



MONITORAMENTO DO AGROTÓXICO MANCOZEB NO SOLO SOB SISTEMA CONVENCIONAL DE PLANTIO DE TOMATE

MONITORING OF MANCOZEB PESTICIDE ON THE GROUND UNDER SYSTEMS CONVENTIONAL OF TOMATO SEEDING

ARCANJO, Maria Elena; MARQUES, Mônica Regina da Costa; PÉREZ, Daniel Vidal

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Laboratório de Tecnologia Ambiental, LABTAM, Rua São Francisco Xavier, 524 PHLC sala 304, Cep 20550-013 – Maracanã – RJ - Brasil
* e-mail: monica@pesquisador.cnpq.br

Received 21 January 2009; received in revised form 19 March 2009; accepted 20 March 2009

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar o monitoramento do agrotóxico Mancozeb® no solo de um sistema convencional de plantio de tomate utilizando a metodologia de decomposição dos ditiocarbamatos (DTCs) com geração de dissulfeto de carbono (CS₂). Foi possível constatar a presença de teores de Mancozeb®, na camada superficial do solo (7,44 mg.kg⁻¹), provenientes de amostras reais de solo extraídas de uma área cultivada com tomate, no Município de São José de Ubá (RJ), sob sistema de plantio convencional em estudo, coletadas em diferentes profundidades.

Palavras-chave: *Ditiocarbamato, Fungicida, Análise de solo.*

ABSTRACT

The work aimed to evaluate Mancozeb® pesticide monitoring on the ground of tomato seeding using the methodology of decomposition of dithiocarbamates (DTCs) with carbon disulfide (CS₂) generation. It was possible to evidence Mancozeb® content in the real samples (7.44 mg.kg⁻¹) proceeding from an area cultivated with tomato, in São Jose de Ubá city (Rio de Janeiro), under Conventional systems of seeding.

Keywords: *Dithiocarbamate, fungicide, soil analysis.*

Introdução

No cultivo convencional de tomate, a prática de uso de agrotóxicos (fungicidas, inseticidas, dentre outros) é aplicada, na maioria das vezes de forma indiscriminada e em excesso, significando que os resíduos desses produtos ficarão retidos no solo e, posteriormente, serão transportados até os corpos d'água na época das chuvas, causando a sua contaminação [Macedo, 2005].

O monitoramento da contaminação dos agrotóxicos no solo é importante para que se estabeleçam políticas ambientais severas, que visem o controle do uso indiscriminado e abusivo desses agentes, o desenvolvimento de técnicas de descontaminação dos sítios contaminados e o emprego de técnicas alternativas de plantio [Ueta *et al.*, 2003].

Os ditiocarbamatos (DTCs), um dos fungicidas mais utilizados na agricultura, muitas vezes de forma abusiva e indiscriminada, vêm preocupando as autoridades públicas e aos envolvidos com a saúde pública e a sustentabilidade dos recursos naturais. São compostos organosulfurados, produzidos em grande escala por apresentarem uma variedade de aplicações não só na agricultura (pesticidas), como também na medicina, na indústria de borracha e no tratamento de alcoolismo crônico, devido sua alta atividade biológica [OMS, 1988; Malik & Faubel, 1999].

Desde os anos de 1960, os fungicidas provenientes dos DTCs têm sido amplamente aplicados em plantações em todo mundo [Marshall, 1998]. São muito utilizados no cultivo de frutas, hortaliças e grãos por serem considerados de baixa toxicidade ao homem e às plantas, além de ter amplo espectro de ação, atingindo vários microrganismos [Larini, 1999; Caldas *et al.*, 2004].

Até a década de 70, os DTCs eram considerados relativamente inofensivos, devido a sua baixa toxicidade para mamíferos e a sua biodegradabilidade no ambiente. Entretanto, em caso de manipulação inadequada ou uso excessivo, eles podem ser tóxicos ao homem [Marshall, 1998]. O agrotóxico escolhido para o estudo foi o Mancozeb® (etileno bis-ditiocarbamato de zinco e manganês), cuja fórmula química está representada na Figura 1, fungicida encontrado no mercado brasileiro com os nomes de Mancozeb®, Manzeb®, Manzate®.

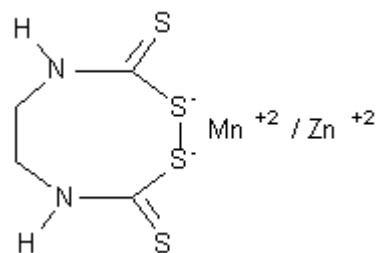


Figura 1. Fórmula estrutural do etileno bis-ditiocarbamato de manganês e zinco [Larini, 1999; Michereff, 2007]

O Mancozeb® foi comercializado, no início dos anos 60, pela companhia Rohm & Haas e Du Pont e é definido como sendo um sal complexo de Maneb® e zinco. O produto vendido apresenta grau técnico e é um sólido de coloração amarelo-cinza, de odor sulfuroso e praticamente insolúvel na água e nos solventes orgânicos comuns, solubilizando-se apenas na presença de agentes complexantes como o ácido etileno-diamino-tetra-acético dissódico (EDTA), que retira o íon metálico do EBDC. Esse composto tem uma pressão de vapor insignificante e, conseqüentemente, baixo potencial de volatilização no ar. É estável nas condições normais de armazenamento, mas decompõe-se na presença de ácidos e em elevadas temperaturas, produzindo fumaças tóxicas contendo H₂S (ácido sulfídrico), CS₂, óxidos de nitrogênio e enxofre [FAO/PL, 1967; Larini, 1999].

O Mancozeb® é comumente encontrado na forma de pó em altas concentrações, sendo indicado como fungicida para o uso agrícola (classe toxicológica III), com modalidade de aplicação foliar em várias culturas [Larini, 1999; ANVISA, 2007]. É um membro dos fungicidas etileno bis-ditiocarbamatos (EBDC) que possui baixo potencial de volatilização. Em água, pode ser rapidamente hidrolizado com uma meia-vida menor do que 2 dias. Os produtos de hidrólise são etilenotiouréia (ETU), etilenouréia (EU) e etileno-bis-isotiocianato (EBIS).

Alguns estudos mostraram que os etilenos bis-ditiocarbamatos (EBDCs) podem influir no funcionamento da tireóide e, principalmente, formar subprodutos de decomposição cuja toxicidade é comprovada. Assim a partir dos anos 80, seu uso tem sido controlado pelas agências reguladoras [Marshall, 1998].

A Legislação Brasileira, a partir de 29 de agosto de 2003, estabeleceu limites máximos de resíduos (LMRs) de EBDCs considerando a quantidade de CS₂ correspondente ao ingrediente ativo pesquisado na respectiva cultura em estudo de campo, o qual é utilizado para fins de registro de agrotóxicos [ANVISA, citado em Stertz & Freitas, 2003].

O LMRs em teores de CS₂ para o Mancozeb® na cultura de tomate foi definido no valor de 2,0 CS₂ (mg.kg⁻¹) pela ANVISA [2007].

O presente trabalho foi desenvolvido junto com a EMBRAPA/SOLOS coordenadora do projeto “Gestão Participativa da Sub-bacia do Rio São Domingos (GEPARMBH)”, no município de São José de Ubá do Estado do Rio de Janeiro, onde a principal atividade econômica é o cultivo de tomate, cultura esta que vem aumentando bastante na região nos últimos anos [Macedo, 2005]. O objetivo do trabalho foi avaliar a eficiência do monitoramento de Mancozeb® em solo provenientes do plantio convencional de uma cultura de tomate da região, a partir da técnica de quantificação do gás dissulfeto de carbono, liberado durante a sua hidrólise ácida.

Parte Experimental

Em todos os experimentos realizados ao longo desse trabalho, as soluções empregadas foram preparadas a partir de reagentes com grau de pureza pró-análise, procedência Vetec (Brasil).

Testes de recuperação de mancozeb® em amostra de solo controle

O agrotóxico utilizado nos testes foi o Manzate® 800 (Mancozeb® – ingrediente ativo) de grau técnico; formulado pela Empresa – Du Pont do Brasil S.A. Este agrotóxico foi usado como comercializado. Uma amostra de solo proveniente da Amazônia, caracterizada como Cambissolo Háplico Alumínico (CHA) foi empregada como amostra controle [Arcanjo, 2007].

Testes (1 a 6) de recuperação do Mancozeb® em amostra de solo foram feitos após contaminação com solução de campo de Mancozeb® (1,6 mg.kg⁻¹), diretamente em balão (Figura 2) sob refluxo, juntamente com 175 mL da solução ácida digestora do etileno bis-ditiocarbamato (EBDC) em presença de cloreto estano (31,25 g de SnCl₂.2H₂O em 500 mL de HCl concentrado e água deionizada até o volume final de 2,5 litros) como redutor [Caldas, 2001].

Através do aquecimento a 105°C e com fluxo de nitrogênio, em torno de 190 mL.m⁻¹, o CS₂ é liberado e deslocado até atingir o trap 2 (segundo segmento representado na Figura 2), onde é complexado com 15 mL do reagente complexante de cobre (II) (0,048 g de acetato de cobre (II) monohidratado em 100 g de dietanolamina e etanol até o volume final de 1 L). O complexo formado é de cor amarela e é detectado num comprimento de onda de 435 nm. A quantidade de CS₂ gerada é determinada através de uma curva de calibração recém preparada (aproximadamente 25,00 mg.L⁻¹ de dissulfeto de carbono (CS₂) em etanol). O resultado é expresso em mg CS₂.kg⁻¹ e através do fator de conversão (mg CS₂ = mg Mancozebe® x 0,603), relacionado à massa molecular, calcula-se a quantidade de EBDC presente na amostra [Arcanjo, 2007].

Determinação do teor de Mancozeb® em amostras de solo provenientes de lavoura de tomate

Amostras de solo provenientes de uma lavoura de tomate da região do município de São José de Ubá (RJ) foram coletadas em diferentes profundidades (0-5cm; 5-10 cm; 10-20 cm e 20-40 cm), mantidas envoltas em papel alumínio e congeladas até o momento da análise.

As determinações da extração do Mancozeb® nas amostras reais foram feitas seguindo o mesmo procedimento dos testes de recuperação. Todas as extrações foram feitas no mínimo em duplicatas

Resultados e Discussão

Os ditiocarbamatos podem ser determinados por várias técnicas analíticas. Entretanto, a técnica mais utilizada é a quantificação do gás dissulfeto de carbono liberado da hidrólise ácida dos EBDCs [Cullen, 1964; Keppel, 1971]. Este método é amplamente utilizado na determinação dos resíduos fungicidas de ditiocarbamatos em alimentos [Caldas et al., 2001] tendo sido adaptado para trabalhar com amostras de solo [Arcanjo, 2007].

A Tabela 1 apresenta os resultados dos teores obtidos de CS₂ a partir da decomposição do Mancozeb® lido na curva de calibração do padrão de CS₂ e o Mancozeb® encontrado em mg.kg⁻¹.

Tabela 1. Teor de Mancozeb® recuperado na amostra controle pelo método de decomposição a CS₂

Teste	Massa de CS ₂ (mg.kg ⁻¹)	Mancozeb® encontrado (mg.kg ⁻¹)	Mancozeb® recuperado (%)
1	0,90	1,49	93
2	0,76	1,26	78
3	0,88	1,46	91
4	0,62	1,03	64
5	0,96	1,59	99
6	0,56	0,93	58

Condições experimentais: massa do solo: 12,5 g; temperatura: 105 °C; fluxo de nitrogênio: ~ 190 mL.min.⁻¹; tempo da digestão: 45 min.; Mancozeb® adicionado: 1,6 mg.kg⁻¹; cálculo do Mancozeb® (mg.kg⁻¹) = CS₂/0,603.

A média dos resultados dos teores de Mancozeb® recuperado foi de 1,29 ± 0,27 mg.kg⁻¹, representando uma recuperação média de 80%.

As determinações da extração do Mancozeb® nas amostras reais provenientes de um sistema de plantio convencional seguiram todas as condições ideais de operação do método utilizado na amostra controle.

Os resultados obtidos das extrações de Mancozeb® sob o sistema de plantio convencional encontram-se na Tabela 2. Observou-se um teor elevado de Mancozeb® (7,44 mg.kg⁻¹) na camada mais superficial, com profundidade de 0 – 5 cm.

Tabela 2. Teor de Mancozeb® em amostras de solo sob plantio convencional

Profundidade (cm)	Teor médio de Mancozeb® mg.kg ⁻¹ (base úmida)	Teor médio de Mancozeb® mg.kg ⁻¹ (base seca)
0 - 5	5,13 (0,55)	7,44 (0,80)
5 - 10	< LD*	< LD*
10 - 20	< LD*	< LD*
20 - 40	0,34 (0,09)	0,45 (0,12)

LD: limite de detecção

*LD (abaixo do limite de detecção do método = 0,20 mg.kg⁻¹); dados em parêntese se referem ao desvio padrão

Entretanto, também foi encontrado Mancozeb® em uma camada inferior (20 – 40 cm) possivelmente devido à prática do revolvimento do solo (este sistema se baseia no solo revirado por efeito da aração e gradagem), possibilitando a translocação do resíduo desse agrotóxico para outras camadas, o que deve ser ainda pesquisado em trabalhos futuros.

Conclusões

Pode-se concluir que o método de decomposição dos DTCs pode ser perfeitamente utilizado para monitorar etileno-bisditiocarbamato em solo.

Foi possível constatar a presença de Mancozeb® na superfície do solo de uma lavoura de tomate no Município de São José de Ubá/RJ, em um sistema de plantio convencional, onde a pulverização é feita sem nenhum controle.

O sistema de plantio convencional pode até produzir alimentos mais baratos, porém os riscos extremos (degradação do meio ambiente, riscos para a saúde e problemas sociais) são preocupantes.

Referências

1. ARCANJO, M. E. **Monitoramento do Agrotóxico Mancozeb no Solo em Diferentes Sistemas de Plantio de Tomate**. 2007. 116f. Dissertação (Mestrado em Química: Área de concentração Química Ambiental - Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ. Rio de Janeiro.
2. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA, 2007). **Índice monográfico –MO2 – Mancozeb**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/amom/agrafi/m02.pdf>>. Acesso em: fevereiro 2007.
3. CALDAS, E. D.; CONCEIÇÃO, M. H.; MIRANDA, M. C.; SOUZA, L. C. K. R. de, LIMA, J. F. **Determination of Dithiocarbamate Fungicide Residues in Food by a Spectrophotometric Method Using a Vertical Disulfide Reaction System**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 49, n. 10, p. 4521-4525, October, 2001.
4. CALDAS, E. D.; MIRANDA, M. C. C.; CONCEIÇÃO, M. H.; SOUZA, L. C. K. R.

- de. **Dithiocarbamates residues in Brazilian food and the potential risk for consumers.** Food and Chemical Toxicology, v. 11, n. 42, p.1877-1883, nov. 2004.
5. CULLEN, E. T. **Spectrophotometric Determination of Dithiocarbamate Residues on Food Crops.** Niagara Chemical Division, FMC Corp., Middleport, N. Y. v. 36, n. 1, p. 221-224, jan. 1964.
 6. FOO/PL: 1967/M/11/1; WHO/Food Add./68.30. **167 Evaluations of Some Pesticide Residues In Food. The Monographs.** Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/jmpr/Jmmono/v067pr22.htm>>. Acesso em: 23 jun. 2006.
 7. KEPPEL, G. E. **Collaborative Study of the Determination of Dithiocarbamate Residues by a Modified Carbon Disulfide Evolution Method.** Journal of Association of Official Analytical Chemistry, v. 54, n. 3, p. 528-532, 1971.
 8. LARINI, L. **Toxicologia dos Praguicidas,** São Paulo: Manole Ltda, 1999. 230 p.
 9. MACEDO, J. R. **Sistema conservacionista de produção do tomate ecologicamente cultivado.** IV Workshop do Projeto Gestão Participativa da Sub-Bacia do Rio São Domingos – RJ (GEPARMBH): “Resultados e Considerações Finais”. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 03 e 04/08/2005.
 10. MALIK, A. K.; FAUBEL, W. Review. **Methods of analysis of dithiocarbamate pesticides: a review.** Pesticide Science, 55, p. 965–970, 1999.
 11. MARSHALL, H. **Ethylene bisdithiocarbamate.** Pesticides News, n. 39, p. 20-21, 1998. Disponível em: <<http://www.panuk.org/pestnews/actives/ebdcs.htm>>. Acesso em: fevereiro 2007.
 12. MICHEREFF, S. J. **Controle químico de doenças de plantas.** Universidade Federal Rural de Pernambuco. Departamento de Agronomia – Área de fitossanidade. Fitopatologia I. Disponível em: <<http://www.ufrpe.br/fitopatologia/f.teoricas/T19.pdf>>. Acesso em: julho de 2007.
 13. STERTZ, S. C.; FREITAS, R. J. S de. **Teor de dissulfeto de carbono em agrião d’água (Nasturtium officinale R. BE.) obtido pelos sistemas de cultivo orgânico, convencional e hidropônico.** Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, Curitiba, v. 13, p. 45-52, jan/dez. 2003.
 14. UETA, J.; PEREIRA, N. L.; SHUHAMA, I. K. **Biodegradação de Herbicidas e Biorremediação.** Disponível em: <www.herbario.com.br/bot/toxicologia/biodegre.htm>. Acesso em: out. 2003.

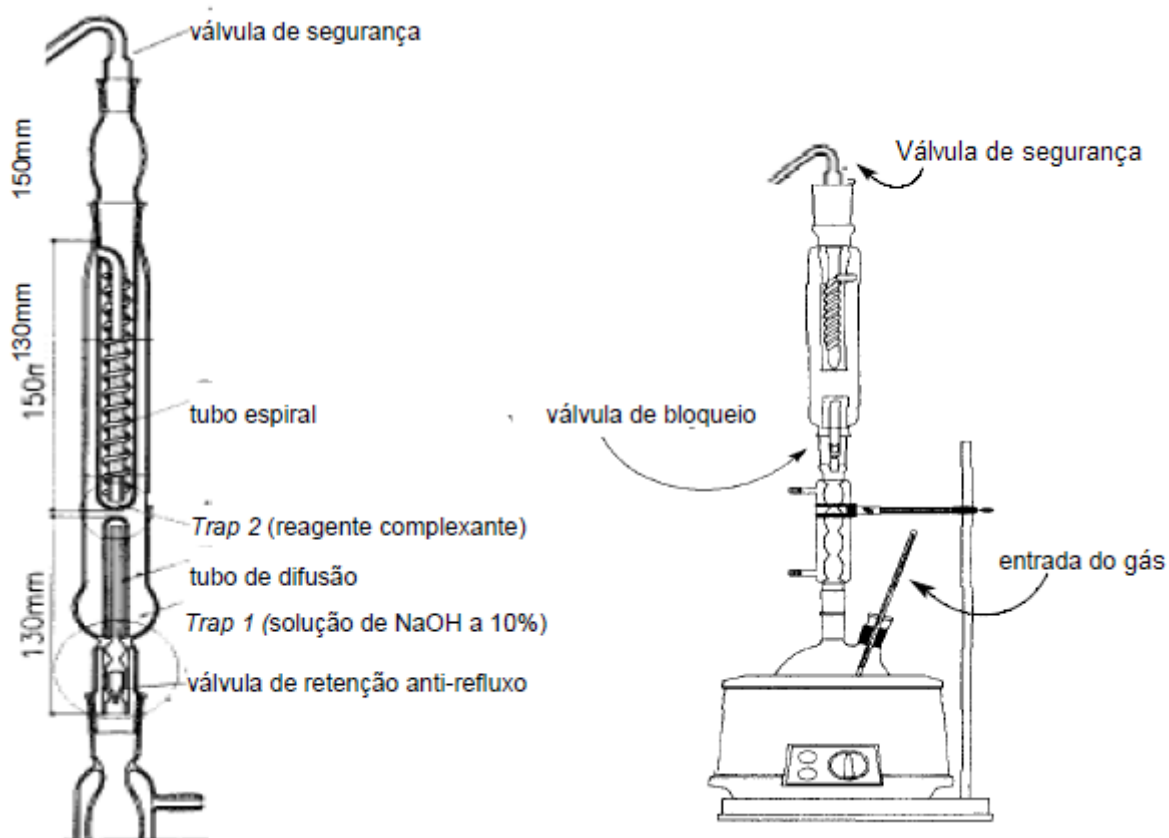


Figura 2 - Vidraria específica para a determinação de ditiocarbamatos
[Caldas *et al.*, 2001]