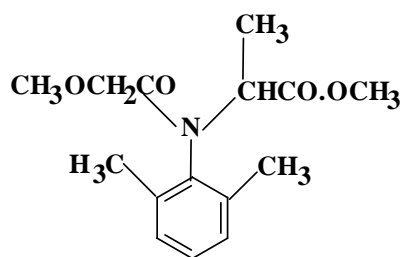


# Metalaxil

*Célia Maria Maganhotto de Souza Silva;  
Elisabeth Francisconi Fay e Andrea Maria Spessoto*

O metalaxil [metil D,L,N-(dimetilfenil)-N-(2-metoxiacetil)alaninato] (Fig. 1) fungicida sistêmico do grupo dos alaninatos (acilaninas), é uma mistura racêmica de enantiômeros R- e S-, com classe toxicológica variando de II a IV, dependendo de sua formulação e comercialização sob vários nomes, incluindo Ridomil®, Apron®, Fonganil Neu®. É extensivamente utilizado na agricultura brasileira, em fruticultura, plantas ornamentais e hortaliças (GELMINI, 1991; SPESSOTO ET AL., 2000; PAPINI & ANDRÉA, 2001; SPESSOTO, 2002). Por ser estável em ampla faixa de pH e luminosidade (SINGH & TRIPATHI, 1982) e devido ao seu amplo espectro de atividade ele é registrado para uso em muitos países, em regiões temperadas, subtropicais e tropicais (MONKIEDJE et al., 2002). Juntamente com o furalaxil, foi primeiramente descrito em 1977 (URECH et al., 1977) e sua fungitoxicidade está associada à função éster da molécula. O metalaxil inibe a síntese do RNA ribossomal, interferindo desta forma na síntese de proteínas (TOMLIN, 2000).



Metalaxil

**Fig. 1.** Estrutura química do metalaxil

### Efeito do metalaxil sobre a microbiota do solo

Apesar do uso dos fungicidas ser uma prática comum no controle de doenças de plantas, ele pode afetar a homeostase do solo, todavia, são poucas as informações sobre o seu prejuízo ambiental. Qualquer alteração no solo pode levar

a uma mudança no equilíbrio desse sistema, afetando diretamente a estrutura e função da comunidade microbiana. Isto foi evidenciado com aplicações de metalaxil em solos cultivados com uva. Foi observado que após três anos, houve inibição significativa do número de microrganismos e da atividade microbiana, mas aumento no número de microrganismos envolvidos na degradação da matéria orgânica (USATAYA et al., 1993). Outros trabalhos relataram que a aplicação sistêmica de metalaxil induziu a uma breve estimulação com subsequente supressão dos fungos e actinomicetos do solo (DVORNIKOVA et al., 1988).

Os problemas relacionados aos efeitos dos fungicidas sobre os processos do solo estão baseados no fato de que muitas reações envolvidas na ciclagem de nutrientes são mediadas por microrganismos, além da possibilidade destes compostos entrarem na cadeia alimentar e desta forma afetar organismos superiores, como o homem. Por exemplo, o metalaxil já foi encontrado em água (READMAN et al., 1997; PETROVIC et al., 1998) e alimentos (OM et al., 1998).

O solo é o último receptor para os agrotóxicos e seu transporte no perfil desse sistema é a maior fonte de contaminação da água subterrânea. Em revisão recente sobre o comportamento do metalaxil em solo, SUKUL & SPITELLER (2000a) concluíram que este composto pode migrar para os mais profundos horizontes desse compartimento ambiental e alcançar a água subterrânea, especialmente em solos com baixo conteúdo de matéria orgânica. Estes autores recomendaram precaução com as aplicações contínuas de metalaxil e, se há aumento no uso deste composto, deve ser reavaliado o risco de sua ocorrência em água subterrânea, nas áreas mais vulneráveis da principal região de uso. Contudo, estudos publicados sobre a adsorção/dessorção de metalaxil, indicam que a baixa adsorção e a alta mobilidade deste composto, e a interrelação desses processos com a matéria orgânica do solo estão relacionados, principalmente, ao seu principio ativo, poucos fazem referência ao produto formulado (SUKOP & COGGER, 1992; SHARMA & AWASTI, 1997; SUKUL & SPITELLER, 2000B; ANDRADES et al. 2001).

Ao estudar o comportamento sortivo do metalaxil, mefenoxan (também chamado R-metalaxil) e de seu metabólito ácido, em solo franco-arenoso, MONKIEDGE & SPITELLER (2002) encontraram valores de  $K_d$  de 0,5; 0,5 e 0,1 mL g<sup>-1</sup> para os três compostos, respectivamente. Segundo cálculo dos autores, baseados nos resultados obtidos, a concentração do fungicida que poderia adsorver e ficar disponível à microbiota do solo para inibir seu crescimento seria de 4.500, 12.500 e 15.800 µg g<sup>-1</sup> solo (peso seco) para mefenoxam, metalaxil e para

o metabólito ácido, respectivamente. Esses valores estão acima da concentração ambiental esperada (MONKIEDGE et al., 2002), indicando assim que os fungicidas, bem como o metabólito, em baixas concentrações não inibem o crescimento dos microrganismos do solo, hipótese esta confirmada pelo estímulo da amonificação e nitrificação após a aplicação dos dois fungicidas. Esta afirmação também está em concordância com as observações de FINKELSTEIN & GOLOVLEVA (1988) que demonstraram que baixas concentrações de metalaxil estimularam o crescimento de bactérias fixadoras de nitrogênio, enquanto altas concentrações inibiram o processo de nitrificação. Da mesma forma, as baixas concentrações de metalaxil aumentaram a atividade enzimática e a inibiram em altas doses (SHETTY & MAGU, 2001). De todas as hidrolases estudadas, as fosfatases ácida e alcalina, em geral, não foram sensíveis ao efeito do metalaxil, provavelmente devido à complexa interação destas enzimas com o solo, mas a atividade da desidrogenase foi bastante sensível (MONKIEDGE et al., 2002).

Em relação a toxicidade do metalaxil em organismos não-alvo de forma geral e, em especial em seres humanos, ainda não se conhece bem seus possíveis efeitos.

#### **Efeito da microbiota do solo sobre o metalaxil**

A degradação do metalaxil tem sido relatada como sendo, principalmente, microbiológica e dependente de fatores como tipo de solo, condições climáticas e histórico de aplicação (BAILEY & COFFEY, 1985; 1986). A capacidade de degradar o fungicida tem sido atribuída a muitos microrganismos, sobressaindo as bactérias (SPESSOTO et al., 2000; SPESSOTO, 2002). Em solo arenoso, a população natural apresentou taxa de degradação do metalaxil diferenciada, quando considerada superfície e sub-superfície do solo (DI et al., 1998).

A meia-vida do metalaxil tem sido descrita como variável, podendo ser alguns dias até meses. Por exemplo, estudos realizados com microrganismos isolados de solos com histórico de aplicação do metalaxil apresentaram meia-vida de 14 dias (BAILEY & COFFEY, 1986), enquanto que estudos sobre a mineralização do fungicida, considerando solos com diferentes teores de areia apresentaram meia-vida entre 69 e 159 dias (WANG et al., 1995). Segundo SPESSOTO (2002) uma vez que a molécula esteja disponível na solução do solo ela pode ser rapidamente metabolizada, diminuindo os riscos ambientais provocados pela recalcitrância. A ausência de metabólitos provenientes da

mineralização do anel radiomarcado em estudos realizados pela autora reforçou esta hipótese, sugerindo que a degradação do metalaxil pode ocorrer em um prazo inferior a 70 dias de incubação.

Outros trabalhos demonstraram o aparecimento de dois metabólitos provenientes da degradação do fungicida, após 60 dias de incubação, sendo que apenas um foi identificado, N-(2-metoxiacetil)-N-(2,6 xilil)-D L-alanina (MUSUMECI & RUEGG, 1984). Outros autores detectaram a presença de um metalaxil ácido como sendo o principal metabólito gerado pela degradação do fungicida (DROBY & COFFEY, 1991).

Solos que apresentam histórico de aplicação de agrotóxicos têm sido relatados como capazes de dissipar mais facilmente estas moléculas pelo fato de apresentarem populações microbianas que se caracterizam por um curto período de aclimação e rápida fase exponencial de crescimento (ALEXANDER, 1999). Vários autores demonstraram que em solos onde existe histórico de aplicações constantes de metalaxil foram observadas as maiores taxas de dissipação do fungicida em menor tempo (BAILEY & COFFEY, 1986; DROBY & COFFEY, 1991; NARESH et al., 1997; PAPINI & ANDRÉA 2001; SPESSOTO, 2002). A aplicação repetida do fungicida pode aumentar a seleção dos microrganismos degradadores e conseqüentemente aumentar a taxa de degradação da molécula, cujo fenômeno é conhecido como biodegradação acelerada. DROBY & COFFEY (1991) avaliaram as taxas de biodegradação de metalaxil <sup>14</sup>C em seis solos com características diferentes durante quatro semanas e os resultados variaram de 2,1% até 11,3%. Os solos com histórico de aplicações prévias do fungicida foram os que apresentaram as maiores taxas de biodegradação e, de acordo com as porcentagens remanescentes de radioatividade, determinaram a meia-vida do fungicida como sendo de apenas seis dias.

Um exemplo de degradação acelerada de metalaxil em solos brasileiros é apresentado por PAPINI & ANDRÉA (2001). Os autores estudaram a dissipação do fungicida em dois tipos de solos utilizados para plantio de laranja e limão. Os resultados demonstraram que a degradação acelerada ocorreu somente em um tipo de solo, embora em ambos tenha sido detectado degradação parcial e mineralização do fungicida. Segundo os autores, as amostras de áreas tratadas apresentaram taxa de mineralização pelo menos duas vezes mais altas quando comparadas às áreas nunca expostas ao fungicida (máximo de 26,9% e 11,5%, respectivamente).

Em estudos sobre a degradação acelerada do metalaxil pela ação sinérgica entre bactérias e fungos isolados de três solos diferentes, SOUDAMINI & AWASTHI (1997) observaram que as culturas de fungos não oomicetos de todos os solos interagiram para aumentar a degradação do fungicida. Culturas enriquecidas em solo arenoso, depois de repetidas aplicações de metalaxil, nas condições de seco, alagado e irrigado agiram mais efetivamente na degradação do fungicida que outras culturas obtidas em solos nunca expostos ao agrotóxico.

Considerando quatro solos diferentes, SPESSOTO (2002) verificou que as bactérias demonstraram tendência a beneficiar-se com a presença da molécula do fungicida no solo, sugerindo a existência de populações adaptadas à degradação do composto, cujos resultados ficaram evidentes em solos com histórico de aplicação do fungicida. As maiores taxas de mineralização foram obtidas nestes solos, sugerindo que as aplicações sucessivas do composto estimulariam ou selecionariam o crescimento de microrganismos aptos a degradarem o fungicida. Segundo a autora os *Bacillus* seriam o grupo de degradadores de metalaxil mais indicados como agentes biológicos em estudos de biorremediação de solos contaminados com o fungicida.

## **Referências**

- ALEXANDER, M. *Biodegradation and bioremediation*. 2.ed. New York: Academic Press, 1999. 453 p.
- ANDRADES, M.S.; SANCHEZ, M.J.; SANCHEZ-CAMAZANO, M. Significance of soil properties in the adsorption and mobility of the fungicide metalaxil in vineyard soils. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v. 49, p. 2363-2369, 2001.
- BAILEY, A. M.; COFFEY, M. D. Biodegradation of metalaxyl in avocado soils. *Phytopathology*, v. 75, n. 2, p. 135-137, 1985.
- BAILEY, A.M.; COFFEY, M.D. Characterization of microorganisms involved in accelerated biodegradation of metalaxyl and metolachlor in soils. *Canadian Journal of Microbiology*, v. 32, p. 562-569, 1986.
- DI, H. J.; AYLMOORE, L. G. A.; KOOKANA, R. S. Degradation rates of eight pesticides in surface and subsurface soils under laboratory and field conditions. *Soil Science*, v. 163, n. 5, p. 404-411, 1998.
- DROBY, S.; COFFEY, M. D. Biodegradation process and the nature of metabolism of metalaxyl in soil. *Annals of Applied Biology*, v. 118, n. 3, p. 543-553, 1991.
- DVORNIKOVA, T.P.; GRANATSKAYA, T.A.; FINKEL, Z.I.; SHTEIN-TOLOCHKINA, S.A.; PESTREVA, N.S.; NESHINSKII, A.A. Behavior of Ridomil(metalaxil) in soil and its effects on soil microflora. *Agrokimiya*, v.11, p.11-18, 1988.
- FINKELSTEIN, Z.I.; GOLOVLEVA, L.A. Effect of regular application of pesticides on nitrogen bacteria. *Zentralblatt für Mikrobiologie*, v. 143, p. 453-456, 1988.

- GELMINI, G.A. *Agrotóxicos: legislação básica*. Campinas: Fundação Cargill, 1991.
- MONKIEDGE, A.; SPITELLER, M. Sorptive behavior of the phenylamide fungicides, mefenoxam and metalaxyl, and their acid metabolite in typical Cameroonian and German soils. *Chemosphere*, v. 49, p. 659-668, 2002.
- MONKIEDGE, A.; ILORI, M.O.; SPITELLER, M. Soil quality changes resulting from the application of the fungicides mefenoxam and metalaxyl to sandy loam soil. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 34, p. 1939-1948, 2002.
- MUSUMECI, M. R.; RUEGG, E. F. Microbial degradation of metalaxyl in the soil. *Fitopatologia Brasileira*, v. 9, n. 3, p. 583-591, 1984.
- NARESH, M.; SAHARAN, G. S.; KATHPAL, T. S. Absorption and degradation of metalaxyl in mustard plant (*Brassica juncea*). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 37, p. 119-124, 1997.
- OM, A.S.; CHUNG, K.W.; KO, I.S. Pesticides residues in marketed sesame. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 61, p. 716-721, 1998.
- PAPINI, S.; ANDRÉA, M.M. Enhanced degradation of metalaxyl in agricultural soils of São Paulo State, Brazil. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 36, n. 1, p. 1-5, 2001.
- PETROVIC, A.M.; WILLIAM, C.B.; LARSON-KOVACH, I.M.; REID, C.M.; LISK, D.J. Downward migration of metalaxil fungicide in creeping bentgrass sand lysimeters as affected by organic waste, peat and zeolite amendments. *Chemosphere*, v. 37, p. 249-256, 1998.
- READMAN, J.W.; ALBANIS, T.A.; BARCELO, D.; GALASSI, J.; TRONCZYNSKI-GABRELIDS, G.P. Fungicide contamination of mediterranean estuarine waters: results from a MEDPOL pilot survey. *Marine Pollution Bulletin*, v. 34, p. 259-263, 1997.
- SHARMA, D.; AWASTI, M.D. Adsorption and movement of metalaxyl in soils under unsaturated flow conditions. *Plant and Soil*, v. 195, p. 293-298, 1997.
- SHETTY, P.K.; MAGU, S.P. Metalaxyl effect on nitrogenase activity (acetylene reduction) and yield of mungbean (*Vigna radiata* (L.) wilzek). *Journal of Environmental Biology*, v. 22, p. 79-81, 2001.
- SINGH, U.S.; TRIPATHI, R.K. Physico-chemical and biological properties of metalaxyl. *Indian Journal of Mycology and Plant Pathology*, v. 12, p. 287-294, 1982.
- SODAMINI-MOHAPATRA, M.; AWASTHI, M. D. Degradation of metalaxyl by enrichment cultures from sandy loam soil developed under different moisture regimes. *Pesticide Research Journal*, v. 9, n. 1, p. 36-40, 1997.
- SPESSOTO, A. M.; MELO, I. S.; FERRACINI, V. L. Dissipação do fungicida metalaxil em solos brasileiros. *Revista Brasileira de Fitopatologia*, v. 25, n. 4, p. 596-601, 2000.
- SPESSOTO, A. M. *Dissipação do fungicida metalaxil em solos brasileiros e caracterização genética por RAPD de isolados envolvidos no processo*. 2002. 93p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2002.
- SUKOP, M.; COGGER, C.G. Adsorption of carbofuran, metalaxyl and simazine: Koc evaluation and relation to soil transport. *Journal of Environment Science and Health*, v. B27, p. 565-590, 1992.
- SUKUL, P.; SPITELLER, M. Metalaxyl: persistence, degradation, metabolism and analytical methods. Review. *Environmental Contamination and Toxicology*, v. 164, p. 1-16, 2000a.
- SUKUL, P.; SPITELLER, M. Sorption study of metalaxyl in soils of different physico-chemical properties. *Fresenius Environmental Bulletin*, v. 9, p. 701-710, 2000b.
- TOMLIN, T. *The pesticide manual*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000.
- URESH, P.A.; SCHWINN, F.; STAUB, T. CGA 48988, a novel fungicide for the control of late blight downy mildew and related soil borne diseases. In.: BRITISH CROP PROTECTION CONFERENCE. PESTS AND DISEASES, 9., 1977. *Proceedings...* Croydon: BCPC, 1977. p. 623-631.

USATAYA, A.S.; MERENYUK, G.V.; KATRUK, E.A. Biological activity of vineyard soils under the application of fungicides. *Buletinul. Academiei de Stiinte a Republicii Moldova. Stiinte Biologie Chimice*, v. 6, p. 40-42, 1993.

WANG, H.; PENG, G.; QI, M. Study on degradation and residues of <sup>14</sup>C-metalaxyl in soil. *Acta Agriculturae Universitatis Pekinensis*, v. 21, n. 4, p. 395-401, 1995.