

10. KONONOVA, M.M. Soil organic matter, its nature, its role in soil formation and in soil fertility. Oxford. Pergamon Press, 1966. 450p.
11. KISS, S.; DRAGAN-BULARDA, M. & RADULESCU, D. Soil enzymes. In: BURNS, R.G., ed. London, Academic Press, 1978. p.117-147.
12. LADD, J.N. Origin and range of enzymes in soil. In: BURNS, R.G. ed., Soil enzymes. London, Academic Press, 1978. 380p.
13. LEHNINGER, A.L. Princípios de bioquímica. São Paulo, Sarvier, 1986. 725p.
14. MAILLARD, L.C. Identité des matières humiques de synthèse avec matières humiques naturelles. Ann. Chimie, Paris, 1917. p.113-152.
15. MINDERMAN, G. Addition, decomposition and accumulation of organic matter in forests. J. Ecol., London, 56:360, 1960.
16. NICOLARDOT, B.; CHAUSSOD, R. & CATROUX, G. Revue des principales méthodes disponibles pour mesurer la biomasse microbienne et ses activités. "Science du Sol - Bulletin de l'A.F.E.S.", Versailles, 1982. p. 253-261.
17. NYE, P.H. & GREENLAND, D.J. Changes in the soil after clearing tropical forest. Pl. Soil, Hague, 21(1):101-102, 1964.
18. SCHNITZER, M. & KHAN, S.U. Soil organic matter. Amsterdam, Elsevier, 1978. 319p.
19. STEVENSON, F. J. Humus chemistry. New York, John Wiley & Sons, 1982. 443p.
20. STEVENSON, F. J. Cycles of soil. Carbon, nitrogen, phosphorus, sulphur, micronutrients. New York, John Wiley & Sons, 1985. 380p.
21. SWIFT, M. J.; HEAL, O.W. & ANDERSON, J.M. Decomposition in terrestrial ecosystems. Studies in ecology, Essex, Blackwell Scientific Publications, 1979. 372p.
22. TISDALL, J.M. & OADES, J.M. Organic matter and water-stable aggregates in soils. J. Soil Sci., London, 33:141-143, 1982.
23. TURENNE, J.F. Modes d'humification et différenciation podzolique. França, ORSTOM, 1977. 173p. (Tese)
24. WAKSMAN, S.A. Humus, origin, chemical composition and importance in nature. London, Ballière. Tindall and Cox. 1936. 76p.

POLUIÇÃO ORGÂNICA E SEU CONTROLE

Márcio R. Lambais⁽¹⁾

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, houve uma grande convergência de interesses nas questões ambientais, e muito se tem debatido sobre elas. A poluição ambiente está estritamente relacionada com a atividade humana. Bockris (4) diz que o homem é o poluente básico e original, pois durante o longo período de existência do planeta e dos animais, sempre houve um desenvolvimento ecológico harmonioso, perturbado no curto período de existência do homem. Esse distúrbio era inevitável, pois de difícil controle a produção e o acúmulo de resíduos resultantes do desenvolvimento da atividade humana, visando a adequação do meio ambiente às suas necessidades de maior conforto e à produção de alimentos para uma população com taxa de crescimento muito elevada. Os complexos sistemas microbiológicos que reciclam esses resíduos desenvolveram-se ao longo de milhões de anos, principalmente no solo. No entanto, a taxa de degradação dos resíduos é extremamente inferior à sua taxa de geração, e, além disso, muitos dos resíduos não são compostos naturais, e sim sintetizados pelo homem.

POLUENTES ORGÂNICOS POLUENTES ORGÂNICOS NATURAIS

Os resíduos orgânicos têm sido utilizados há séculos para melhorar a produção agrícola, através de sua incorporação direta ao solo. No entanto, a

⁽¹⁾ Departamento de Ciência do Solo. ESALQ/USP. Caixa Postal 9, CEP 13400 Piracicaba, SP.

microbiota do solo possui uma capacidade limitada para mineralizar esses resíduos, de forma que sua aplicação excessiva é capaz de poluir o solo.

A biodegradação de um resíduo orgânico pode ser feita pelos mais variados caminhos metabólicos, dependendo de sua composição, mas tem por objetivo principal a obtenção de energia e precursores metabólicos para a síntese celular (Figura 1). Os grandes polímeros orgânicos são degradados enzimaticamente a moléculas menores e solúveis, que são assimiladas e metabolizadas no interior das células microbianas.

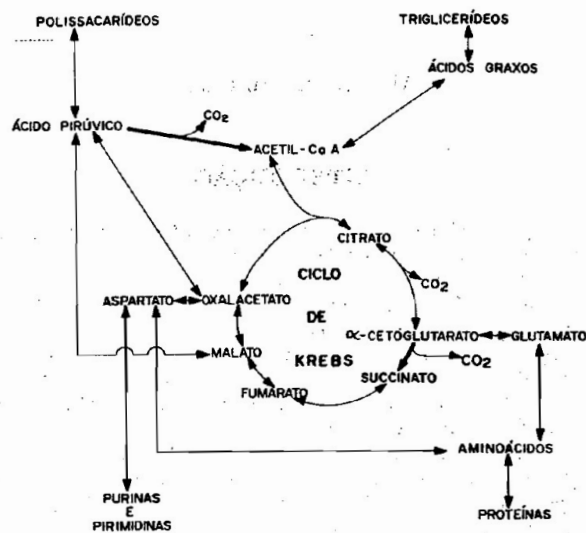


Figura 1. Interconversões no metabolismo microbiano.

Os processos de degradação de compostos orgânicos naturais, como celulose, hemicelulose, lignina e amido podem ser vistos com maiores detalhes no capítulo 6.

A taxa de degradação das moléculas orgânicas depende basicamente de sua estrutura química. A biodegradabilidade diminui com a redução do tamanho da cadeia; e as formas insaturadas são menos biodegradáveis do que as saturadas, da mesma forma que as cadeias ramificadas em relação às lineares e

as cíclicas, em relação às abertas (15), conforme o esquema apresentado na figura 2. Os alcanos mais comuns na natureza são C₇-C₃₆ e o metano (CH₄), podendo ocorrer algumas formas metiladas em ceras de folhas de fumo, algodão e cana-de-açúcar. A especificidade de degradação aumenta, à medida que aumenta a biorresistência da molécula, isto é, microrganismos capazes de degradar núcleos aromáticos normalmente degradam alcanos ramificados, mas não cicloalcanos (Figura 2).

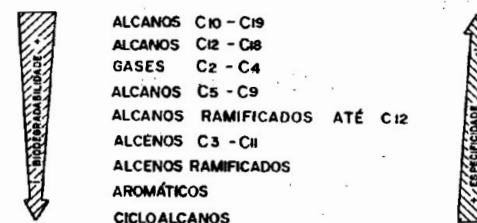


Figura 2. Biodegradabilidade e especificidade de degradação de vários hidrocarbonetos (segundo Perry & Cerniglia, 1973, citados por Overcash & Pal (15)).

POLUENTES ORGÂNICOS SINTÉTICOS (XENOBIÓTICOS)

Dentre os poluentes orgânicos sintéticos, os pesticidas são os de maior interesse agrônomo, devido às quantidades extremamente elevadas em que eles são utilizados e porque, via de regra, seu destino final é o solo.

Vários aspectos do comportamento dos pesticidas no solo podem ser vistos com maiores detalhes no capítulo 24.

Muitos microrganismos do solo são capazes de degradar vários pesticidas, com maior ou menor rapidez, dependendo principalmente da composição química dos mesmos (Quadro 1) (6).

PROCESSOS DE TRATAMENTO MICROBIOLÓGICO

Os resíduos orgânicos devem passar por um sistema de tratamento para redução de sua carga poluente, medida normalmente como DBO (Demanda Biotécica de Oxigênio) ou DQO (Demanda Química de Oxigênio). A DBO é

definida como a quantidade de O_2 ($mg.l^{-1}$) consumida por microrganismos na degradação da matéria orgânica, a $20^\circ C$, num período de 5 dias. A DQO é a quantidade de O_2 necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica, através do dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio ácido a $160^\circ C$.

Quando a matéria orgânica é facilmente biodegradável, a relação DQO/DBO tende a 1. Essa relação pode ser usada para estimar a biodegradabilidade relativa de um resíduo orgânico. Uma baixa relação DQO/DBO pode indicar uma alta biodegradabilidade, enquanto que uma alta relação pode indicar que o resíduo possui apenas uma pequena parte que é prontamente biodegradável (Quadro 2).

COMPOSTAGEM

O processo de compostagem pode ser definido como uma decomposição aeróbica e termofílica de resíduos orgânicos por populações microbianas quimiorganotróficas existentes nos próprios resíduos, sob condições controladas, que produz um material parcialmente estabilizado de lenta decomposição, quando em condições favoráveis (16).

Quadro 1. Bactérias do solo que degradam pesticidas (Alexander (1), Chakraborty (6))

Bactérias	Compostos
<i>Pseudomonas</i> , <i>Flavobacterium</i> <i>Arthrobacter</i> , <i>Alcaligenes</i> , <i>Moraxella</i>	Monofluor e monocloroacetato, monocloro e monobromopropinato, monoclorobutanoato, dicloropropinato, cloroetano, clorometano, cloroetano
<i>Pseudomonas</i> , <i>Arthrobacter</i>	Cloropicrina, 2,3-dicloroalilmercaptana
<i>Pseudomonas</i> , <i>Alcaligenes</i> , <i>Flavobacterium</i> , <i>Bacillus</i>	3 ou 4-Clorobenzoato, 3,5 ou 2,6-diclorobenzoato, mono, di, tri ou pentaclorofenol, clorosalicilato, clorotolueno
<i>Pseudomonas</i> , <i>Actinobacter</i> , <i>Arthrobacter</i> , <i>Klebsiella</i>	Mono ou diclorobifenil
<i>Pseudomonas</i> , <i>Alcaligenes</i>	Clorofenoxiacetatos
<i>Pseudomonas</i>	Clorofenil-dimetiluréia
<i>Achromobacter</i> , <i>Flavobacterium</i>	Ác. mono-diclorofenoxiacético
<i>Achromobacter</i> , <i>Mycoplana</i>	Ác. metil-clorofenoxiacético
<i>Agrobacterium</i> , <i>Pseudomonas</i>	Ác. dicloropropiônico
<i>Corynebacterium</i> , <i>Pseudomonas</i>	Dinitrobutilfenol
<i>Pseudomonas</i>	Ác. Tricloroacético

Quadro 2. Relação DQO/DBO de alguns tipos de resíduo (Verstraete & Vaerenbergh (19))

Resíduo	DQO	DBO ₅ ⁽¹⁾	DQO/DBO ₅
		mg.l ⁻¹	
Esgoto doméstico bruto	500	300	1,67
Esgoto doméstico tratado	50	10	5,00
Vinhaça	60.000	30.000	2,00
Resíduo de curtume	13.000	1.270	10,24
Resíduo bruto de indústria de celulose e papel	620	226	2,74
Resíduo tratado de indústria de celulose e papel	250	30	8,33

(1) DBO₅ determinada após 5 dias de incubação.

Populações de bactérias, fungos e actinomicetos utilizam a matéria orgânica como fonte de C e energia, além de N, P e outros nutrientes necessários ao crescimento e síntese de proteínas.

As vantagens da utilização do processo de compostagem são:

- não formação de gases mal cheirosos;
- diminuição do volume, peso e teor de umidade, em relação ao material não compostado, facilitando o armazenamento, transporte e disposição do resíduo;
- inativação de patógenos (19); e
- a possibilidade de utilização do produto final (composto) na agricultura, contribuindo para a reciclagem dos nutrientes contidos no resíduo.

A compostagem pode ser feita em pilhas, com ou sem aeração forçada, ou em reatores fechados com controle de aeração, umidade, temperatura e tempo de retenção. Nestes últimos, o processo pode se completar entre 5 e 7 dias, enquanto que, em pilhas, pode levar de 3 a 8 semanas, ou até mais, para se produzir um composto satisfatório.

O processo pode ser separado em duas fases: estabilização e maturação. Durante a fase de estabilização, a temperatura atinge aproximadamente $70-75^\circ C$, devido à atividade microbiana, caindo posteriormente. No início do processo de compostagem, os microrganismos quimiorganotróficos (mesofílicos) oxidam a matéria orgânica facilmente decomponível, gerando calor, o que favorece o desenvolvimento dos microrganismos termofílicos, e a inativação de microrganismos patogênicos, como coliformes, *Salmonella*, *Streptococcus* e *Aspergillus fumigatus* (3). Com a diminuição da fonte de energia, a temperatura declina rapidamente, e a microbiota mesofílica se torna ativa novamente. Neste estágio, a matéria orgânica já está estabilizada, permanecendo somente aquela de difícil

degradação. A partir daí, o composto deve passar pela fase de maturação, onde ocorre uma lenta degradação da matéria orgânica remanescente, até que a parte volátil atinja aproximadamente 50% (12).

Os principais fatores que afetam a compostagem são descritos abaixo:

a) *Temperatura* -- é a função da atividade microbiana e pode diminuir, se houver falta de oxigênio ou umidade, bem como excesso de umidade. A diminuição da umidade também é função da temperatura.

b) *Umidade* -- a umidade ótima para máxima eficiência do processo está entre 50 a 60% (em peso). Abaixo de 40% de umidade, a decomposição é aeróbica, mas lenta, enquanto que, acima de 60%, a quantidade de poros livres de água é muito pequena, dificultando a difusão do oxigênio e resultando em anaerobiose.

c) *Aeração* -- a concentração de O_2 necessária para que não haja limitação do processo está em torno de 5 a 10%, nos macroporos. Mesmo havendo uma concentração relativamente alta de O_2 nos macroporos, os microporos podem se encontrar em anaerobiose, dependendo da umidade do material em compostagem (8).

d) *Relação C/N* -- a relação C/N ideal para uma compostagem rápida está entre 25 e 35. Relações menores podem resultar em perdas de NH_3 por volatilização, enquanto que relações maiores resultam em uma compostagem mais lenta.

e) *pH* -- o ótimo está entre 6,0 e 7,5. Valores de pH extremos inibem a atividade microbiana durante o processo de degradação, devendo ser corrigidos de forma a não aumentar os custos do processamento.

f) *Tamanho das partículas* -- a redução do tamanho das partículas pode aumentar a superfície para o ataque microbiano. No entanto, o excesso de partículas muito pequenas pode levar à compactação e à formação de grande quantidade de microporos, favorecendo, conseqüentemente, o desenvolvimento de condições anaeróbicas. A compostagem de resíduos semi-sólidos, como o lodo de sistemas de tratamento biológico, exige a mistura com um material de enchimento qualquer, necessário para assegurar estrutura e porosidade adequadas para a realização do processo. Dentre os materiais biodegradáveis, é comum a utilização de cavacos de madeira ou casca de árvore, devendo ser reposta a quantidade degradada a cada reutilização (9, 17). Também podem ser utilizados materiais de enchimento não biodegradáveis, tais como, esferas porosas de argila, plástico, borracha, etc. (3).

A utilização do composto na agricultura é extremamente vantajosa, funcionando como um fertilizante nitrogenado de liberação lenta com ação residual prolongada, de forma que a eficiência de absorção pelas plantas aumenta,

resultando em produtividades maiores, quando comparada aos fertilizantes nitrogenados solúveis (18). Sua utilização pode aumentar a retenção de água no solo (5).

O benefício do composto pode ser relativamente maior em países em desenvolvimento, onde existe falta de fertilizantes químicos, ou seu preço é elevado, e onde a degradação do solo é intensa (7).

BIODIGESTÃO ANAERÓBIA

A biodigestão anaeróbia de materiais orgânicos deve ser encarada não só como uma forma alternativa de obtenção de energia pela produção de biogás, mas, principalmente, como um processo para o tratamento e estabilização de resíduos agrícolas e industriais, com o objetivo de reciclar os nutrientes para a agricultura.

O biogás produzido nesse processo é uma mistura de gases que contém CH_4 , representando aproximadamente 50% ou mais do volume; CO_2 , normalmente menos de 50%; vapor de água, aproximadamente 5%; e menos de 1% de H_2S e NH_3 . A composição do biogás é função do material a ser digerido, da temperatura no interior do biodigestor e do tempo de retenção (2, 13).

A produção de CH_4 é o resultado de um processo microbiológico estritamente anaeróbico, onde interagem diferentes populações de uma microbiota bastante complexa; o modelo atualmente aceito pode ser visto na figura 3 (14). O processo global de metanogênese pode ser dividido em três estádios:

- a) fermentativo (acidogênico);
- b) intermediário;
- c) metanogênico.

No estágio fermentativo, populações de bactérias capazes de produzir exoenzimas hidrolíticas degradam os grandes polímeros da matéria orgânica complexa a moléculas solúveis de baixo peso molecular, normalmente seus respectivos monômeros (Figura 3, a1 e a3). Essas moléculas podem ser absorvidas e metabolizadas pelas próprias bactérias que as produziram, ou por populações que não são capazes de hidrolisar os grandes polímeros (Figura 3, a2).

A atividade dessas bactérias fermentativas resulta no acúmulo de uma série de produtos finais reduzidos, tais como: ácidos graxos voláteis de 2 a 5 átomos de carbono, etanol (outros álcoois e cetonas) e ácidos orgânicos (normalmente láctico). Devido à grande produção de ácidos orgânicos, este estágio é chamado acidogênico, existindo um acúmulo de íons H^+ livres e, conseqüentemente, uma acidificação do meio.

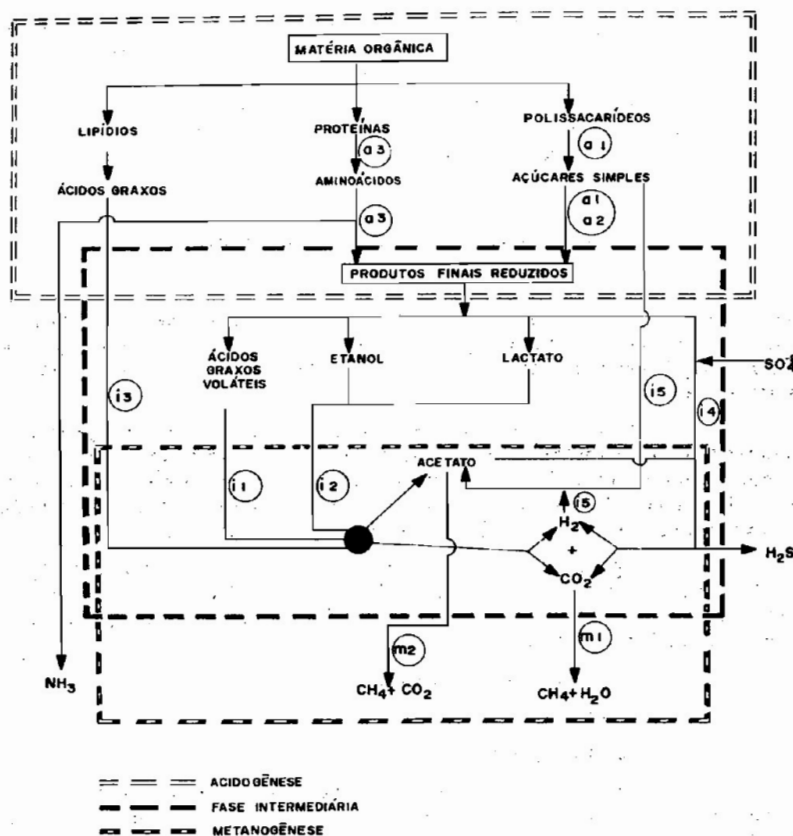
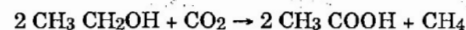
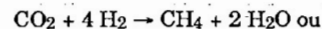


Figura 3. Esquema do processo global de metanogênese (Nyns (14)).

No estágio intermediário, determinadas populações bacterianas servem como ligação entre as fermentativas e as metanogênicas, algumas competindo com o primeiro grupo e outras com o segundo. Todos esses grupos de bactérias (Figura 3, i1, i2, i3, i4, i5) são acetogênicas produtoras de hidrogênio obrigatórias e vivem em simbiose com as hidrogenotróficas (Figura 3, m1), fazendo com que a pressão parcial de H_2 permaneça extremamente baixa.

Quando existe sulfato no meio, as bactérias sulfato-redutoras (Figura 3, i4) podem tornar-se importantes, competindo com bactérias acetogênicas produtoras de H_2 obrigatórias pela obtenção de ácidos graxos voláteis, etanol e lactato e produzindo H_2S (gás sulfídrico).

Um outro grupo de bactérias hidrogenotróficas (Fig. 3, i5), as chamadas homoacetogênicas, são capazes de reduzir o CO_2 a acetato somente (quimiolitotróficas) e/ou de competir com as fermentativas pela glicose (quimiorganotróficas). Esse grupo pode competir também com as metanogênicas pelo H_2 e CO_2 , como, por exemplo, *Methanosarcina barkeri* e *Methanococcus mazei*, que são capazes de realizar as seguintes reações:



O terceiro estágio é o metanogênico propriamente dito. Nelê, as bactérias metanogênicas, que não são bactérias verdadeiras e sim *Archaeobacteria*, que talvez sejam os microrganismos mais primitivos na escala evolutiva (Figura 4), metabolizam unicamente o H_2 e CO_2 a CH_4 (Figura 3, m1) e, eventualmente, o acetato a CH_4 e CO_2 (Figura 3, m2). O primeiro grupo de bactérias, chamado hidrogenotrófico, é constituído de quimiolitotróficas, e o segundo, chamado acetoclástico, é constituído, de quimiorganotróficas. A classificação taxonômica das bactérias metanogênicas pode ser vista no quadro 3. Esse estágio é alcalinizante, uma vez que há consumo de íons H^+ (10).

A aplicação tecnológica do processo de metanogênese é a produção de biogás em biodigestores, os quais podem variar muito em forma, tamanho e tipo de operação. Alguns tipos de biodigestores podem ser vistos na figura 5.

Os fatores que afetam a produção de biogás são descritos abaixo:

Temperatura -- existem duas faixas ótimas onde ocorre a metanogênese: uma mesofílica (entre 30 e 37^o C), mais comum, e outra termofílica (entre 50 e 65^o C). Os biodigestores devem ser construídos com materiais com bom isolamento térmico, para evitar variações bruscas de temperatura, sendo que, em alguns casos, há necessidade de se utilizar parte do biogás produzido para aquecer o biodigestor.

pH -- o ótimo para a metanogênese está na faixa de 7 a 8. Alguns tipos de substrato podem levar à acidificação excessiva do meio, diminuindo a taxa de produção de CH_4 , como, por exemplo, a polpa de café.

Anaerobiose -- as bactérias metanogênicas são estritamente anaeróbias e morrem na presença de O_2 . O dimensionamento do biodigestor e a atividade das bactérias anaeróbias facultativas do estágio fermentativo devem ser

tais que a taxa de difusão de O₂ no meio seja menor do que a taxa de absorção por essas bactérias, de modo que o biodigestor não precise ser necessariamente isolado da atmosfera.

Relação C/N -- a relação entre o C e N prontamente assimiláveis deve estar na faixa entre 16 e 19, para máxima produção de CH₄. O N é necessário para o crescimento celular; no entanto, excesso de N favorece a formação de NH₃.

Quadro 3. Taxonomia das bactérias metanogênicas (Kuster & Niese (11), Hungate (10))

Ordem ⁽¹⁾	Família	Gênero.....	Espécies	Morfologia e composição da parede celular
Methanobacteriales	Methanobacteriaceae	<i>Methanobacterium</i>	<i>M. formicum</i> <i>M. bryantii</i> <i>M. thermoautotrophicum</i>	Bastonetes longos; pseudomureína
		<i>Methanobrevibacter</i>	<i>M. ruminantium</i> <i>M. arboriphilus</i> <i>M. smithii</i>	Bastonetes curtos; pseudomureína
Methanococcales	Methanococaceae	<i>Metanococcus</i>	<i>M. vannielii</i> <i>M. voltae</i> <i>M. mazei</i> <i>M. thermolittotrophicus</i>	Cocos regulares a irregulares; subunidades protéicas c/ traços glucosamina
Methanomicrobiales	Methanomicrobiaceae	<i>Methanomicrobium</i>	<i>M. mobile</i>	Bastonetes curvos e curtos; subunidades protéicas
		<i>Methanogenium</i>	<i>M. cariaci</i> <i>M. marisnigri</i> <i>M. thermophilicus</i>	Cocos muito irregulares, subunidades protéicas
		<i>Methanospirillum</i>	<i>M. hungatei</i>	Bastonetes longos e curvos; subunidades protéicas c/ bainha externa
		Methanosarcinaceae	<i>Methanosarcina</i>	<i>M. barkeri</i>
<i>Methanotherix</i>	<i>M. soehngenii</i>		heteropolissacarídeos	
Methanoplanales	Methanoplanaceae	<i>Methanoplanus</i>	<i>M. limicola</i>	

(1) Bactérias não classificadas: *Methanolobus tindarius*, *Methanoplasma elizabethii*.

Micronutrientes -- quantidades de Fe²⁺ acima de 2 mM são necessárias para máxima atividade das bactérias acetoclásticas. Cu, Ni, Co e Mo também são necessários. A presença de H₂S pode levar à precipitação de Fe²⁺, principalmente.

Metais Pesados -- excesso de Zn, Ni, Pb, Cd e Cu pode ser tóxico às bactérias metanogênicas. Esses metais estão em equilíbrio com o sulfeto, o qual pode torná-los insolúveis e anular seu efeito tóxico.

Antibióticos -- quando presentes na ração animal, podem inibir o desenvolvimento das bactérias metanogênicas, se o esterco dos animais alimentados com essa ração for utilizado no biodigestor.

APLICAÇÃO NO SOLO

A utilização do solo como receptor de resíduos orgânicos requer o conhecimento das transformações químicas e bioquímicas que os mesmos podem sofrer. Os resíduos vegetais e animais são degradados para se tornarem parte do solo, na forma de húmus, possibilitando a reciclagem da matéria orgânica para aproveitamento vegetal. Os resíduos podem ser aplicados em solos cultivados ou não. No primeiro caso, deve haver um manejo adequado para que a produtividade seja máxima. Em ambos os casos, alguns aspectos devem ser considerados para que não haja problemas de degradação e poluição do solo (1, 11).

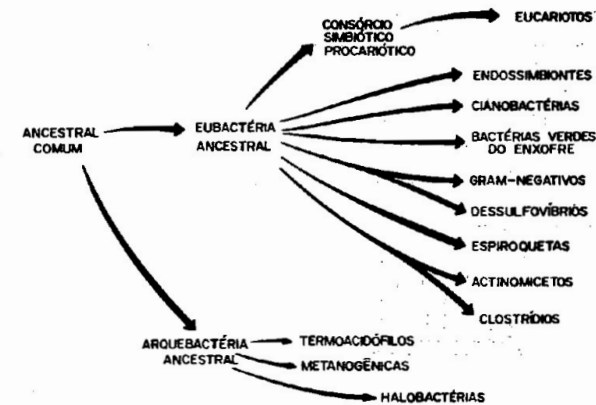
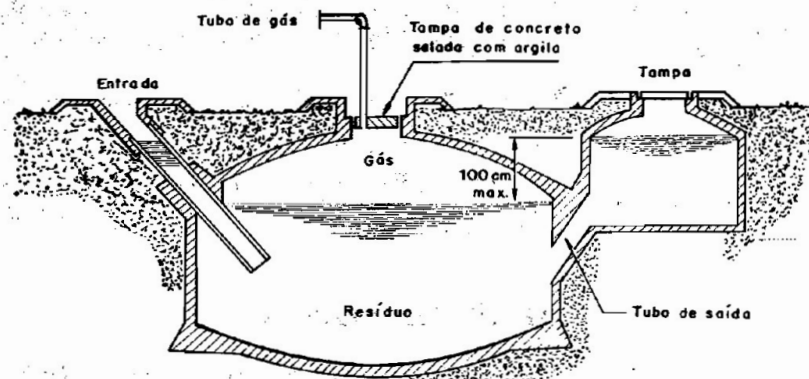


Figura 4. Relações evolucionárias dos procariontos (10).

A. Tipo chinês pressurizado



B. Tipo indiano

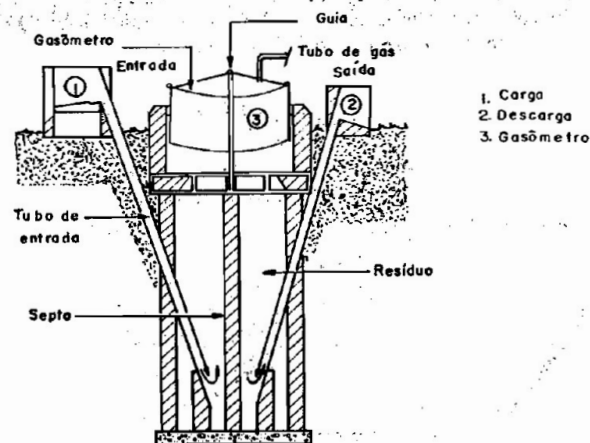


Figura 5. Biodigestores dos tipos Chinês e Indiano (2).

Características do Resíduo -- o resíduo não deve possuir uma concentração de metais pesados maior do que aquela na qual, após sua aplicação, a concentração no solo não ultrapasse os limites aceitáveis pela legislação; não possuir excesso de íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} ; ser biodegradado dentro de um período de tempo razoável, não formando substâncias tóxicas; possuir relação C/N ideal; ter sua taxa de aplicação adequada às características físico-químicas do solo para que não haja lixiviação e contaminação do lençol freático.

Características do Solo -- o solo deve possuir características físicas que permitam uma boa drenagem e aeração; e características químicas que permitam adsorção dos nutrientes contidos no resíduo ou resultantes de sua biodegradação e da adsorção e/ou precipitação de metais pesados.

Os resíduos são aplicados na superfície do solo, podendo ou não serem incorporados. Os benefícios dessa aplicação estão relacionados com o aumento da fertilidade do solo, através do aumento da concentração de nutrientes, maior retenção de água e melhor estruturação, entre outros fatores.

LITERATURA CITADA

1. ALEXANDER, M. Introduction to soil microbiology. New York, John Wiley & Sons, 1977. p.467.
2. ANÔNIMO. Guidebook on biogas development. New York, United Nations Publ., 1980.
3. BERTOLDI, M. de; CITERNESI, U. & GRISELLI, M. Microbial populations in compost processes. In: GOLDSTEIN, J. ed. Composting: Theory and practice for city, industry and farm, Emmaus, J.G. Press, 1981. p.26-33.
4. BOCKRIS, J.O.M. Environmental chemistry. In: BOCKRIS, J.O.M., ed. Environmental chemistry. New York, Plenum Press, 1977. p.1-18.
5. CARDOSO, C.O.N. & TOLEDO, A.C.D. de. Compostagem de resíduos da indústria de açúcar e álcool. Reunião Técnica Agrônômica: "Manejo da adubação na cultura da cana-de-açúcar". Centro de Tecnologia Copersucar, abril, 1984. p.48-52.
6. CHAKRABARTY, A.M. Genetic Engineering and Problems of Environmental Pollution. In: REHM, H-J. & REED, G. eds., Biotechnology: a comprehensive treatise in 8 vols., Microbial Degradations, SCHONBORN, W., (editor). Germany, VHC Verlagsgesellschaft, 1986. p.515-530. v.8.
7. COLACICCO, D. Economic aspects of composting. Biocycle, Emmaus, 23(5):26-30, 1982.
8. FINSTEIN, M.S.; MILLER, F.C. & STROM, P.F. Waste Treatment Composting as a Controlled System. In: REHM, H-J. & REED, G. eds. Biotechnology: a comprehensive treatise in 8 vols., Microbial Degradations, SCHONBORN, W., (editor). Germany, VHC Verlagsgesellschaft, 1986. p.363-398. v.8.

9. FRANKOS, N.H.; GOUIN, F. & SIKORA, L.J. Using woodchips of specific species in composting. *Biocycle*, Emmaus, 23(3):38-40, 1982.
10. HUNGATE, R.E. Biochemistry and microbiology of anaerobic digestion. *Rev. Microbiol.*, São Paulo, 15(4):278-292, 1984.
11. KUSTER, E. & NIESE, G. Dumping of refuse and sludges. In: REHM, H.J. & REED, G., eds. *Biotechnology: a comprehensive treatise in 8 vols., Microbial Degradations*, SCHONBORN, W., (editor). Germany, VHC Verlagsgesellschaft, 1986. p.349-362. v.8.
12. LOEHR, R.C. *Agricultural waste management - problems, processes and approaches*. New York, Academic Press, 1974. p.576.
13. MAGALHÃES, A.P.T. *Biogás: um projeto de saneamento urbano*. São Paulo, Nobel, 1986. p.120.
14. NYNS, E.J. Biomethanation Process. In: REHM, H.J. & REED, G. eds. *Biotechnology: a comprehensive treatise in 8 vols., Microbial Degradations*, SCHONBORN, W., (editor). Germany, VHC Verlagsgesellschaft, 1986. p.207-267. v.8.
15. OVERCASH, M.R. & PAL, D. Design of land treatment systems for industrial wastes - theory and practice. *Ann Arbor, Sci. Publ. Inc.*, 1979. p.684.
16. PARR, J.F. & WILSON, G.B. Recycling organic wastes to improve soil productivity. *Hort. Science*, Alexandria, 15(2):162-166, 1980.
17. SHEA, T.B.; BRASWELL, J. & COKER, C.S. Bulking agent selection in sludge compost facility design. In: *Composting: theory and practice for city, industry and farm*. GOLDSTEIN, J., Emmaus, J.G. Press, 1981. p.125-128.
18. TESTER, C.F. & PARR, J.F. Intensive vegetable production using compost. *Biocycle*, Emmaus, 24(1):34-36, 1983.
19. VERSTRAETE, W. & VAERENBERGH, E. von. Aerobic Activated Sludge. In: REHM, H.J. & REED, G. eds., *Biotechnology: a comprehensive treatise in 8 vols., Microbial Degradations*, SCHONBORN, W., (editor), Germany, VHC Verlagsgesellschaft, 1986. p.43-112. v.8.

O CICLO DO NITROGÊNIO

Reynaldo L. Victoria⁽¹⁾, Marisa C. Piccolo⁽²⁾
& Álvaro A.T. Vargas⁽²⁾

INTRODUÇÃO

De uma maneira geral, todos os compostos de nitrogênio encontrados na natureza estão, de alguma forma, interligados, formando o que é comumente conhecido por ciclo do nitrogênio. Um esquema geral deste ciclo pode ser visto na figura 1.

Uma grande parte deste ciclo se passa principalmente na camada superficial dos solos, com vários mecanismos de entrada e saída de nitrogênio, sempre acompanhados de transformações bastante complexas, formando uma sucessão de reações de natureza principalmente bioquímica (25, 26). De uma certa forma, o homem, com a introdução de técnicas agrícolas modernas, tem a capacidade de interferir em praticamente todos os processos deste ciclo. O estudo e conhecimento mais aprofundado dos fatores que controlam estes processos reveste-se, então, de grande importância prática, para que possamos utilizar as técnicas agrícolas de maneira racional, sem perturbar o equilíbrio natural do ambiente em que vivemos.

As principais fontes de nitrogênio para o solo são: materiais vegetais (como restos de cultura, adubo verde ou serapilheira) ou de natureza animal, fertilizantes industriais, sais de amônio e nitratos trazidos pela precipitação, e a fixação biológica de nitrogênio realizada por certos microrganismos. Destas, as mais importantes são os fertilizantes (fixação industrial) e a fixação biológica. A entrada de nitrogênio via precipitação se deve a fenômenos ionizantes,

⁽¹⁾ Departamento de Física e Meteorologia ESALQ/USP, Caixa Postal 9, CEP 13400, Piracicaba SP.
⁽²⁾ Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA/USP, Caixa Postal 96, CEP 13400 Piracicaba, SP.

25. SUMMERS, A.O. & SILVER, S. Microbial transformations of metals. *Annu. Rev. Microbiol.*, Palo Alto, 32:637-672, 1978.
26. TIEDJE, J.M.; SEXSTONE, A.J.; PARKIN, T.B.; REVSBECH, N.P & SHELTON, D.R. Anaerobic processes in soil. *Pl. Soil. Hague*, 76:197-212, 1984.
27. WEED, S.B.; DAVEY, C.B. & COOK, M.G. Weathering of mica by fungi. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 33:702-706, 1969.
28. ZAJIC, J.E. *Microbial Biogeochemistry*. New York, Academic Press, 1969. 345p.

DEFENSIVOS AGRÍCOLAS E SUA INTERAÇÃO COM A MICROBIOTA DO SOLO

Maria Raphaela Musumeci⁽¹⁾

INTRODUÇÃO

Os defensivos agrícolas ou agrotóxicos são substâncias químicas destinadas ao controle das pragas e doenças de culturas agrícolas, que atingem o solo, não só pela incorporação direta pela superfície, como também através do tratamento de sementes com fungicidas e inseticidas, no controle de fungos patogênicos do solo ou da eliminação de ervas daninhas por herbicidas. Esses compostos podem ainda atingir o solo de forma indireta pela pulverização das partes verdes dos vegetais e pela queda de frutos e folhas que receberam a aplicação dos agrotóxicos e que são incorporados ao solo.

Assim, os defensivos destinam-se a, em benefício da agricultura, alterar o balanço ecológico pela eliminação das espécies indesejáveis, em favor das espécies consideradas aproveitáveis para a continuação da existência humana.

Entretanto, a própria natureza regida por tão variados processos biológicos e bioquímicos torna pouco provável que, mesmo compostos altamente específicos, não afetem outros organismos além daquele organismo ao qual se destinam, na sua tarefa de controle de uma doença, praga ou erva daninha. É, por isso, importante que o homem verifique quais as mudanças ecológicas que os defensivos podem produzir, e se essas mudanças são permanentes ou temporárias. Um perfeito conhecimento e compreensão do comportamento desses compostos nos solos e dos processos do solo que afetam os agrotóxicos, torna-se assim, necessário, se são desejáveis os métodos para controlar a persistência do defensivo e minimizar seus efeitos deletérios ao meio ambiente.

⁽¹⁾ Instituto Biológico, Caixa Postal 7119, CEP 04014, São Paulo, SP.

PERSISTÊNCIA E DEGRADAÇÃO

A duração do efeito de um pesticida e sua permanência no meio ambiente estabelecem a persistência desse composto, sendo esta influenciada pela estrutura química do composto e pelas condições ambientais. Os compostos orgânicos sintéticos podem desaparecer do solo através de vários processos, a saber: volatilização, lixiviação e reações químicas, de natureza hidrolítica ou por fotólise. Em muitas circunstâncias, porém, o desaparecimento do agrotóxico é atribuído à atividade microbiana do solo (Figura 1).

O termo degradação tem sido utilizado para a descrição de transformações de todo o tipo, incluindo aquelas que originam produtos mais tóxicos que o composto inicial, pela sua inativação, assim como aquelas responsáveis pela completa mineralização até CO_2 , H_2O , NO_3 , etc.



Figura 1. Processos que podem afetar a persistência de pesticidas no solo.

INTERAÇÃO AGROTÓXICOS/MICRORGANISMOS

A degradação microbiana se apresenta como o fator mais decisivo no comportamento e destino dos agrotóxicos no solo. Se um composto químico é persistente, de duração temporária, ativado ou desativado, ou se vier a se constituir num problema residual, tudo isso depende muito de seu metabolismo pelos microrganismos do solo.

Embora a degradação microbiana dos xenobióticos pudesse ser uma regra na natureza, diversas características da molécula química - tais como: as ligações do cloro e dos outros halogênios, anéis aromáticos altamente condensados, ligações em seqüências terciárias ou quaternárias de átomos de carbono - são algumas das razões mais comuns para a resistência de compostos xenobióticos à biodegradação, introduzindo-se para estes compostos persistentes o termo "moléculas recalcitrantes". Ainda podem levar à persistência do agrotóxico outras razões como:

a) a inibição da síntese de enzimas de microrganismos capazes de atuarem na sua degradação;

Quadro 1. Mecanismos utilizados por microrganismos na degradação de moléculas recalcitrantes (Fuller & Warrick) (21)

Substrato	Reação
Éster	$\text{RC(O)OR} \cdot \rightarrow \text{RC(O)OH}$
Éter	$\text{ArOR} \rightarrow \text{ArOH}$
Lig C-N	$\text{R(R')NR''} \cdot \rightarrow \text{R(R')NH e/ou} \rightarrow \text{RNH}_2$ $\text{RN(Alq)}_2 \rightarrow \text{RNHALq e/ou} \rightarrow \text{RNH}_2$ $\text{RNHCH(R')R''} \cdot \rightarrow \text{RNH}_2$ $\text{RNH}_2\text{CH}_2\text{R} \cdot \rightarrow \text{RNH}_2$
NOC(O)R	$\text{RCH} = \text{NOC(O)R} \rightarrow \text{RCH} = \text{NOH}$
Lig C-S	$\text{RSR} \cdot \rightarrow \text{ROH e/ou} \text{HSR} \cdot$
Lig C-Hg	$\text{RHgR} \cdot \rightarrow \text{RH e/ou} \text{Hg}$
Lig C-Sn	$\text{R}_3\text{SnOH} \rightarrow 2\text{R}_2\text{SnO} \rightarrow \text{RSnO}_2\text{H}$
C-O-P	$(\text{AlqO})_2\text{P}^*(\text{R}) \cdot \rightarrow \text{AlqO}(\text{HO})\text{P}^*(\text{R}) \text{ e/ou} \rightarrow (\text{HO})_2\text{P}^*(\text{R})$ $\text{ArOP}^*(\text{R})(\text{R}') \cdot \rightarrow \text{ArOH e/ou} \rightarrow \text{HOP}^*(\text{R})(\text{R}')$
P-S	$\text{RSP(O)(R')OAlq} \rightarrow \text{HOP(O)(R')OAlq}$
Éster sulfato	$\text{RCH}_2\text{OS(O}_2\text{)OH} \rightarrow \text{RCH}_2\text{OH e/ou} \text{HOS(O}_2\text{)OH}$
S-N	$\text{ArS(O}_2\text{)NH} \rightarrow \text{ArS(O}_2\text{)OH}$
S-S	$\text{RSSR} \rightarrow \text{RSH}$

* = S ou O
 R = radical orgânico alifático
 Ar = aromático
 Alq = alquil
 Lig = ligação

b) uma impossibilidade do composto de penetrar na célula microbiana pela falta de enzimas adequadas;

c) insolubilidade do composto e, portanto, uma ausência de disponibilidade ao ataque do microrganismo;

d) o alto poder de adsorção do agrotóxico ao solo, ou

e) uma toxidez excessiva do composto original e de seus metabólitos iniciais.

Todavia, a atividade microbiana que utiliza para seu próprio desenvolvimento e crescimento o agrotóxico como fonte de carbono e energia ocasiona a fragmentação do composto assim utilizado até as suas partes inorgânicas, ou ainda em compostos que podem ser usados em um ciclo oxidativo como o ciclo de Krebs, removendo, dessa maneira, a toxidez potencial do agrotóxico do meio ambiente.

O fato de que os agrotóxicos possam ser utilizados pelos microrganismos do solo como fonte de carbono e de energia para o seu próprio desenvolvimento e crescimento propiciou a utilização das técnicas do enriquecimento do solo com esses mesmos compostos, para o isolamento de microrganismos atuantes nos processos de degradação de determinados compostos. Entretanto, verificou-se posteriormente que outros mecanismos, como transformações co-metabólicas, reações de conjugação e o simples acúmulo de um composto num micróbio, são importantes fatores de interferência microbiana e da remoção do agrotóxico. Portanto os principais mecanismos de detoxificação do solo compreendem:

a) Mineralização ou degradação completa, conforme já discutido.

b) Co-metabolismo - Na atividade co-metabólica (1), o microrganismo pode transformar o agrotóxico sem dele retirar energia para o seu desenvolvimento. O co-metabolismo não leva, em geral, a uma completa degradação da molécula do agrotóxico, porém causa a sua redução.

c) Conjugação - No processo de conjugação, a molécula integral do xenobiótico ou um seu metabólito se combina com compostos naturais do solo como os aminoácidos ou carboidratos. A formação do conjugado normalmente torna a molécula mais polar e assim mais hidrolisável.

d) Acúmulo - O acúmulo de agrotóxicos por microrganismos pode ocorrer por um processo ativo ou passivo e traz uma grande preocupação, uma vez que essa interferência microbiana significa apenas a remoção temporária da molécula tóxica. Compostos organoclorados como o DDT, dieldrin, aldrin e heptaclor foram detectados nas células de fungos do solo e no micélio de fungos cultivados em meio de cultura acrescidos desses compostos.

MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DOS AGROTÓXICOS NO SOLO

Nas últimas décadas, diversas técnicas se desenvolveram para tais estudos. O emprego da tecnologia nuclear, permitindo a utilização de compostos marcados associada a outras técnicas de análise, tais como a cromatografia a gás, a cromatografia em camada delgada, e a cromatografia líquida de alta pressão associada à espectroscopia de massa, tudo isso permitiu uma avaliação qualitativa e quantitativa do metabolismo de agrotóxicos no solo.

Por outro lado, a influência dos microrganismos no comportamento dos agrotóxicos vem sendo estudada pela comparação do metabolismo em amostras de solos esterilizados (por autoclavagem, radiação γ , fumigação, inibidores microbianos) e em solos naturais. A seguir, o isolamento de microrganismos efetivos na degradação e sua atuação comprovada por bioensaios (cultivo do microrganismo em meio acrescido do agrotóxico) é mais um passo na avaliação do comportamento do agrotóxico num ecossistema.

COMPORTAMENTO DE AGROTÓXICOS NO SOLO

Inseticidas organoclorados

Os inseticidas organoclorados incluem, entre outros, o DDT, aldrin, dieldrin, lindano, endossulfan, isodrin, heptaclor.

Situam-se estes compostos entre os agrotóxicos mais persistentes no meio ambiente. Reações químicas como a fotólise e também a ação microbiana em menor intensidade são os processos pelos quais esses compostos são degradados no solo.

DDT

O DDT é o pesticida mais frequentemente encontrado no meio ambiente, pois este agrotóxico apresenta uma estrutura química (Figura 2) que,

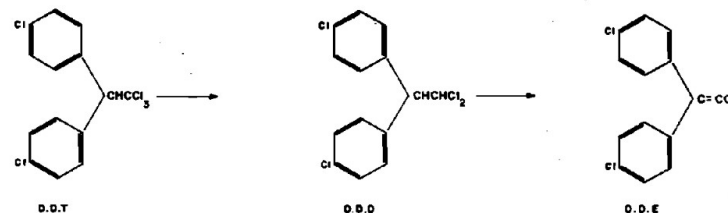


Figura 2. D.D.T. e alguns de seus metabólitos.

pela posição dos grupos clorados na molécula confere uma grande estabilidade ao composto. Os primeiros produtos de seu metabolismo são os compostos DDD e DDE, provenientes da decloração da molécula (Figura 2).

Em solos da região temperada o DDT tem uma meia-vida de cerca de três anos e, após 10 anos, cerca de 5 a 10% do aplicado ainda permanecem no solo (18).

Em experimentos realizados em laboratório, acompanhou-se o comportamento do DDT em dois tipos de solos brasileiros: o gley húmico e o latossolo vermelho-amarelo (respectivamente com alto e baixo teor de matéria orgânica). Após 256 dias da aplicação, cerca de 50% do DDT permaneciam nos dois solos, sendo o metabolismo do DDT em DDE mais aparente no solo com maior teor de matéria orgânica. A concentração de DDE nesse solo correspondeu a 1,13 mg para 0,83 mg detectadas no solo latossolo vermelho-amarelo (34).

Também a influência da umidade na degradação do DDT-¹⁴C foi estudada em solo do Cerrado de Planaltina, Distrito Federal, mantido em laboratório, com diferentes conteúdos de água. Durante um ano de observação foi constatada uma perda de 12% do DDT aplicado ao solo com umidade equivalente a 2/3 da capacidade de campo; no solo com umidade equivalente a 100% da capacidade de campo a perda correspondeu a apenas 5,3% (3).

A degradação microbiana do inseticida DDT tem sido verificada em condições anaeróbias que favorecem os passos da decloração da molécula (23). Entretanto, nessas transformações bioquímicas, embora o DDT passe por algumas alterações, o esqueleto de carbono persiste na natureza por períodos excessivamente longos. Nessa degradação microbiana, a bactéria *Enterobacter aerogenes* leva a molécula do DDT ao metabólito DBP (4-4-diclorobenzofenona) que é ainda um composto persistente (6).

Focht e Alexander (20), por sua vez, demonstraram a mineralização *in vitro* do esqueleto de carbono, utilizando extratos celulares de uma bactéria (*Hydrogenomonas*) possuindo enzimas redutoras, ou células inteiras de *Arthrobacter*. Todavia, estes pesquisadores chegaram à conclusão de que a mineralização bioquímica do DDT no meio ambiente não ocorre, ou se estabelece numa velocidade excessivamente lenta.

Devido a sua pouca solubilidade na água, o DDT não é intensamente lixiviado dos solos. Altos valores de sorção foram determinados em diferentes amostras de solos brasileiros com diferentes propriedades físico-químicas, sendo esses altos valores de K associados ao alto teor de matéria orgânica e de argila nos solos analisados (35).

Aldrin

O aldrin, um inseticida do grupo do ciclodieno, está também entre os compostos orgânicos altamente persistentes no meio ambiente.

A oxidação é o principal mecanismo do metabolismo microbiano, embora possam também ocorrer reações de decloração, hidrólise, redução e hidroxilação. O aldrin é oxidado a dieldrin (Figura 3), que mantém ainda as propriedades inseticidas (39).

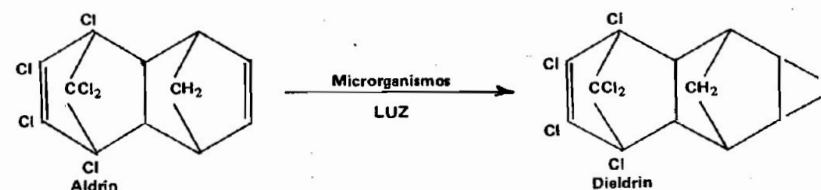


Figura 3. Degradação do aldrin em dieldrin.

Alguns microrganismos isolados do solo são capazes de oxidar o aldrin em dieldrin (52). Outros metabólitos, além do dieldrin, foram detectados, sendo um deles comparado cromatograficamente com o 6,7,trans-dihidroaldrin (37). Uma única citação de mineralização do aldrin a partir de ¹⁴C-aldrin é mencionada na literatura com liberação de ¹⁴CO₂ durante a incubação em culturas com *Trichoderma koningi*, sugerindo que uma possibilidade de fragmentação do anel possa ocorrer (12).

Verificou-se, em meio de cultura, a capacidade de fungos isolados de diferentes amostras de solos brasileiros adsorverem e degradarem o ¹⁴C-aldrin e alguns de seus metabólitos. Dos 14 fungos, isolados pertencentes a diferentes espécies do gênero *Penicillium* e *Trichoderma*, incubados por 76 dias com esses compostos, comprovou-se a incorporação em oito dos isolados de cerca de 20 a 40% da atividade total do composto adicionado ao meio. Essa retenção indicaria a possibilidade de acúmulo nas condições ambientes e também uma redução da atividade biológica desses compostos no solo (44).

A persistência e lixiviação do aldrin em dois solos brasileiros foi estudada em um solo com alto teor de matéria orgânica (gley húmico) e em outro com baixo teor de matéria orgânica, (latossolo vermelho-amarelo). Um ano após a aplicação recuperaram-se 30% do ¹⁴C no solo gley húmico nos primeiros 10 cm superiores, enquanto que no solo pobre em matéria orgânica, somente 8% permaneciam entre os 20 cm superiores (24). Embora o metabólito dieldrin tenha sido detectado nos dois solos, o metabolismo foi mais acentuado no solo gley húmico (24).

Lindano

O lindano é o produto técnico que contém mais de 99% do isômero gama do BHC (hexaclorociclohexano). É o menos persistente dos inseticidas

organoclorados no solo, sendo extremamente volátil, havendo uma grande perda quando aplicado ao solo, em consequência da volatilização. Cerca de 20% do lindano aplicado ao solo foram perdidos em 40 dias (32).

Experiências realizadas em países de clima temperado constataram que, num solo húmico-argiloso, após 3 anos da aplicação cerca de 10 a 14% do lindano estavam presentes no solo, enquanto que, em um solo arenoso, cerca de 10% do composto ainda permaneceram após 14 anos (53).

Foi observada uma degradação do lindano em consequência da atividade microbiana, com uma dehidrohalogenação da molécula levando ao γ -pentaclorociclohexano, metabólito sem atividade inseticida (Figura 4). Como microrganismos envolvidos na degradação do lindano foram isoladas as bactérias *Bacillus coli*, *Bacillus cereus* e também o anaeróbio *Clostridium*, nesse caso isolado de solos inundados (47,53).

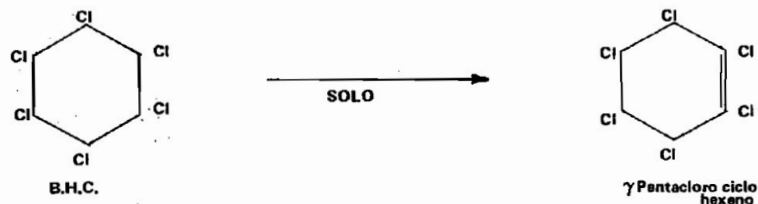


Figura 4. Degradação microbiana do γ B.H.C..

Inseticidas carbamatos

Normalmente, os compostos do grupo dos carbamatos têm uma persistência muito reduzida no solo, sendo facilmente degradados por diversos microrganismos.

Como principais mecanismos da degradação dos metilcarbamatos no solo, são citadas a hidrólise e a hidroxilação do anel aromático ou dos grupos alquilas.

Carbaril

Entre os inseticidas do grupo dos metilcarbamatos, situa-se o carbaril, cujo comportamento no solo tem sido muito estudado. Alguns estudos têm atribuído ao carbaril uma meia-vida de 7 dias (29).

A degradação do carbaril é influenciada, em solos pobres em matéria orgânica (latossolo vermelho-amarelo), pela adição de sacarose a esse solo em ensaios efetuados em laboratório. Após seis semanas nos solos enriquecidos,

todo o carbaril havia sido degradado, provavelmente devido a um acréscimo da atividade microbiana no solo originalmente pobre em matéria orgânica (27). Nesse mesmo solo, sem adição de nutrientes, o carbaril foi ainda detectado após 10 semanas. A mineralização do carbaril foi também favorecida, no solo pobre em matéria orgânica, pela adição dessa fonte de carbono, sendo constatada, após 21 dias, uma liberação do CO_2 , cerca de 20 vezes maior do que a liberação em latossolo vermelho amarelo não enriquecido (15,27).

Diversos microrganismos capazes de degradar o carbaril foram isolados de diferentes tipos de solos. Entre esses citamos os fungos *Fusarium solani*, *Aspergillus terreus*, *Gliocladium roseum* e as espécies de *Mucor* e *Penicillium* (13) e diferentes espécies da bactéria *Pseudomonas* (31) (Figura 5).

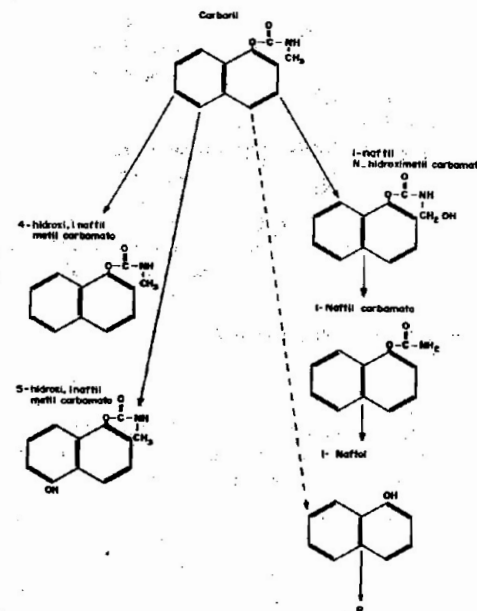


Figura 5. Degradação do Carbaril através do fungo *Aspergillus terreus* (Bollag & Liu, 13).

Inseticidas fosforados

Em relação aos organoclorados, os inseticidas organofosforados são bem menos persistentes no solo, sendo a meia-vida desses compostos expressa em semanas ou até em horas.

Embora a persistência desses compostos seja curta, há uma grande preocupação com relação aos metabólitos desenvolvidos, derivados do grupo oxon dos inseticidas tiofosforados e que são também inibidores da atividade colinesterásica (17). Assim são particularmente danosos o metabólito maloxon, derivado do malation, e o paroxon proveniente da degradação do paration.

Malation

Entre os menos persistentes desses inseticidas situa-se o malation que é inicialmente sujeito à hidrólise química, antes mesmo de ser degradado por microrganismos (Figura 6).

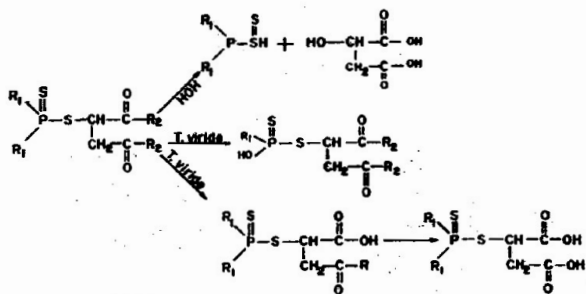


Figura 6. Degradação do malation no solo por *Trichoderma viride*

A meia-vida do malation é de 16 horas em um solo latossolo roxo, e de 24 horas para um solo do tipo arenoso, ocorrendo após 4 dias a decomposição completa do composto nos dois solos (25).

A ação de microrganismos do solo na degradação do malation foi estudada por Matsumura e Boush (36) em três tipos de solos, dos quais foram isolados uma bactéria *Pseudomonas* e o fungo *Trichoderma viride*. Os metabólitos identificados foram o desmetil malation, as formas ácidas do malation (monoácido e diácido) e o ácido dimetilfosfórico. Outros microrganismos como *Penicillium*, *Rhizoctonia* e *Aspergillus*, quando incubados com o malation, degradaram esse inseticida, originando metabólitos semelhantes (40).

Paration

Um dos principais produtos da degradação do paration no solo, o amino paration é desenvolvido principalmente pela ação redutora de alguns

fungos. O outro metabólito de paration, o p-nitrofenol, é produzido, ou por hidrólise química, ou pela ação hidrolítica de bactéria (Figura 7).

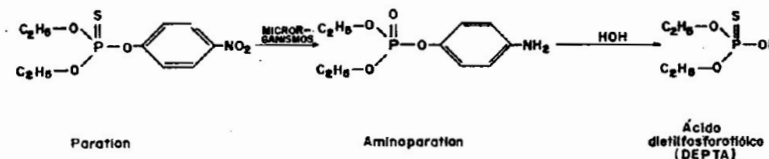


Figura 7. Degradação do paration no solo.

A meia-vida do paration em solo gley húmico é de cerca de duas semanas (2). Aplicações repetidas de paration em solo gley húmico não proporcionam uma degradação mais rápida do mesmo, sendo a velocidade da mineralização (liberação do CO₂ do composto) a mesma, tanto no solo que recebeu 10 aplicações sucessivas do paration, como nas amostras de solo sem aplicações repetidas do pesticida (5). Os autores isolaram do solo tratado com aplicações repetidas de paration um actinomiceto, *Nocardia* sp., que não foi contudo detectado nas amostras do solo sem aplicações repetidas, e que degradou *in vitro* o paration no seu metabólito, o nitrofenol (5).

A degradação microbiana do paration no solo foi também observada por Lichtenstein e Schulz (33), com identificação do metabólito amino paration. Posteriormente (30), foi verificado que, em condições de baixa disponibilidade de O₂, o grupo amino desse metabólito pode ser reduzido enzimaticamente, originando uma anilina que se torna rapidamente ligada ao húmus do solo. As ligações húmus-anilinas são altamente estáveis, ocasionando o problema da mineralização do agrotóxico ligado ao solo. Essa ligação diminui a mineralização dos resíduos de anilina, porém, até hoje, não há evidências conclusivas de que esse complexo possa ser considerado danoso. Todavia, deve-se estar alerta para a possibilidade de que resíduos de agrotóxicos, imobilizados por ligações com as substâncias húmicas, possam ser remobilizados e permanecer intactos e biologicamente ativos durante a mineralização do material húmico (7). Assim, em condições de laboratório, resíduos elevados de metabólitos de paration foram detectados nos solos gley húmico e latossolo vermelho-amarelo, 200 dias após a aplicação do ¹⁴C-paration nesses solos (4).

HERBICIDAS

Visando à proteção das monoculturas, uma grande variedade de herbicidas vem sendo utilizada. Como os inseticidas, estes agrotóxicos estão

distribuídos por diferentes classes químicas e seu comportamento no solo é também função de sua estrutura química. Classes importantes de herbicidas são por exemplo: triazinas, feniluréias, tiocarbamatos, acilanilidas, cloroacetamidas, amítrolas, ácidos fenoxialcanóicos, carbamatos, fenóis e dinitroanilinas.

Somente dois herbicidas, entretanto, pertencentes ao grupo das dinitroanilinas e das acilanilidas serão abordados.

Dinitroanilinas:

Trifluralina

O herbicida trifluralina (2,2,2-trifluoro-2,6-dinitro-N, N-dipropil-p-toluidina) (Figura 8), introduzido na agricultura por volta de 1960, é o mais importante representante da classe das dinitroanilinas e é amplamente utilizado em nosso país, principalmente na cultura da soja.

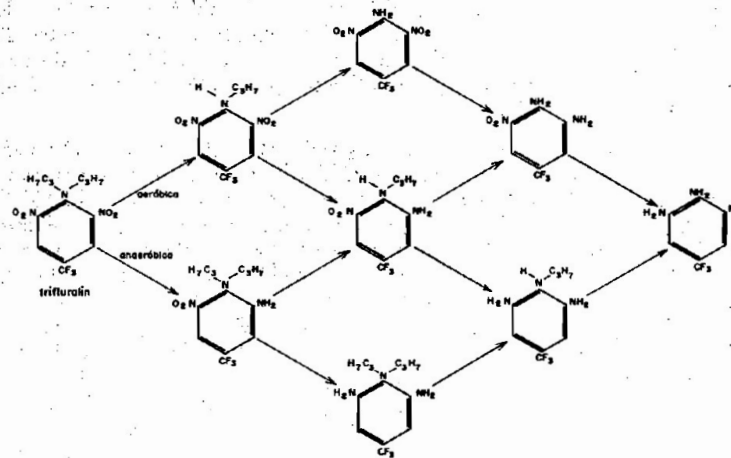


Figura 8. Degradação da trifluralina no solo.

A fotodecomposição e a volatilização contribuem substancialmente para o desaparecimento da trifluralina do solo. Foi demonstrada uma degradação aeróbica e anaeróbica desse herbicida, sendo que a primeira reação de degradação aeróbica se constitui num passo de dealquilação, enquanto que, na

degradação anaeróbica, são os grupos nitro que são inicialmente reduzidos, seguindo-se a dealquilação (46). O metabólito originado em ambos os casos é o 3,4,5-triamino-2,2,2-trifluorotolueno (46).

Em solo siltico argiloso a meia vida da trifluralina variou de 38 para 61 dias dependendo da dose aplicada, sendo a perda atribuída à fotodecomposição, volatilização e principalmente degradação química (14).

Embora muitos estudos tenham sido realizados, muito pouco foi demonstrado efetivamente em relação à atividade microbiana capaz de degradar este herbicida. Assim, de 180 isolados de microrganismos de solos enriquecidos com trifluralina, apenas um destes, que foi identificado como *Candida* sp., apresentou ligeira mineralização do composto (54).

Acilanilidas

Propanil

Como outros herbicidas do grupo das acilanilidas, o propanil é degradado rapidamente no solo por enzimas do grupo das acilanilidas (Figura 9) (9). Os metabólitos originados correspondem a ácidos alifáticos e à anilina. O ácido alifático é posteriormente degradado a CO_2 e H_2O , porém a anilina pode se complexar, formando o resíduo TCNB (3,3',4,4'-tetracloronitrobenzeno), fortemente ligado ao solo através do complexo húmus-anilina. Experimentos de laboratório mostraram que fungos e actinomicetos do solo são capazes de degradar o húmus e liberar o resíduo TCNB, que, no solo, estaria então disponível para ser absorvido por uma próxima cultura (28,50).

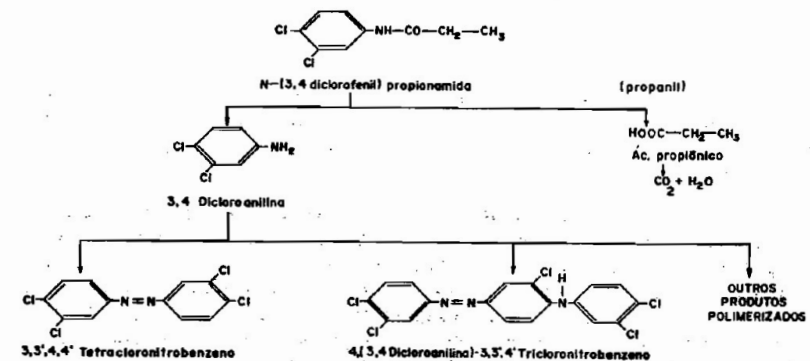


Figura 9. Metabolismo microbiano do propanil.

FUNGICIDAS

Como os demais agrotóxicos, os fungicidas são compostos químicos de estruturas as mais variadas e, em consequência dessa estrutura, decorre seu metabolismo e o comportamento no solo.

Citaremos aqui somente dois fungicidas que apresentam diferentes graus de persistência no solo: um fungicida altamente persistente - o carbendazim, e um fungicida não persistente - o metalaxil.

Carbendazim

O carbendazim, composto do grupo dos benzimidazóis (metil-2-benzimidazol carbamato) é um fungicida sistêmico e também um composto proveniente da instabilidade de outros fungicidas, como o benomil, e fungicidas do grupo dos tiofanatos. O carbendazim é responsável pela atividade fungitóxica total ou parcial das preparações contendo tais fungicidas (Figura 10).

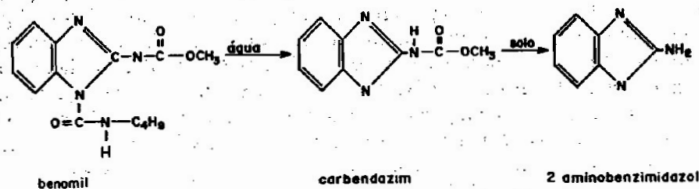


Figura 10. Degradação do carbendazim, a partir do benomil.

Estes compostos têm sido usados principalmente em aplicações foliares, tendo sido demonstrado que a absorção do fungicida do solo pelas plantas é pouco eficiente, possivelmente em consequência da intensa adsorção desse composto com o solo.

Em solos brasileiros com alto teor de matéria orgânica, constatou-se um alto valor de sorção e uma menor lixiviação do carbendazim (42). Este fungicida mostrou-se altamente persistente nos solos estudados: gley húmico, latossolo vermelho-amarelo e latossolo roxo. Após 150 dias da adição desse agrotóxico aos solos, detecta-se o principal metabólito do carbendazim: o 2-amino benzimidazol, composto sem propriedades fungitóxicas (45). A adição de nutrientes como glicose e extrato de fermento ao latossolo roxo aumenta a capacidade de adsorção do carbendazim a esses solos (43).

Apesar da grande persistência, microrganismos capazes de degradar o benomil foram isolados de solos enriquecidos com esse fungicida (26). Os microrganismos ativos na degradação do benomil foram 4 isolados de bactérias e dois fungos não identificados.

Siegel (49) constatou uma evolução de $^{14}\text{CO}_2$ (34%) após 12 meses de adição do ^{14}C -benomil a amostras de solos não esterilizados. Essa evolução não foi verificada nas amostras esterilizadas, comprovando que a quebra do núcleo benzimidazólico da molécula requer a ação microbiana.

Metalaxil

O fungicida metalaxil [metil-N-(2,6-dimetilfenil)-N-(2-metoxiacetilalaninato)] pertence ao grupo químico das acilalaninas. É um fungicida sistêmico, empregado para o controle de fungos da ordem Peronosporales, introduzido na Europa por volta de 1976 e mais recentemente em nosso país (1981).

Sharom e Edgington (48) constataram uma meia-vida de 8 semanas em solos na região de Ontário (Canadá). Em latossolo roxo, em condições de laboratório, a meia vida constatada do metalaxil é de 120 dias (41). A influência de microrganismos do solo no metabolismo do metalaxil foi constatada nas amostras de latossolo roxo não esterilizado, onde ocorreu a degradação desse fungicida em dois metabólitos, sendo um deles identificado como N-(2-metoxiacetil)-N-(2,6-xilil)-DL-alanina, a forma ácida do metalaxil (Figura 11).

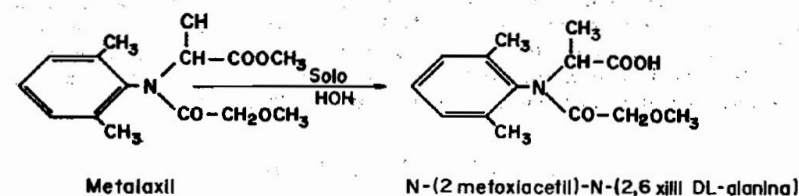


Figura 11. Via de degradação do metalaxil.

EFEITO DOS AGROTÓXICOS NOS MICRORGANISMOS DO SOLO

Além dos fenômenos de degradação microbiana, outro aspecto a ser considerado é que se relaciona com a presença dos agrotóxicos no solo e a influência desses compostos nos processos microbiológicos e na atividade biológica em geral.

Em consequência da importância das transformações do nitrogênio para a fertilidade do solo, algumas avaliações têm sido feitas em relação aos efeitos nos processos de mineralização, nitrificação, desnitrificação, nodulação e fixação de N₂ (51).

Grande ênfase nesses estudos tem sido dada, principalmente em relação aos fungicidas, que são aplicados ao solo em altas concentrações, e aos herbicidas muito utilizados nas culturas de leguminosas, pois a nodulação dessas plantas é, muitas vezes, reduzida por tais agrotóxicos.

Inúmeros trabalhos têm demonstrado que a fixação de nitrogênio por rizóbio é afetada pelo tratamento de sementes com diferentes fungicidas (thiram, oxicarboxina e outros (16,19,22)).

A influência dos agrotóxicos na atividade biológica do solo como um todo pode ser estudada através da produção de CO₂ pela população microbiana do solo. Bartha e Pramer (8) introduziram o respirômetro para avaliação do efeito do agrotóxico na atividade biológica do solo. Agrotóxicos do grupo dos carbamatos, ciclodienos, feniluréias e tiocarbamatos, aplicados aos solos em concentrações muito elevadas, reduziram a atividade respiratória dos microrganismos do solo (10).

A radiorespirometria introduzida por Mayaudon (38) para os estudos no solo permitiu avaliar, com maior sensibilidade, a atividade microbiana dos solos influenciada pela presença de agrotóxicos. Por esta técnica, a influência de herbicidas do grupo dos fenilcarbamatos na atividade biológica dos solos variou segundo o tipo de solo estudado, sendo a população microbiana de solos argilosos mais sensíveis a estes compostos (11). Medidas radiorespirométricas nos solos gley húmico e latossolo vermelho-amarelo, acrescidos dos fungicidas carbendazin e metalaxil, evidenciaram uma inibição na atividade dos dois solos somente pela presença do carbendazim em altas concentrações (500 ppm) (42).

LITERATURA CITADA

1. ALEXANDER, M. In: Agriculture and the Quality of our Environment. Washington, D.C., Amer. Ass. Advan. Sci., 1967. Publ. no. 85, p. 331-342.
2. ANDRÉA, M.M.; LORD, K.A.; RUEGG, E.F. Distribution of ¹⁴C in soil and rice plants following applications of ¹⁴C-parathion to soil. *Energ. Nucl. Agric.*, Campinas, 5(1):41-57, 1983.
3. ANDRÉA, M.M.; LORD, K.A.; RUEGG, E.F. Efeito do conteúdo de água na persistência do DDT-¹⁴C em solo sob Cerrado. *Ci. e Cult.*, São Paulo, 37(11):1855-1858, 1985.
4. ANDRÉA, M.M.; LORD, K.A.; BROMILOW, R.H.; RUEGG, E.F. The degradation of ¹⁴C-parathion in two brazilian soils. *R. bras. Ci. Solo*, Campinas, 4(2):75-78, 1980.

5. ANDRÉA, M.M.; LORD, K.A.; BROMILOW, R.H.; RUEGG, E.F. Degradation of parathion by soil kept moist with and without repeated applications. *Environ. Poll.(Series A)*, 27:167-177, 1982.
6. BARKER, P.S. & MORRISON, F.O. The metabolism of TDE by *Proteus vulgaris*. *Can. J. Zool.*, Ottawa, 43:652-654, 1965.
7. BARTHA, R. Pesticide residues in Humus. *ASM News*, New York, 46:356-370, 1980.
8. BARTHA, R. & PRAMER, D. Features of a flask and method for measuring the persistence and biological effects of pesticides in soil. *Soil Sci.*, Baltimore, 100:68-70, 1967.
9. BARTHA, R. & PRAMER, D. Metabolism of acylanilide herbicides. *Adv. Appl. Microbiol.*, New York, 13:317-341, 1970.
10. BARTHA, R.; LANZILOTTA, R.P.; PRAMER, D. Stability and effects of some pesticides in soil. *Appl. Microbiol.*, Baltimore, 15:67-75, 1967.
11. BELLINCH, C. & MAYAUDON, J. Influence du phenmediphame et dérivés sur l'activité biologique et le nombre de microorganismes des sols frais. *Rév. Écol. Biol. Sol.*, Bruxelles, 15:435-44, 1978.
12. BIXBY, N.W.; BOUSH, C.M.; MATSUMURA, F. Degradation of dieldrin to carbon dioxide by a soil fungus: *Trichoderma koningi*. *Bull. Environ. Toxicol.*, New York, 6:491-494, 1971.
13. BOLLAG, J.M. & LIU, S.Y. Hydroxylations of carbaril by soil fungi. *Nature*, London, 236:177-178, 1972.
14. CAMPANHOLA, C.; BROMILOW, R.H.; LORD, K.A.; RUEGG, E.F. Comportamento de metribuzin e trifluralina no solo e sua absorção por soja. *Pesq. Agropec. Bras.*, Rio de Janeiro, 17:565-571, 1982.
15. CARAZO, E.; RUEGG, E.F.; WIENDL, F.M.; LORD, K.A.; BROMILOW, R. Degradación y comportamiento de ¹⁴C-carbaril en dos suelos brasileños. *Agronm. Costarr.*, San José, 6:81-82, 1982.
16. DE-POLLI, H.; SOUTO, S.M.; FRANCO, A.A. Compatibilidade de Agrotóxicos com *Rhizobium* spp. e a simbiose das Leguminosas. Ministério da Agricultura. EMBRAPA. U.A.P.N.P.B.S. Seropédica, 1986. 71p.
17. DEWEY, J.E. & PARKER, B.L. Increase in toxicity to *Drosophila melanogaster* of phorate-treated soils. *J. Econ. Entomol.*, Washington, 58:491-497, 1965.
18. EDWARD, C.A. *Persistent Pesticides in the Environment.*, Cleveland, 2. ed. Chemical Rubber Co. Press, 1973. 170p.
19. FISHER, D.J. Effects of some fungicides on *Rhizobium trifolii* and its symbiotic relationship with white clover. *Pestic. Sci.*, Oxford, 7:10-18, 1976.

20. FOCHT, D.C. & ALEXANDER, M. DDT metabolites and analogs. Ring fission by *Hydrogenomonas*. Science, Washington, 170:91-92, 1970.
21. FULLER, W.H. & WARRICK, A.W. Soils in waste treatment and utilization. vol I - Land treatment. Boca Raton, CRC Press, Florida. 1985. pp. 268.
22. GRAHAM, P.H.; OCAMPO, G.; RUIZ, L.D.; DUQUE, A. Survival of *Rhizobium phaseoli* in contact with chemical seed protectants. Agron. J., Madison, 72:625-627, 1980.
23. GUENZI, W.D. & BEARD, W.E. Anaerobic conversion of DDT to DDD and aerobic stability of DDT in soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc., Madison, 32:522-524, 1968.
24. HELENE, C.G.; LORD, K.A.; RUEGG, E.F. The persistence, leaching and volatilization of ¹⁴C-aldrin in two brazilian soils. Ci. e Cult., São Paulo, 33:101-105, 1981.
25. HELENE, C.G.; RUEGG, E.F.; LORD, K.A. Decomposição do ¹⁴C-malathion em amostras de três solos do Brasil. Pesq. Agropec. Bras., Brasília, 17:293-298, 1982.
26. HELWEG, A. Microbial breakdown of the fungicide Benomyl. Soil Biol. Biochem., Oxford, 4:377-378, 1972.
27. HIRATA, R.; LUCHINI, L.C.; MESQUITA, T.B.; RUEGG, E.F. Influência de nutrientes orgânicos na persistência do carbaril em solos. Turrialba, San José, 32:441-445, 1982.
28. HSU, T.S. & BARTHA, R. Biodegradation of chloroaniline-humus complexes in soil and in culture solution. Soil Sci., Baltimore, 118:213-220, 1974.
29. JOHNSON, D.P. & STANSBURY, H.A. Adaptation of Sevin insecticides (carbaril) residue method to various crops. J. Agr. Food Chem., Washington, 13:235-238, 1965.
30. KATAN, J.; FUHREMANN, T.W.; LICHTENSTEIN, E.P. Binding of ¹⁴C-parathion in soil: reassessment of pesticide persistence. Science, Washington, 193:891-894, 1976.
31. KAZANO, H.; KEARNEY, P.C.; KAUFMAN, D.D. Metabolism of methylcarbamate insecticides in soils. J. Agric. Food Chem., Washington, 20:975-979, 1972.
32. LICHTENSTEIN, E.P. & SCHULZ, K.R. Breakdown of lindane and aldrin in soils. J. Econ. Entomol., Washington, 52:118-124, 1959.
33. LICHTENSTEIN, E.P. & SCHULZ, K.R. The effects of moisture and microorganisms on the persistence and metabolism of some organophosphorus insecticides in soil with special emphasis on parathion. J. Econ. Entomol., Washington, 57:618-627, 1964.
34. LORD, K.A.; ANDRÉA, M.M.de; HELENE, C.G.; RUEGG, E.F. Laboratory tests of the persistence of pesticides in two brazilian soils. Arq. Inst. Biol., São Paulo, 45:197-200, 1978.

35. LUCHINI, L.C.; LORD, K.A.; RUEGG, E.F. Sorção e dessorção de inseticidas em solos brasileiros. Ci. e Cult., São Paulo, 33:97-101, 1981.
36. MATSUMURA, F. & BOUSH, G. Malation degradation by *Trichoderma viride* and a *Pseudomonas* species. Science, Washington, 153:1278-1280, 1966.
37. MATSUMURA, F. & BOUSH, G. Dieldrin degradation by soil microorganisms. Science, Washington, 156:959-961, 1967.
38. MAYAUDON, J. Use of radiorespirometry in soil microbiology and biochemistry. In: MC LAREN, A.D. & SKUJINS, J.J. Soil Biochemistry., New York, Marcel Dekker, 1971.
39. MENZIE, C.M. Metabolism of pesticides. U. S. Fish Wildl. Sers. Spec. Sci. Washington, Rep 127, 1969.
40. MOSTAFA, I.Y.; BAHIG, M.R.E.; FAKHR, I.M.I.; ADAMS, Y. Malathion breakdown by soil fungi. Z. Naturforsch., 27:1115-1116, 1972.
41. MUSUMECI, M.R.; & RUEGG, E.F. Degradação microbiana do fungicida metalaxil no solo. Fitop. Bras., Brasília, 9:583-591, 1984.
42. MUSUMECI, M.R.; RUEGG, E.F. Influência dos fungicidas carbendazin e metalaxil na atividade biológica de solos. Ci. e Cult., São Paulo, 36:618-621, 1984.
43. MUSUMECI, M.R.; CAINELLI, V.C.B.; RUEGG, E.F. Persistência do fungicida carbendazin em amostras de solos do Rio Grande do Sul. Fitop. Bras., Brasília, 5:305-309, 1980.
44. MUSUMECI, M.R.; CAINELLI, V.C.B.; RUEGG, E.F. Adsorção in vitro do aldrin e seus metabólitos por fungos de solos. Ci. e Cult., São Paulo, 34(3):381-385, 1982.
45. MUSUMECI, M.R.; LORD, K.A.; RUEGG, E.F. Adsorption, movement and persistence of carbendazin in brazilian soils. Arq. Inst. Biol., São Paulo, 47:9-14, 1980.
46. PROBST, G.W.; GOLAB, T.; HERBERG, R.J.; HOLZER, F.J.; PARKA, S.J.; VAN DER SCHANS, C.; TEPE, J.B. Fate of trifluralin in soils and plants. J. Agr. Food Chem., Washington, 15:592, 1967.
47. SETHUNATHAN, N.; BAUTISTA, E.N.; YOSHIDA, T. Degradation of benzene hexachloride by a soil bacterium. Can. J. Microbiol., Ottawa, 15:1349-1354, 1969.
48. SHAROM, M.S. & EDGINGTON, L.V. The adsorption, mobility and persistence of metalaxil in soil and aqueous systems. Can. Plan. Pathol., Ottawa, 4:334-340, 1982.
49. SIEGEL, M.R. Benomyl - Soil microbial interactions. Phytopathology, St. Paul, 65:219-220, 1975.
50. STILL, G.G. & MANSEGER, E.R. The presence of 3,4-dichloroaniline in rice grain hydrolysates. Weed. Res., Oxford, 9:218-233, 1969.

51. TU, C.M. Effect of pesticides on acetylene reduction and microorganisms in a sandy loam. *Soil Biol. Biochem.*, Oxford, 10:451-456, 1978.
52. TU, C.M.; MILES, J.R.; HARRIS, C.R. Soil microbial degradation of aldrin. *Life Sci.*, 7:311-323, 1968.
53. YUL, W.N.; CHIBA, M.; MORLEY, H.U. Fate of insecticide residues. Decomposition of lindane in soil. *J. Agric. Food Chem.*, Washington, 15:1000-1004, 1967.
54. ZEYER, J. & KEARNEY, P.C. Microbial dealkylation of trifluralin in pure culture. *Pestic. Biochem. Physiol.*, 20:10-18, 1983.



R. VIEIRA GRÁFICA E EDITORA LTDA.

Rua do Açúcar, 244 - Jd. Chapadão - Tel. (019) 211-7755 - Campinas - SP - CEP 13.065