

DEGRADACION Y COMPORTAMIENTO DE ^{14}C -CARBARIL EN DOS SUELOS BRASILEÑOS¹

E. Carazo*
E. Flores-Rüegg**
F. M. Wiendl***
K. A. Lord****
R. Bromilow****

ABSTRACT

Degradation and behavior of ^{14}C -carbaryl in two brazilian soils. This work dealt with the degradation and other aspects of ^{14}C -labelled carbaryl behavior in two soils (Gley Humic and Yellow Red Latosol), under laboratory conditions. Information on pesticide recovery during the experiment, binding of ^{14}C -compounds by soil, and evolution of $^{14}\text{CO}_2$ (insecticide degraded to CO_2) was obtained.

Under laboratory conditions, the insecticide was degraded more readily in the Gley Humic soil than in the Latosol with a lower organic matter content.

Binding of ^{14}C -compounds derived from ^{14}C -carbaryl was measured by wet combustion and was found to be greater in the Gley Humic soil than in the Latosol.

Degradation due to soil microorganisms was determined by comparison of radiation sterilized and non sterilized soils.

Microbial degradation was shown to be important only in the Gley Humic Soil.

INTRODUCCION

El carbaril (1-naftil-N-metil carbamato) es uno de los insecticidas más usados en la actualidad. Combate un gran número de plagas de diversos cultivos, plantas ornamentales y animales domésticos. En Brasil se pueden combatir plagas de árboles frutales, pastos, hortalizas y cereales con carbaril (5).

Diversos autores han estudiado la degradación y persistencia del carbaril en los suelos. Johnson y Stansbury (9), encontraron que a tres dife-

rentes concentraciones, en un suelo franco arenoso, la vida media del carbaril fue de ocho días y en todos los casos los residuos desaparecieron a los 40. Caro, Freeman y Turner (3) realizaron estudios de persistencia y lavado de carbaril en pequeñas cuencas sembradas de maíz en un suelo franco arenoso.

El plaguicida permaneció estable en estas condiciones por un tiempo, degradándose luego con rapidez hasta llegar a un 95 % después de 135 días. Guseinov (8) detectó el carbaril en la superficie de un suelo cultivado de algodón en un intervalo entre 8 y 52 días después de la última aplicación. Kazano, Kearney y Kaufman (11) usando técnicas radiométricas, mostraron que la degradación de ^{14}C -carbaril en cinco suelos diferentes dependió del tipo de suelo, siendo más rápida en el suelo franco arenoso y más lenta en el arenoso franco. Gill y Yeoh (6) estudiaron la degradación y el metabolismo de carbaril en varias series de suelos en Ma-

1 Recibido para su publicación el 4 de agosto de 1982.
* Centro Universitario del Atlántico y Escuela de Fitosanidad, Universidad de Costa Rica.
** Centro de Radioisótopos, Instituto Biológico, Sao Paulo, Brasil.
*** Sección de Radioentomología, Centro de Energía Nuclear en Agricultura, Piracicaba, Sao Paulo, Brasil.
**** Estación Experimental Rothamsted, Inglaterra.

lasia. En algunos de estos suelos inundados, la degradación del insecticida fue gradual, con una vida media de 49 días. En otros, en cambio, el carbaril fue más persistente cuando no se encontraban inundados.

Otros autores (2, 13) realizaron estudios de sorción del insecticida con diferentes tipos de suelos y encontraron una relación directa de la capacidad de adsorción del plaguicida con la materia orgánica del suelo. En algunos estudios se ha demostrado la formación de un complejo del insecticida con las partículas del suelo, lo que imposibilita la extracción del producto químico (6, 12). Kazano, Kearney y Kaufman (11) usando ^{14}C -carbaril sugirieron que el carbaril se degrada en ^{14}C -compuestos no extraíbles.

El enlace de insecticidas al suelo es, en algunos de estos productos, extenso y en otros insignificante dependiendo de la actividad microbiológica (10, 14).

El metabolismo del carbaril por microorganismos del suelo ha sido estudiado por diversos autores (1, 15, 16, 18).

MATERIALES Y METODOS

Este trabajo se realizó en los laboratorios del Centro de Radioisótopos del Instituto Biológico de Sao Paulo, utilizando suelos procedentes del Campo Experimental del Instituto Biológico de Sao Paulo.

Los análisis granulométricos de los suelos fueron procesados por la División de Suelos del Instituto Agronómico del Estado de Sao Paulo, los análisis mineralógicos fueron hechos en el Departamento General y de Aplicación del Instituto de Geociencias de la Universidad de Sao Paulo y los análisis químicos por el Departamento de Suelos, Geología y Fertilizantes de la Escuela Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" (Cuadro 1).

Las muestras de suelo se esterilizaron con radiaciones gamma con una dosis de 4,50 Mrad; utilizando un irradiador de ^{60}Co , tipo Gammabeam 650 en el Centro de Energía Nuclear en Agricultura.

Muestras de los suelos (10 g) esterilizadas y

Cuadro 1. Características de los suelos Gley Húmico y Latosol Rojoamarillento.

	Suelo Gley Húmico	Suelo Latosol Rojoamarillento
o/o arcilla	57	77
o/o limó	12	9
o/o arena fina	19	10
o/o arena gruesa	12	4
Clase textural	Arcillosa	Muy arcillosa
CIC/meq/100 g suelo	6,02	5,65
o/o Materia orgánica	4,33	0,36
pH (H ₂ O)	5,70	6,40
pH (KCL)	4,85	4,90
Mineralogía por Rayos X	Caolinita ^a Cuarzo Gibsite	Caolinita ^a Cuarzo Gibsite

a. arcilla predominante.

no esterilizadas, se trataron con 0,1 ml de la solución insecticida que tenía una concentración de 500 $\mu\text{g/ml}$ de carbaril y una actividad de 0,57 $\mu\text{Ci/ml}$. Los suelos se humedecieron una semana antes de colocar el insecticida a su capacidad de campo y 2/3 de la misma, según el tratamiento.

Los recipientes con las muestras de suelo tratadas se taparon y guardaron a temperatura ambiente. La temperatura media durante el experimento fue de 19,7 C \pm 3,4 C. Las correcciones de humedad se hicieron semanalmente. Los intervalos de extracción fueron 0, 10, 20, 40, 80 y 120 días.

Los suelos se extrajeron con diclorometano (CH_2Cl_2) adicionándoles sulfato de sodio anhídrido (Na_2SO_4), en tres extracciones sucesivas.

Posteriormente se tomó una alícuota de 5 ml que se evaporó y a la que se adicionó el líquido de centelleo.

La evolución del insecticida a $^{14}\text{CO}_2$ en los suelos se determinó en las condiciones mencionadas utilizando trampas que contenían 1,0 ml de monoetanolamina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), que se sustituyó semanalmente.

Para identificar el insecticida extraído de las muestras y observar la posible presencia de metabolitos se utilizaron placas de sílica gel G-60 con

indicador fluorescente F_{254} , en un sistema de solventes hexano:acetona 7:3.

Las placas se revelaron con luz ultravioleta, luego de lo cual se separaron en secciones de acuerdo con los Rf, se rasparon y el material removido se colocó en frascos de centelleo para recuento en el espectrómetro de centelleo líquido.

Para determinar el enlace del insecticida o de sus metabolitos luego de la extracción exhaustiva se usó la técnica de combustión húmeda según el método de Smith *et al* (17).

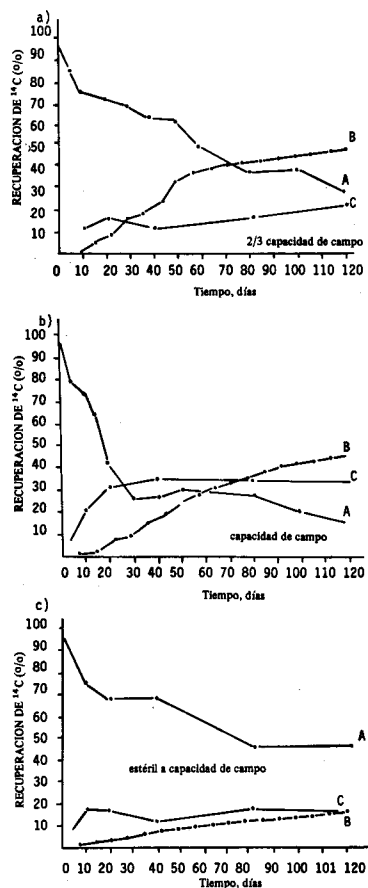
Los resultados se analizaron usando el análisis de varianza con delineamiento factorial. Se empleó la diferencia mínima significativa (D.M.S.) y la distribución de "t" para la prueba de contraste entre las medias.

RESULTADOS Y DISCUSION

En las Figs. 1 y 2 se observan los datos obtenidos de la recuperación del ^{14}C -carbaril extraído con diclorometano, del $^{14}\text{CO}_2$ colectado en las trampas de monoetanolamina y el $^{14}\text{CO}_2$ proveniente de la combustión húmeda y la recuperación total del ^{14}C aplicado. La degradación de carbaril en el suelo Gley Húmico no estéril a capacidad de campo fue más rápida así como la vida media real (desaparición del 50 0/o de la cantidad aplicada de insecticida) más corta que la de los otros tratamientos. Al comparar la degradación del insecticida en el tratamiento del mismo suelo a 2/3 de la capacidad de campo ésta fue más lenta y la vida media varias veces mayor. Esto podría explicarse debido a la influencia de la humedad en la aceleración de los procesos químicos y en cierto modo en estimular el aumento de la población microbiana. Lo que se confirmó con la degradación del carbaril más lenta en este suelo estéril.

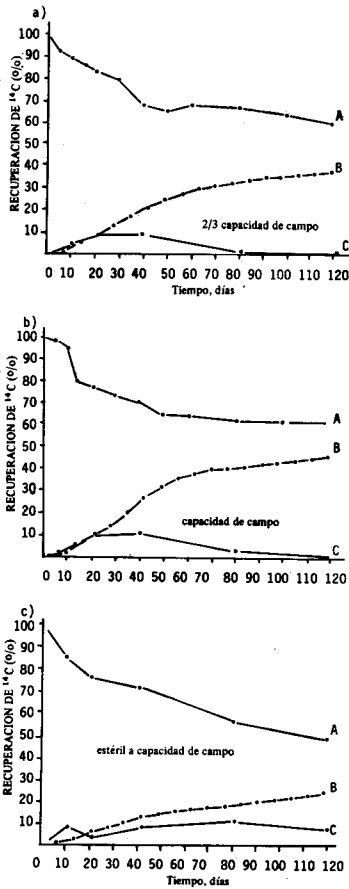
En el suelo Latosol Rojoamarillento no estéril, posiblemente debido a su bajo contenido de materia orgánica, la degradación se debe en su mayor parte a procesos químicos, y comparando los resultados en los dos tratamientos se observa que la humedad tuvo poca influencia en la degradación. Además, la degradación en el suelo estéril se mantuvo superior a la del suelo no estéril, en casi todo el experimento, lo que confirma la poca importan-

cia de la degradación microbiológica, a pesar de que en este tratamiento (estéril) la recuperación total de ^{14}C fue mucho más baja. Además, esto podría indicar que, posiblemente, la radiación provocó algún cambio físico o químico.



- A) Recuperación de ^{14}C -carbaril del suelo Gley Húmico por extracción con diclorometano.
- B) Recuperación acumulada de $^{14}\text{CO}_2$, producido a partir de la degradación de ^{14}C -carbaril, en el suelo Gley Húmico.
- C) Recuperación de $^{14}\text{CO}_2$ a partir de la combustión húmeda del suelo Gley Húmico, tratado con ^{14}C -carbaril.

Figura 1. Efecto del contenido de humedad y la esterilización del suelo Gley Húmico en la recuperación ^{14}C proveniente de la degradación del ^{14}C -carbaril.



- A) Recuperación de ^{14}C -carbaril del suelo Latosol rojo-amarillento por extracción con diclorometano.
- B) Recuperación acumulada de $^{14}\text{CO}_2$, producido a partir de la degradación de ^{14}C -carbaril en el suelo Latosol rojo-amarillento.
- C) Recuperación de $^{14}\text{CO}_2$ a partir de la combustión húmeda del suelo Latosol rojo-amarillento tratado con ^{14}C -carbaril.

Figura 2. Efecto del contenido de humedad y la esterilización del suelo Latosol rojo-amarillento en la recuperación del ^{14}C proveniente de la degradación del ^{14}C -carbaril.

Entre los dos suelos hubo diferencias en la degradación. En general en el suelo Gley Húmico la degradación del carbamato fue más rápida.

En el Cuadro 1 se observa que las diferencias entre los dos suelos se pueden explicar considerando el contenido de arcilla (mayor para el Latosol Rojoamarillento), el porcentaje de materia orgánica (12 veces mayor para el suelo Gley Húmico), y el pH en agua (mayor para el Latosol Rojoamarillento). De todos estos factores que podrían haber influido, el contenido de materia orgánica tiene importancia debido al comportamiento de la población microbiana, y en el caso de las arcillas, estas están involucradas en complejas interacciones entre el plaguicida, la arcilla y el agua, de acuerdo con Green (7).

En los suelos esterilizados se observa una mayor o menor degradación del carbaril, y esto se puede atribuir en parte a la degradación química debido a que en la esterilización con radiación gamma las enzimas no se inactivan y al contrario sí se afectan con la esterilización con calor. Según Getzin y Rosefield (4), durante la esterilización con radiación, se eleva en pocos grados la temperatura del suelo, en contraste con el proceso de esterilización en autoclave y esto permite determinar los efectos de sustancias termolábiles en la degradación de los plaguicidas. Los resultados de los experimentos de los citados autores indican que la degradación de diversos plaguicidas en suelos irradiados es mucho mayor que en los suelos esterilizados con calor y ligeramente menor que en los no esterilizados.

La producción de $^{14}\text{CO}_2$ es un factor que está directamente relacionado con la desaparición del plaguicida del suelo. En el caso en discusión, el $^{14}\text{CO}_2$ producido en la mayoría de los tratamientos se colectó en su mayor parte en las trampas de monoetanolamina.

En los casos de bajos porcentajes de recuperación del ^{14}C aplicado, una parte podría atribuirse a la pérdida de $^{14}\text{CO}_2$, como a los metabolitos volátiles que contienen ^{14}C y no son CO_2 y a la volatilización del propio plaguicida.

De acuerdo con el análisis estadístico se puede determinar que la producción de $^{14}\text{CO}_2$ en los dos tratamientos del suelo Gley Húmico no esterilizados fue igual, pero diferente a la cantidad de $^{14}\text{CO}_2$ recuperada en el suelo estéril, probablemente la degradación de ^{14}C -carbaril a $^{14}\text{CO}_2$ estuvo relacionada con la actividad microbiana. En el

Latosol la producción fue diferente en los tres tratamientos, pero en el tratamiento de suelo estéril fue mucho menor, lo que indica que en este tratamiento hay una ruptura rápida del carbaril (posiblemente química) pero el paso de los productos de esta ruptura de la molécula a ¹⁴CO₂ es muy lento y en el que posiblemente estén involucrados los microorganismos del suelo.

Los porcentajes de recuperación de ¹⁴CO₂ a partir de la combustión húmeda dan un índice del enlace del insecticida con el suelo, o de algún otro compuesto o metabolito producto de la degradación del carbaril.

Las diferencias observadas en el enlace con los suelos pueden explicarse en el caso del suelo Gley Húmico por el contenido de materia orgánica. Este hecho ya fue mencionado por Kazano, Kearney y Kaufman (11), por Leenher y Ahlrichs (13) y por Rodríguez y Dorough citados por Kuhr y Dorough (12) y que se debería a la formación de un complejo entre la materia orgánica (humus) con el insecticida.

En el caso del Latosol el enlace con el insecticida u otro compuesto fue diferente en todos los tratamientos. En el suelo estéril fue mayor y podría ser atribuido a alteraciones físicas o químicas provocadas por la radiación.

Los datos de recuperación del ¹⁴C-carbaril se ajustaron a una ecuación del tipo

$$y = a \cdot e^{-bx} \dots \dots \dots \text{ecuación 1}$$
 donde $y =$ o/o de recuperación del ¹⁴C-carbaril
 $b =$ tasa de degradación
 $x =$ tiempo días
 $a =$ cantidad inicial del ¹⁴C-carbaril

Para estimar los parámetros se utilizó el método de los cuadrados medios transformando las variables de manera que y se torne una función lineal de x . Se determinó r^2 (coeficiente de determinación) verificando su significado estadístico a través de la prueba de "t".

El valor de $t_{1/2}$ (vida media del insecticida ¹⁴C-carbaril, en las diferentes muestras de suelo) fue determinado por:

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln}2}{b}$$

Con los valores estimados del porcentaje de recuperación se trazaron las curvas correspondientes (Figs. 3 y 4). Se observa que estos valores se aproximan a los obtenidos experimentalmente. Las vidas medias del plaguicida, calculadas en las diferentes muestras de suelo sometidas a los diferentes tratamientos, con excepción de la del plaguicida en el suelo Gley Húmico estéril, estuvieron dentro de los datos obtenidos experimentalmente, lo que a su vez confirma la efectividad de la ecuación escogida para describir el proceso.

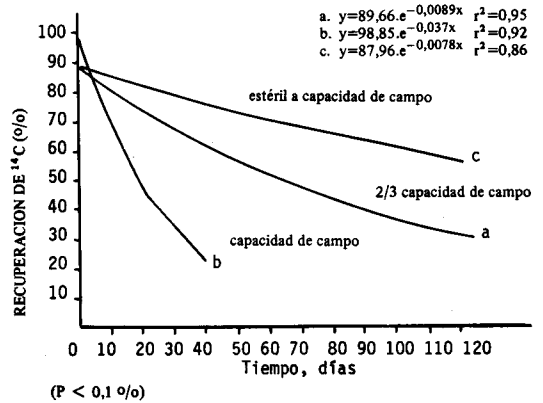


Figura 3. Valores estimados de la recuperación de ¹⁴C-carbaril en el suelo Gley Húmico.

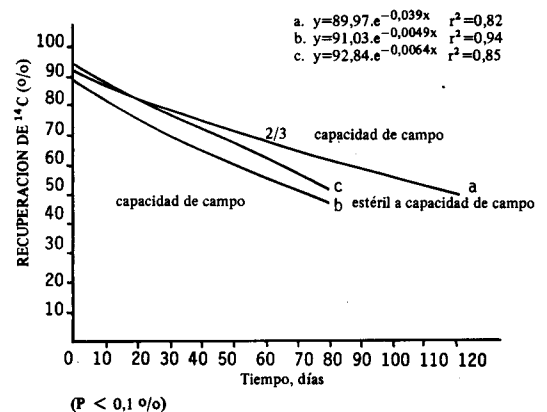


Figura 4. Valores estimados de la recuperación de ¹⁴C-carbaril en el suelo Latosol.

RESUMEN

Se estudió la degradación y otros aspectos del comportamiento de carbaril (marcado con ^{14}C) en dos suelos (Gley Húmico y Latosol Rojoamarillento), bajo condiciones de laboratorio.

Se obtuvo información acerca de la recuperación del insecticida durante el experimento, la combinación de compuestos marcados con ^{14}C al suelo y la evolución a $^{14}\text{CO}_2$ (insecticida degradado a CO_2).

En el laboratorio, el insecticida se degradó más rápidamente en el suelo Gley que en el Latosol, el cual tenía un contenido menor de materia orgánica.

El enlace de ^{14}C -compuestos derivados de ^{14}C -carbaril al suelo se determinó por combustión húmeda siendo mayor en el suelo Gley.

La degradación por los microorganismos del suelo se determinó por comparación de los suelos esterilizados por radiación y no esterilizados. Este tipo de degradación se mostró importante solamente en el suelo Gley.

LITERATURA CITADA

1. BOLLAG, J.M. y LIU, S.Y. Hydroxylations of carbaryl by soil fungi. *Nature* 236:177-178. 1972.
2. CARAZO, E., LORD, K.A. y RÜEGG, E.F. The sorption of carbaryl on soils determined by spectrophotometric and radiometric techniques. *Turrialba* 29(3):150-162. 1979.
3. CARO, J.H., FREEMAN, H.P. y TURNER, B.C. Persistence in soils and losses in runoff of soil-incorporated carbaryl in a small watershed. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 22(5):860-863. 1974.
4. GETZIN, L.W. y ROSEFIELD, I. Organophosphorus insecticide degradation by heat-labile substance in soil. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 16 (4):598-601. 1968.
5. GIANNOTTI, O., ORLANDO, A., PUZZI, D., CAVALCANTE, R.D. y MELLO, E. J.R. Noções básicas sobre praguicidas. Generalidades e recomendações de uso na agricultura do Estado de Sao Paulo. *O Biológico* 38(8-9): 233-339. 1972.
6. GILL, S.I. y YEOH, C.L. Degradation of carbaryl in three components of the padifield ecosystem of Malaysia. *In Meeting on Agrochemical Residue-Biota Interactions in Soil and Water*, Vienna. IAEA. 1978. 27 p.
7. GREEN, R.E. Pesticide clay-water interactions. *In Guenzi, W.D., ed. Pesticide in soil and water*. Madison, American Society of Agronomy, 1974. pp. 3-37.
8. GUSEINOV, M.K. Circulation of Sevin in the environment. *Gig Primen, Toksikol Pestitits. Klin. Otravlenii* 8: 174-176. 1970. (Sumario) *Chemical Abstracts* 77. 1972.
9. JOHNSON, D.P. y STANSBURY, H.A. Adaptation of Sevin insecticide (carbaryl) residue method to various crops. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 13 (3):235-238. 1965.
10. KATAN, J., FUHREMANN, T.W. y LICHTENSTEIN, E.P. Binding of ^{14}C -parathion in soil. A reassessment of pesticide persistence. *Science* 193 (4256): 892-894. 1976.
11. KAZANO, H., KEARNEY, P.C. y KAUFMAN, D.D. Metabolism of methylcarbamate insecticides in soils. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 20 (5): 975-979. 1972.
12. KUHR, R.J. y DOROUGH, H.W. Carbamate insecticides chemistry, biochemistry and toxicology. Ohio, CRC Press, 1976. 301 p.
13. LEENHER, J.A. y AHLRICHS, J.L. A kinetic and equilibrium study of the adsorption of carbaryl and parathion upon soil organic matter surfaces. *Soil Science Society of America Proceedings* 35: 700-705. 1971.
14. LICHTENSTEIN, E.P., KATAN, J. y ANDEREGG, B.N. Binding of persistent and non-persistent ^{14}C -insecticides in an agricultural soil. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 25 (1): 43-47. 1977.
15. LIU, S.Y. y BOLLAG, J.M. Metabolism of carbaryl by a soil fungus. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 19 (3): 487-490. 1971.
16. MATSUMURA, F. y BOUSH, G.M. Degradation of insecticides by a soil fungus *Trichoderma viride*. *Journal of Economic Entomology* 61 (3):610-612. 1968.
17. SMITH, G.N., LUDWIG, P.D., WRIGHT, K.C. y BAURIEDEL, W.R. Simple apparatus for combustion of samples containing ^{14}C -labelled pesticides for residue analysis. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 12 (2): 172-175. 1964.
18. ZUBEIRI, R. y ZUBARI, M. Carbaryl degradation by *Pseudomonas phaseolicola* and *Aspergillus niger*. *Journal of Scientific and Industrial Research* 14(4-5): 383-384. 1971. (Sumario) *Chemical Abstracts* 77. 1972.