

COMPORTAMENTO DO DICLOSULAM EM AMOSTRAS DE UM LATOSSOLO VERMELHO DISTROFÉRRICO SOB PLANTIO DIRETO E CONVENCIONAL⁽¹⁾

A. LAVORENTI⁽²⁾, A. A. ROCHA⁽³⁾, F. PRATA⁽⁴⁾, J. B. REGITANO⁽⁵⁾,
V. L. TORNISIELO⁽⁵⁾ & O. B. PINTO⁽⁶⁾

RESUMO

O objetivo deste estudo foi verificar a dissipação, efeito na microbiota e sorção/dessorção do ¹⁴C-diclosulam num Latossolo Vermelho distroférico cultivado há 10 anos sob plantio direto (PD) ou convencional (PC). Foram realizados três ensaios paralelos: dissipação, sorção/dessorção, atividade microbiana. Nos ensaios de dissipação e sorção/dessorção, os tratamentos consistiram na aplicação de diclosulam a amostras de solo oriundas de dois sistemas de preparo de solo; no experimento de atividade microbiana, testou-se a aplicação ou não do herbicida em amostras dos dois sistemas. O ensaio de dissipação foi realizado em frascos de Bartha, com avaliação semanal da mineralização do herbicida por radiorrespirometria. Nos mesmos períodos de avaliação, em outros frascos, foram extraídos o herbicida e seus metabólitos e, subsequentemente, foi quantificada a fração remanescente no solo (fração resíduo ligado) após oxidação em oxidador biológico. A atividade microbiana do solo foi avaliada por meio da técnica da ¹⁴C-glicose. Nas isotermas de sorção/dessorção, utilizaram-se cinco concentrações do herbicida e quatro dessorções para cada concentração. O sistema plantio direto acelerou a dissipação do diclosulam no solo, conforme a maior atividade microbiana, e a maior formação de resíduo ligado, relativamente ao sistema convencional. A extração do herbicida diminuiu com o tempo, graças à metabolização e ao aumento na formação da fração resíduo ligado. O diclosulam apresentou baixa taxa de sorção, independentemente do sistema de manejo. A aplicação do diclosulam não interferiu na atividade microbiana do solo. O sistema de manejo interferiu na dissipação do diclosulam no solo.

Termos de indexação: degradação, sorção, dissipação, mineralização, resíduo ligado, radiorrespirometria.

⁽¹⁾ Recebido para publicação em junho de 2001 e aprovado em outubro de 2002.

⁽²⁾ Professor Associado, Departamento de Ciências Exatas – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ/USP. Caixa Postal 9, CEP 13418-900 Piracicaba (SP). E-mail: alavoren@carpa.ciagri.usp.br

⁽³⁾ Engenheiro-Agrônomo, Mestre em Solos e Nutrição de Plantas, ESALQ/USP. E-mail: aderbalrocha@ig.com.br

⁽⁴⁾ Engenheiro-Agrônomo, Doutor em Solos e Nutrição de Plantas, ESALQ/USP. E-mail: fabioprata@bioagri.com.br

⁽⁵⁾ Pesquisador, Laboratório de Ecotoxicologia – CENA/USP. Caixa Postal 96, CEP 13400-970 Piracicaba (SP). E-mails: regitano@cena.usp.br; vltornis@cena.usp.br

⁽⁶⁾ Dow AgroSciences, Rodovia SP 147 Km 71,5 Caixa Postal 226, CEP 13800-970 Mogi Mirim (SP). E-mail: obalderrama@dow.com

SUMMARY: *REACTIONS OF DICLOSULAM IN A RHODIC HAPLUDOX SOIL UNDER NO-TILL AND CONVENTIONAL TILLAGE SYSTEMS*

The aim of this study was to evaluate the dissipation, effects on microorganisms, and sorption/desorption of ¹⁴C-diclosulam in Rhodic Hapludox soil samples, cultivated for 10 years under no-till (NT) or conventional tillage (CT) systems. We carried out three individual experiments. In the dissipation and sorption/desorption experiments, diclosulam was applied to soil samples of both management systems. The microbial activity experiment tested diclosulam application and non-application on the soil samples. The degradation experiment was carried out in Bartha flasks, weekly evaluating herbicide mineralization by radiorespirometry. In a parallel evaluation, the herbicide and its metabolites were extracted in other flasks, and the remaining fraction in the soil (bound-residue fraction) was quantified after oxidation in a biological oxidizer. The microbial activity was evaluated by the ¹⁴C-glucose technique. In order to obtain the sorption/desorption isotherms, we employed five herbicide concentrations, with four desorptions each. Diclosulam dissipation in the soil was accelerated by the no-till system, due to a higher microbial activity as well as a higher bound-residue formation, compared to the conventional system. The herbicide extraction decreased with time, due to metabolization and the increase in the bound-residue formation. Diclosulam presented a low sorption rate, independently of the management system. Diclosulam application was no hindrance for microbial soil activity, but the management systems did interfere with the dissipation of diclosulam in the soil.

Index terms: degradation, sorption, dissipation, mineralization, bound residue, radiorespirometry.

INTRODUÇÃO

A descoberta do poder de algumas substâncias organossintéticas para o controle de agentes indesejáveis ou nocivos, como insetos, fungos, plantas daninhas, etc., proporcionou a expansão das áreas cultivadas e o aumento da produção de alimentos em todo o mundo. Em menos de quarenta anos, esses produtos químicos de utilização agrônômica tornaram-se os insumos mais utilizados na produção agrícola de larga escala, tendo-se intensificado em meados dos anos setentas.

Quando um herbicida é aplicado no ambiente e atinge o solo, suas moléculas podem seguir diferentes rotas. Elas podem ser sorvidas aos colóides minerais e orgânicos e, dependendo da energia de ligação, podem-se tornar indisponíveis às plantas (fração resíduo ligado) ou ser novamente desorvidas à solução do solo (Hornsby et al., 1995, Lavorenti, 1997).

Segundo Führt (1997), resíduo ligado é o nome dado à interação de espécies químicas originadas da transformação ou não de pesticidas com uma matriz (solo, planta ou animal), não sendo estes resíduos passíveis de extração por métodos que não alterem significativamente a natureza da molécula e da matriz. As moléculas podem também ser transformadas em metabólitos, normalmente de menor massa molecular, num processo conhecido como degradação. Os produtos finais da degradação são CO₂, H₂O e íons (Bollag & Liu, 1990). As moléculas,

quando apresentam baixa tendência à formação de resíduo ligado e são pouco degradadas, tendem a permanecer na solução do solo, podendo ser absorvidas por raízes de plantas ou lixiviadas para camadas subsuperficiais do perfil. Tudo isso ocorre simultaneamente, em intensidades diferentes, e depende das propriedades físico-químicas do herbicida, do solo e dos fatores climáticos (Bollag & Liu, 1990; Hornsby et al., 1995). As frações mineralizadas, metabolizadas e os resíduos ligados de um pesticida no solo constituem a fração dissipada de suas moléculas.

O diclosulam [N-(2,6-diclorofenil)-5-etoxi-7-fluor-(1,2,4)triazolo(1,5-c)pirimidina-2-sulfonamida] (Figura 1) é um herbicida pertencente ao grupo químico das triazolpirimidina sulfonanilidas, amplamente utilizado no Brasil, Argentina e Estados Unidos (Yoder et al., 2000). No Brasil, este herbicida passou a ser usado na safra 97/98, com a finalidade de controlar dicotiledóneas na cultura da soja. Ele é aplicado em pré-plantio incorporado ou em pré-emergência, atuando na inibição da enzima acetolactato sintetase (ALS) (Rodrigues & Almeida, 1998). Essa enzima está localizada no cloroplasto, onde catalisa a condensação de duas moléculas de piruvato em acetolactato, o qual é convertido em valina e leucina. Uma reação similar, que produz a acetoidroxibutirato, responsável pela biossíntese da isoleucina, também é catalisada pela ALS, quando o α-ketobutirato e o piruvato são usados como substrato (Singh & Shaner, 1995).

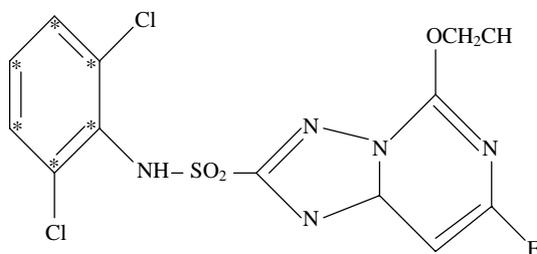


Figura 1. Fórmula estrutural da molécula do herbicida diclosulam. * Posição do ^{14}C . Fonte: Yoder et al. (2000).

A aplicação do diclosulam, quando comparada com a de outros herbicidas, ocorre em doses muito baixas, variando de 25 e a 35 g ha⁻¹ de ingrediente ativo (Rodrigues & Almeida, 1998). No entanto, de acordo com Yoder et al. (2000), a aplicação desse herbicida na soja poderia vir a causar injúrias em culturas subseqüentes, como o milho. Por esta razão, Rodrigues & Almeida (1998) evidenciam que áreas tratadas com diclosulam não devem ser cultivadas com girassol e brássicas.

Embora Yoder et al. (2000) tenham observado rápida metabolização do diclosulam em solos argentinos, brasileiros e norte-americanos ($t_{1/2}$ < 30 dias), esse herbicida e seus metabólitos apresentam valores de coeficiente de partição (K_d) bastante baixos, o que mostra um potencial de movimentação vertical, facilitada pela solubilidade em água, pK_a , e coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}). A solubilidade do diclosulam em água é dependente do pH e varia de ~100 mg kg⁻¹ em pH entre 5 e 7 e > 4.000 mg kg⁻¹ em pH 9. O pK_a da molécula é de 4,09 a 20 °C, indicando sua predominância na forma aniônica em valores de pH característicos de solos agricultáveis. Seus valores de log K_{ow} variam de -0,448, em pH 9, a 1,42, em pH 5, indicando também baixa hidrofobicidade (Yoder et al., 2000).

Pelo fato de ser o diclosulam uma molécula recente no mercado brasileiro e mundial, praticamente não existem estudos referentes ao seu comportamento no solo. Desta forma, o presente estudo teve como objetivo verificar a dissipação, efeito na microbiota e sorção/dessorção do diclosulam

num Latossolo Vermelho distroférico cultivado há dez anos sob plantio direto ou convencional.

MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho constou de três experimentos. No primeiro, avaliou-se a dissipação (mineralização, metabolização e formação da fração resíduo ligado) do diclosulam. O segundo experimento foi realizado com o objetivo de verificar tanto o efeito dos sistemas de manejo de solo quanto da aplicação ou não do diclosulam na atividade microbiana do solo. O último ensaio foi o de sorção/dessorção.

Foram coletadas amostras entre 0-10 cm de profundidade, de um Latossolo Vermelho distroférico argiloso da região de Piracicaba (SP), cultivado há dez anos sob plantio direto (PD) ou convencional (PC), em áreas adjacentes. As amostras foram passadas em peneira com malha de 2 mm e subdivididas em duas: uma parte foi armazenada por 15 dias em geladeira (+ 5 °C), para posterior utilização nos experimentos de degradação e atividade microbiana, enquanto a outra foi seca ao ar para a utilização no ensaio de sorção/dessorção. As análises químicas e granulométricas do solo foram realizadas de acordo com Rajj & Quaggio (1983) e Camargo et al. (1986), respectivamente (Quadro 1).

Nos ensaios de dissipação e sorção/dessorção, foi utilizada uma mistura do diclosulam grau técnico e seu isótopo radioativo ^{14}C -diclosulam, uniformemente marcado no anel diclorofenil (Figura 1). As moléculas apresentaram pureza analítica superior a 97 % e a atividade específica do ^{14}C -diclosulam foi de 1050,8 MBq mmol⁻¹.

Estudo de dissipação

O ensaio de dissipação foi realizado em delineamento inteiramente casualizado, com duas repetições, para as avaliações de mineralização, e duas repetições por período de avaliação (frascos sacrificados após cada período de avaliação), para as avaliações de metabolização e resíduo ligado. Os tratamentos consistiram na aplicação do diclosulam a amostras de solo provenientes de áreas com plantio direto (PD) ou convencional (PC).

Quadro 1. Atributos químicos e granulométricos do Latossolo Vermelho cultivado há 10 anos sob plantio direto (PD) ou convencional (PC)

Sistema de manejo	pH-CaCl ₂	C org.	P	K	Ca	Mg	Al	H + Al	CTC	Areia	Silte	Argila
		g dm ⁻³	mg dm ⁻³	mmol. dm ⁻³						g kg ⁻¹		
PD	5,0	19,9	21	5,6	48	24	0	42	119,6	445	200	355
PC	4,4	12,8	17	3,2	36	13	3	52	104,2	485	174	341

As parcelas foram constituídas por frascos de Bartha (Bartha & Pramer, 1965) com 80 g de solo (base seca), aos quais foi aplicado o diclosulam (0,145 $\mu\text{g g}^{-1}$) com radioatividade de aproximadamente 0,167 kBq g^{-1} . A concentração aplicada foi correspondente a 2,5 vezes à dose recomendada no campo, considerando como base de cálculo 5 cm de profundidade e densidade do solo igual a 1,2 g cm^{-3} . O tempo do experimento foi de 119 dias, com as avaliações de desprendimento de $^{14}\text{CO}_2$ realizadas aos 2, 7, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 63, 77, 91, 105 e 119 dias da aplicação do diclosulam. Para a coleta do $^{14}\text{CO}_2$, foi utilizada solução de NaOH 2 mol L^{-1} . Durante o período do ensaio, a umidade do solo foi mantida em 60 % da capacidade de campo, e o ambiente foi mantido escuro, a 25 ± 2 °C.

Em cada período de avaliação, foram feitas duas outras repetições, nas quais foram realizadas as extrações do herbicida e de seus metabólitos, bem como a oxidação da fração no solo remanescente após a extração (fração resíduo ligado). A extração foi feita em duas etapas, utilizando-se como extrator uma mistura composta de acetona e HCl 0,1 mol L^{-1} (9:1) para uma relação solo: solução de 1:4. Cada etapa foi constituída de agitação a 200 rpm, por duas horas, seguida de centrifugação a 12.000 rpm por 15 min. Os dois extratos foram misturados e a radioatividade foi determinada por espectrometria de cintilação líquida (ECL), em alíquotas de 0,5 mL. Posteriormente, os extratos foram concentrados a 15 mL, em rotavapor a 40 °C, e alíquotas de 200 μL (duas para cada extrato) foram utilizadas para a elaboração de placas de cromatografia em camada delgada (TLC). O solvente empregado na eluição das placas foi uma mistura de tolueno, acetonitrila e ácido acético glacial (50:45:5). Os valores de relação de frente (R_F) dos metabólitos foram determinados em "radio-scanner" e quantificados pela integração dos picos.

Subseqüentemente, quatro alíquotas de 300 μg do solo residual de cada extração foram oxidadas em oxidador biológico, para a verificação da fração resíduo ligado do diclosulam, sendo a radioatividade determinada por ECL.

O somatório do diclosulam mineralizado, metabolizado e remanescente no solo após as extrações (resíduo ligado) representou a fração dissipada do herbicida no solo durante os 119 dias. Aos valores de dissipação foi aplicado o modelo de cinética de primeira ordem (Sparks, 1989):

$$C = C_0 e^{-kt}$$

em que C é a concentração de diclosulam no tempo t , C_0 é a concentração total de diclosulam no tempo zero, k é a constante de velocidade de dissipação (dia^{-1}) e t o tempo de incubação (dia).

A meia-vida ($t_{1/2}$) foi calculada por meio da linearização da equação supradescrita:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Estudo de atividade microbiana

O objetivo específico deste experimento foi explicar os possíveis resultados obtidos no ensaio de dissipação, além de verificar se o diclosulam pode provocar algum efeito na microbiota heterotrófica do solo.

Paralelamente, e nos mesmos moldes do experimento de dissipação, foi desenvolvido o estudo de atividade microbiana. Nesse ensaio, foi utilizado delineamento inteiramente casualizado em arranjo fatorial (2 x 2), tendo como fatores amostras de solo oriundas dos sistemas de cultivo (PD e PC) e a aplicação ou não do herbicida.

A concentração de diclosulam foi idêntica à usada no estudo de degradação, porém foi utilizado o diclosulam técnico. Os períodos de avaliação foram realizados aos 0, 2, 7, 14, 28, 63, 91 e 119 dias da aplicação do herbicida, enquanto a atividade microbiana foi determinada de acordo com o método da ^{14}C -glicose (Freitas et al., 1979). Foram feitas análises de variância para cada período de avaliação, além de teste de comparação de médias entre os tratamentos (Teste t, $p < 0,05$).

Estudo de sorção/dessorção

O experimento de sorção/dessorção foi realizado de acordo com a técnica "batch" (Sparks, 1989), em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições, em que os tratamentos consistiram na aplicação de várias concentrações do herbicida a amostras provenientes de PD ou PC. No entanto, para a realização do estudo de isotermas, foram utilizadas, para cada tratamento, cinco soluções com diferentes concentrações de diclosulam: 0,057; 0,114; 0,228; 0,456 e 0,912 mg L^{-1} . A concentração de 0,057 mg L^{-1} correspondeu a 2,5 vezes a dose recomendada para as lavouras, considerando como base de cálculo a profundidade do solo de 5 cm e densidade de 1,2 g cm^{-3} . As soluções foram preparadas em CaCl_2 0,01 mol L^{-1} , empregando-se tanto o produto técnico como seu isótopo radioativo (0,133 kBq mL^{-1}). Amostras de 2 g de solo e alíquotas de 5 mL de solução foram acondicionadas em tubos de centrífuga (50 mL), os quais foram agitados horizontalmente (200 rpm), durante 24 h, a 25 ± 2 °C. Subseqüentemente, o conteúdo suspenso nos tubos foi centrifugado (10.000 rpm, por 15 min), retirando-se uma alíquota de 1 mL do sobrenadante para determinação, por ECL, da concentração de diclosulam na solução de equilíbrio (C_e). A quantidade sorvida ao solo foi determinada por diferença entre a concentração inicial e a concentração na solução de equilíbrio.

Os testes de dessorção foram aplicados em todas as concentrações empregadas no estudo de sorção.

Para tal, os sobrenadantes dos tubos de centrifuga foram descartados e alíquotas de 5 mL de solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionadas. Posteriormente, os tubos foram agitados, centrifugados e o novo sobrenadante foi descartado da mesma forma que no teste de sorção. Este procedimento foi repetido por mais três vezes, após o qual as amostras de solo foram secas ao ar, homogeneizadas e retiradas subamostras (0,4 g), com vistas em determinar a radioatividade na fração sorvida do herbicida por meio de ECL, após combustão em oxidador biológico, o que permitiu o fechamento do balanço de massa radioativa. Com duas alíquotas da solução de equilíbrio de algumas amostras, após a última dessorção, foram preparadas placas de TLC, as quais foram verificadas em "radio-scanner". Nelas, não foram detectados metabólitos, o que valida o teste de sorção/dessorção da molécula original.

No cálculo das constantes de sorção e dessorção, foi utilizado o modelo matemático de Freundlich:

$$S = K_f C_e^N$$

em que S = concentração de diclosulam sorvido ($\mu\text{g g}^{-1}$), C_e = concentração de diclosulam na solução de equilíbrio ($\mu\text{g mL}^{-1}$), K_f = constante de sorção ou dessorção de Freundlich e N = grau de linearidade da isoterma.

As constantes de sorção linear (K_d) e a normalizada para a matéria orgânica (K_{oc}) foram calculadas por meio das seguintes equações:

$$K_d = \frac{S}{C_e}$$

$$K_{oc} = \frac{K_d}{C_{org}} 10$$

em que C_{org} é o conteúdo de carbono orgânico do solo (g kg^{-1}). Para tal, foram utilizados os valores médios de K_d para as cinco concentrações.

A partir dos valores de $t_{1/2}$ e K_{oc} calculou-se a estimativa do potencial de lixiviação pelo índice GUS (Gustafson, 1989):

$$GUS = \ln t_{1/2} (4 - \ln K_{oc})$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após 119 dias da aplicação do diclosulam ao solo, as taxas de mineralização foram de 13,9 e 11,2 %, as de metabolização de 29,6 e 27,4 %, e as de formação de resíduo ligado de 29,1 e 23,4 %, o que resultou em 73 e 62 % de dissipação do herbicida para amostras oriundas dos solos cultivados sob PD e PC, respectivamente (Figura 2). Desta forma, com aplicação do modelo de cinética de primeira ordem para a dissipação (Sparks, 1989), observaram-se valores de meia-vida ($t_{1/2}$) do diclosulam de 67 dias, para o PD, e de 87, para o PC (Figura 2a). De acordo

com a classificação utilizada pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA) para persistência de pesticidas no solo, esses valores caracterizam o diclosulam como uma molécula de persistência "reduzida" ($t_{1/2}$ entre 30 e 90 dias) (Brasil, 1988). Todavia, a magnitude dos valores de $t_{1/2}$ obtidos neste trabalho foi superior à apresentada por Yoder et al. (2000) para solos paranaenses, argentinos e americanos, os quais variaram de 16 a 54 dias.

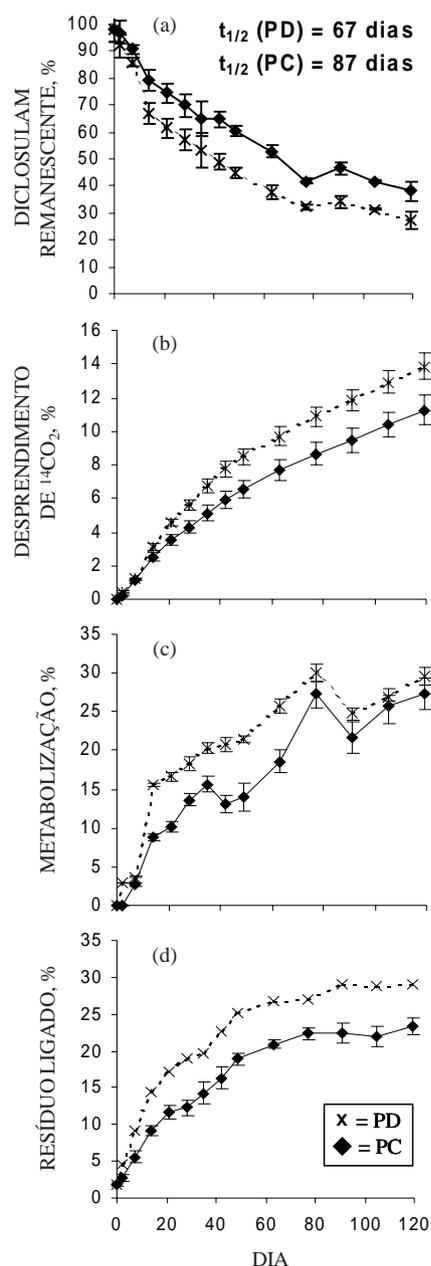


Figura 2. Percentagem de diclosulam (a) remanescente, (b) mineralizado, (c) metabolizado e (d) na forma de resíduo ligado e remanescente no Latossolo Vermelho distroférico cultivado há 10 anos sob plantio direto (PD) ou convencional (PC). As barras verticais correspondem ao desvio-padrão da média.

A maior atividade microbiana no PD (Figura 3a) do que no PC está, provavelmente, relacionada com os maiores conteúdos de C orgânico e nutrientes nesse sistema (Quadro 1) e pode explicar, em parte, a maior taxa de degradação (mineralização + metabolização, Figuras 2B e 2C) do diclosulam no PD, pois a principal forma de transformação do diclosulam no solo é via microrganismos (Rodrigues & Almeida, 1998).

O maior pH no solo sob PD do que sob PC também pode ter contribuído para a maior degradação do diclosulam no PD, provavelmente por aumentar a atividade microbiana e a proporção de moléculas aniônicas, as quais se tornam mais polares e mais solúveis, e assim mais susceptíveis ao ataque microbiano. Esta diferença nos valores de pH entre os solos sob dois sistemas de cultivo (Quadro 1) pode ser importante no comportamento das moléculas do diclosulam, que apresentam comportamento de ácido fraco, com valor de pK_a (4,09). Com base no pK_a , a proporção de moléculas negativamente carregadas no PD (pH 5) deve ser ~4 vezes maior do que no PC (pH 4,4).

O maior conteúdo de matéria orgânica no PD também pode explicar, em parte, a maior dissipação do diclosulam nesse sistema de cultivo, por aumentar

a formação da fração resíduo ligado do pesticida (Figura 2d). Neste caso, o fenômeno de sorção por interação hidrofóbica estaria, provavelmente, sendo mais importante que outros fenômenos de superfície, como, por exemplo, as ligações eletrostáticas.

Do ponto de vista da molécula do diclosulam, embora este herbicida apresente hidrofobicidade dependente de pH, a qual decresce com o aumento do mesmo, ela passa a ser importante para valores de pH superiores a 7 (Yoder et al., 2000). Desta forma, o fato de o solo sob PC apresentar menor pH (Quadro 1) não constitui, provavelmente, um fator determinante na variação da interação hidrofóbica entre o pesticida e as substâncias húmicas do solo.

Por outro lado, segundo Martin-Neto et al. (1999), existem mudanças conformacionais das substâncias húmicas com a alteração do pH. Para menores valores de pH, as substâncias húmicas apresentam-se mais globulares, o que favorece a criação de sítios hidrofóbicos e, com isto, pode aumentar sua interação com o herbicida. No entanto, pelo fato de o solo sob PC apresentar menor pH do que o sob PD (Quadro 1), os resultados obtidos neste trabalho mostram que o efeito do conteúdo de C_{org} está sendo mais importante que o efeito do pH para a formação de resíduo ligado e, conseqüentemente, para a dissipação do diclosulam (Figura 2).

De acordo com Gamble et al. (2000), a formação de resíduo ligado pode apresentar duas fases distintas: uma fase rápida (aproximadamente 24 h), provavelmente determinada por processos de superfície seguida de uma fase lenta, na qual a formação de resíduo ligado ocorre por difusão da molécula no interior das substâncias húmicas. Tal hipótese, levantada por Gamble et al. (2000), também poderia ser aqui sugerida, visto que o aumento do tempo de contato entre a molécula e a fração coloidal orgânica do solo, nos dois sistemas de cultivo, proporcionou uma redução na extração da molécula, contribuindo, assim, com o aumento da formação de resíduo ligado (Figura 2d).

No entanto, essa redução também pode estar atrelada ao aumento da taxa de mineralização e metabolização do diclosulam com o passar do tempo (Figuras 2b e 2c). A degradação do cloransulam metil, uma molécula pertencente ao mesmo grupo químico e estruturalmente semelhante ao diclosulam, foi estudada em vários solos por Van Wesenbeeck et al. (1997). Naquele trabalho, foi aplicado o modelo exponencial bi-compartimentado e foi observado comportamento semelhante ao verificado neste estudo, mostrando a importância da formação de resíduo ligado para a dissipação do pesticida e ser a degradação muito menor quando a molécula encontra-se ligada.

A concentração dos metabólitos extraídos, nos dois sistemas de cultivo, aumentou com o tempo de contato (Figura 2c). O aumento da própria produção dos metabólitos pode ser atribuído ao seu menor

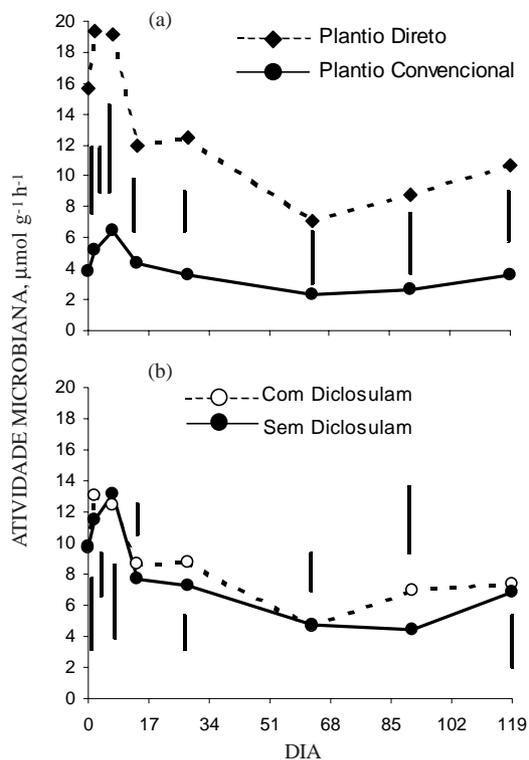


Figura 3. Atividade microbiana num Latossolo Vermelho distroférrico cultivado há 10 anos sob (a) plantio direto ou convencional e (b) com e sem aplicação de diclosulam. As barras verticais indicam a diferença mínima significativa (DMS) pelo teste t a 0,05.

contato com o solo (menor período de tempo que a molécula original), aliada ao fato de serem os metabólitos do diclosulam mais polares que a molécula original, o que os torna mais extraíveis (Yoder et al., 2000).

Os valores de relação de frente (R_f) das ^{14}C -moléculas contidas nos extratos, observadas nas placas de TLC por "radio-scanner", foram de 0,79 (molécula original) e 0,62 (metabólito não identificado pela falta de padrão analítico). Yoder et al. (2000) propuseram uma rota metabólica para a degradação do diclosulam a partir dos metabólitos por eles identificados: aminosulfonil triazolpirimidina (ASTP), [n-(2,6-diclorofenil)-5-hidroxi-7-fluoro(1,2,4)-triazolo(1,5c)-pirimidina-2-sulfonamida] (5-OH-diclosulam) e [n-(2,6-diclorofenil)-5-hidroxi-7-fluoro-8-cloro-(1,2,4)-triazolo(1,5c)-pirimidina-2-sulfonamida] (8-Cl-diclosulam). Entretanto, no presente estudo, considerando o local da radiomarcagem da molécula, descarta-se a possibilidade de ser o metabólito obtido ($R_f = 0,62$) o ASTP. Por outro lado, existe a possibilidade de que o metabólito aqui obtido seja tanto o 5-OH-diclosulam quanto o 8-Cl-diclosulam, ou até mesmo uma mistura dos dois, visto que ambos apresentam polaridade semelhante, o que poderia ter contribuído, de forma negativa, na separação dos dois metabólitos na placa.

No estudo da atividade microbiana, não foi obtida interação significativa entre os sistemas de cultivo e a aplicação ou não do herbicida. Analisando os fatores separadamente, além do efeito observado e

já comentado do sistema de cultivo na atividade microbiana (Figura 3a), observou-se também que a aplicação do diclosulam não apresentou efeito na atividade microbiana do solo, independentemente do sistema de cultivo (Figura 3b).

Os valores das constantes de Freundlich para sorção (K_f) foram similares para os sistemas de cultivo, 1,85 e 1,94 [(mg g⁻¹) (mL mg⁻¹)^N], para o PD e PC (Quadro 2), respectivamente. Esses valores caracterizam o diclosulam como uma molécula com baixo potencial de sorção nesse solo. Entretanto, os resultados de resíduo ligado (Figura 2D) mostram que a energia de ligação aumenta com o aumento do tempo de contato entre o herbicida e o solo, tendo a percentagem de resíduo ligado variado de 1,9 % do total aplicado, no dia da aplicação, a 29,1 %, no final do experimento, para o PD, e de 1,8 a 23,6 %, para o PC. Esses resultados são, de certa forma, conflitantes e podem ser explicados pelo fato do teste de sorção apenas levar em consideração um tempo de equilíbrio.

Os valores de grau de linearidade das isotermas (N) foram praticamente 1 para sorção, o que sugere que o parâmetro de Freundlich para sorção (K) possa ser considerado como constante de partição linear (K_d) (Quadro 2). Desta forma, os valores de K_f obtidos neste experimento estão de acordo com os apresentados por Yoder et al. (2000) para a maioria dos solos estudados e são também similares aos coeficientes de sorção de outras sulfonamidas (Lenhman et al., 1992; Wolt et al., 1996).

Quadro 2. Valores dos parâmetros para sorção/dessorção e índice "Groundwater ubiquity score" (GUS) de diclosulam em Latossolo Vermelho distroférrico cultivado há 10 anos sob plantio direto (PD) ou convencional (PC)

Sistema de manejo	Parâmetro de Freundlich			$K_d^{(3)}$	$K_{oc}^{(4)}$	GUS	
	$K_f^{(1)}$	$N^{(2)}$	R^2				
	[(mg g ⁻¹) (mL mg ⁻¹) ^N]			mL g ⁻¹			
	Sorção	1,85 ± 0,045	0,95	0,99	1,95 ± 0,07	98 ± 8,25	3,66
	Dessorção						
PD	C1 ⁽⁵⁾	0,16 ± 0,00	0,24	0,97			
	C2	0,26 ± 0,02	0,23	0,99			
	C3	0,45 ± 0,03	0,24	0,98			
	C4	0,72 ± 0,03	0,25	0,98			
	C5	1,27 ± 0,07	0,27	0,98			
	Sorção	1,94 ± 0,13	0,95	0,99	2,03 ± 0,11	159 ± 9,70	3,49
	Dessorção						
PC	C1	0,16 ± 0,01	0,24	0,97			
	C2	0,28 ± 0,03	0,24	0,98			
	C3	0,47 ± 0,03	0,26	0,97			
	C4	0,79 ± 0,07	0,30	0,97			
	C5	1,32 ± 0,12	0,28	0,97			

⁽¹⁾ Constante de Freundlich para sorção ou dessorção. ⁽²⁾ Grau de linearidade da isoterma. ⁽³⁾ Coeficiente de partição. ⁽⁴⁾ Coeficiente de partição normalizado para carbono orgânico. ⁽⁵⁾ Concentração inicial de diclosulam.

Os valores de N para dessorção foram inferiores aos de sorção (Quadro 2), indicando ter havido histerese. Isto indica que a dessorção real de diclosulam deve ser inferior à prevista pelos valores de K_r (dessorção) fornecidos pelo modelo de Freundlich (Quadro 2).

O índice "Groundwater Ubiquity Score" (GUS) apresentou valores da ordem de 3,66 e 3,49, para os solos sob PD e PC, respectivamente (Quadro 2). De acordo com Gustafson (1989), estes índices caracterizam o diclosulam, nesse solo, como uma molécula com potencial de lixiviação, o que é reflexo de sua meia-vida, entre 60 e 90 dias, e sua baixa sorção. Entretanto, o índice GUS fornece apenas uma estimativa grosseira da previsão do movimento de um pesticida no solo, pois leva em consideração apenas os valores de K_{OC} e da meia-vida, desconsiderando parâmetros fundamentais para lixiviação, tais como os relacionados com as condições climáticas e estrutura do solo.

CONCLUSÕES

1. O sistema de manejo interferiu na dissipação do diclosulam, fazendo com que fosse maior no plantio direto do que no convencional.

2. A presença do diclosulam não afetou a atividade microbiana do solo em amostras provenientes de qualquer sistema de manejo.

3. O diclosulam apresentou baixa taxa de sorção ao solo nos dois sistemas de manejo.

AGRADECIMENTOS

À companhia Dow AgroSciences, pela concessão da molécula radioativa e do padrão analítico.

LITERATURA CITADA

- BARTHA, R. & PRAMER, D. Features of a flask and method for measuring the persistence and biological effects of pesticides in soil. *Soil Sci.*, 100:68-70, 1965.
- BOLLAG, J.M. & LIU, S.Y. Biological transformation processes of pesticides. In: CHENG, H.H., ed. *Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling*. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1990. p.169-211.
- BRASIL. Ministério do Interior. Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos. Brasília, MINTER-Secretaria Especial do Meio Ambiente, 1988. 261p.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A. & VALADARES, J.M. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, Instituto Agronômico de Campinas, 1986. 94p. (Boletim Técnico, 106)
- FREITAS, J.R.; NASCIMENTO FILHO, V.; VOSE, P.B. & RUSCHEL, A.P. Estimativa da atividade da microflora heterotrófica do solo TRE usando respirometria com glicose-¹⁴C. *Energia Nuc. Agric.*, 1:123-130, 1979.
- FÜHR, F. Non-extractable pesticides residues in soil. In: GREENHALG, R. & ROBERTS, T.R., eds. *Pesticide science and biotechnology*. Oxford, International Union of Pure and Applied Chemistry, 1987. p.381-389.
- GAMBLE, D.S.; BRUCCOLERI, A.G.; LINDSAY, E.; LANGFORD, C.H. & LEYS, G.A. Chlorothalonyl in a quartz sand soil: Speciation and kinetics. *Environ. Sci. Technol.*, 34:120-124, 2000.
- GUSTAFSON, D.I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.*, 8:339-357, 1989.
- HORNSBY, A.G.; WAUCHOUPE, R.D. & HERNER, A.E. *Pesticide properties in the environment*. New York, Springer-Verlag, 1995. 227p.
- LAVORENTI, A. Identificação de perigos de resíduos ligados de pesticidas em substâncias húmicas. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 2., São Carlos, 1997. Anais. São Carlos, EMBRAPA, 1997. p.66-71.
- LEHMANN, R.G.; MILLER, J.R.; FONTAINE, D.D.; LASKOWSKI, D.A.; HUNTER, J.H. & CORDES, R.C. Degradation of a sulfonamide herbicide as a function of soil sorption. *Weed Res.*, 32:197-205, 1992.
- MARTIN-NETO, L.; FERREIRA, J.A.; NASCIMENTO, O.R.; TRAGHETTA, D.G.; VAZ, C.M.P. & SIMOES, M.L. Interação herbicidas e substâncias húmicas: Estudos com espectroscopia e polarografia. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 3., Santa Maria, 1999. Anais. Santa Maria, Universidade Federal de Santa Maria, 1999. p.13-20.
- RAIJ, B. van & QUAGGIO, J.A. Métodos de análise de solos para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agronômico de Campinas, 1983. 31p. (Boletim Técnico, 81)
- RODRIGUES, B.N. & ALMEIDA, F.S. Guia de herbicidas. 4.ed. Londrina, Instituto Agronômico do Paraná, 1998. 648p.
- SINGH, G.K. & SHANER, D.L. Biosynthesis of branched chain amino acids: From test tube to field. *Plant Cell.*, 7:935-944, 1995.
- SPARKS, D.L. Kinetics of soil chemical processes. London, Academic Press, 1989. 210p.
- Van WESENBEECK; ZABIK, I.J.; WOLT, J.D.; BORMETT, G.A. & ROBERTS, D.W. Field dissipation of chlorasulam-methyl at four sites in the the U.S. soybean market. *J. Agric. Food Chem.*, 45:3299-3307, 1997.
- WOLT, J.D.; SMITH, J.K.; SIMS, J.K. & DUEBELBEIS, D.O. Products and kinetics of chlorasulam-methyl aerobic soil metabolism. *J. Agric. Food Chem.*, 44:324-332, 1996.
- YODER, R.N.; HUSKIN, M.A.; KENNARD, L.M. & ZABIK, J. Aerobic metabolism of diclosulam on U.S. and South American soils. *J. Agric. Food Chem.*, 48:4335-4340, 2000.