativos (METCALF et alii, 1957, BULL, 1965, e RIDGWAY et alii, 1965).

### 2.3. Toxicidade

Ainda, segundo ETO (1974), a oxidação em plantas é particularmente importante para inseticidas sistêmicos pois aumenta a solubilidade em água e a atividade anticolinesterásica (e portanto, a toxicidade), permitindo que o inseticida seja translocado em quantidades letais num estado relativamente estável antes de ser totalmente hidrolizado pelas enzimas da planta. A oxidação inicial a sulfóxido acontece rapidamente, a oxidação subsequente a sulfona e a dessulfuração ocorrem mais lentamente; ainda que a última ocorra rapidamente em animais.

RIDGWAY et alii (1965) trataram algodoeiros com dissulfoton e com quatro de seus metabólitos provenientes de oxidação. Os bio-ensaios indicaram que tratamento do caule com os metabólitos mais hidrossolúveis foram mais eficientes contra o bicudo do algodoeiro do que o dissulfoton que é menos solúvel em água. Porém, BOWMAN et alii (1969) relataram que os níveis de DL<sub>50</sub> por contato, em µg por placa de Petri para a lagarta-mede-palmo, Trichoplusia ni, foram: dissulfoton (I) 5,4; fosfortiolato do dissulfoton (II) 30; sulfóxido do dissulfoton (III) 24; sulfóxido fosfortiolato do dissulfoton (IV) > 600; sulfona do dissulfoton (V) 52 e análogo oxidativo sulfona (VI) 300. TAKASE e NAKAMURA (1974) porém, acharam valores diferen-

tes de toxicidade por contato para um gafanhoto que ataca o arroz. A ordem foi a seguinte: fosforotiolato do dissulfoton (II) > dissulfoton (I) > análogo oxidativo sulfona (VI) > sulfóxido fosforotiolato do dissulfoton (IV) e, por último, o sulfona do dissulfoton (V). Oralmente, a ordem foi um pouco invertida: II > IV > VI > III > I > V. Nota-se que estes autores acharam sempre que o menos tóxico foi o sulfona (V).

#### 2.4. Metabolismo no vegetal

Em plantas, METCALF et alii (1957) reportaram que o dissulfoton foi absorvido e degradado por folhas de algodão após aplicação tópica. As taxas de absorção e translocação aumentaram no decorrer dos 14 dias de experimento e o aumento na taxa de translocação foi relacionado com a formação de metabólitos oxidativos mais hidrossolúveis. Estes, já no segundo dia, apareceram em quantidade aproximada de 12 ppm sendo que esta quantidade aumentou nos dias subsequentes e a quantidade do composto parental — o dissulfoton — diminuiu rapidamente até traços. Mostraram que o dissulfoton (I) sofreu oxidação em algodão e alfafa e que foi rapidamente convertido ao derivado sulfóxido (III) e mais lentamente ao análogo oxidativo sulfona (VI). Dizem ainda, que a substituição de P=S por P=O aumenta a atividade anticolinesterásica, isto é, a toxicidade dos compostos formados é maior. A perda dos produtos oxidativos tóxicos se dá por hidrólise de todos os metabólitos à formas inativas de ácido dietilfosfórico e etiltiol-etil



sulfona. Quanto à persistência dos metabólitos tóxicos nas plantas, verificaram que 52 dias antes da colheita do algodão que recebeu o inseticida, apenas 4,4% eram produtos tóxicos. Em plantas de alfafa que cresceram a partir de sementes tratadas com o dissulfoton, após 3 semanas, o sulfona (V) atinge o máximo da concentração e parece transformar-se em análogo oxidativo sulfona (VI) porque após 4 semanas, os metabólitos tóxicos presentes eram o sulfona e o análogo oxidativo sulfona, e, após 8 semanas, ou aproximadamente o tempo mínimo para o próximo corte, não havia metabólitos tóxicos detectáveis.

METCALF et alii (1959) verificaram que a rapidez do metabolismo do dissulfoton em plantas varia de espécie para espécie e que é convertido a metabólitos oxidativos tanto a partir do próprio dissulfoton ou dos análogos oxidativos (compostos  $P=0$ ). O metabolismo em tomate foi muito rápido podendo-se esperar, uma atividade tóxica e presença de resíduos tóxicos por tempo relativamente curto, a menos que o tratamento forneça uma absorção prolongada do inseticida. Por outro lado, algodão e feijão metabolizaram o dissulfoton mais vagorosamente e os resíduos tóxicos permaneceram por mais tempo. Em tomate, até o quarto dia, o sulfóxido fosforotiolato (IV) foi formado em maior quantidade do que em algodão e então começou a decrescer. O sulfona (V) foi formado em pequena quantidade só até o primeiro dia e logo depois não foi mais detectado. Já no algodão, o sulfóxido fosforotiolato (IV) atingiu seu máximo logo no primeiro dia e não decresceu nos sete dias de ex

perimento. O sulfona (V) atingiu o máximo no quarto dia e esta quantidade permaneceu constante até o sétimo dia.

BULL (1965) ao estudar plântulas de algodão tratadas com Disyston-<sup>32</sup>P, verificou que o composto foi completamente metabolizado durante o primeiro dia após o tratamento. Mesmo em folhas extraídas imediatamente após o tratamento, o dissulfoton tinha sido completamente metabolizado e 93,1% da radioatividade eram o sulfóxido do dissulfoton (III). Além disso, verificou que a oxidação da porção 2-etiltioéter da molécula do inseticida foi muito mais rápida do que da porção que contém o fósforo. Após um dia do tratamento, o principal produto era o sulfona (V), 34,4%, e o sulfóxido fosforotiolato (IV) esteve presente em 11,7% da radioatividade. O sulfona (V) foi metabolizado a outros produtos, de tal forma que após 16 dias este produto representava 2,4% da radioatividade. No final dos 16 dias de teste, 26,1% eram produtos tóxicos, 68,7% eram o ácido dietil fosfórico e o etiltiol-etilsulfona não tóxicos, e 5,2% foram radioatividade não extraível. A toxicidade para o bicudo do algodão, Anthonomus grandis (Boheman), e lagarta da maçã do algodoeiro, Heliothis zea (Boddie), se deu na seguinte ordem: sulfóxido do dissulfoton (III) > dissulfoton (I) > sulfóxido fosforotiolato do dissulfoton (IV) = fosforotiolato do dissulfoton (II) > sulfona do dissulfoton (V) e finalmente o análogo oxidativo sulfona (VI). O autor mediu e verificou que os derivados mais altamente oxidados foram inibidores mais potentes da colinesterase. Concluiu que a oxidação do dissulfoton em insetos tem como produtos finais os mesmos compostos detectados em plantas, mas que as taxas de

certas reações foram diferentes, isto é, a degradação hidrolítica dos metabólitos oxidativos foi consideravelmente mais rápida em insetos do que nas plantas e ocorrem algumas diferenças nos produtos.

## 2.5. Persistência e atividade biológica nos solos

Quanto à persistência nos solos, o dissulfoton está classificado como pouco residual ou rapidamente decomposto, perdendo sua atividade no solo dentro de duas a quatro semanas, não significando porém, que tenha sido completamente degradado dentro deste período (ETO, 1974). TOMIZAWA e KAZANO (1979) dizem que o dissulfoton é relativamente persistente devido a transformação em produtos de oxidação e SZETO et alii (1983 b) ressaltam que os sulfóxidos e sulfonas tóxicos devem ser considerados quando se quer avaliar realmente a toxicidade ou perigo potencial.

HARRIS e HITCHON (1970) dizem que a persistência da atividade biológica nos solos foi fortemente influenciada pela umidade, isto é, pouco eficiente em solos secos. O dissulfoton foi ativo em solo barro arenoso úmido e foi inativo em solo mineral seco. Relatam ainda que o sulfóxido do dissulfoton (II I) foi altamente residual em barro arenoso e o dissulfoton foi levemente residual no mesmo solo. Porém, o dissulfoton foi menos adsorvido pelo solo, ou menos competitivo com a água pelos sítios ativos das partículas do solo do que o sulfóxido de dissulfoton e por esta razão foi dez vezes mais

eficiente em solo mineral úmido. Contudo, o dissulfoton foi fortemente adsorvido em solo mineral seco e foi só igualmente tóxico ao sulfóxido nas mesmas condições. Em solo altamente enriquecido com matéria orgânica, o sulfóxido foi mais inativado do que o dissulfoton. REYNOLDS e METCALF (1962) têm resultados semelhantes obtidos através de controle biológico sendo que a atividade inseticida do dissulfoton foi totalmente dependente da umidade do solo e o sulfóxido do dissulfoton foi ativo mesmo antes de se molhar o solo. BURT et alii (1965) explicam que como o dissulfoton é medianamente volátil, a menos que seja fortemente adsorvido nas partículas do solo, ele se moveria através de solos secos mais rapidamente pelo ar dos poros do solo e seria perdido, mas ressaltam que em solos úmidos a situação é mais complexa. ZAKI e REYNOLDS (1961) dizem que os solos de textura mais leve, como os arenosos, liberam mais inseticida para as plantas do que os outros solos e que o pH do solo não é fator muito importante sobre a absorção do inseticida pelas plantas.

TAKASE et alii (1972) acharam que o dissulfoton persistiu em solos do campo na forma de seus análogos oxidativos, principalmente como sulfóxido do dissulfoton (III) e sulfona do dissulfoton (V), embora traços dos análogos oxidativos (II, IV e VI) também tenham sido detectados e todos exibiram atividade inseticida. Verificaram que o enxofre da porção -C-S-C- da cadeia lateral do dissulfoton foi oxidado a sulfóxido (III) e a sulfona (V) nos cinco solos estudados durante os 28 dias de experimento e um pouco do fósforo da porção P=S

foi convertido também por oxidação aos análogos oxidativos: fosforotiolato do dissulfoton (II), sulfóxido fosforotiolato do dissulfoton (IV) e análogo oxidativo sulfona (VI). Num solo barro argiloso, o dissulfoton aplicado degradou-se rapidamente dentro de 3 dias até um nível de 29% da dose aplicada e após 28 dias, menos que 1% do composto foi achado. Dentro do mesmo período, a quantidade dos compostos com a cadeia lateral oxidada (III e V), aumentou a níveis de 27% e 67% respectivamente. Nos solos barro arenoso e arenoso as quantidades de dissulfoton após 28 dias foram somente 2% e 4%, respectivamente, sendo que os principais compostos presentes foram também os sulfóxido e sulfona do dissulfoton. Em todos os tipos de solos, os análogos oxigênio (II, IV e VI) foram também achados, porém em quantidades pequenas.

Verificaram ainda, que os compostos com atividade inseticida, isto é, o dissulfoton (I) e seus 5 produtos de oxidação (do II ao VI) foram muito estáveis em condições de não-inundação porque as quantidades recuperadas excederam 80% nos solos barro argiloso e barro arenoso, e pouco menos que 76% no solo arenoso, mesmo após os 28 dias de experimento. Concluíram que o dissulfoton (I) é rapidamente oxidado a sulfóxido (III) e sulfona (V) em solos barro argilosos não-inundados. Assim, o dissulfoton é relativamente estável como composto inseticida.

Estudaram também solos inundados e determinaram as concentrações do dissulfoton e dos metabólitos provenientes da oxidação na água e no solo após irrigação. Embora as recupe

rações dos resíduos com atividade inseticida tenham sido 78% após um dia, 47% após 4 dias e 36% após 10 dias, viu-se contudo que o dissulfoton sofreu degradação mais rapidamente do que em condições de cultura de sequeiro. Os análogos oxidativos (II, IV e VI) que foram dificilmente detectáveis em condições de solo de plantio seco, foram achados em quantidades apreciáveis tanto na camada de água como no solo sob condições de inundação.

A quantidade de resíduo de dissulfoton achado em vasos cobertos com placa de vidro para prevenir a perda de água por evaporação foi aproximadamente o dobro daquela recuperada sob condições de exposição; uma grande quantidade de dissulfoton (I) foi detectada particularmente nos jarros cobertos. As quantidades detectadas de dissulfoton e de seus metabólitos na camada de solo diferiram grandemente daquelas recuperadas nas condições sem cobertura. A estabilidade foi obviamente melhor quando os jarros foram cobertos com placas de vidro devido à perda reduzida do dissulfoton por evaporação, irradiação ultravioleta e oxidação. Em condições de inundação, acharam que o dissulfoton sofreu degradação e oxidação a sulfóxido (III) e sulfona do dissulfoton (V) a uma taxa mais rápida que em solos em condições mais secas.

Os estudos revelaram que o sulfóxido do dissulfoton (III) é formado no solo em condições secas ou de inundação. Com o decorrer do tempo, a quantidade do mais oxidado sulfona (V) aumenta e pequenas quantidades dos análogos oxidati-

vos foram, porém, achadas em solo inundado. O sulfóxido e o sulfona do dissulfoton provaram ser extremamente estáveis em condições mais secas. Após um mês, ainda estavam presentes como compostos ativos em todos os tipos de solo estudados, em quantidades maiores que 80% da dose aplicada. Há, aparentemente, alguma relação entre a formação e a estabilidade dos metabólitos oxidativos nesses solos e a atividade dos microrganismos edáficos.

LEIDY e SHEETS (1980) relatam que enquanto o dissulfoton (I) persiste nos solos por aproximadamente 4 semanas, o sulfona (V) persiste por mais que 64 dias. Dizem que o dissulfoton é metabolizado por microrganismos do solo e que o dissulfoton e seus metabólitos são absorvidos e translocados nas plantas onde ocorre metabolismo adicional.

## 2.6. Mobilidade nos solos

Quanto à mobilidade no solo HARRIS (1969) classificou o dissulfoton como pouco móvel tanto em solo barro argiloso-arenoso como em barro arenoso. REYNOLDS e METCALF (1962) dizem que para o inseticida ser absorvido pela planta há necessidade dele ser suficientemente hidrossolúvel para que atinja a zona de raízes em quantidade suficiente e mantenha a atividade de inseticida após translocação. Assim a disponibilidade do inseticida sistêmico para a planta depende do crescimento das raízes na área onde o inseticida foi aplicado, ou depende do movimento do composto no solo em quantidade de suficiente magnitude para resultar em atividade inseticida na planta. Sendo

assim, é razoável assumir-se que um composto de hidrossolubilidade moderada, como o dissulfoton, em presença da umidade do solo se moveria para a zona de raízes mais prontamente do que um de baixa hidrossolubilidade; por outro lado, um composto muito solúvel em água pode ser rapidamente perdido da zona de raízes.

Quanto à evaporação, TAKASE e NAKAMURA (1974) fizeram uma lista do ponto de ebulição, donde se extrai que, relativamente entre os compostos aqui estudados, o sulfona (V) é o composto que evaporaria mais, sendo seguido pelo sulfóxido (III) e, por último o sulfóxido fosforotiolato (IV) que tem o mesmo ponto de ebulição que o dissulfoton (I).

TAKASE et alii (1972) também estudaram o movimento do dissulfoton no solo e os resultados revelaram que o inseticida migrou na forma de produtos de oxidação à camadas situadas acima e abaixo daquela onde foi aplicado. Notaram que o movimento descendente foi maior num solo barro argiloso com 40% de conteúdo de umidade do que no mesmo solo com 20% de umidade e as quantidades recuperadas após 42 dias foram 25% e 16%, respectivamente. Porém, as quantidades translocadas para cima da camada de aplicação foram aproximadamente 10% independente do conteúdo de umidade do solo. Os compostos com atividade inseticida que ocorreram acima e abaixo da camada que recebeu o dissulfoton foram principalmente os produtos de oxidação como sulfóxido (III) e sulfona (V) do dissulfoton e a quantidade de sulfona foi aumentando com o tempo. A camada que recebeu o inseticida continha 13% de dissulfoton após 42 dias da aplicação



e a soma das porcentagens de todos os compostos com atividade inseticida resultou em mais de 90% após o mesmo período. Solos arenosos seguiram o mesmo padrão de movimento e estabilidade; todavia, a quantidade translocada foi maior que nos solos argilosos. Além disso, nos solos arenosos o movimento ascendente foi maior que o descendente, mais que 20% migraram para a camada superior após 7 dias da aplicação.

Os mesmos autores viram que em todos os solos os compostos ativos como inseticida achados nas camadas acima e abaixo da camada de aplicação dos grânulos de dissulfoton, foram principalmente metabólitos oxidativos do dissulfoton. Explicaram que talvez após a aplicação, o dissulfoton tenha evaporado com o tempo e tenha sido oxidado no solo após a translocação. Outra suposição é que o dissulfoton tenha sido translocado pelo movimento da água do solo como resultado de sua hidrossolubilidade e a translocação teria sido aumentada pela oxidação a sulfóxido (III) e sulfona (V). Sugeriram ainda, que como nos solos arenosos há numerosos espaços entre as partículas, o dissulfoton (I) teria evaporado e migrado, resultando num aumento das quantidades detectadas especialmente nas camadas superiores. O movimento descendente nunca foi maior que 4cm. Notaram também que quando a camada que recebeu aplicação foi coberta com mais solo, o dissulfoton (I) foi rapidamente oxidado a sulfona (V) e translocou. Mas somente pequenas quantidades dos análogos oxidativos (P=0) foram detectadas.

No mesmo experimento porém quando se cobriu a superfície que recebeu o inseticida com vidro, as quantidades

translocadas foram pouca coisa menores do que com a superfície aberta. Porém, a recuperação do dissulfoton após 42 dias na camada de aplicação do solo não coberto foi de 7% enquanto no solo coberto foi 55%. Esses resultados deixam evidente que a oxidação do enxofre a sulfóxido e sulfona, após aplicação na superfície, acontece a uma taxa apreciavelmente maior do que após a cobertura da camada que recebeu inseticida com mais sol, isto é, a camada adicional de solo sem tratamento que cobre aquela tratada, previne de alguma forma a oxidação do dissulfoton. O ar acelerou a oxidação resultando em maior movimento para camadas inferiores. Porém, a estabilidade foi praticamente igual a dos solos cobertos com outra camada pois após 42 dias, mais de 80% da quantidade aplicada ainda estavam presentes como compostos com atividade inseticida e os resíduos achados em solos com cobertura foram mais de 90% e mais estáveis.

Ainda em relação à movimentação do dissulfoton TSAO e CLARK (1961) verificaram que o dissulfoton-<sup>32</sup>P proveniente de sementes tratadas, movimentou-se em direção ao solo e neste em menor grau, também lateralmente no solo.

## 2.7. Influência de microrganismos

TAKASE et alii (1972) verificaram que a taxa de oxidação do dissulfoton aos análogos oxidativos foi ligeiramente maior em solo destinado ao plantio de arroz inundado do que em solo destinado à cultura de arroz de sequeiro e assumiram que esta oxidação é parcialmente causada por microrganismos do solo. Notaram que a estabilidade nos solos esterilizados foi

muito boa pois os resíduos recuperados após 28 dias somaram mais que 90% da dose aplicada. Concluíram então, que fatores não biológicos praticamente não influenciam na degradação e desaparecimento do dissulfoton no solo. No mesmo trabalho, viram que em 4 solos barro argilosos japoneses, a recuperação do dissulfoton após 28 dias foi de zero a 10% e a quantidade de sulfona recuperada excedeu 60%. Verificaram também que o dissulfoton foi degradado em solos barro argiloso e argila caolí-nica esterilizados, porém à uma taxa menor que os solos não es-terilizados. O dissulfoton não desapareceu destes solos sendo que aproximadamente metade da dose originalmente aplicada foi achada mesmo após 28 dias da aplicação. No solo barro argiloso não esterilizado, o dissulfoton teve meia-vida de 2 dias; após 3 dias 64% eram sulfóxido de dissulfoton (III) e esta quantida-de decresceu gradualmente a 27% após 28 dias. Porém, a quanti-dade de sulfona de dissulfoton (V) que após 3 dias era somente 7%, aumentou a 50% após 14 dias e 67% após 28 dias. A quantida-de dos análogos oxidativos foi de apenas 5% após os 28 dias. No mesmo solo porém esterilizado, a meia-vida do dissulfoton foi de 34 dias e comparativamente as quantidades dos produtos de oxidação que apareceram foram bem menores. Assim, a oxida-ção a sulfóxido (III) e sulfona (V) está intimamente relaciona-da com a atividade dos microrganismos do solo.

MATHUR et alii (1980) trabalharam com atividade do dissulfoton sobre os microrganismos edáficos, onde poderia promover seleção. Citam que, apenas um dia após a aplicação, as populações de bactérias, fungos e actinomicetos foram 167%

maiores no solo orgânico tratado do que no não tratado e que este efeito ativador foi também verificado após aplicação no não tratado. No solo, 85% do dissulfoton foi dissipado em 4 semanas. Já SREENIVASULU e RANGASWAMI (1973) acharam que o dissulfoton causou um aumento significativo na população de bactérias no quarto dia e na de actinomicetos no décimo dia após a aplicação de 10 ppm e que não houve efeito mensurável na população fúngica de solo limo arenoso vermelho. MAGU e BHOWMIK (1984) dizem que a dose normal de dissulfoton (30kg/ha com 5% de ingrediente ativo) teve efeito estimulatório na população bacteriana de um solo aluvial sendo que foram observados aumentos significantes na décima semana; para fungos, até a décima semana o dissulfoton foi tóxico por reduzir seu número, porém, mais tarde a população voltou ao normal, e, finalmente a população de actinomicetos não foi afetada pelo dissulfoton sozinho. Porém, quando este foi combinado com esterco de fazenda, a população foi significativamente aumentada na sétima semana. GRAHAM-BRYCE (1967) notou que apenas 16 horas após a aplicação de dissulfoton em solos já havia degradação microbiana pois em solos não esterilizados recuperou-se entre 10% e 18% menos que nos solos esterilizados. LEIDY e SHEETS (1980) dizem que o dissulfoton é metabolizado por microrganismos do solo aos análogos sulfóxido e sulfona e que a taxa de degradação depende do tipo de solo, umidade e temperatura.

## 2.8. Influência da temperatura

CHISHOLM et alii (1965) ressaltam que além do tipo e da fertilidade do solo, as condições climáticas também contribuem para a eficiência do dissulfoton. METCALF et alii (1959) acharam que as taxas de oxidação dos metabólitos do dissulfoton em folhas isoladas de algodão foram aceleradas pelo aumento de temperatura entre 2,8°C a 37,8°C e que a taxa de oxidação do sulfóxido do dissulfoton (III) aumentou aproximadamente 1,9 vezes para cada aumento de 10°C na temperatura. Os últimos autores acharam ainda, que a oxidação do dissulfoton a sulfóxido ocorreu tão rapidamente a temperaturas acima de 21°C que somente traços do dissulfoton puderam ser detectados mesmo a intervalos tão pequenos quanto uma hora após o tratamento. A taxa de oxidação foi mais baixa a aproximadamente 3°C e 10°C de tal forma que pequenas quantidades do dissulfoton (I) puderam ser achadas. MENZER e DITMAN (1968) dizem que as condições climáticas influenciam diretamente a taxa de degradação do dissulfoton no solo e sua disponibilidade para a planta, e influenciam indiretamente a taxa de metabolismo das plantas, o que por sua vez, influencia a taxa de absorção dos produtos tóxicos provenientes do solo e sua subsequente degradação nas plantas. Dizem ainda que todos esses fatores determinam a toxicidade das plantas para os insetos. Eles não puderam ter segurança quanto à formação dos produtos de oxidação achados, se foram absorvidos do solo ou se resultaram somente de oxidação do composto parental nas plantas porque na análise do solo também acharam os produtos de oxidação. Seus resultados mostraram que o dissulfoton foi muito mais persistente em espinafre em condições

de inverno sendo que os resíduos na época de colheita estiveram acima dos níveis de tolerância permitidos, embora o grau de controle tenha sido insatisfatório.

MENZER et alii (1970) acharam maior degradação no solo no inverno do que no verão dando indicações que o tipo de solo teve maior influência na taxa de decomposição do dissulfoton do que a temperatura e os metabólitos encontrados foram muito similares aos encontrados no espinafre. O composto parental foi encontrado em maior quantidade nas amostras de inverno, permitindo que os autores indicassem que o metabolismo tenha sido acelerado por temperaturas mais altas, provavelmente por aumentar a atividade microbiana, antes que pela temperatura mais alta propriamente dita.

## 2.9. Influência de fatores químicos das moléculas e do solo

BRIGGS et alii (1982) dizem que a absorção pelas raízes de compostos provenientes de solução e a subsequente translocação nas plantas foram influenciadas pela substância, isto é, a absorção foi maior quanto maior a afinidade da substância aplicada por compostos lipofílicos e com um limite inferior para substâncias polares. A translocação nas plântulas foi um processo passivo e foi mais eficiente para compostos de polaridade intermediária. BRIGGS et alii (1976) mediram a afinidade do dissulfoton por compostos lipofílicos através da medida dos coeficientes de partição octanol/água e verificaram que o dissulfoton é um dos inseticidas de maior valor, o que significa que a incorporação ou a possibilidade de adsorção nas cé-

lulas de superfície, se torna mais fácil porque quanto mais lipofílica for a molécula mais fácil é a incorporação. Ressaltam que o dissulfoton é rapidamente metabolizado no solo a sulfóxidos e sulfonas, com valores pouco mais baixos, porém, também com grande afinidade por compostos lipofílicos e, que são estas as espécies translocadas. Dizem ainda que essas medidas são influenciadas no solo pela matéria orgânica porque nem todo o composto aplicado ao solo fica na solução do solo e portanto, disponível para as raízes, por causa da adsorção na fase sólida do solo.

Assim como BRIGGS et alii (1976) também BURT et alii (1965) dizem que entre os fatores que influenciam o comportamento de agrotóxicos nos solos encontram-se os estudos de adsorção que fornecem indicações a respeito da mobilidade, translocação para as plantas por causa da disponibilidade às raízes, persistência e bio-atividade dos agrotóxicos. Em solos brasileiros LUCHINI et alii (1984) mostraram que os compostos organofosforados apresentaram índices maiores de adsorção com o aumento do conteúdo de matéria orgânica e argila. Isto poderia significar que em solos mais ricos em matéria orgânica e argila os organofosforados mais sorvidos se moveriam menos. GRAHAM-BRYCE (1967) notou após analisar 17 diferentes solos, que além da degradação por microrganismos em curto espaço de tempo, o dissulfoton é moderadamente adsorvido por solos e que a adsorção é proporcional ao conteúdo de matéria orgânica.

#### 2.10. Comportamento em ecossistemas

TOMIZAWA e KAZANO (1979) estudaram o comportamento do dis

sulfoton-<sup>35</sup>S, entre outros agrotóxicos, num ecossistema modelo composto de um aquário com água e areia no fundo, algas, batata doce, alguns invertebrados e peixe; a parte terrestre com arroz, rabanete e pepino também em areia. Verificaram que houve translocação do composto ou de seus metabólitos para a água do aquário. Porém, em relação à solubilidade dos compostos que apareceram na água houve um pico nos compostos solúveis em solvente somente nos primeiros dias de experimento e logo depois decresceram a quase zero. Os hidrossolúveis mostraram um aumento até próximo de décimo dia e então formaram um patamar. Após o aparecimento da radioatividade na água do aquário sugeriram que houve absorção ativa pelos organismos lá presentes. Em todos os componentes do ecossistema modelo, a maior quantidade de radioatividade apareceu como resíduos não extraíveis. Nos peixes, apesar do pequeno tempo de exposição à água do aquário, a maior concentração apareceu como compostos solúveis em solventes orgânicos. Nas algas, arroz e caracóis deu-se o inverso. A água do aquário continha todos os produtos de oxidação além do dissulfoton, na seguinte ordem: dissulfoton (I) > sulfona do dissulfoton (V) > fosforotiolato do dissulfoton (II) > análogo oxidativo sulfona (VI) > sulfóxido fosforotiolato do dissulfoton (IV) > sulfóxido do dissulfoton (III). Os organismos não apresentaram alguns dos produtos de oxidação, especialmente aqueles derivados do fosforotiolato (II). Os autores dizem que desde que houve alguma diferença entre a polaridade das moléculas do dissulfoton e dos produtos de oxidação, poderia ter havido uma absorção seletiva dos fosforotiolatos. As algas apresentaram os seguintes compostos: dissulfoton (I) > sulfona do dissulfoton (V) > análogo oxidativo sulfona (VI). O arroz apresentou: I > V > VI > II > IV. Cara



côis e peixes apresentaram os mesmos compostos: I>V. Porém, os autores levaram em conta a taxa de conversão para metabólitos hidrossolúveis e a incorporação em resíduos não-extraíveis e concluíram que o dissulfoton tem possibilidade mínima de bioconcentração nos organismos. Além disso, concluíram que os caracóis foram os membros mais ativos na degradação. Os autores tiveram recuperação total baixa ao final do experimento, aproximadamente 40% da dose aplicada.

Em relação à influência do solo na translocação do inseticida para as plantas, RIDGWAY et alii (1965) verificaram que após aplicação do dissulfoton-<sup>32</sup>P num solo barro arenoso, o radioisótopo acumulou-se mais nas folhas dos algodoeiros, do que em qualquer outra parte. Após aplicação no solo a incorporação do composto marcado nas plantas aumentou até a terceira semana e depois disso não se detectou mais absorção. Porém, os coeficientes de partição entre solvente e água dos extratos das plantas indicaram um aumento dos metabólitos hidrossolúveis em relação ao tempo. As maiores concentrações foram achadas nas folhas mais velhas do que nas mais jovens e pequenas quantidades foram detectadas no caule e partes terminais.

BÉLANGER e HAMILTON (1979) foram os primeiros a estudar a persistência do dissulfoton num solo orgânico e sua transferência para alface, cebola e cenoura. O solo tinha 82% de conteúdo de matéria orgânica e pH 5,2 e as taxas de aplicação foram de aproximadamente 19 e 37 ppm. Seus resultados mostraram que o dissulfoton persistiu ao nível de aplicação na

primeira semana, houve um declínio lento na segunda semana e na terceira e quarta semanas, uma grande quantidade de dissulfoton degradou, sendo achados apenas 20% da quantidade aplicada. O composto não translocou para as partes comestíveis dos vegetais, mas esteve presente nas raízes de cebola e alface. Os autores ressaltam o fato de que na ausência de informações precisas a respeito do comportamento de agrotóxicos em solo orgânico, a tendência tem sido usar na agricultura taxas muito maiores do que aquelas usadas para solos minerais. Este procedimento poderia levar a uma absorção do composto a um nível de concentração tóxico na planta.

SZETO et alii (1983 a) investigaram a translocação do dissulfoton e de seus metabólitos do solo barro arenoso com 1,2% de conteúdo orgânico para aspargo. Os resíduos dos sulfóxidos e sulfonas do dissulfoton foram maiores no solo que nas plantas 14 dias após a aplicação. Depois disso os resíduos nos tecidos das plantas aumentaram enquanto os do solo diminuíram. Após 70 dias os resíduos na planta atingiram um máximo de 14,2 ppm e então decresceram gradualmente. Os resíduos na planta consistiram somente dos sulfóxidos e sulfonas do dissulfoton, o dissulfoton e os análogos oxidativos não foram detectados. Os resíduos de sulfóxido como porcentagem do total decresceram com o tempo enquanto os de sulfona aumentaram no máximo após 56 dias do tratamento e depois decresceram. Como porcentagem do total achado, os resíduos do sulfóxido fosfortiolato do dissulfoton (IV) variaram um pouco mas permaneceram relativamente constantes durante o tempo de crescimento do as-

pargo e não mostraram tendência definitiva a aumentar ou diminuir, enquanto o análogo oxidativo sulfona (VI) aumentou. Os resíduos totais de metabólitos tóxicos do dissulfoton em tecidos do aspargo correlacionaram com a taxa de aplicação no solo, isto é, máximo de 14,2 ppm após 70 dias quando a aplicação foi de 0,5kg de ingrediente ativo/ha e 60,7 ppm após 85 dias quando aplicou-se 4,0kg de ingrediente ativo/ha e ambos decresceram para 0,42 ppm e 12,8 ppm, respectivamente.

Na segunda colheita dos aspargos não se detectou resíduos quando o solo havia recebido a menor dose, porém quando a aplicação foi de 4,0kg/ha o resíduo total foi de 17,1 ppm, mas na primavera a parte comestível continha apenas 0,01 ppm do análogo oxidativo sulfona (VI). O controle dos afídeos Brachycolus asparagi foi excelente por aproximadamente 4 meses e os autores concluem que a atividade biológica do dissulfoton contra este afídeo resultou da toxicidade dos sulfóxidos e sulfonas derivados da oxidação do composto parental nas plantas.

Ressaltam que as diferenças obtidas entre seus estudos e os de MENZER e DITMAN (1968), e de RIDGWAY et alii (1965) podem ser devidas às diferenças famílias de plantas usadas. Outros fatores, tais como, permeabilidade e persistência de dissulfoton em diferentes solos e também, os métodos de aplicação poderiam afetar a translocação.

SZETO et alii (1983 b) estudaram a degradação do dissulfoton em alface, após aplicação do composto num solo orgânico ou por aplicações foliares. Acharam que o dissulfoton

(I) foi rapidamente oxidado na planta a sulfóxido (III), sulfona (V) e sulfóxido fosforotiolato do dissulfoton (IV). O análogo oxidativo ou fosforotiolato do dissulfoton (II) não foi detectado. Quando aplicado em faixa ou por embebição do solo, detectou-se quantidades consideráveis de resíduos do dissulfoton e de seus metabólitos tóxicos em plantas jovens na primeira amostragem, feita 22 dias após o plantio, mas depois decresceram a menos que 0,1 ppm após 36 dias. Quando a aplicação foi foliar os resíduos totais permaneceram por mais tempo mas sempre menores que a tolerância de 0,5 ppm permitidos para comercialização.

Quando as taxas de aplicação foram maiores (2,0 e 4,0kg de ingrediente ativo/ha) o dissulfoton (I) persistiu na alface por aproximadamente 6 dias, porém, nada foi detectado após 12 dias. A taxa de decréscimo dos resíduos totais pareceram independentes das taxas de aplicação. Quando comparados com os resíduos do primeiro dia, os resíduos totais decresceram 50% em 3 a 4 dias e 90% em 12 a 13 dias, independentemente da taxa de aplicação. Na época de colheita, isto é, 23 dias após aplicação foliar, os resíduos totais eram 0,43, 0,17 e 0,03 ppm após tratamento com 4,0, 2,0 e 1,0kg de ingrediente ativo/ha, respectivamente.

Quando o tratamento foi por faixas ou embebição do solo, níveis consideráveis de resíduos foram translocados para as plantas jovens. Vinte e dois dias após o plantio, as concentrações dos resíduos totais de dissulfoton, incluindo todos os metabólitos foram de 1,60 ppm nas amostras de maior ta-

xa de tratamento em faixa, à 0,17 ppm nas amostras com menor taxa de tratamento por embebição. Os resíduos totais declinaram rapidamente depois disso.

Os autores dizem que vários fatores podem ter contribuído para a rápida dissipação. Entre eles, o primeiro pode ter sido uma tremenda taxa de crescimento entre o período de emergência e o alongamento, resultando provavelmente numa diluição por crescimento. Em segundo lugar, pode ter havido um decréscimo gradual na incorporação dos compostos pelas raízes que cresciam estendendo-se além das áreas tratadas. Por último, alguns dos grânulos do dissulfoton podem ter se movido para fora da faixa ou ter degradado no solo durante os 22 dias após o plantio, assim diminuiu a incorporação subsequente do dissulfoton pelas plântulas de alface.

Os resíduos consistiram principalmente de sulfóxidos e sulfonas como nas vaporizações foliares. Os dados de resíduo estão em geral concordantes com os de MENZER e DITMAN (1968) mas diferem dos de BÉLANGER e HAMILTON (1979). Somente em poucos casos MENZER e DITMAN (1968) detectaram quantidades significantes de dissulfoton em espinafre. Os resíduos dos sulfóxido (II I) e sulfona (V) e do análogo oxidativo sulfona (VI) estiveram presentes em maiores quantidades. O análogo oxidativo (II) e seu sulfóxido (IV) foram achados em poucos casos mas somente em quantidades traços. Em contraste, BÉLANGER e HAMILTON (1979) acharam que a parte comestível da alface não absorveu quantidades detectáveis (>0,005 ppm) de dissulfoton (I) após aplicação de 1,12kg e 2,24kg de ingrediente ativo/ha em um so-

lo orgânico, mas as raízes absorveram quantidades variáveis. No estudo de BÉLANGER e HAMILTON (1979), somente o composto parental foi analisado. Mas desde o trabalho de METCALF et alii (1957) sabe-se que o dissulfoton é rapidamente oxidado em plantas, assim os sulfóxidos e sulfonas tóxicos precisam ser levados em consideração para uma avaliação real dos resíduos tóxicos.

SZETO et alii (1985) estudaram a degradação do dissulfoton aplicado nas folhas a 1,12kg de ingrediente ativo/ha, após a última colheita de uma plantação de aspargos. Verificaram que a oxidação do dissulfoton (I) aos seus sulfóxidos (III e IV) e sulfonas (V e VI) correspondentes ocorreram na folhagem de aspargos 2 a 5 dias após a aplicação. O total de resíduos, incluindo os metabólitos tóxicos, declinaram a menos 0,5 ppm aproximadamente 47 dias após a aplicação por vaporização e nenhum resíduo foi achado na primavera seguinte. Os resíduos de sulfóxido do dissulfoton (III) decresceram em relação ao tempo, enquanto os resíduos do análogo oxidativo sulfona (VI) aumentaram gradualmente até um máximo de 73% do resíduo total de todos os compostos, após 35 dias. As quantidades do sulfona do dissulfoton (V) e do sulfóxido fosforotiolato do dissulfoton (IV) permaneceram constantes após 35 dias em relação à proporção do total de resíduos. O nível do análogo oxidativo sulfona (VI), como proporção do total de resíduos, aumentou constantemente embora em termos de quantidade absoluta (ppm) tenha declinado firmemente a partir de máximo 7 dias após a aplicação. Após 47 dias o total de resíduos decresceu a um nível negligível (<0,1 ppm) e consistiu principalmente do sulfóxido

fosforotiolato do dissulfoton (IV) e do análogo oxidativo sulfona (VI). Portanto, o sulfóxido fosforotiolato do dissulfoton (IV) e o análogo oxidativo sulfona (VI) foram os mais persistentes. A porcentagem do total de resíduos em relação ao inicial, remanescentes após 21 dias da vaporização, foi de 16% mas as "lanças" dos aspargos produzidos na primavera seguinte não apresentaram nenhum resíduo do dissulfoton ou de seus metabólitos, indicando que nenhum resíduo foi "carregado" pelo inverno e nem acumulado nas "lanças". Os resultados mostram que tanto o dissulfoton como os metabólitos oxidativos tóxicos foram rapidamente degradados, isto é, a partir do 47º dia a quantidade total era de apenas 0,04 ppm. Assim, concluem que a probabilidade de se achar resíduos tóxicos na parte comestível do aspargo parece ser remota a partir do uso do dissulfoton à taxa testada. Os fatos que contribuíram para estas conclusões são que as aplicações são feitas somente após a colheita, a folhagem tratada cai no outono e demonstrou-se que as "lanças" comerciáveis colhidas na primavera seguinte não mostraram sinal de resíduos mensuráveis desses compostos tóxicos.

Concluindo, TAKASE e OYAMA (1985) dizem que a partir de todos os estudos já feitos com o dissulfoton viu-se que o metabolismo é rápido, resultando nos produtos de oxidação e estes têm toxicidade e atividade inseticida diferente do composto parental. Os resíduos achados nos solos e culturas são principalmente os metabólitos oxidativos do dissulfoton: sulfóxido do dissulfoton (III), sulfona do dissulfoton (V), sulfóxido fosforotiolato do dissulfoton (IV) e o análogo oxidativo sulfona

(VI). No caso dos estudos de metabolismo no solo, o dissulfoton (I) foi rapidamente oxidado aos derivados sulfóxido e sulfona, enquanto a dessulfuração oxidativa ocorreu pouco tanto sob condições de campo como de inundação. Os mesmos autores estudaram a absorção e translocação do dissulfoton e dos produtos de oxidação em carpa (Cyprinus carpio) mantida em fluxo contínuo de água contendo concentração sub-aguda dos compostos. Esta concentração e a razão entre dissulfoton e produtos de oxidação da mistura testada corresponderiam àquelas achadas nas amostras de solo e culturas do campo. Os resultados mostraram que a concentração na carpa exposta ao fluxo contínuo de água contendo 0,01 ppm de dissulfoton cresceu rapidamente e atingiu mais que 3 ppm após 7 dias de exposição e depois permaneceu constante nos 49 dias restantes do experimento. O fator de bioconcentração foi de 525 após 28 dias de exposição e não aumentou mais que isto, provando que mesmo concentrações baixas podem contaminar os animais. Quando o peixe foi transferido para água isenta de inseticida ou metabólitos, a concentração diminuiu rapidamente. Os compostos de oxidação não foram detectados no peixe.

Na água estática contendo 1 ppm de dissulfoton, o inseticida teve meia-vida de 16 horas e foi oxidado ao sulfóxido (III) e ao sulfona (V). A concentração de sulfóxido aumentou com o decréscimo da concentração de dissulfoton e atingiu um nível de mais de 35% do dissulfoton após um dia e o sulfona atingiu menos que 5% em relação ao aplicado. O dissulfoton foi rapidamente incorporado pelo peixe a partir da água e a concentração do dissulfoton foi de 80,9 ppm e 97,3



ppm após 1 e 3 dias de exposição respectivamente, portanto, muito perigoso pois o peixe concentrou o agrotóxico. O fator de bioconcentração (FBC) na água estática não foi muito diferente pois atingiu 540 após 3 dias de exposição embora as concentrações de exposição na água tenham sido diferentes. Os produtos de tio-oxidação ( $S \rightarrow S=O$ ) foram achados na água estática.

Quando o peixe foi mantido por 56 dias em fluxo contínuo de água contendo dissulfoton (I), sulfóxido (III) e sulfona (V) do dissulfoton, notou-se que a concentração dos 3 compostos foi mantida praticamente constante durante o período de 56 dias. A concentração do dissulfoton na carpa aumentou rapidamente após a exposição, atingiu o nível máximo após 3 dias de exposição e permaneceu constante durante o período experimental. Porém, ao se transferir para água fresca sem inseticida, a concentração do dissulfoton decresceu rapidamente e a meia-vida foi de menos de 1 dia. O sulfona (V) foi achado no peixe à concentrações entre 0,1 a 0,2 ppm. Após transferência para água fresca não pôde ser mais detectado após 2 dias. O sulfóxido fosforotiolato (IV) e análogo oxidativo sulfona (VI) não foram achados no peixe durante os 56 dias de experimento, portanto, têm atividade inseticida e não são incorporados por peixes. Desta forma, presumiram que nenhum dissulfoton foi metabolizado aos compostos de oxidação no corpo do peixe.

Os resultados da determinação dos FBC em carpa mostraram que o dissulfoton foi o que apresentou valores maio-

res, entre aproximadamente 280 até 640, e os de sulfona (V) estiveram entre 3 a 6 e os do sulfóxido (III) sempre menores que 1.

Sob condições de campo o dissulfoton foi rapidamente oxidado aos sulfóxido, sulfona e seus análogos oxidativos, provenientes da dessulfuração oxidativa da porção P=S. Os produtos da tio-oxidação ( $S \rightarrow S=O$ ) do dissulfoton foram comparativamente estáveis no solo e na água. Porém, neste experimento não se observou nenhuma bioconcentração dos compostos oxidativos no peixe, mas, os mesmos autores relatam trabalho de outros autores que provam que em mamíferos ocorreu degradação total como no esquema proposto no princípio. Em aplicação à terras cultiváveis e inundadas, o dissulfoton foi rapidamente oxidado no solo, água e plantas antes de poder ser incorporado pelo peixe. Os autores dizem que quando o dissulfoton entra diretamente no ambiente aquático, ele é rapidamente adsorvido às partículas do solo e à matéria orgânica que pode estar presente na água e sendo assim, raramente ocorreria do peixe conter uma quantidade apreciável de dissulfoton e seus produtos de oxidação.

---

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

---

---

#### 3.1. Material

##### 3.1.1. Planta

As sementes de feijão Phaseolus vulgaris L.cv. carioquinha foram obtidas através do Centro de Energia Nuclear na Agricultura e germinadas em papel toalha. Após uma semana as plântulas foram transferidas para solução nutriente onde permaneceram até o início dos testes.

##### 3.1.2. Solos

Amostras dos três solos foram conseguidas no Centro de Radioisótopos do Instituto Biológico, São Paulo. O Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) é proveniente do campo experimental do Instituto Biológico; a Terra Roxa Estruturada (TRE) é proveniente de Londrina, Paraná e foi enviada pelo Centro Nacional de Pesquisa da Soja, e o solo Podzólico Vermelho Amarelo (PVA) é proveniente de Campina Grande, Paraíba

e foi enviado pelo Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal da Paraíba.

As características físicas e químicas dos solos foram determinadas pelo Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo, Piracicaba, e estão apresentadas na Tabela 1.

### 3.1. 3. Agrotóxico

Tanto o dissulfoton (0,0-dietil-S-2-(tioetil) etil fosforotiolato) carregador como o dissulfoton-<sup>14</sup>C foram gentilmente cedidos pela Bayer S.A. que forneceu as seguintes indicações: Disyston, padrão secundário, teor de pureza 94,52% e Dy syston-etileno-1 marcado com <sup>13</sup>C e <sup>14</sup>C, atividade específica de 20,4mCi/mM. Porém, na ocasião dos experimentos fêz-se cromatografia em camada delgada em cromatoplaça de sílica gel-60, usando-se como sistema de solventes hexano-acetona (9:1), seguida de autorradiação em filmes de raio-X de uso médico (TOMIZAWA e KAZANO, 1979) para determinação da pureza do composto e verificou-se que o inseticida havia se degradado a compostos com  $R_f$  entre 0,03 a 0,05,  $R_f$  entre 0,07 a 0,11 e  $R_f$  entre 0,4 a 0,5. Estas faixas de  $R_f$  correspondem respectivamente ao análogo oxidativo do sulfóxido do dissulfoton ou sulfóxido fosforotiolato do dissulfoton (IV), sulfóxido do dissulfoton (III) e ao sulfona do dissulfoton (V), segundo o método de TOMIZAWA e KAZANO (1979) (figura 1). Estes foram provavelmente, os compostos estudados.

Fêz-se soluções estoque de 1 e 100mg/ml em

Tabela 1 - Características físicas e químicas dos solos Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), Terra Roxa Estruturada (TRE) e Podzólico Vermelho Amarelo (PVA)<sup>a/</sup>

Características	LVA	TRE	PVA
<b>Físicas</b>	%		
areia	14,0	6,7	44,0
limo	9,0	44,1	18,7
argila	77,0	49,2	37,3
<b>Químicas</b>			
Carbono orgânico	0,21	1,62	2,94
Matéria orgânica	0,36	2,78	5,04
	meq/100g solo		
Ca <sup>2+</sup>	2,09	11,52	6,56
Mg <sup>2+</sup>	1,10	2,32	1,28
K <sup>+</sup>	0,22	0,48	0,18
Al <sup>3+</sup>	0,16	0,16	0,32
H <sup>+</sup>	2,08	4,88	6,24
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,06	0,04	0,08
pH (H <sub>2</sub> O)	6,40	6,10	5,70
Textura	muito argiloso	argiloso	barro argilar

a/ determinadas pelo Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo, Piracicaba.

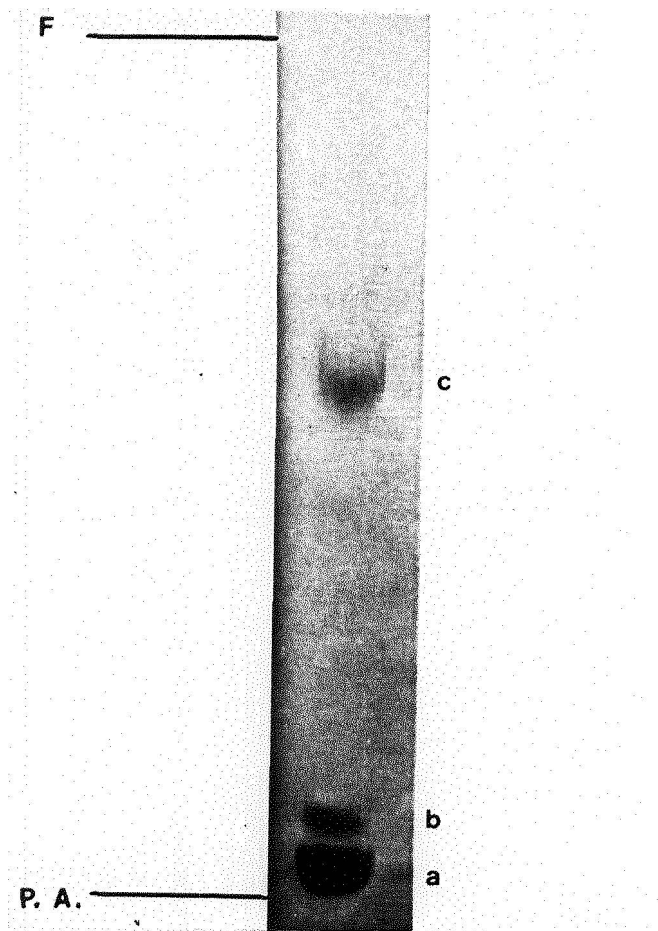


Figura 1. Fotografia do autorradiograma de cromatografia em camada delgada do padrão dos metabolitos- $^{14}\text{C}$  aplicada à solução e aos solos. P.A.=ponto de aplicação, F=frente de solvente, a)  $R_f=0,03$  a  $0,05$ , b)  $R_f=0,07$  a  $0,11$  e c)  $R_f=0,40$  a  $0,50$ .

hexano da mistura dos metabólitos e de  $7,4 \text{ MBq/ml}$  (ou  $0,2 \text{ mCi/ml}$ ) de hexano da mistura dos metabólitos- $^{14}\text{C}$  que foram posteriormente diluídas para os testes.

### 3.1.4. Solução nutriente

Para cultivo das plantas preparou-se a solução nutriente de HOAGLAND e ARNON (1950) que consta de soluções aquosas de: (1)  $236,2 \text{ g/l}$  de nitrato de cálcio -  $\text{CaNO}_3 (\text{H}_2\text{O})$ , (2)  $27,2 \text{ g/l}$  de fosfato monobásico de potássio,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , (3)  $98,0 \text{ g/l}$  de sulfato de magnésio -  $\text{MgSO}_4$ , (4)  $101,1 \text{ g/l}$  de nitrato de potássio -  $\text{KNO}_3$ , (5)  $22,32 \text{ g/l}$  de sal di-sódico do ácido etileno dinitrilotetracético-di-hidrato - EDTA e (6) solução de micronutrientes ARNON-5 que consta de mistura de  $2,860 \text{ g}$  de ácido bórico -  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $2,030 \text{ g}$  de sulfato de manganês (II) 1-hidrato -  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,220 \text{ g}$  de sulfato de zinco -  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,078 \text{ g}$  de sulfato cúprico -  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e  $0,0167 \text{ g}$  de ácido molibdênico -  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  em um litro de água destilada.

Foi preparada uma solução concentrada, constando de  $5 \text{ ml}$  das soluções (1) a (4),  $4 \text{ ml}$  da solução (5) e  $2 \text{ ml}$  da solução (6) em um litro de água, armazenada no escuro a  $5^\circ\text{C}$  e no momento do uso foi diluída a 50% em água destilada.

### 3.2. Métodos

A não ser a parte de detecção, o restante foi realizado no Centro de Radioisótopos do Instituto Biológico, São Paulo.

### 3.2.1. Capacidade de campo

Amostras de 10g de cada um dos solos secos à temperatura ambiente foram colocadas em funis analíticos. Adicionaram-se 10ml de água destilada e anotou-se as quantidades de água retida em cada funil por diferença com as quantidades recuperadas, repetiu-se o processo até que o volume escoado fosse constante.

Paralelamente, amostras de 10g de solos secos à temperatura ambiente foram colocadas em estufa a 120°C por pelo menos três horas e depois pesadas. A diferença de peso é devida à evaporação da água natural do solo. Somou-se então este volume de água natural evaporada em estufa ao volume de água retido nos funis analíticos e obteve-se o volume da capacidade de campo.

### 3.2.2. Testes de recuperação

#### 3.2.2.1. Solos.

A três replicatas de 10g de cada um dos três tipos de solos pré-umidificados à capacidade de campo, contidas em frascos de vidro com tampa rosqueada, adicionou-se 1ml de solução em hexano contendo 10µg/ml de metabólitos do dissulfoton carregador e 740Bq/ml de metabólitos do dissulfoton-<sup>14</sup>C. Deixou-se evaporar o solvente em capela e procedeu-se à extração adicionando-se 10g de sulfato de sódio anidro - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20ml de hexano e 20ml de acetona (GRAHAM-BRYCE, 1967; BÉLANGER e HAMILTON, 1979; MATHUR et alii, 1980, e MILES et alii, 1983). As



misturas foram agitadas mecanicamente durante 4 horas. Após descanso de pelo menos uma hora, filtrou-se o líquido sobranante e anotou-se o volume recuperado. Colocou-se alíquotas de 20ml dos extratos em frascos utilizados em cintilador líquido, deixou-se evaporar a mistura de solventes e adicionou-se 10ml de solução cintiladora (4g de PPO, 200mg de POPOP, 670ml de tolueno e 330ml de Renex) conforme PATTERSON e GREENE modificado por MESQUITA e RÜEGG (1984). As replicatas de solo foram re-extraídas por agitação mais duas vezes com 20ml de hexano de cada vez, completando-se assim o processo de extração exaustiva. Todo o volume recuperado de cada uma das extrações adicionais também foi evaporado e recebeu solução cintiladora de JONES (1965) que consiste de 4g de PPO, 200mg de POPOP em um litro de tolueno.

Os frascos de cintilador foram levados ao cintilador líquido, sistema Beckman LS-230 ou Beckman LS-100 e detectados por 10 minutos. As correções para "quenching" foram feitas usando-se o método da razão de canais de fonte externa.

#### 3.2.2.2. Plantas.

A eficiência do método de extração em plantas foi verificada adicionando-se 1 ml da solução contendo os três metabólitos em hexano descrita no ítem 3.2.2.1. à três plântulas não tratadas. Cada plântula foi cortada em pequenos pedaços, estes foram colocados em homogeneizador de vidro, adicionou-se a solução de inseticida, esperou-se que o solvente evaporasse e extraiu-se.

A extração consistiu de maceração dos tecidos com três porções de hexano correspondendo a: até 0,39g de tecido : 4ml de hexano; de 0,40g a 0,59g : 5ml; de 0,60g a 0,69g : 6ml; de 0,70g a 1,00g : 7ml (TSAO e CLARK, 1961, e METCALF et alii, 1957). As porções de hexano foram combinadas e lavadas com água destilada cujo volume correspondeu à metade do volume adicionado de hexano, para separação dos compostos hidrossolúveis (ANDRÉA et alii, 1983). As duas fases resultantes foram separadas, o volume recuperado foi medido e alíquotas de 1ml de cada fase foram quantificadas por 10 minutos no cintilador líquido com correção de "quenching" pelo método de razão de canais de fonte externa, após adição de 10ml do líquido cintilador de MESQUITA e RÜEGG (1984).

### 3.2.3. Extração de solos

As amostras de 100g dos solos LVA, TRE e PVA ficaram contidas em copos plásticos de 8,5cm de altura e aproximadamente 7,0cm de diâmetro revestidos internamente com papel de alumínio. Às amostras de solos pré-umidecidos à capacidade de campo adicionou-se 1ml de solução em hexano contendo 1000µg/ml do carregador e 7,4kBq/ml do traçador, totalizando 10 ppm no solo. Deixou-se o solvente evaporar em capela e plantou-se em cada vaso uma plântula de feijão de 21 dias.

Após períodos de tempos de tratamento pré-determinados, as plantas de cada vaso foram retiradas cuidadosamente e o solo foi despejado em pequenas bacias onde foi muito bem

misturado. Sub-amostras de 20g foram retiradas e colocadas em frascos de vidro com tampa rosqueada onde se adicionou 20g de sulfato de sódio anidro, 30ml de hexano e 30ml de acetona e processou-se a extração como descrito no ítem 4.2.2.1. e as extrações adicionais foram com 40ml de hexano de cada vez. As alíquotas para detecção foram sempre de 20ml.

#### 3.2.4. Extração de Plantas

As raízes das plantas retiradas dos vasos foram lavadas com água corrente e as raízes das plantas provenientes dos testes com solução nutriente com inseticida foram lavadas em solução nutriente sem inseticida, para retirar qualquer partícula de solo ou resíduo de solução que pudesse representar contaminação de superfície (CHISHOLM e SPECHT, 1978; BÉLANGER e HAMILTON, 1979; BRIGGS et alii, 1982, e ANDRÉA et alii, 1983). As plantas foram então divididas em raízes, caule e folhas, pesadas e conservadas a -5°C (CHISHOLM et alii, 1965; MENZER e DITMAN, 1968 e BRIGGS et alii, 1982) até o momento da extração processada conforme descrito no ítem 3.2.2.2.

#### 3.2.5. Combustão úmida

O radiocarbono remanescente nos três tipos de solos e em feijoeiro após extração com solventes foi determinado por combustão úmida, usando-se basicamente o procedimento descrito por SMITH et alii (1964).

O processo consiste na oxidação de materiais or-

gânicos a  $^{14}\text{CO}_2$  que é coletado em armadilha e quantificado por cintilação líquida. Amostras de 2g do solo Latossolo Vermelho Amarelo ou 1g de solo Terra Roxa Estruturada e do Podzólico Vermelho Amarelo e máximo de 100mg de tecidos de plantas eram misturadas com 8g do reagente de combustão seca (2,7g de dicromato de potássio -  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  e 5,3g de iodato de potássio -  $\text{KIO}_3$ ) e colocados no balão de fundo redondo de duas bocas, onde ocorre a combustão (CARAZO ROJAS, 1979).

A armadilha de  $^{14}\text{CO}_2$  consiste de 2,0ml de monoe-tanolamina, misturada com 20ml de solução cintiladora (5,5g de PP0/1 em tolueno:etilenoglicolmonometiléter - 2:1) e fica no frasco de adsorção sob agitação magnética.

Ao balão onde ocorre a reação de combustão deixa-se escoar lentamente através da torneira do funil de separação conectado ao balão, pouco menos que 50ml do reagente de van Slyke (20ml de ácido sulfúrico concentrado -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 100ml de ácido fosfórico 85% -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e 3g de iodato de potássio -  $\text{KIO}_3$ , aquecidos até que todo iodato se dissolvesse). Aquecia-se o balão de combustão lentamente até a ebulição que era mantida por 10 minutos. Após resfriamento e repouso para que todo o  $^{14}\text{CO}_2$  fosse adsorvido pela armadilha, removia-se uma alíquota de 11ml do frasco de adsorção para quantificação por detecção em cintilação líquida. Os resultados obtidos foram corrigidos por subtração da quantidade de  $^{14}\text{C}$  que permaneceu no material com o solvente da extração que não pôde ser recuperado, de tal forma que o resultado fosse apenas o resíduo ligado.

Todas as detecções tiveram os resultados dos brancos subtraídos, isto é, amostras idênticas às extraídas e queimadas, porém sem qualquer inseticida.

### 3.2.6. Montagem do experimento

O experimento consistiu de quatro testes descritos a seguir.

#### 3.2.6.1. Adsorção

A sorção dos metabólitos nos três tipos de solos foi determinada através da mistura de 1g de cada um dos solos com 10ml de uma solução de inseticida em água destilada, conforme LUCHINI et alii (1984). A solução aquosa de inseticida foi preparada misturando-se 0,1ml da solução estoque dos metabólitos de dissulfoton carregador (1mg/ml) e 4 $\mu$ l da solução estoque dos metabólitos de dissulfoton-<sup>14</sup>C ( $7,4 \times 10^6$  Bq/ml ou 0,2mCi/ml), deixou-se evaporar o solvente e adicionou-se 100ml de água destilada. A mistura final de 1 $\mu$ g/ml e 296Bq/ml (1 ppm) foi conseguida através da agitação magnética durante uma hora e o pH final foi de 5,0. A variação de temperatura nas 24 horas de teste foi de 26°C a 28°C.

Misturou-se 1g de solo, sendo três replicatas para cada solo, com 10ml da solução aquosa de inseticida. Após 24 horas agitação mecânica vagarosa para atingir-se o equilíbrio, coletou-se alíquotas de 5ml dos sobrenadantes, centrifugou-se por 30 minutos a 2500 rotações por minuto e então coletou-se alíquotas de 1ml para quantificação por cintilação líquida, sen

do as correções de "quenching" feitas pelo método de razão de canais de fonte externa.

O coeficiente de distribuição entre solo e solução foi calculado por:

$$K = \frac{\mu\text{g de inseticida adsorvido/g de solo}}{\mu\text{g de inseticida remanescente/ml de solução}} = \frac{V(a - c)}{w \cdot c}$$

onde:

V= volume da solução aquosa (10ml)

a= concentração do inseticida antes do equilíbrio

c= concentração do inseticida depois do equilíbrio

w= massa do solo (1g)

### 3.2.6.2.. Translocação

Quatro plântulas de feijão de 20 dias foram transferidas para Erlenmeyers com 100ml de solução nutriente contendo 10 $\mu$ g/ml do inseticida.

A solução nutriente com inseticida foi preparada colocando-se 5,2ml da solução estoque do carregador contendo 1mg/ml e 35 $\mu$ l da solução estoque do traçador contendo 7,4 MBq/ml em copo-bequer com 1 litro de capacidade. Deixou-se que o solvente evaporasse até a secura e adicionou-se 520ml da solução nutriente diluída, obtendo-se 10 $\mu$ g/ml e 498Bq/ml. A solução entrou em equilíbrio após agitação magnética por 2 horas e o pH final de 6,0 não se modificou até o término do teste. Contou-se quatro replicatas de 1ml cada; distribuiu-se 100ml em Erlenmeyers, sendo que em 4 colocou-se uma plântula de feijão e um permane-

ceu sem plântula para controle de evaporação da solução.

Após três dias, três plântulas foram retiradas, suas raízes foram lavadas em água corrente e após, foram subdivididas em raízes, caule e folhas, e sofreram a extração. A plântula restante foi autorradiografada para visualização da translocação. A temperatura variou de 27°C a 28°C durante os três dias do teste.

### 3.2.6.3. Degradação na planta

Preparou-se 900ml de solução nutriente contendo 10µg/ml e aproximadamente 1,17 kBq/ml dos três metabólitos (III, IV e V) de dissulfoton carregador e dissulfoton-<sup>14</sup>C como descrito no ítem 3.2.6.2., de forma a totalizar 10µg/ml.

O equilíbrio foi atingido após agitação magnética por 2 horas, mediu-se o pH que foi de 6,0 permanecendo constante até o final do experimento e quantificou-se três replicatas de 1ml desta solução. O volume restante foi distribuído em porções de 50ml colocadas em vasos de vidro. Em 15 vasos colocou-se uma plântula de feijão de 21 dias e três ficaram sem plântula para controle de evaporação da solução.

Após três dias contou-se replicatas de 1ml da solução de cada um dos vasos contendo ou não plantas. As raízes das plântulas foram "lavadas" pela passagem em solução nutriente sem inseticida e as plântulas foram transferidas para vasos contendo solução nutriente recém preparada e sem inseticida. Após 1, 2, 3, 4 e 7 dias, três plântulas foram coletadas, subdivididas em raízes, caule e folhas, que foram pesadas isola

damente e extraídas. O volume da solução nutriente sem pesticida foi mantido constante por adições complementares quando necessário e a variação de temperatura foi de 15°C a 24°C durante os 7 dias de experimento.

#### 3.2.6.4. Translocação do inseticida do solo para a planta.

Preparou-se uma solução em hexano contendo 1mg/ml e 7,4kBq/ml de forma que ao se adicionar 1ml em 100g de cada um dos três solos em estudo totalizasse 10µg/g de solo ou 10 ppm.

Os solos e plantas foram preparados conforme descrito nos itens 3.2.3 e 3.2.4 respectivamente e extraídos após 1, 2, 3, 4, 7 e 14 dias. A variação de temperatura foi de 18°C a 22°C durante os 14 dias de experimento.

#### 3.2.7. Cromatografia em camada delgada e autorradiografia

Duplicatas dos extratos hexano de plantas e soluções nutrientes, e hexano-acetona dos solos, assim como as soluções de inseticida em hexano foram examinados em cromatoplas de alumínio revestidas com sílica gel-60 para identificação dos produtos aplicados e possível presença de outros metabólitos formados no decorrer dos experimentos.

Alíquotas de 1ml dos extratos de plantas e de 15ml dos extratos hexano-acetona dos solos foram evaporadas à secura e o resíduo foi retomado em pequenas porções de hexano (0,2ml a 0,5ml) para aplicação nas cromatoplas de cromatografia em camada delgada.



Os cromatogramas foram desenvolvidos unidimensionalmente no sistema de solventes hexano:acetona (9:1) conforme TOMIZAWA e KAZANO (1979).

Após o desenvolvimento, os cromatogramas foram autorradiografados por exposição a filmes de raio-X por períodos apropriados e após revelação e fixação dos filmes verificou-se os  $R_f$  dos compostos que apresentaram radioatividade.

---

## 4. RESULTADOS

---

---

### 4.1. Capacidade de campo

A capacidade de campo do solo Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) foi de 4,5ml; do solo Terra Roxa Estruturada (TRE) foi de 5,0ml e a do solo Podzólico Vermelho Amarelo (PVA) foi de 1,5ml de água para 10g de solo, valores estes multiplicados por dez para umidécimento das 100g de solo dos vasos.

### 4.2. Recuperação do método de extração nos solos

A recuperação do radiocarbono pela extração exaustiva com hexano-acetona e duas vezes com hexano apenas, foi de 93,09%  $\pm$  0,39% (média  $\pm$  desvio padrão dos dados) para o solo Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), 100,29%  $\pm$  1,63% para o Terra Roxa Estruturada (TRE) e 94,81%  $\pm$  1,98% para o Podzólico Vermelho Amarelo (PVA), tendo sido feitas três replicatas de cada solo para esta determinação. Todos os resultados de extração de solos foram corrigidos por estes valores.

#### 4.3. Recuperação do método de extração em plantas

A recuperação do radiocarbono das plantas pela extração por maceração com hexano foi de  $92,82\% \pm 5,25\%$  (média  $\pm$  desvio padrão dos dados) usando-se três determinações e os resultados dos ensaios com plantas também foram corrigidos por este valor.

#### 4.4. Recuperação do método de combustão

A recuperação dos metabólitos- $^{14}\text{C}$  pelo método de combustão úmida foi de  $85,50\% \pm 2,75\%$  (média  $\pm$  desvio padrão dos dados), usando-se três determinações e todos os resultados foram corrigidos por estes valores.

#### 4.5. Adsorção

O coeficiente de distribuição (K) entre solo e solução, foi de (K médio  $\pm$  desvio padrão dos dados)  $8,43 \pm 1,13$  no solo LVA,  $12,57 \pm 0,60$  no solo TRE e  $12,59 \pm 0,42$  no solo PVA correspondendo respectivamente a 45,4%, 55,7% e 55,7% da quantidade da mistura de metabólitos- $^{14}\text{C}$  aplicada.

#### 4.6. Translocação dos metabólitos de dissulfoton- $^{14}\text{C}$ da solução nutriente para o feijoeiro

A radioatividade total recuperada nos tecidos das plantas foi de  $9,70\% \pm 0,18\%$  após três dias de contato com a solução nutriente que continha os metabólitos- $^{14}\text{C}$ . Na solução

recuperou-se  $76,72\% \pm 4,79\%$ , totalizando  $86,42\% \pm 4,88\%$ . Porém, a radioatividade na planta foi de  $5,09\% \pm 1,01\%$  por grama de tecidos. Quando se tomou como 100% o que foi detectado na planta a distribuição da radioatividade foi a seguinte: raízes – solúvel em hexano: 42,30%, hidrossolúvel: 0,93%; caule – solúvel em hexano: 10,59%, hidrossolúvel: 3,57%, e, folhas – solúvel em hexano: 29,62% e hidrossolúvel: 12,99%.

A figura 2 é fotografia do autorradiograma do feijoeiro e mostra que 3 dias de contato da planta com a solução de metabólitos- $^{14}\text{C}$  foram suficientes para marcação de toda a planta.

#### 4.7. Degradação na solução nutriente

Triplicatas da solução nutriente com metabólitos- $^{14}\text{C}$  também foram extraídas após os 3 dias conforme a extração das plantas e notou-se degradação já na própria solução. A solução nutriente com metabólitos- $^{14}\text{C}$ , porém sem plantas, apresentou 48,85% como compostos solúveis em hexano e 51,15% como hidrossolúveis. A solução nutriente com metabólitos- $^{14}\text{C}$  que conteve plantas apresentou 39,56% como solúveis em hexano e 60,44% como hidrossolúveis. A Figura 3 é fotografia da autorradiografia do cromatograma da fase hexano do extrato da solução e mostra a presença dos três metabólitos aplicados.

#### 4.8. Degradação na planta após translocação dos metabólitos- $^{14}\text{C}$

Os resultados da absorção dos compostos radioativos da solução pelas plantas e posterior translocação e degradação

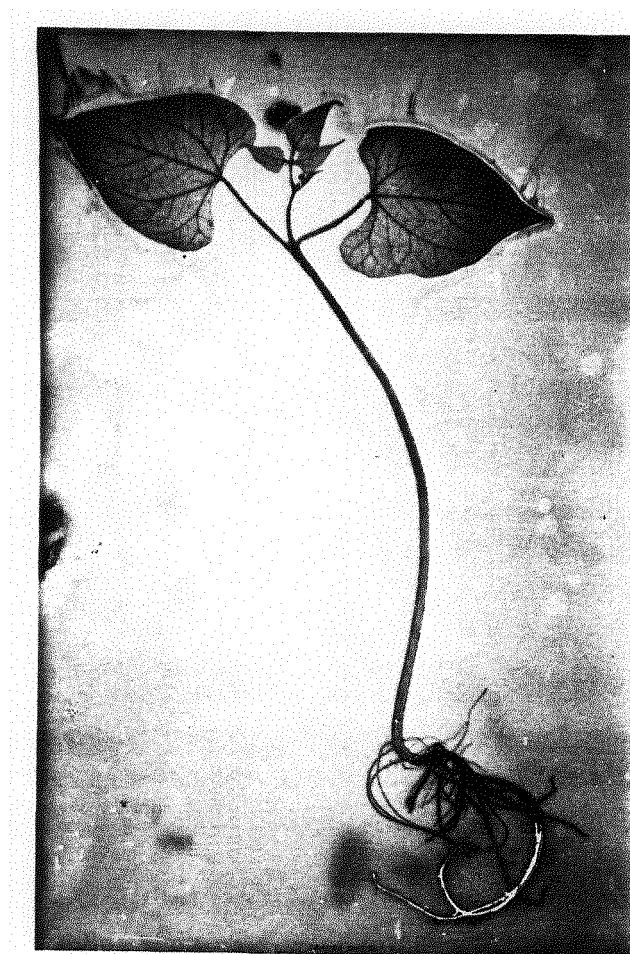


Figura 2. Fotografia do autorradiograma de um exemplar de feijoeiro após 3 dias em contato com solução nutriente contendo os metabólitos- $^{14}\text{C}$

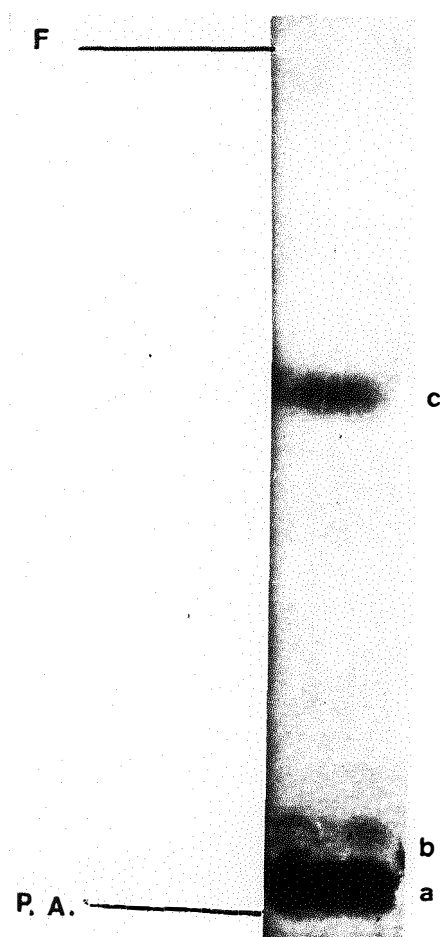


Figura 3. Fotografia do autorradiograma de cromatografia em camada delgada de extrato orgânico da solução nutriente contendo os metabólitos- $^{14}\text{C}$ . P.A.=ponto de aplicação, F=frente de solvente, a)  $R_f=0,03$  a  $0,05$ , b)  $R_f=0,07$  a  $0,11$  e c)  $R_f=0,40$  a  $0,50$

dentro da planta acham-se nas Tabelas 2 e 3. A Tabela 2 apresenta os resultados da radioatividade total nas plantas por grama de tecido, a distribuição entre compostos solúveis em hexano e hidrossolúveis nos órgãos da planta e o coeficiente de partição entre hexano e água feito conforme METCALF et alii (1959) e RIDGWAY et alii (1965). A Tabela 3 refere-se a recuperação da radioatividade aplicada e ao fator de bioconcentração (F B C.) calculado conforme TAKASE e OYAMA (1985). O FBC foi calculado dividindo-se a porcentagem da radioatividade encontrada na planta por aquela da solução. O coeficiente de partição foi achado somando-se todas as porcentagens encontradas como solúveis em hexano e dividindo-se pela soma das porcentagens dos hidrossolúveis.

Pela Tabela 2 nota-se que todas as plantas absorveram o inseticida entre 2,21% a 4,05% por grama de tecido durante os 3 dias que ficaram em contato com os metabolitos-<sup>14</sup>C e a radioatividade distribuiu-se por toda a planta. No primeiro dia após a transferência das plantas para solução nutriente sem inseticida, as raízes continham 48,25% da radioatividade da planta (Tabela 2 e figura 4), sendo seguida pelo caule com 28,80% e folhas com 22,95%. Já no segundo, terceiro, quarto e sétimo dias a maior quantidade de radiocarbono foi detectada nas folhas, 41,64%, 60,57%, 69,70% e 47,65% respectivamente. O restante da radioatividade distribuiu-se entre raízes e caule sendo que predominantemente nas raízes.

Quanto à solubilidade dos compostos detectados na planta vê-se que no primeiro dia predominaram nas raízes os

Tabela 2 - Translocação e degradação no feijoeiro dos metabólitos- $^{14}\text{C}$  provenientes de solução nutriente

		Tempo (dias apos a transferência)				
		1	2	3	4	7
Total recuperado na planta (%/g) <sup>a/</sup>		3,05 <sup>±</sup> 0,76	3,46 <sup>±</sup> 1,07	2,85 <sup>±</sup> 0,51	4,05 <sup>±</sup> 0,77	2,21 <sup>±</sup> 0,33
-Distribuição <sup>b/</sup> -						
	hexano	21,50	10,24	3,31	5,60	3,77
RAÍZES	água	26,75	17,52	23,16	14,23	21,49
	total	48,25	27,76	26,47	19,83	25,26
	hexano	13,68	12,56	2,25	2,09	8,67
CAULE	água	15,12	18,04	10,71	8,39	18,41
	total	28,80	30,60	12,96	10,48	27,08
	hexano	9,83	16,52	23,13	28,90	7,43
FOLHAS	água	13,12	25,12	37,44	40,80	40,22
	total	22,95	41,64	60,57	69,70	47,65
Coeficiente de partição hexano/água		0,82	0,65	0,40	0,58	0,25
$\bar{x} \pm$ d.p. dos dados (n=3)		b/ 0 total recuperado nas plantas equivale a 100%				



Tabela 3. Porcentagem de recuperação do radiocarbono em relação à quantidade aplicada na solução nutriente e fator de bioconcentração (F B C )

	Tempo (dias)						
	1	2	3	4	7		
Resíduo extraído da planta <sup>a/</sup>	3,70 <sup>±</sup> 0,92	3,95 <sup>±</sup> 1,88	4,34 <sup>±</sup> 1,53	7,91 <sup>±</sup> 2,98	3,47 <sup>±</sup> 0,35		
Resíduo extraído da solução <sup>a/</sup>	93,14 <sup>±</sup> 0,34	94,06 <sup>±</sup> 3,65	92,19 <sup>±</sup> 4,32	88,57 <sup>±</sup> 13,72	89,38 <sup>±</sup> 4,48		
TOTAL RECUPERADO <sup>a/</sup>	96,83 <sup>±</sup> 1,08	98,01 <sup>±</sup> 4,73	96,54 <sup>±</sup> 4,21	96,48 <sup>±</sup> 10,83	92,85 <sup>±</sup> 4,26		
F B C	0,04	0,04	0,05	0,09	0,04		

a/ $\bar{X}$   $\pm$  d.p. dos dados (n=3)      b/porcentagem de radioatividade na planta  
 porcentagem de radioatividade na solução

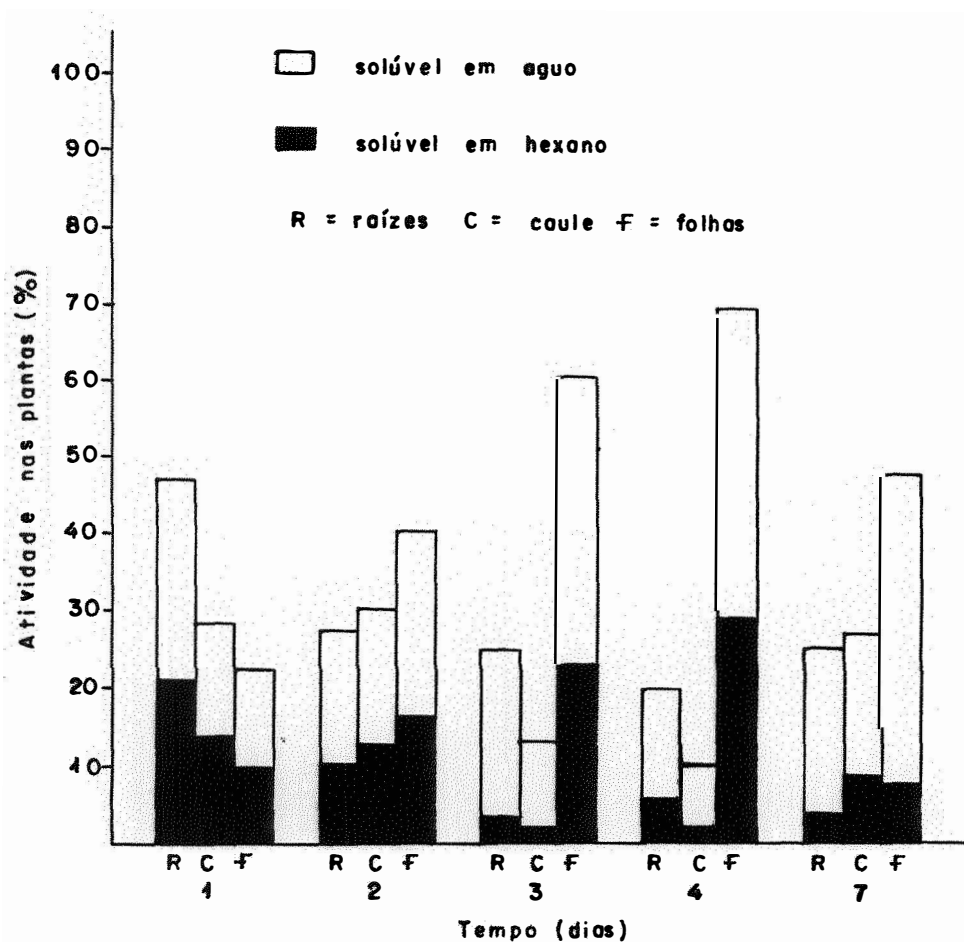


Figura 4. Distribuição do  $^{14}\text{C}$  nos feijoeiros após a permanência destes durante 3 dias em solução nutritiva contendo metabólitos de dissulfoton- $^{14}\text{C}$  seguida de transferência para solução nutritiva sem metabólitos.

compostos hidrossolúveis (26,75%), porém os compostos solúveis em hexano apresentaram valores semelhantes (21,50%). A radioatividade restante distribuiu-se em valores aproximados entre solúveis em hexano e hidrossolúveis também no caule e folhas, com ligeira predominância no caule (15,12%).

A partir do segundo dia os valores mais altos foram encontrados como compostos hidrossolúveis em todos os órgãos. No segundo dia eram 17,52% nas raízes, 18,04% no caule e 25,12% nas folhas sendo que a quantidade dos compostos solúveis em hexano foi aproximada nos três órgãos, mas também com ligeira predominância nas folhas (16,52%).

No terceiro dia as folhas continham 37,44% como compostos hidrossolúveis e 23,13% como compostos solúveis em hexano, em seguida predominam os hidrossolúveis das raízes — 23,16% — e os hidrossolúveis do caule apareceram apenas em 10,71%. Com exceção das folhas, os compostos solúveis em hexano apareceram em pequenas quantidades e muito próximas, 3,31% e 2,25% nas raízes e caule respectivamente.

No quarto dia a tendência foi a mesma que no terceiro dia porém ocorreram menores diferenças entre as quantidades de hidrossolúveis nas raízes e caule, que apresentaram valores de 14,23% e 8,39% e os valores dos compostos solúveis em hexano foram também próximos, 5,60% e 2,09%, respectivamente.

No sétimo dia também predominaram os compostos hidrossolúveis nas folhas (40,22%), e raízes e caule apresentaram valores semelhantes, isto é, 21,49% e 18,44%. Em relação aos compostos solúveis em hexano nota-se que estes apareceram bem

menos nas folhas (7,43%) do que no quarto dia (28,90%), nas raízes tiveram valores aproximados (3,77%) e apareceram em maior quantidade nos caules (8,67%).

Os coeficientes de partição hexano/água mostraram um declínio de aproximadamente 0,20 até o terceiro dia e depois mais 0,20 nos quatro dias restantes. Isto é, a princípio quase metade da radioatividade era hidrossolúvel e metade solúvel em hexano, porém com o tempo os metabólitos solúveis em água predominaram.

Quanto a porcentagem achada em relação à radioatividade aplicada (Tabela 3) vê-se que com exceção das plantas extraídas após quatro dias de transferência, as plantas absorveram aproximadamente 4% do radiocarbono e aproximadamente 91% restaram na solução após três dias de contato das plantas. As plantas extraídas no quarto dia apresentaram valores mais altos (7,91%). Os totais recuperados estiveram sempre por volta de 96% e por isso não se fez combustão úmida destas plantas pois a radioatividade que falta não seria detectada pelo método caso estivesse presente como composto ligado.

Os valores de FBC foram muito próximos, predominantemente 0,04 com exceção do tempo 4 quando foi de 0,09.

#### 4.9. Translocação dos metabólitos de dissulfoton-<sup>14</sup>C dos três tipos de solos para o feijoeiro

Os resultados da recuperação e a distribuição nas plantas e nos solos do radiocarbono aplicado sob forma de metabólitos de dissulfoton-<sup>14</sup>C nos solos LVA, TRE e PVA acham-se nas Tabelas 4, 5,

6, 7, 8 e 9.

Em relação ao LVA (Tabelas 4 e 5) nota-se que, com exceção do quarto dia, houve um aumento no total recuperado por grama de tecido em relação ao tempo de contato das plantas com o solo tratado; esse total chegou até 3,62% por grama até o 14º dia. A distribuição do radiocarbono acha-se também na figura 5 onde se vê que, de um modo geral, a radioatividade predominou nas raízes na maioria dos tempos.

Quanto a solubilidade dos compostos extraídos das plantas que ficaram em contato com o solo LVA (Tabela 4 e figura 5) vê-se que, ao contrário do que ocorreu com as plantas que ficaram em solução nutriente (Tabela 2), não há predominância de compostos hidrossolúveis mas sim dos compostos solúveis em hexano. No primeiro dia apenas a quantidade de compostos solúveis em hexano das raízes (37,50%), ultrapassa os valores totais encontrados para o caule e folhas, que foram respectivamente, 36,10% e 9,85%. Nota-se ainda que houve uma ordem decrescente na quantidade total de radiocarbono encontrado nas raízes, caule e folhas.

No segundo dia a diferença entre porcentagens de compostos radioativos encontradas nas raízes e caule é menor e aumentou o valor total encontrado nas folhas que agora é de aproximadamente 13,3%. Aumentaram também os valores totais encontrados no caule, a quantidade de compostos hidrossolúveis encontrados nas raízes e nas folhas, porém, estes aumentos foram pequenos.

Após três dias a maior porcentagem total foi en-

Tabela 4 - Recuperação e distribuição do radiocarbono nas plantas após períodos variáveis de contato com solo LVA tratado com metabólitos- $^{14}\text{C}$

	Tempo (dias)					
	1	2	3	4	7	14
Total recuperado na planta (%/g) <sup>a/</sup>	0,82 ±0,19	0,81 ±0,19	3,42 ±2,42	0,84 ±0,18	2,46 ±0,95	3,62 ±0,95
-Distribuição <sup>b/</sup> -						
RAÍZES						
hexano	37,50	26,57	20,39	27,54	23,87	15,65
água	16,55	19,98	15,03	18,54	23,05	8,41
total	54,05	46,55	35,42	46,08	46,92	24,06
CAULE						
hexano	20,25	24,62	35,85	24,65	13,26	18,56
água	15,85	15,55	8,48	10,93	9,25	10,30
total	36,10	40,17	44,33	35,58	22,51	28,86
FOLHAS						
hexano	7,05	8,58	8,96	6,95	17,23	24,14
água	2,80	4,70	11,29	11,39	13,34	22,94
total	9,85	13,28	20,25	18,34	30,57	47,08
Coefficiente de partição hexano/água	1,84	1,49	1,87	1,45	1,19	1,40

<sup>a/</sup>  $\bar{X} \pm$  d.p. dos dados (n=3)

<sup>b/</sup> 0 total recuperado nas plantas equivale a 100%

Tabela 5. Porcentagem de recuperação do radiocarbono em relação à quantidade aplicada no solo LVA e fator de bioconcentração (F B C )

	Tempo (dias)					
	1	2	3	4	7	14
Resíduo extraído das plantas <sup>a/</sup>	0,80 <sup>±</sup> 0,30	1,11 <sup>±</sup> 0,39	3,96 <sup>±</sup> 3,00	1,05 <sup>±</sup> 0,09	3,98 <sup>±</sup> 1,45	5,71 <sup>±</sup> 1,82
Resíduo ligado às plantas <sup>b/</sup>	0,19	—	0,45	—	0,68	1,44
Resíduo extraído do solo <sup>a/</sup>	57,22 <sup>±</sup> 2,18	63,78 <sup>±</sup> 7,64	48,49 <sup>±</sup> 2,55	37,19 <sup>±</sup> 10,35	44,62 <sup>±</sup> 3,30	34,83 <sup>±</sup> 10,55
Resíduo ligado ao solo <sup>b/</sup>	3,65	—	4,25	—	6,91	6,19
TOTAL RECUPERADO	61,86		57,15		56,19	48,17
F B C <sup>c/</sup>	0,01	0,02	0,08	0,03	0,09	0,16

a/  $\bar{X}$   $\pm$  d.p. b/média de 2 replicatas c/porcentagem de radioatividade nas plantas  
dos dados (n=3) porcentagem de radioatividade no solo

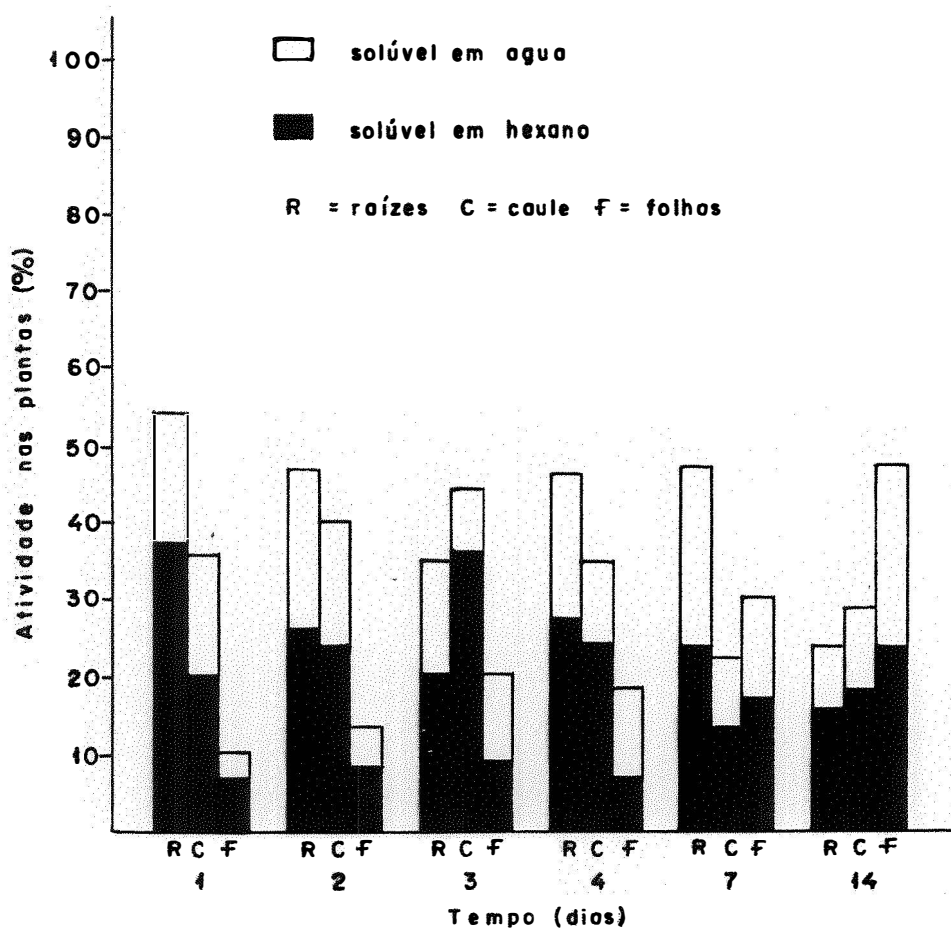


Figura 5. Distribuição do  $^{14}\text{C}$  nos feijoeiros cultivados em solo LVA tratado com metabólitos de dissulfoton- $^{14}\text{C}$



contrada no caule (44,33%) devida ao aumento de mais de 10% em contrados como compostos solúveis em hexano. Também aumentou o valor total encontrado nas folhas devido ao aumento nos compostos hidrossolúveis. Nas raízes, tanto os compostos solúveis em hexano quanto os hidrossolúveis diminuíram.

No quarto dia novamente encontra-se uma ordem de crescente de recuperação do radiocarbono entre raízes, caule e folhas. Aumentaram os valores encontrados como compostos hidrossolúveis nos três órgãos, quando se compara com o tempo 3 e também a porcentagem encontrada como composto solúvel em hexano nas raízes. Porém, diminuiu em mais de 11% o valor encontrado como solúvel em hexano no caule (de 35,85% a 24,65%) e em aproximadamente 2% o valor dos solúveis em hexano das folhas (de 8,96% a 6,95%).

No sétimo dia predominaram levemente os solúveis em hexano das raízes e estas também apresentaram a maior quantidade de radioatividade encontrada (46,92%). Os menores valores foram encontrados no caule (22,51%). Nas folhas aumentou principalmente a quantidade dos compostos solúveis em hexano (de 6,95% a 17,23%).

Após quatorze dias de contato com o solo contendo os metabólitos-<sup>14</sup>C há uma ordem crescente de radioatividade detectada entre raízes, caule e folhas. Estas apresentaram maiores porcentagens tanto de compostos solúveis em hexano como de hidrossolúveis. No caule aumentou principalmente a quantidade dos solúveis em hexano e nas raízes todos os compostos tiveram menor representatividade que no tempo 7, porém a maior diferen

ça ocorreu com os compostos hidrossolúveis que desapareceram em maior quantidade neste órgão.

Os coeficientes de partição mostram que ao contrário das plantas provenientes de solução nutriente aquosa, desde o princípio houve predomínio de metabólitos solúveis em hexano e que a degradação no solo deve ter sido menor do que a que houve na solução aquosa. Porém, com o tempo também se formaram metabólitos hidrossolúveis pois a relação hexano/água diminuiu.

Em relação à absorção pelo feijoeiro dos metabólitos do dissulfoton aplicado no solo (Tabela 5), verifica-se que com exceção apenas do quarto dia após o tratamento houve uma absorção crescente dos metabólitos do inseticida chegando até 5,71% do aplicado enquanto que no solo a recuperação do radiocarbono foi, de um modo geral, decrescente com o tempo. Os resíduos ligados à planta foram sempre muito baixos, chegando a apenas 1,44% após os 14 dias, não alterando portanto, em quase nada, os totais recuperados. Acrescenta-se que neste solo esses resíduos se formaram em maior quantidade. Os resíduos ligados ao solo também aumentaram com o tempo até o sétimo dia e os totais recuperados decresceram até o tempo 14 em aproximadamente 20% (Tabela 5 e figura 6). Os valores de FBC foram também crescentes de um modo geral variando de 0,01 a 0,16. Os resultados de recuperação e distribuição do radiocarbono nas plantas provenientes do solo TRE tratado com metabólitos- $^{14}\text{C}$  acham-se nas Tabelas 6 e 7 e figura 7. Através da Tabela 6 e figura 7 nota-se que a absorção por grama de planta foi alta no primeiro dia

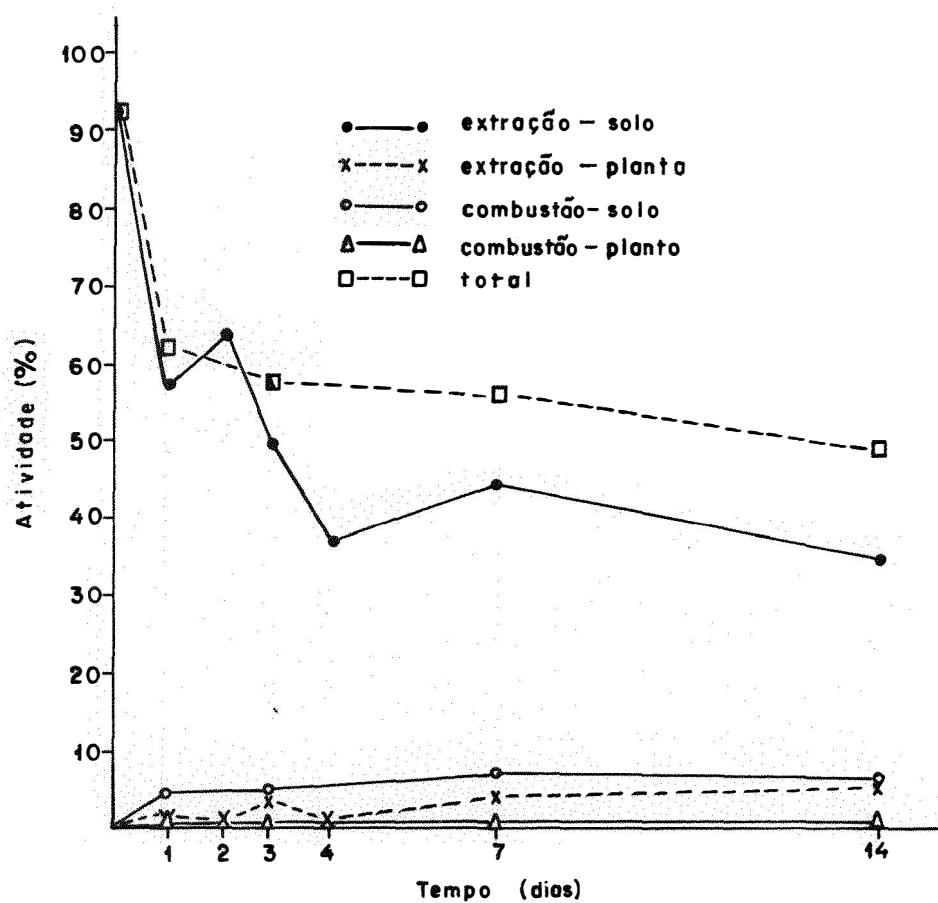


Figura 6. Recuperação do  $^{14}\text{C}$  nos feijoeiros e no solo LVA tratado com metabólitos de dissulfoton- $^{14}\text{C}$

Tabela 6. Recuperação e distribuição do radiocarbono nas plantas após períodos variáveis de contato com solo TRE tratado com metabólitos- $^{14}\text{C}$

	Tempo (dias)					
	1	2	3	4	7	14
Total recuperado na planta (%/g) <sup>a/</sup>	2,18 ±0,85	0,74 <sup>b/</sup>	0,49 ±0,18	0,32 ±0,17	1,21 ±0,27	1,19 ±0,52
-Distribuição <sup>c/</sup> -						
RAÍZES						
hexano	36,69	27,15	28,51	17,52	15,13	10,17
água	3,45	25,27	6,93	19,64	9,05	7,00
total	40,14	52,42	35,44	37,16	24,18	17,17
CAULE						
hexano	11,86	21,67	23,33	12,50	23,65	14,99
água	14,82	14,67	21,81	11,51	18,48	10,47
total	26,68	36,34	45,14	24,01	42,13	25,46
FOLHAS						
hexano	9,18	2,50	10,18	11,53	14,24	22,39
água	24,00	8,74	9,24	27,30	19,45	34,98
total	33,18	11,24	19,42	38,83	33,69	57,37
Coefficiente de partição hexano/água	1,97	1,05	1,63	0,71	1,13	0,91

$\bar{x} \pm$  d.p. dos dados (n=3)

c/ 0 total recuperado nas plantas

b/ média de 2 replicatas

equivale a 100%

Tabela 7. Porcentagem de recuperação do radiocarbono em relação à quantidade aplicada no solo TRE e fator de bioconcentração (F B C)

	Tempo (dias)						
	1	2	3	4	7	14	
Resíduo extraído das plantas <sup>a/</sup>	2,17 <sup>±</sup> 1,08	0,56 <sup>b</sup>	0,53 <sup>±</sup> 0,12	0,45 <sup>±</sup> 0,23	1,69 <sup>±</sup> 0,56	2,09 <sup>±</sup> 0,86	
Resíduo ligado às plantas <sup>b/</sup>	0,15	—	0,27	—	0,30	0,82	
Resíduo extraído do solo <sup>a/</sup>	55,17 <sup>±</sup> 1,54	40,84 <sup>±</sup> 4,76	51,93 <sup>±</sup> 4,49	46,56 <sup>±</sup> 6,13	47,89 <sup>±</sup> 3,18	23,07 <sup>±</sup> 6,15	
Resíduo ligado ao solo <sup>b/</sup>	5,27	—	7,96	—	11,09	18,36	
TOTAL RECUPERADO	62,76		60,69		60,97	44,34	
F B C <sup>c/</sup>	0,04	0,01	0,01	0,01	0,03	0,09	

$\bar{X} \pm$  d.p. dos dados b/média de 2 replicatas c/porcentagem de radioatividade nas plantas (n=3)

percentagem de radioatividade no solo

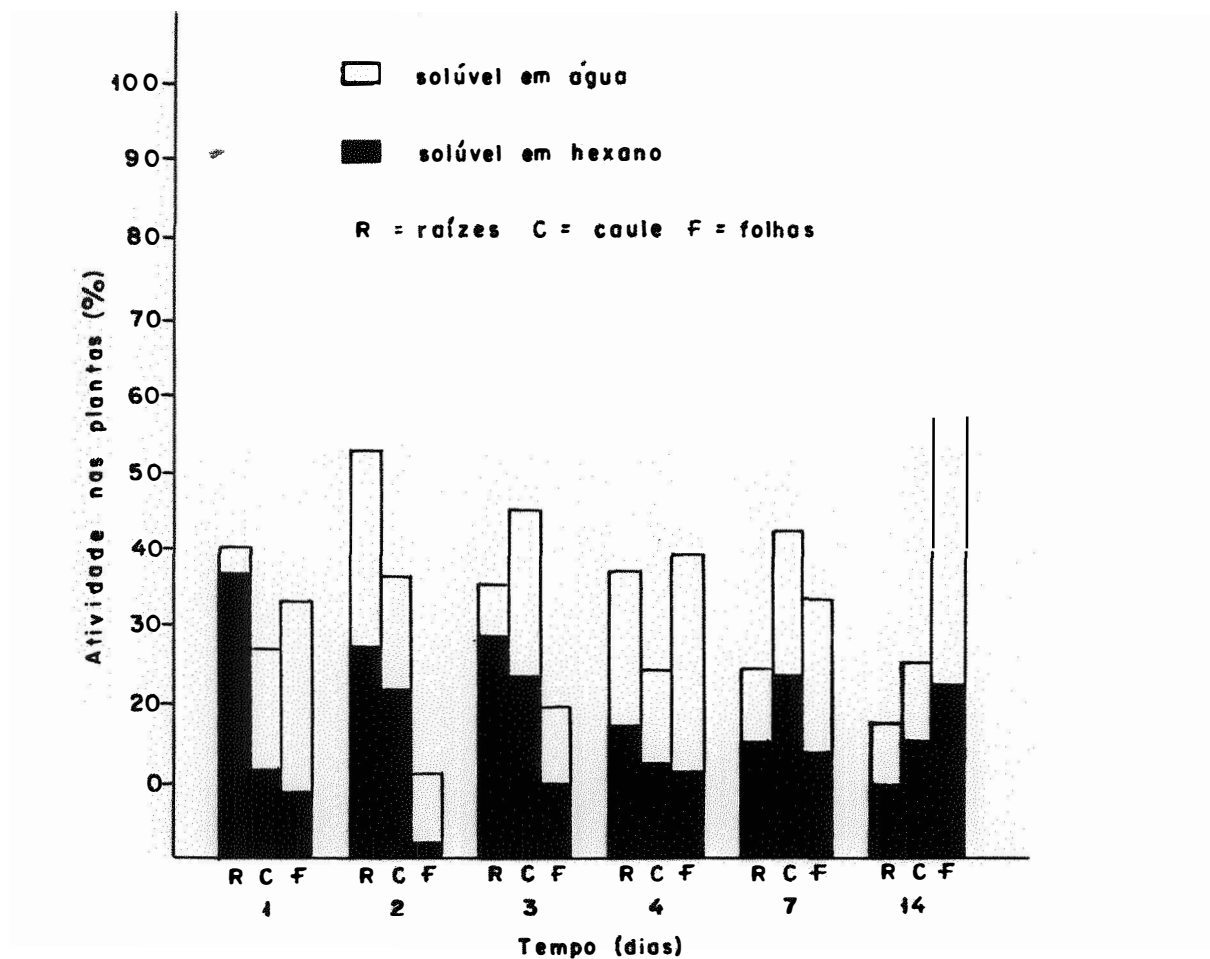


Figura 7. Distribuição do  $^{14}\text{C}$  nos feijoeiros cultivados em solo TRE tratado com metabólitos de dissulfoton- $^{14}\text{C}$

(2,18% por grama de tecido) sendo baixa após 2, 3 e 4 dias (0,74%, 0,49% e 0,32% por grama, respectivamente). Após 7 e 14 dias foram aproximadamente iguais, por volta de 1%.

Qualitativamente, esta radioatividade distribuiu-se pela planta logo após um dia, principalmente como compostos solúveis em hexano nas raízes e hidrossolúveis nas folhas (36,69% e 24,0% respectivamente). O caule apresentou porcentagens muito semelhantes de radiocarbono em solúveis em hexano e hidrossolúveis.

Após 2 dias a distribuição entre solúveis em hexano e hidrossolúveis foi praticamente igual nas raízes e estas apresentaram a maior quantidade de radioatividade (52,42%). O caule apresentou a maioria da radioatividade como compostos solúveis em hexano (21,67%) e apesar de apresentar apenas 14,67% como compostos hidrossolúveis, esta quantidade ainda foi maior do que a quantidade total que foi extraída nas folhas (11,24%), sendo que ainda prevaleciam os hidrossolúveis (8,74%).

No terceiro dia a maior parte da radioatividade achava-se no caule (45,14%) e os compostos se distribuíram de forma semelhante entre compostos solúveis em hexano e hidrossolúveis. Porém, como quantidade isolada de porcentagem de radiocarbono, os compostos solúveis em hexano das raízes predominaram (28,51%). Nas folhas houve aumento da quantidade total de radiocarbono (19,42%) em relação ao tempo 2 e os compostos se distribuíram quase igualmente em termos de solubilidade.

No quarto dia raízes e folhas apresentaram quantidades aproximadas de radioatividade, porém, os 27,30% dos

compostos hidrossolúveis das folhas foram os predominantes em relação a solubilidade de todos os órgãos. Tanto raízes como caule tiveram quantidades iguais distribuídas entre solúveis em hexano e hidrossolúveis (respectivamente 17,52% e 19,64% nas raízes, e 12,50% e 11,51% no caule) embora o caule tenha sido o órgão menos radioativo.

No sétimo dia as porcentagens de radiocarbono encontradas como resíduos nas raízes e folhas diminuíram e o caule foi o órgão mais radioativo com 42,13% do total encontrado nas plantas. Tanto nas raízes como nas folhas, os valores encontrados como compostos hidrossolúveis diminuíram.

Após 14 dias predominaram os compostos hidrossolúveis das folhas (34,98%) e também os solúveis em hexano (22,39%). O restante da radioatividade das plantas foi detectado principalmente no caule (25,46%) e as raízes apresentaram os valores mais baixos (17,17%) praticamente igualmente distribuídos quanto a solubilidade.

Os coeficientes de partição hexano/água mostraram predomínio de metabólitos solúveis em hexano, porém com o tempo esta situação se inverteu, pois a diferença do coeficiente entre tempo 1 e 14 foi de 1 provando que a quantidade de hidrossolúveis no tempo 14 foi muito maior do que no tempo 1.

Em relação a quantidade aplicada (Tabela 7), a recuperação nas plantas seguiu a mesma tendência que os totais recuperados por grama de tecido (Tabela 6), embora estes totais tenham sido menores do que no solo LVA (Tabela 5 e figura 6). Nas plantas provenientes do solo TRE os resultados dos ensaios



de combustão mostraram que os resíduos ligados apareceram com valores muito pequenos (Tabela 7) e também aumentaram em relação ao tempo. Quanto à extração dos resíduos dos metabólitos do solo, houve um decréscimo de aproximadamente 25% apenas no 14º dia, em compensação a quantidade de resíduos ligado foi crescente do 1º ao 14º dia, isto é, desde 5,27% no primeiro dia até 18,36% no décimo quarto dia (Tabela 7 e figura 8).

O total recuperado em relação ao aplicado (Tabela 7) foi praticamente constante em torno de 60% até o sétimo dia e então caiu aproximadamente 17%.

Quanto aos FBC nota-se que apenas no tempo 14 foram mais altos (0,09) e que de toda forma foram quase sempre menores dos que os do solo LVA.

Os resultados da recuperação e distribuição qualitativa do solo PVA acham-se nas Tabelas 8 e 9 e figura 9.

Quanto ao total recuperado por grama de planta (Tabela 5) nota-se que este solo teve absorção semelhante ora à do solo LVA (tempos 1, 2 e 4), ora à do solo TRE (tempos 3, 7 e 14). Porém, ao final de 14 dias em contato com solo tratado, as plantas provenientes deste solo foram as que tinham absorvido menos.

Quanto à distribuição nos órgãos e a quantidade dos compostos encontrados nas plantas no tempo 1 (Tabela 8 e figura 9) vê-se que houve grande predominância dos compostos solúveis em hexano em todos os órgãos e que raízes e caule apresentaram valores totais praticamente iguais, 37,53% e 36,99% respectivamente. As folhas foram as partes com menor quantidade

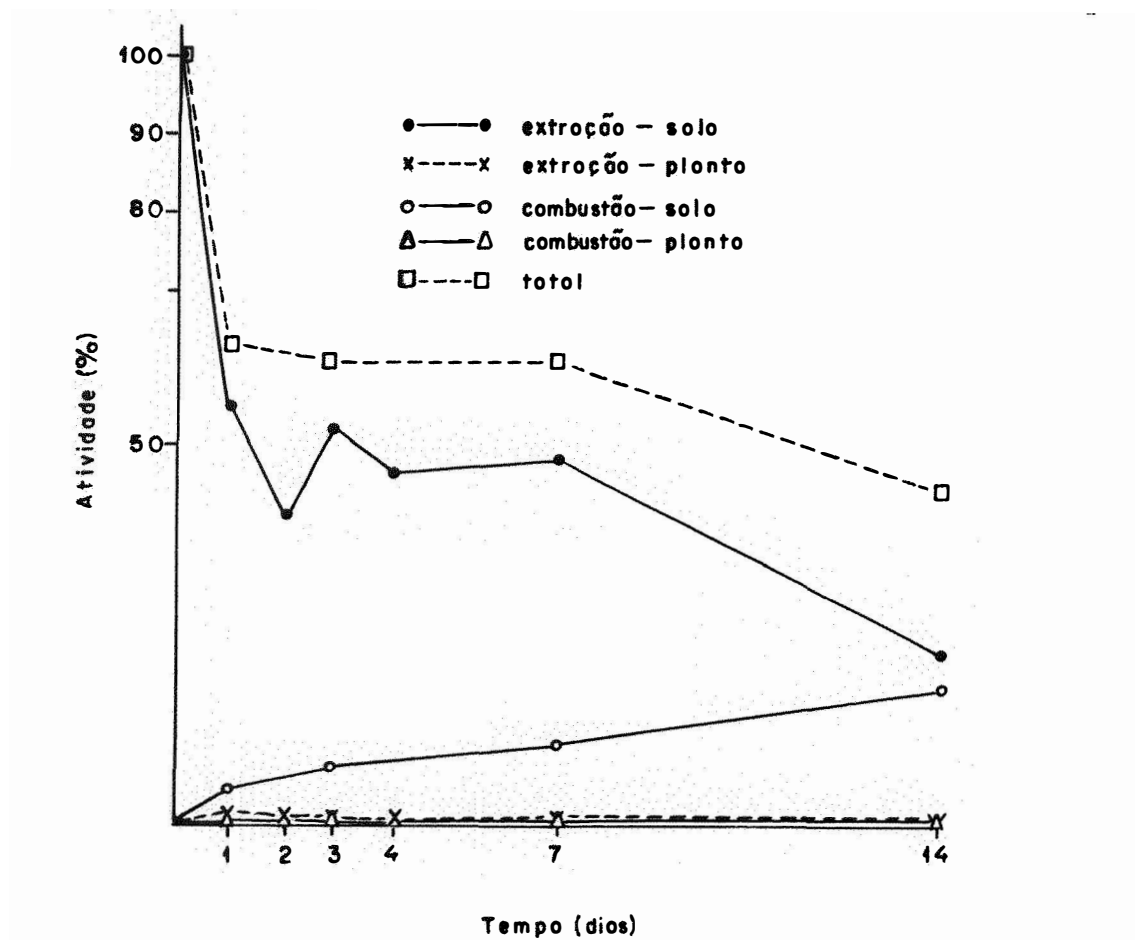


Figura 8. Recuperação do  $^{14}\text{C}$  nos feijoeiros e no solo TRE tratado com metabólitos de dissulfoton- $^{14}\text{C}$

Tabela 8. Recuperação e distribuição do radiocarbono nas plantas após períodos variáveis de contato com solo PVA tratado com metabólitos- $^{14}C$

	Tempo (dias)					
	1	2	3	4	7	14
Total recuperado na planta (%/g) <sup>a/</sup>	0,99 ±0,34	0,84 ±0,84	0,34 ±0,11	0,67 ±0,35	1,66 ±0,18	0,89 ±0,32
-Distribuição <sup>b/</sup> -						
RAÍZES						
hexano	22,22	43,93	16,84	16,63	9,78	7,25
água	15,31	16,14	34,85	10,05	12,87	5,66
total	37,53	60,07	51,69	26,68	22,65	12,91
CAULE						
hexano	28,38	20,87	24,82	20,35	33,95	26,19
água	8,61	9,26	11,70	9,51	11,97	14,46
total	36,99	30,13	36,52	29,86	45,92	40,65
FOLHAS						
hexano	24,07	1,41	0,92	23,53	16,16	9,23
água	1,41	8,39	10,87	19,93	15,27	37,21
total	25,48	9,80	11,79	43,46	31,43	46,44
Coeficiente de partição hexano/água	2,95	1,96	0,74	1,53	1,49	0,74

a/ $\bar{X} \pm$  d.p. dos dados (n=3)

b/ 0 total recuperado nas plantas equivale a 100%

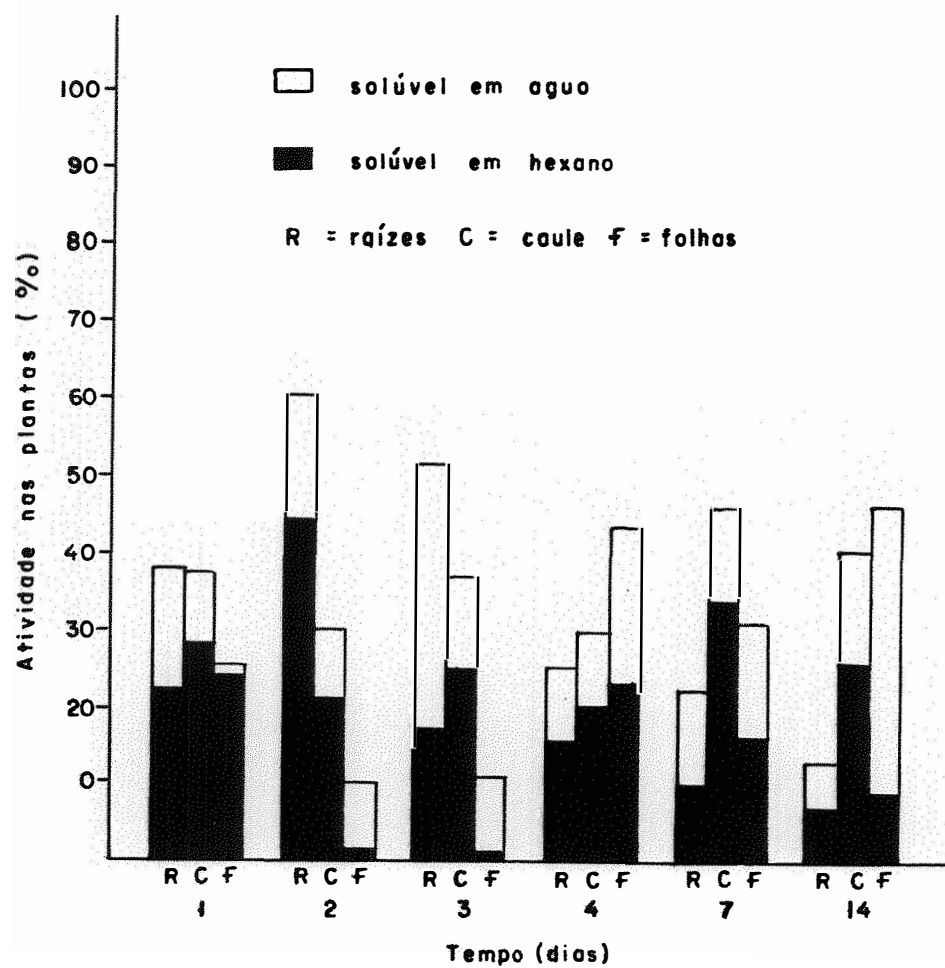


Figura 9. Distribuição do  $^{14}\text{C}$  nos feijoeiros cultivados em solo PVA tratado com metabólitos de dissulfoton- $^{14}\text{C}$

de de compostos radioativos, principalmente porque os valores encontrados como compostos hidrossolúveis contribuíram apenas com 1,41%.

No tempo 2 às raízes apresentaram a grande maioria do radiocarbono das plantas (total de 60,07%) com grande predominância dos compostos solúveis em hexano (43,93%). Também no caule houve predominância dos compostos solúveis em hexano, 20,87% comparados com 9,26% apresentados como hidrossolúveis. Porém, nas folhas houve predominância dos compostos hidrossolúveis, 8,39%, sobre os solúveis em hexano, 1,41%.

Ainda no tempo 3 as raízes e principalmente os compostos hidrossolúveis foram os que apresentaram as maiores porcentagens (34,85%). Em seguida aparece as porcentagens do caule e principalmente os compostos solúveis em hexano (24,82%). Nas folhas a grande maioria era solúvel em água (10,87%), como aconteceu no tempo 2.

No tempo 4 houve inversão pois a radioatividade predominou nas folhas como compostos solúveis em hexano, 23,53% sendo seguida pelos compostos solúveis em hexano do caule, 20,35% e pelos hidrossolúveis das folhas, 19,93%. Os hidrossolúveis das raízes e caule apresentaram valores semelhantes, 10,05% e 9,51% respectivamente, e os solúveis em hexano das raízes apresentaram valores praticamente iguais (16,63%) aos do tempo anterior (16,84%).

Após 7 dias o radiocarbono distribuiu-se de modo semelhante às plantas do solo TRE neste tempo. O valor mais alto encontrado foi como solúveis em hexano no caule (33,95%) e

todos os outros valores dos outros órgãos foram muito próximos.

Após 14 dias as plantas apresentaram o mesmo padrão de distribuição que as plantas dos outros solos, isto é, predominou radioatividade nas folhas e principalmente como compostos hidrossolúveis (37,21%). A seguir o caule e as raízes, porém, o valor dos compostos solúveis em hexano do caule foi alto (26,19%), mesmo assim, menor que no tempo anterior.

Em relação à radioatividade aplicada, nota-se que as plantas provenientes do solo PVA absorveram pouco dos metabólitos (Tabela 9 e figura 10). A absorção esteve por volta de 1% com exceção do tempo 3, quando foi muito mais baixa, 0,34%, e do tempo 7 quando foi de 2,09%. Quanto à quantidade extraída dos solos vê-se que ela foi sempre por volta dos 58% com exceção do tempo 2 (43,78%) e não declinou nem no tempo 14 como aconteceu com os outros solos.

O resíduo ligado nas plantas provenientes do solo PVA foram os mais baixos em relação aos outros solos não chegando nem a 0,5% no final dos 14 dias. O material ligado ao solo mostrou resultados semelhantes aos do solo TRE até o tempo 7 (Tabelas 7 e 9) mas depois de 14 dias a recuperação foi menor, 9,35% (Tabela 9).

As diferenças nos coeficientes de partição hexano/água entre todos os tempos estudados foram as maiores apresentadas pois houve um aumento de 2,21% em favor dos hidrossolúveis do tempo 14 do que no tempo 1.

Quanto ao total recuperado nota-se que foi neste solo que se obteve as maiores recuperações, sempre acima de 60%

Tabela 9. Porcentagem de recuperação do radiocarbono em relação à quantidade aplicada no solo -  
 1o PVA e fator de bioconcentração (F.B.C.)

	Tempo (dias)					
	1	2	3	4	7	14
Resíduo extraído das plantas <sup>a/</sup>	1,19 <sup>±</sup> 0,18	0,95 <sup>±</sup> 0,81	0,34 <sup>±</sup> 0,14	1,00 <sup>±</sup> 0,54	2,09 <sup>±</sup> 0,14	1,35 <sup>±</sup> 0,53
Resíduo ligado às plantas <sup>b/</sup>	0,10	—	0,13	—	0,27	0,40
Resíduo extraído do solo <sup>a/</sup>	59,36 <sup>±</sup> 3,06	43,78 <sup>±</sup> 1,71	58,95 <sup>±</sup> 5,62	57,40 <sup>±</sup> 13,33	59,97 <sup>±</sup> 14,64	56,73 <sup>±</sup> 4,48
Resíduo ligado ao solo <sup>b/</sup>	3,83	—	7,45	—	12,32	9,35
TOTAL RECUPERADO	64,48		66,87		74,65	67,83
F B C. c/	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02

a/ $\bar{X}$  <sup>±</sup> d.p. dos dados b/média de 2 replicatas c/porcentagem de radioatividade nas plantas (n=3)

porcentagem de radioatividade no solo 88

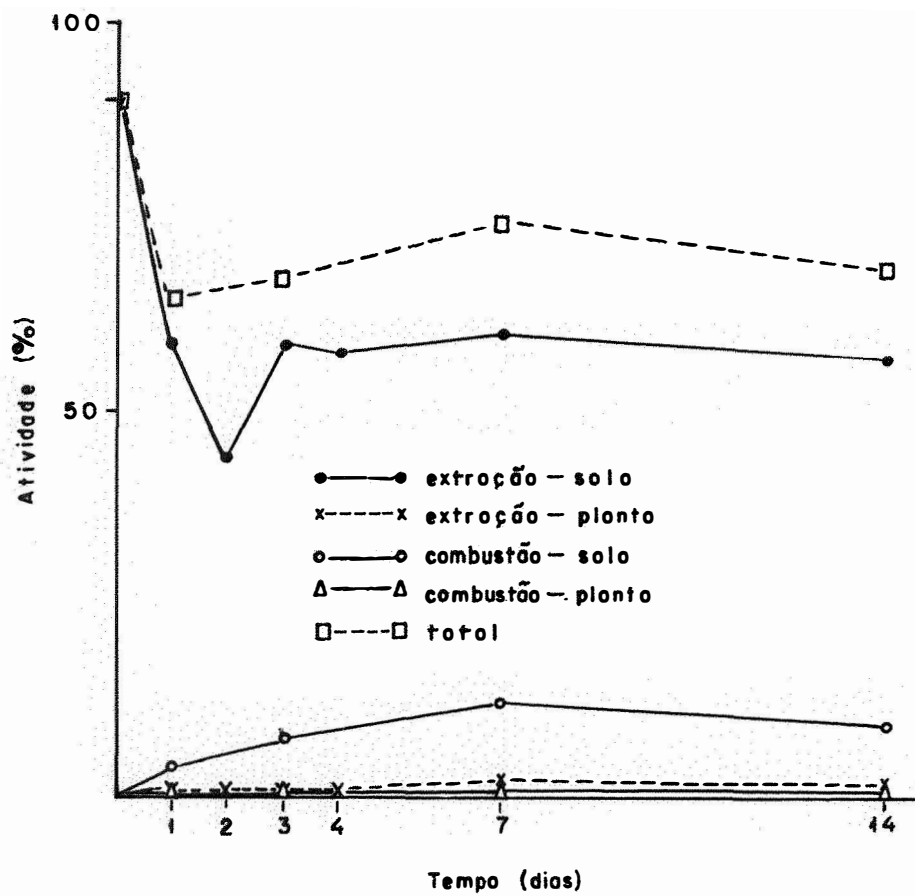


Figura 10. Recuperação do  $^{14}\text{C}$  nos feijoeiros e no solo PVA tratado com metabólitos de dissulfoton- $^{14}\text{C}$



(Tabela 9) o que não ocorreu com os outros solos (Tabela 5 e 7).

Os FBC foram baixos em todos os tempos, tendo como média aritmética de todos os tempos 0,02, não se modificando nem no tempo 14 como aconteceu com os outros solos.

#### 4.10. Cromatografia em camada delgada e autorradiografia dos extratos de soluções, plantas e solos

Após dois meses de exposição aos filmes de raio-X desenvolveu-se as autorradiografias das placas de c.c.d. da fase hexano dos extratos das soluções, plantas e solos. Os resultados mostraram que embora os três metabólitos,  $R_f$  entre 0,03-0,05,  $R_f$  entre 0,07 a 0,11 e  $R_f$  entre 0,4 a 0,5, presumivelmente sulfóxido fosforotiolato do dissulfoton (IV), sulfóxido do dissulfoton (III) e sulfona do dissulfoton (V) respectivamente, tenham sido aplicados, apenas dois (III e IV) puderam ser detectados nas plantas e solos (Figuras 11,12 e 13). Os autorradiogramas das cromatografias da fase orgânica dos extratos de caule apresentaram manchas fracas que não saíram nas fotografias.

As plantas do teste de translocação da solução nutriente contendo metabólitos-  $^{14}\text{C}$  absorveram aproximadamente 4% do radiocarbono aplicado que foram suficientes para marcar a planta toda (figura 2). Porém, mostraram algumas diferenças em relação aos metabólitos. Os extratos de raízes e caules apresentaram apenas o metabólito IV (sulfóxido fosforotiolato) e os extratos de folhas apresentaram os metabólitos III e IV (sulfóxido e sulfóxido fosforotiolato do dissulfoton), em am-

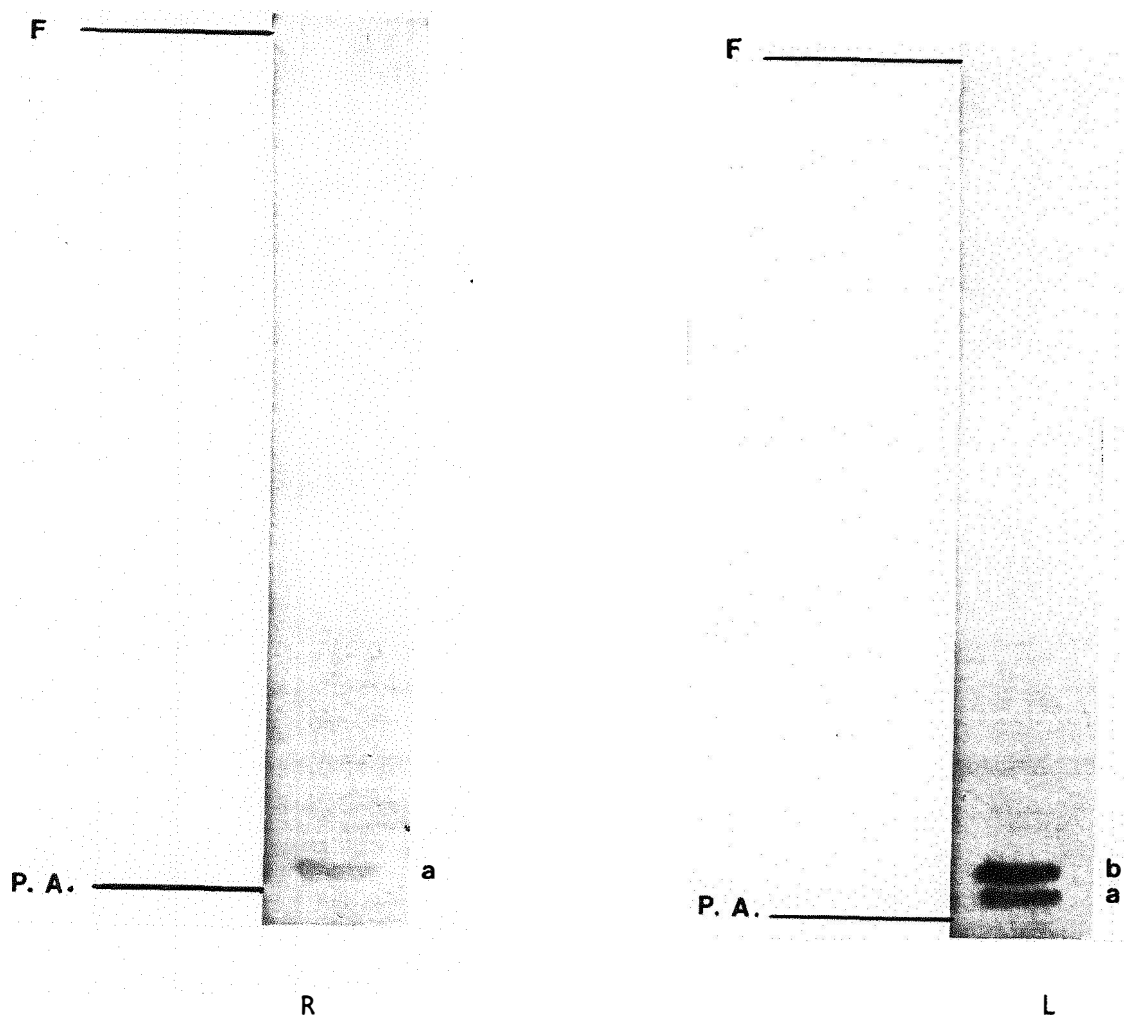


Figura 11. Fotografia do autorradiograma de cromatografia em camada delgada de extrato orgânico de raízes (R) e folhas (L) P.A.= ponto de aplicação, F=frente de solvente, a)  $R_f=0,03$  a  $0,05$  e b)  $R_f=0,07$  a  $0,11$

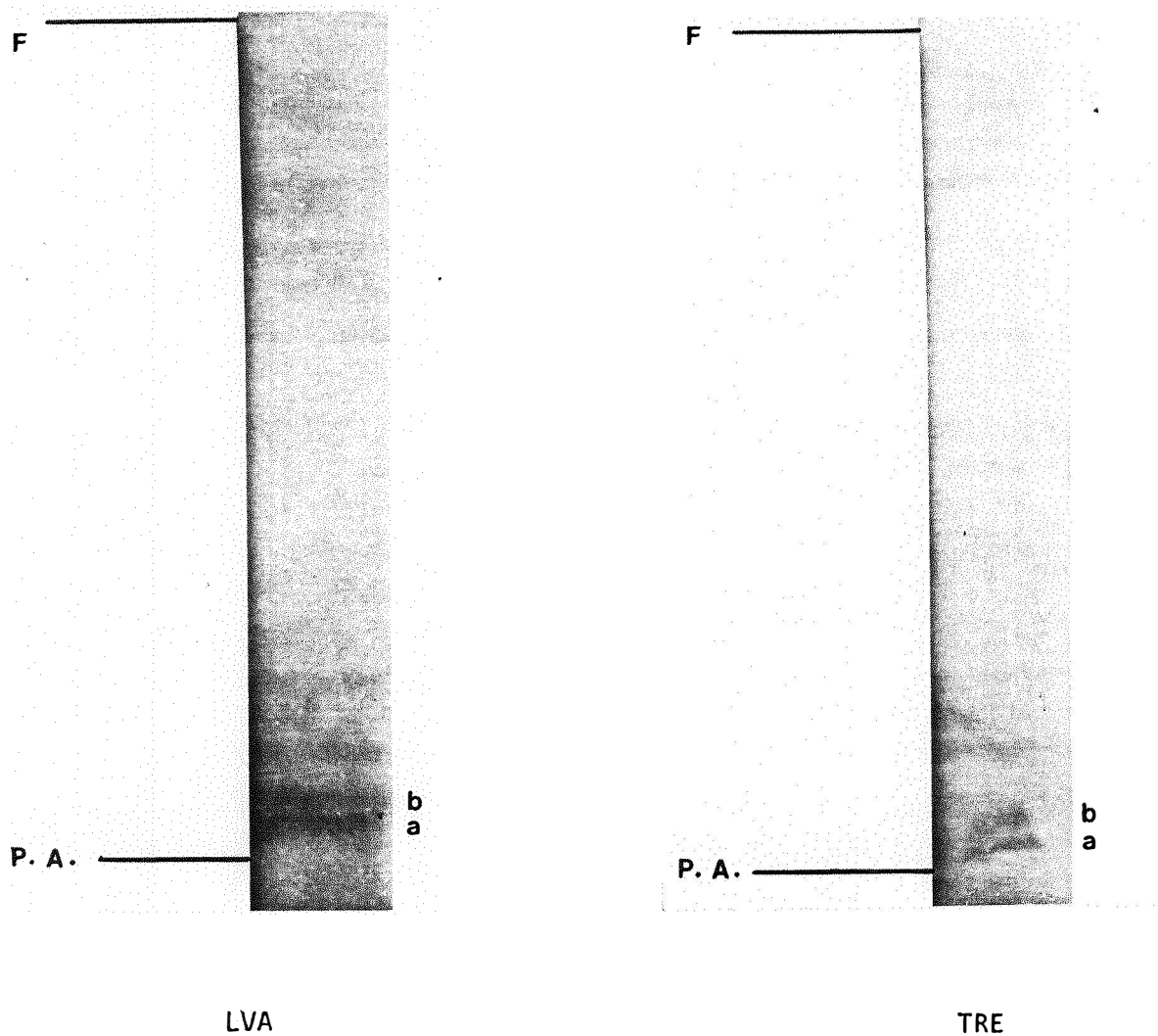
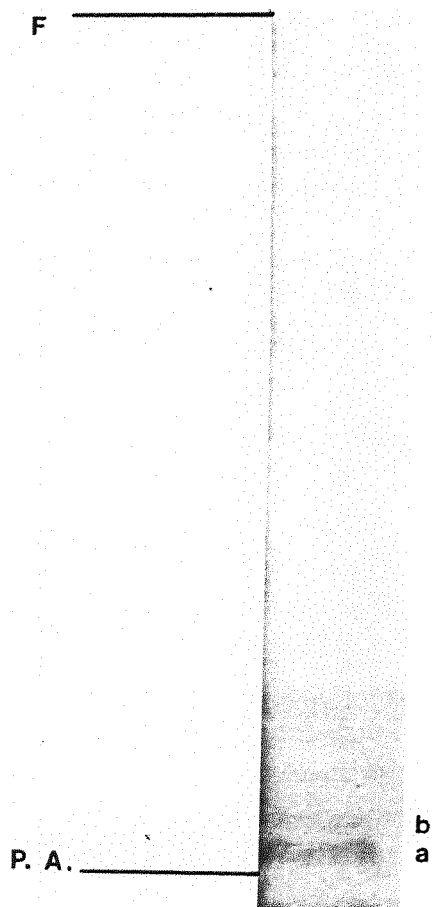


Figura 12. Fotografia do autorradiograma de cromatografia em camada delgada de extrato orgânico dos solos LVA e TRE. P.A.= ponto de aplicação, F=frente de solvente  
a)  $R_f=0,03$  a  $0,05$  e b)  $R_f=0,07$  a  $0,11$



PVA

Figura 13. Fotografia do autorradiograma de cromatografia em camada delgada de extrato orgânico do solo PVA. P.A.= ponto de aplicação, F=frente de solvente, a)  $R_f=0,03$  a  $0,05$  e b)  $R_f=0,07$  a  $0,11$

bas as duplicatas cromatografadas.

As plantas do teste de degradação após translocação dos metabólitos- $^{14}\text{C}$  provenientes de solução nutriente apresentaram praticamente o mesmo padrão, isto é, raízes e caules apresentaram apenas o metabólito IV e folhas, metabólitos III e IV, desde o primeiro até o sétimo dia após a transferência para solução nutriente sem metabólitos (figura 11).

Os extratos das plantas do teste de translocação dos metabólitos dos solos para as plantas neles plantadas não foram cromatografadas pois apresentaram pouca radioatividade para sensibilizar o filme de raio-X. Porém, os extratos hexano-acetona dos solos apresentaram sempre os metabólitos III e IV (figura 12 e figura 13).

---

## 5. DISCUSSÃO

---

---

Os resultados de adsorção foram baixos e muito próximos entre si. Embora fosse esperado, não foram muito influenciados pela diferença no conteúdo de matéria orgânica dos solos. GRAHAM-BRYCE (1967) achou valores mais altos para sorção do dissulfoton em vários solos e conseguiu relacioná-los com o conteúdo de matéria orgânica. RAO e JESSUP (1983) dizem que a matéria orgânica parece predominar no processo de adsorção dos agrotóxicos não iônicos mas que isto não pode ser assumido para compostos iônicos ou altamente polares, e como se viu através da revisão de literatura, os metabólitos oxidativos do dissulfoton são todos mais hidrossolúveis do que o composto parental. TAKASE e TSUDA (1972) relatam que enquanto a hidrossolubilidade do dissulfoton é de aproximadamente 20 ppm, a do sulfona do dissulfoton (V), que é um dos prováveis metabólitos aplicados, é de 3300 ppm, e através dos dados de TAKASE e OYAMA (1985) pudemos concluir que dentre os prováveis com

postos aqui estudados, o sulfóxido do dissulfoton (III) é o mais hidrossolúvel, seguido do sulfona (V), porém nada dizem do sulfóxido fosforotiolato do dissulfoton (IV). Então a hidrossolubilidade poderia ter ocasionado esta proximidade dos valores de sorção. De qualquer forma, os valores de K sendo baixos mostram que os metabólitos aplicados são pouco sorvidos pelas partículas dos solos e portanto, ficam mais na solução do solo se tornando, assim, mais disponíveis para as raízes (BURT et alii, 1965, e BRIGGS et alii, 1976).

Entre o solo LVA e o solo TRE há uma diferença de apenas 10% na quantidade de metabólitos do dissulfoton-<sup>14</sup>C adsorvida, portanto esperava-se que os 10% a mais existentes no solo LVA se refletissem em maior absorção pelas plantas deste solo do que do TRE e foi de fato o que ocorreu (figuras 6 e 8). Entre o solo TRE e o solo PVA não há diferença nos valores de sorção e também o absorvido pelas plantas provenientes destes dois solos foi muito semelhante (figuras 8 e 10). Portanto, os valores de sorção foram coerentes em relação ao disponível para absorção das plantas.

Os resultados do teste de absorção e translocação dos metabólitos provenientes de solução nutriente mostraram que já na própria solução houve degradação (item 4.7), assim como também acharam BURT et alii (1965) para o dissulfoton; sendo que a degradação foi maior na solução que continha planta. Esta apresentou aproximadamente 9% a mais de compostos hidrossolúveis, do que a solução sem plantas, provando que as raízes das plantas influenciam contribuindo para a degradação já antes

da absorção. Portanto, pode ter havido absorção de metabólitos já hidrossolúveis. Mas, dos 39,56% de compostos solúveis em hexano disponíveis até o terceiro dia de contato das plantas com a solução, uma parte foi absorvida e detectada nas plantas mesmo após 7 dias de transferência para solução sem metabólitos.

A figura 4 mostra que no teste de degradação no interior das plantas a absorção foi contínua durante 3 dias de contato e após este tempo também houve contínuo metabolismo interno pois a quantidade dos compostos hidrossolúveis detectados internamente aumentou com o tempo após a transferência (Tabela 2 e figura 4), notadamente nas folhas.

Portanto, as plantas provenientes de solução nutriente contendo os metabólitos- $^{14}\text{C}$ , além de ter degradado os compostos aplicados a hidrossolúveis, podem ter igualmente absorvido os metabólitos já degradados em ácido dietilfosfórico e etiltiol-etilsulfona hidrossolúveis. Mas também absorveram os metabólitos solúveis em hexano aplicados, pois detectou-se a presença do sulfóxido fosfortiolato do dissulfoton- $^{14}\text{C}$  (IV) e sulfóxido do dissulfoton (III) nos autorradiogramas (figura 11). Porém, o metabólito V (sulfona do dissulfoton) que apareceu nos autorradiogramas das soluções nutrientes mesmo após os 3 dias, não apareceu nas plantas. Pode ser também que embora disponível na solução, mesmo em menores quantidades, tenha sido absorvido e prontamente degradado a metabólitos hidrossolúveis nas plantas.

Os autorradiogramas dos extratos de solos mostraram que durante os 14 dias de teste, os metabólitos III e IV



(sulfóxido do dissulfoton e sulfóxido fosforotiolato do dissulfoton) estiveram disponíveis para as plantas (figura 12 e 13) e estes podem ter sido os metabólitos absorvidos e metabolizados pelas plantas até compostos hidrossolúveis.

Assim pode-se supor que, qualitativamente, o sulfona (V) aplicado tenha se dissipado das soluções nutrientes e dos solos que continham a mistura de metabólitos-<sup>14</sup>C principalmente por volatilização. De fato, de acordo com TAKASE e NAKAMURA (1974), dos prováveis metabólitos aqui estudados, o sulfona do dissulfoton (V) é o mais volátil, seguido pelo sulfóxido do dissulfoton (III) e o menos volátil é o sulfóxido fosforotiolato do dissulfoton (IV). O sulfona (V) pode também ter sido transformado em análogo oxidativo sulfona (VI) que teria sido rapidamente biotransformado aos compostos totalmente hidrossolúveis (VII e VIII). O sulfóxido do dissulfoton (III) por sua vez, poderia ter se transformado continuamente em sulfóxido fosforotiolato do dissulfoton (IV) que, por isso, foi sempre detectado. Este teria sido também transformado em análogo oxidativo sulfona (VI) e hidrossolúveis, daí o aumento contínuo da quantidade de hidrossolúveis.

De toda forma, sabe-se que os metabólitos tóxicos são solúveis em hexano e os totalmente hidrossolúveis são atóxicos (METCALF et alii, 1957; BULL, 1965, e RIDGWAY et alii, 1965), mas não dispusemos de padrões dos metabólitos para poder identificá-los no decorrer dos testes. Assim, discutiremos os resultados em termos quantitativos dos metabólitos solúveis em hexano, hidrossolúveis e dos coeficientes de partição hexa-

no/água.

No teste de degradação nas plantas após 3 dias de absorção dos metabólitos de solução nutriente (Tabela 2 e figura 4) nota-se que houve predomínio de hidrossolúveis nas folhas desde o segundo dia porque estas já poderiam ter recebido os compostos metabolizados, ou a partir da própria solução e/ou a partir do metabolismo interno nos outros órgãos. Também METCALF et alii (1957), METCALF et alii (1959), e BULL (1965) relataram metabolismo na planta bastante rápido; então os metabólitos poderiam ter atingido assim as folhas através da corrente transpiratória. De toda forma foi somente nas folhas que a quantidade de hidrossolúveis foi sensivelmente maior no sétimo dia em relação ao início do teste.

Nas plantas cultivadas no solo LVA (Tabelas 4 e 5 e figura 5) viu-se que a princípio houve predomínio de radiocarbono nas raízes, porém com o tempo este predomínio deu-se no caule e finalmente nas folhas, provavelmente como resultado da translocação dos compostos provenientes do solo. Também, como era de se esperar a partir do metabolismo, o marcante predomínio inicial de compostos solúveis em hexano foi sendo diminuído em favor dos compostos hidrossolúveis, até que após 14 dias as porcentagens de compostos solúveis em hexano nas raízes e caule eram pouco maiores do que as detectadas como hidrossolúveis e, nas folhas eram praticamente iguais. Nas plantas do solo TRE (Tabelas 6 e 7 e figura 7) a tendência de predomínio do radiocarbono foi a mesma, porém no 14º dia a porcentagem de radiocarbono detectada nas folhas foi sensivelmente maior

do que nos outros órgãos. Nestas plantas notou-se que o metabolismo parece ter sido mais rápido, pois desde o primeiro dia a quantidade dos compostos hidrossolúveis detectada nas folhas foi maior do que a dos compostos solúveis em hexano. Nas plantas provenientes do solo PVA (Tabelas 8 e 9 e figura 9) o predomínio na quantidade de radiocarbono das folhas foi pequeno, só se deu a partir do 4º dia e assim mesmo foram valores na maioria das vezes, próximos aos detectados no caule. Porém, só nas folhas houve sensível predomínio dos compostos hidrossolúveis após 14 dias. De toda forma, notou-se em todas as plantas provenientes de qualquer tipo de solo, que a quantidade de compostos hidrossolúveis só aumentou sensivelmente nas folhas, no decorrer do período do teste como aconteceu no trabalho relatado por RIDGWAY et alii (1965). Nos outros órgãos, a quantidade dos compostos hidrossolúveis as vezes aumentava e as vezes diminuía. A partir dessa análise e comparando-se com o teste de degradação a partir de solução nutriente, nota-se que nas plantas cultivadas nos solos houve predomínio de compostos solúveis em hexano. Parece que as plantas provenientes dos solos absorvem os compostos na forma em que foram aplicados, isto é, como solúveis em hexano muito mais do que como hidrossolúveis porque estes só vieram prevalecer no 14º dia, provavelmente a partir de metabolismo interno, mostrando que quando o composto é proveniente do solo, o metabolismo é também rápido pois desde o primeiro dia detectam-se hidrossolúveis mas a quantidade formada pode ser menor.

Em termos quantitativos nota-se que as plantas

provenientes de solução nutriente foram as que absorveram mais da mistura de metabólitos em relação às plantas cultivadas em solos, isto é, a porcentagem por grama de tecido achada nas plantas provenientes de solução nutriente foi, em média, 3,2% enquanto as plantas dos solos LVA, TRE e PVA absorveram em média 1,99%, 1,02% e 0,89%, respectivamente (Tabelas 2, 4, 6 e 8). Nota-se então, que mais pôde ser absorvido da solução do que dos solos provavelmente porque o fenômeno de sorção às partículas de solo tivesse atuado, embora estes valores tenham sido pequenos. Mesmo quando se analisa em termos de porcentagem do aplicado (Tabelas 3, 5, 7 e 9) as médias foram 4%, 2,7%, 1,3% e 1,1% nas plantas provenientes de solução nutriente e dos solos LVA, TRE e PVA, respectivamente, mantendo a mesma ordem apresentada para absorção por grama de tecido. Portanto, como acharam GETZIN e CHAPMAN (1959) parece que os solos retêm de alguma forma os inseticidas.

Como METCALF et alii (1959) e RIDGWAY et alii (1965) conceituaram, os coeficientes de partição hexano/água são índices de desintoxicação do material. Assim, quanto menor o coeficiente, menor é a toxicidade do material porque predominam os hidrossolúveis atóxicos:

Os coeficientes de partição dos extratos das plantas, ou a descontaminação em relação ao tempo em função do tipo de solo, mostraram uma relação inversa às quantidades absorvidas, isto é, no solo PVA a diferença nos coeficientes de partição entre o primeiro e o décimo quarto dia foi de 2,21 a mais de compostos hidrossolúveis formados. Nas plantas do solo TRE

a relação teve 1,06 a mais de hidrossolúveis após 14 dias; nas plantas do solo LVA e da solução nutriente a predominância foi de apenas 0,40 para ambas (Tabelas 2, 4, 6 e 8). Este baixo valor de formação de compostos hidrossolúveis que apareceu tanto para o solo LVA como para solução nutriente poderia ter sido ocasionado por semelhança no processo de absorção, isto é, não houve influência da matéria orgânica porque o solo LVA apresenta os mais baixos índices (Tabela 1), então a planta deste solo absorveria com a mesma facilidade que a planta da solução nutriente. O solo TRE que tem um conteúdo médio de matéria orgânica teve uma absorção e índice de descontaminação médios em relação aos outros solos e à solução, podendo significar que a matéria orgânica estivesse atuando. Já as plantas provenientes do solo PVA que tem o mais alto conteúdo de matéria orgânica foram as que absorveram menos, porém o coeficiente de partição hexano/água foi o que apresentou maior predominância em relação aos compostos hidrossolúveis de todos os solos. A matéria orgânica pode ter sido responsável por este favorecimento pois possibilita maior crescimento de microrganismos e estes poderiam ter degradado uma parte dos metabólitos ainda no solo (GRAHAM-BRYCE, 1967; TAKASE et alii, 1972, e LEIDY e SHEETS, 1980) e a planta os absorveria já degradados, se bem que como vimos, as plantas deste solo foram as que apresentaram menores valores de compostos hidrossolúveis no primeiro dia.

A quantidade de resíduos ligados às plantas (Tabelas 5, 7 e 9) foi sempre baixa independentemente do tipo de solo e os valores foram próximos, mostrando que os metabólitos

presentes nas plantas não ficaram adsorvidos significativamente ao material celular.

As porcentagens de radiocarbono recuperado dos solos por extração (Tabelas 5, 7 e 9 e figuras 6, 8 e 10) mostraram resultados inesperados no tempo 2, mas mesmo quando se descarta estes resultados pode-se notar que para os solos LVA e TRE houve recuperação ligeiramente decrescente com o tempo, e para o solo PVA os resultados foram sempre próximos. Desde o primeiro dia, a recuperação foi baixa para os três solos, mas como os resultados de recuperação do método de extração foram altos, pode-se dizer que apenas um dia foi suficiente para que aproximadamente metade da quantidade aplicada desaparecesse. Este desaparecimento não foi causado por absorção nas plantas pois a quantidade recuperada nas plantas pouco alterou o resultado de total recuperado. Pode ter sido causado por evaporação de um ou mais dos compostos aplicados. BURT et alii (1965) dizem que o dissulfoton é medianamente volátil, a menos que seja fortemente adsorvido nas partículas do solo, o que não ocorreu aqui. TAKASE et alii (1972) acharam que a persistência dos produtos tóxicos provenientes do dissulfoton foi alta em condições de plantio comum, mas somente 36% de produtos tóxicos puderam ser achados após apenas 10 dias em condições de inundação. Os mesmos autores detectaram maiores quantidades de compostos provenientes de dissulfoton quando o solo foi coberto. Nos solos sem cobertura, como os vasos usados neste experimento, a taxa de desaparecimento foi maior, provando que há perda por evaporação, irradiação ultra-violeta e oxidação. De toda forma,

de acordo com TAKASE e NAKAMURA (1974) o sulfona é o mais volátil, portanto, apesar de presente nas soluções aplicadas pode ter evaporado rapidamente e por isso não ter sido mais encontrado nem nas plantas, nem nos solos e esta perda pode ter sido responsável pelo desaparecimento de parte da radioatividade também.

Nos três solos estudados o desaparecimento de metabólitos extraíveis foi pequeno (Tabelas 5, 7 e 9 e figuras 6, 8 e 10) pois após 14 dias apenas 22%, 32% e 2% tinham desaparecido dos solos LVA, TRE e PVA respectivamente, e não houve diferenças notáveis durante o tempo de experimento em relação ao conteúdo de matéria orgânica dos solos como BELANGER e HAMILTON (1979) acharam. TAKASE et alii (1972), e TAKASE e OYAMA (1985) verificaram que o desaparecimento do dissulfoton é rápido, porém os metabólitos oxidativos com atividade inseticida persistem por mais tempo. De acordo com estes autores, a meia-vida do dissulfoton foi de 2 dias em solo barro-argiloso, porém, mesmo após 42 dias a quantidade de compostos oxidativos somava mais de 80% em solos não cobertos e mais de 90% em solos cobertos com outra camada de solo não tratado. Isto significa que estes metabólitos permanecendo no solo poderiam representar risco de poluição ambiental.

Os resíduos ligados ao solo (Tabelas 5, 7 e 9 e figuras 6, 8 e 10) foram de modo geral crescentes e não muito diferentes para os três solos estudados, não tendo se estabilizado após um valor máximo conforme verificou-se com paration-<sup>14</sup>C para ANDRÉA et alii (1982), e ANDRÉA et alii (1983) e com car-

baril- $^{14}\text{C}$  para CARAZO et alii (1982). Porém, deve-se levar em conta que o presente experimento abrangeu intervalo de tempo muito mais curto do que os citados. De toda forma, nota-se uma tendência de maior formação de resíduos ligados em solos com maior conteúdo de matéria orgânica (solos TRE e PVA, Tabela 1) concordando com os trabalhos a respeito de paration- $^{14}\text{C}$  e carbaril- $^{14}\text{C}$ . Quanto mais resíduo ligado presente, menos estaria disponível para absorção das plantas onde os inseticidas deveriam exercer ação e maior seria o risco de poluição.

Finalmente, os valores de FBC (Tabelas 3, 5, 7 e 9) apontam que o perigo de bioconcentração nas plantas é mínimo como já apontado por TOMIZAWA e KAZANO (1979), e os valores mais altos foram encontrados no solo mais pobre em matéria orgânica, o LVA, onde chegaram a apenas 0,16.



---

## 6. CONCLUSÕES

---

---

De acordo com os resultados apresentados, do tratamento de feijoeiro com o sulfóxido fosforotiolato do dissulfoton, sulfóxido do dissulfoton e sulfona do dissulfoton, três metabolitos tóxicos do dissulfoton, pode-se concluir que:

- a) Os valores de sorção e o conteúdo de matéria orgânica dos solos LVA, TRE e PVA refletiram-se em algum grau na absorção das plantas nestes solos, isto é, quanto maior o K e o conteúdo de matéria orgânica menos foi absorvido pelas plantas. Ao mesmo tempo, o conteúdo de matéria orgânica influencia na descontaminação através da metabolização dos compostos no interior das plantas pois quanto maior o conteúdo de matéria orgânica, maior o índice de descontaminação do 1º ao 14º dia.
- b) O perigo de contaminação ambiental representado pelas plantas tratadas parece não existir de acordo com os índices de descontaminação e com os fatores de bioconcentração, pois

a metabolização foi rápida à vista dos compostos hidrossolúveis surgidos, e não ocorreu bioconcentração, tanto em plantas provenientes de solução quanto de solos tratados.

- c) Os metabólitos aplicados, com exceção do sulfona que provavelmente evaporou dos solos, não desapareceram rapidamente e a quantidade de resíduos ligados formados foi pequena nas plantas mas crescente nos solos, sendo que nestes parece estar diretamente relacionada com o conteúdo de matéria orgânica. Isto poderia representar contaminação do ambiente edáfico através de metabólitos que permaneceriam no ambiente, e também, pela necessidade de repetidas aplicações durante o tempo de crescimento do feijoeiro para que se tivesse a ação inseticida desejada.
- d) Parecem ser pequenos os riscos de contaminação das sementes dos feijoeiros plantados em solos com as características dos solos Terra Roxa Estruturada e Podzólico Vermelho Amarelo usados neste experimento e que receberam apenas uma aplicação de dissulfoton, pois a taxa de biotransformação na planta foi bastante rápida. Por outro lado, as plantas provenientes do solo Latossolo Vermelho Amarelo, mesmo após 14 dias, apresentavam predomínio de compostos solúveis em hexano, tóxicos, sendo que estes poderiam permanecer até a formação das sementes.

---

LITERATURA CITADA

---

---

ALMEIDA, P.R. e R.D. CAVALCANTE, 1965. Efeito de inseticidas sistêmicos sobre a emergência do algodoeiro, em três tipos de solos do Estado de São Paulo. O Biológico, São Paulo, 31:12-14.

ALMEIDA, P.R.; R.D. CAVALCANTE e G.S. NEVES, 1966. Efeito do tratamento de solo com inseticidas e nematicidas sobre a produção do amendoineiro. In: Reunião de Fitossanitaristas do Brasil, 10<sup>o</sup>. Rio de Janeiro. Ministério da Agricultura, p. 55-57.

ALMEIDA, P.R. e H.V. ARRUDA, 1975. Possível resistência à geada, conferida por inseticidas fosforados sistêmicos, aplicados para o controle do "Bicho Mineiro" do cafeeiro-Perileucoptera coffeella (Guerin-Men.). O Biológico, São Paulo, XLI: 246-247.

- ANDRÉA, M.M. de; K.A. LORD; R.H. BROMILOW e E.F. RÜEGG, 1982. Degradation of parathion by soil kept moist with and without repeated applications. Environmental Pollution (Ser. A), Inglaterra, 27: 167-177.
- ANDRÉA, M.M. de; K.A. LORD e E.F. RÜEGG, 1983. Distribution of  $^{14}\text{C}$  in soil and rice plants following application of  $^{14}\text{C}$ -parathion to soil. Energ. Nucl. Agric., Piracicaba, 5: 41-57.
- BACH, E.E.; M.J.G. BERETA; O. GIANNOTTI; P. PIGATI; M.T.S. UNGARO; P.R. ALMEIDA e W.B.C. MORAES, 1979. Induced protection to frost in Coffea arabica by systemic phosphorilated insecticides. Phytopath. Z., Berlim, 95: 87-92.
- BÉLANGER, A. e H.A. HAMILTON, 1979. Determination of disulfoton and permethrin residues in an organic soil and their translocation into lettuce, onion and carrot. J. Environ. Sci. Health, Nova York, B14: 213-226.
- BOWMAN, M.C.; M. BEROZA e C.R. GENTRY, 1969. GLC determination of residues of disulfoton, oxydemetonmethyl, and their metabolites in tobacco plants. J. Assoc. Offic. Agr. Chem., (s.l.), 52: 157-162.
- BOWMAN, B.T. e W.W. SANS, 1983. Determination of octanol - water partitioning coefficients ( $K_{ow}$ ) of 61 organophosphorus

and carbamate insecticides and their relationship to respective water solubility (S) values. J. Environ. Sci. Health, Nova York, B18: 667-683.

BRIGGS, G.G.; R.H. BROMILOW; R. EDMONDSON e M. JOHNSTON, 1976. Distribution coefficients and systemic activity. Chem. Soc. Spec. Publ., Inglaterra, 29: 129-134.

BRIGGS, G.G.; R.H. BROMILOW e A.A. EVANS, 1982. Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. Pestic. Sci., Inglaterra, 13: 495-504.

BULL, D.L., 1965. Metabolism of di-syston by insects, isolated cotton leaves, and rats. J. Econ. Entomol., College Park, 58: 249-254.

BURT, P.E.; R. BARDNER e P. ETHERIDGE, 1965. The influence of volatility and water solubility of systemic insecticides on their movement through soil and absorption by plant roots. Ann. appl. Biol., Grã-Bretanha, 56: 411-418.

CARAZO ROJAS, E., 1979. Degradação e Outros Aspectos do Comportamento de  $[^{14}\text{C}]$ -Carbaril em Dois Solos do Estado de São Paulo. Piracicaba, ESALQ/USP, 87p. (Dissertação de Mestrado).

CARAZO, E; E.F. RÜEGG; F.M. WIENDL; K.A. LORD e R.H. BROMILOW,

1982. Degradación y comportamiento de  $^{14}\text{C}$ -carbaril en dos suelos brasileños. Agron. Costarr., Costa Rica, 6: 81-86.

CAVERO, E.S.; M.S. GUERRA e C.P.D. da SILVEIRA, 1976. Manual de Inseticidas e Acaricidas. Aspectos Toxicológicos. Pelotas, Editora Aimara Ltda. 345 p.

CHISHOLM, D.; H.B. SPECHT e J.S. LEEFE, 1965. Di-syston residues and control of pea aphid, Acyntosiphon pisum, with in furrow treatments of canning peas in Nova Scotia. J. Econ. Entomol., College Park, 58: 763-765.

CHISHOLM, D. e H.B. SPECHT, 1978. Residues and control of aphids on strawberries with banded surface applications of disulfoton. J. Econ. Entomol., College Park, 71: 469-472.

ETO, M., 1974. Organophosphorus Pesticides: Organic and Biological Chemistry. Cleveland, CRC Press, Inc. 387 p.

GALLO, D.; O. NAKANO; F.M. WIENDL; S. SILVEIRA NETO e R.P.L. CARVALHO, 1970. Manual de Entomologia. Pragas das Plantas e seu Controle. São Paulo, Edit. Agronômica CERES. 858 p.

GETZIN, L.W. e R.K. CHAPMAN, 1959. Effect of soils upon the uptake of systemic insecticides by plants. J. Econ. Entomol., College Park, 52: 1160-1165.

- GRAHAM-BRYCE, I.J., 1967. Adsorption of disulfoton by soil. J. Sci. Fd. Agric., (s.l.), 18: 72-77.
- HARRIS, C.I., 1969. Movement of pesticides in soil. J. Agric. Food Chem., Washington, 17: 80-82.
- HARRIS, C.R. e J.L. HITCHON, 1970. Laboratory evaluation of candidate materials as potential soil insecticides. II. J. Econ. Entomol., College Park, 63: 2-7.
- HOAGLAND, D.R. e D.I. ARNON, 1950. The water-culture method for growing plants without soil. Univ. Calif. Agric. Exp. Stn. Circ., California, 347-379.
- IBRAHIM, F.B.; J.M. GILBERT; R.T. EVANS e J.C. CAVAGNOL, 1969. Decomposition of di-syston (0,0-diethyl S-[2-(ethylthio) ethyl] phosphorodithioate) on fertilizers by infrared, gas-liquid chromatography, and thin-layer chromatography. J. Agric. Food Chem., Washington, 17: 300-305.
- JONES, G.B., 1965. Determination of the specific activity of labeled blood glucose by liquid scintillation using glucose pentaacetate. Anal. Biochem., (s.l.), 12: 249. Original não consultado. Extraído de Preparation of Samples for Liquid Scintillation Counting, 1967, Illinois, Nuclear-Chicago Corporation, section 140, system 219.

- LEIDY, R.B. e T.J. SHEETS, 1980. Residues of ethoprop and disulfoton in soils and flue-cured tobacco. Beitrag zur Tabakforschung International, (s.l.), 10: 127-133.
- LUCHINI, L.C.; R. HIRATA e E.F. RÜEGG, 1984. Sorção e mobilidade de pesticidas associadas a propriedades físico-químicas de solos de cerrados do Estado de São Paulo. Pesq. agropec. bras., Brasília, 19: 157-162.
- MAGU, S.P. e S. BHOWMIK, 1984. Effect of 2-methyl-4-chlorophenoxybutyric acid (MCPB) and disyston on legume-Rhizobium symbiosis and rhizosphere microflora. Zentralblatt für Mikrobiologie, (s.l.), 139: 663-641.
- MARTIN, H. e C.R. WORTHING, Ed., 1977. Pesticide Manual. 5ª edição, Inglaterra, The British Crop Protection Council. 593 p.
- MATHUR, S.P.; A. BÉLANGER; H.A. HAMILTON e S.U. KHAN, 1980. Influence on microflora and persistence of field-applied disulfoton, permethrin and prometryne in an organic soil. Pedobiologia, (s.l.), 20: 237-242.
- MENZER, R.E. e L.P. DITMAN, 1968. Residues in spinach grown in disulfoton- and phorate-treated soil. J. Econ. Entomol., College Park, 61: 225-229.



- MENZER, R.E.; E.L. FONTANILLA e L.P. DITMAN, 1970. Degradation of disulfoton and phorate in soil influenced by environmental factors and soil type. Bull. Environ. Contam. Toxicol., Nova York, 5: 1-5.
- MESQUITA, T.B. e E.F. RÜEGG, 1984. Influência de agentes tensoativos na detecção da radiação beta. Ci. e Cult., São Paulo, 36: 446-450.
- METCALF, R.L.; T.R. FUKUTO e R. MARCH, 1957. Plant metabolism of dithio-systox and thimet. J. Econ. Entomol., College Park, 50: 338-345.
- METCALF, R.L.; H.T. REYNOLDS; M. WINTON e T.R. FUKUTO, 1959. Effects of temperature and plant species upon the rates of metabolism of systemically applied di-syston. J. Econ. Entomol., College Park, 52: 435-439.
- MILES, J.R.W.; C.R. HARRIS e C.M. TU, 1983. Influence of temperature on the persistence of chlorpyrifos and chlorfenvinphos in sterile and natural mineral and organic soils. J. Environ. Sci. Health, Nova York, B18: 705-712.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE SNVS/MS-SDSV/MA, Portaria de 14 de março de 1985, Diário Oficial da União.
- POWELL, D.M. e T.W. MONDOR, 1973. Control of the green peach

aphid and suppression of leaf roll on potatoes by systemic soil insecticides and multiple foliar sprays. J. Econ. Entomol., College Park, 66: 170-177.

RAO, P.S.C. e R.E. JESSUP, 1983. Sorption and movement of pesticides and other toxic organic substances in soils. In: TANJI, K.K., Ed. Chemical Mobility and Reactivity in Soil Systems. Madison, Am. Soc. Agron. and Soil Sci. Amer. p. 183-201.

REYNOLDS, H.T. e R.L. METCALF, 1962. Effect of water solubility and soil moisture upon plant uptake of granulated systemic insecticides. J. Econ. Entomol., College Park, 55: 2-5.

RIDGWAY, R.L.; D.A. LINDQUIST e D.L. BULL, 1965. Effect of method of application on uptake of di-syston by the cotton plant. J. Econ. Entomol., College Park, 58: 349-352.

SMITH, G.N.; P.D. LUDWIG; K.C. WRIGHT e W.R. BAURIEDEL, 1964. Simple apparatus for combustion of samples containing  $C^{14}$ -labeled pesticides for residue analysis. J. Agric. Food Chem., Washington, 12: 172-175.

SREENIVASULU, S. e G. RANGASWAMI, 1973. Studies on the effect of three granular organophosphorus insecticides on soil microflora. Ind. J. Microbiol., India, 13: 89-95.

- STELLFELD, A.M.C.; A.L. GONÇALVES; J.R. da ROSS; M.E.W. de ALMEIDA e W.H. LARA, 1981. Resíduos de pesticidas em alimentos no Brasil. Documento Técnico CATI, nº 32, Campinas. Secretaria de Agricultura e Abastecimento. Coordenadoria de Assistência Técnica Integral, 239 p.
- SZETO, S.Y.; R.S. VERNON e M.J. BROWN, 1983a. Degradation of disulfoton in soil and its translocation into asparagus. J. Agric. Food Chem., Washington, 31: 217-220.
- SZETO, S.Y.; J.R. MACKENZIE; R.S. VERNON e M.J. BROWN, 1983b. The degradation of disulfoton in lettuce after application for control of the lettuce aphid, Nasonovia ribisnigri (Mosley). J. Environ. Sci. Health, Nova York, B18: 725-734.
- SZETO, S.Y.; R.S. VERNON e M.J. BROWN, 1985. Degradation of disulfoton, oxydemeton-methyl, methamidophos and demeton in asparagus plant. J. Environ. Sci. Health, Nova York, B20: 299-312.
- TAKASE, I. e H. TSUDA, 1972. Studies on the gas effect of disulfoton. Jap. J. appl. Ent. Zool., Japão, 16: 32-39.
- TAKASE, I.; H. TSUDA e Y. YOSHIMOTO, 1972. The fate of disyston active ingredient in soil. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, (s.l.), 25: 43-63.

- TAKASE, I. e H. NAKAMURA, 1974. The fate of ethylthiometon (0,0-diethyl S-[2-(ethylthio)ethyl] phosphorodithioate) in paddy soil. J. Agric. Chem. Soc. Jpn., Japão, 48: 27-34.
- TAKASE, I. e H. OYAMA, 1985. Uptake and bioconcentration of disulfoton and its oxidation compounds in carp, Cyprinus carpio L. J. Pesticide Sci., (s.l.), 10: 47-53.
- THOMPSON, L.S., 1965. Aster yellow control in head lettuce and carrots in Prince Edward Island. J. Econ. Entomol., College Park, 58: 135-137.
- TOMIZAWA, C. e H. KAZANO, 1979. Environmental fate of rice paddy pesticides in a model ecosystem. J. Environ. Sci. Health, Nova York, B14: 121-152.
- TSAO, C.H. e E.W. CLARK, 1961. Absorption and translocation of di-syston by cotton plants. J. Econ. Entomol., College Park, 54: 1228-1229.
- ZAKI, M. e H.T. REYNOLDS, 1961. Uptake of various soil types and methods of application upon uptake of three systemic insecticides by cotton plants in the greenhouse. J. Econ. Entomol., College Park, 54: 568-572.
- ZWEIG, G., Ed., 1964. Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators, and Food Additives. vol. II.

Insecticides. Nova York, Academic Press Inc., 7 volumes,  
vol. II 619 p.