

DEGRADAÇÃO DE ¹⁴C-ATRAZINA EM SOLO SOB CONDIÇÕES SEMICONTROLADAS¹

BRIGIDA PIMENTEL VILLAR DE QUEIROZ² e REGINA TERESA ROSIM MONTEIRO³

RESUMO - Objetivou-se neste trabalho, avaliar a mineralização e a formação de resíduos extraível e não-extraível de ¹⁴C-atrazina em um solo intensivamente utilizado para fins agrícolas no Estado de São Paulo. Atrazina radiomarcada foi aplicada (5 L ha⁻¹ ou 2 mg kg⁻¹ de i.a.) em um Latossolo Vermelho-Escuro, álico, A moderado, textura média. Frascos erlenmeyer contendo 200 g (peso seco) do solo assim preparado e com umidade ajustada para 2/3 da capacidade de campo foram enterrados na Estação Experimental de Lisímetros do CENA-USP, onde se iniciou, ao mesmo tempo, uma plantação de milho. O ¹⁴CO₂ desprendido foi avaliado a cada 15 dias, durante 150 dias, e atingiu, no final desse período de incubação, 36% da atividade total aplicada, e meia-vida de 168 dias. Os resíduos formados no solo foram determinados, em termos de dessorção, com o uso de cloreto de cálcio, e, em termos de extração, com o sistema-solvente acetonitrila/água (80:20); os resíduos não-extraíveis foram avaliados por combustão. Durante o período de incubação, os resíduos extraíveis diminuíram para 1/3, enquanto os resíduos ligados (não-extraíveis) permaneceram ao redor de 34%. Os metabólitos foram identificados por cromatografia em camada delgada, e foram detectadas, nas frações dessorvidas, hidroxiatrazina (44%), desisopropilatrazina (3,28%) e atrazina (52,72%) e nas frações extraídas, hidroxiatrazina (16,22%), desisopropilatrazina (2,25%), desetilatraxina (2,24%) e atrazina (79,29%). Conclui-se que a mineralização ocorreu somente na fração de resíduos extraíveis e foi favorecida pelas condições de incubação, em que o principal fator foi a variação de temperatura.

Termos para indexação: mineralização, resíduos, herbicidas, triazinas, composto orgânico de nitrogênio, adsorção, dessorção.

DEGRADATION OF ¹⁴C-ATRAZINE IN SOIL UNDER OUTDOOR CONDITIONS

ABSTRACT - The objective of this work was to evaluate the mineralization rate and residue formation in a common soil type intensively used for agriculture in São Paulo, SP, Brazil. Atrazine ¹⁴C-ring-U-R was applied to a typic Hapludox Brazilian soil (5 L ha⁻¹ or 2 mg kg⁻¹ of a.i.). After this procedure, samples (200 g, dry weight basis) of this soil, with moisture adjusted to 2/3 of the field capacity, were distributed in erlenmeyer flasks. The flasks were incubated buried at CENA-USP Lysimeter Station, in a started jointly corn plantation. The evolved ¹⁴CO₂ was analyzed every 15 day, during a period of 150 days. The desorbed residues were extracted with 0.01M CaCl₂ solution and further extracted with the organic solvent, acetonitrile-water, 80:20, and the non-extractable residues were analysed by combustion. At the end of the incubation period (150 days), the ¹⁴CO₂ evolved reached up to 36% of applied activity, and half-life of 168 days. The extractable residues decreased by 1/3 during the incubation period, while the non-extractable remained unchanged, around 34% of applied activity. TLC analyses of desorbed fraction showed hydroxiatrazine (44%), deisopropylatrazine (3.28%) and atrazine (52.72%) whereas the extracted fraction presented hydroxyatrazine (16.22%), deisopropylatrazine (2.25%), desethylatrazine (2.24%), and atrazine (79.29%). It was concluded that only the extractable fraction of residues was mineralized and that variation of the incubation temperature favored atrazine mineralization.

Index terms: mineralization, residues, herbicides, triazines, organic nitrogen compounds, adsorption, desorption.

¹ Aceito para publicação em 22 de fevereiro de 1999. Financiado pelo Projeto de Cooperação Internacional CNPq/KFA, Proc. Nº 91063/90-7.

² Biól., M.Sc., aluna do curso de doutorado, Instituto de Biologia, UNESP/Rio Claro, Avenida 24 A, 1515, Caixa Postal

199, CEP 13506-900 Rio Claro, SP. E-mail: brigi@zaz.com.br

³ Biól., Dra., Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), USP, Av. Centenário, Caixa Postal 96, CEP 13400-970 Piracicaba, SP. E-mail: monteiro@cena.usp.br

INTRODUÇÃO

A atrazina é um herbicida importante, utilizado principalmente na cultura de milho. A literatura que trata da contaminação ambiental por esse agrotóxico, principalmente nos EUA e Europa, é bastante ampla (Schiavon, 1988; Hall et al., 1972; Frank & Sirons, 1979; Buser, 1990). Sua distribuição pelo ecossistema se deve a processos de volatilização, lixiviação, escoamento superficial, reações químicas e, principalmente, à sua moderada, mas não curta, persistência no ambiente (Bintein & Devillers, 1996).

A atrazina é estudada sob os mais diferentes aspectos (Andrea et al., 1996; Bintein & Devillers, 1996; Nakagawa et al., 1996), podendo ser degradada via processos químicos e microbiológicos, originando produtos hidroxilados (Skipper et al., 1967) e desalquilados (Kaufman & Kearney, 1970), respectivamente.

Kretova et al. (1986) determinaram que a adsorção diminui consideravelmente a taxa de degradação de ^{14}C -atrazina quando comparada com seu estado não adsorvido. A matéria orgânica é considerada a mais importante fração do solo responsável pela retenção de pesticidas apolares (Hassett et al., 1983; Calvet, 1989). Laird et al. (1992) obtiveram valores altos de adsorção de atrazina em solos com altos teores de esmectitas, resultado este contestado por outros autores que apontam ser a adsorção de atrazina pelas esmectitas e óxido de ferro insignificante na faixa de pH 4 e 8 (Borggaard & Streibig, 1988).

Clay et al. (1988) testaram o efeito de modificações do pH do solo e constataram a ocorrência de mudanças no sistema solo-solução que podem afetar a adsorção do herbicida. Posteriormente, Clay & Koskinen (1990) demonstraram em seus experimentos, que maior quantidade de atrazina foi desorvida em condições de alto pH. Concluíram, assim, que a pouca atrazina desorvida em baixo pH pode ser atribuída a grande extensão de protonação das moléculas desse herbicida, com aumento de sua polaridade, e uma posterior interação iônica com as frações polares do solo.

A meia-vida da atrazina varia, dependendo das condições ambientais e das características do solo em questão, sendo os microrganismos os principais responsáveis por sua degradação. Seus valores, segundo Gaynor et al. (1992), oscilam entre 20 a mais

de 100 dias, existindo casos, citados na literatura, superiores a 300 dias. De acordo com Walker & Zimdahl (1981), a meia-vida da atrazina em alguns solos variou de aproximadamente um mês no período quente – solo úmido (25°C, capacidade de campo) – para em torno de um ano no período frio – solo úmido (5°C, 25% da capacidade de campo).

Os fatores que mais afetam a atividade microbiana, como, por exemplo, a umidade e a temperatura, são, também, os que mais influem na degradação de um pesticida (Wolf & Martin, 1975). Segundo Alexander (1994), o nível ótimo de umidade dependerá das propriedades do solo, do composto em questão e, de a transformação ser aeróbia ou anaeróbia. Mandelbaum et al. (1993) constataram que a degradação da atrazina foi insignificante abaixo de 7°C, mas se acelerou acima de 15°C, o que mostra que a temperatura ótima para ocorrer a degradação está dentro da faixa de atividade metabólica máxima dos microrganismos. Andrea et al. (1996) reportam em seus experimentos a degradação de ^{14}C -atrazina como sendo proporcional ao aumento de temperatura e, também, que quanto maior for seu valor, menos resíduos extraíveis e mais resíduos ligados foram detectados.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a mineralização e a formação de resíduos extraível e ligado (não-extraível) de ^{14}C -atrazina em um tipo de solo intensivamente utilizado para fins agrícolas.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de solo classificado como Latossolo Vermelho-Escuro, distrófico, A moderado, textura média, foram coletadas na profundidade de 0-20 cm em dez pontos diferentes de uma área de cultivo de cana-de-açúcar localizada no município de Rio das Pedras, SP. As características físico-químicas do solo estudado são: areia 70%, argila 20%, silte 10%, matéria orgânica 1,5%, pH 4,8 (CaCl_2) e capacidade de troca catiônica 4,8 meq/100 g.

Foram utilizadas atrazina técnica e ^{14}C -atrazina (2-clo-ro-4-etil-6-isopropil-s-triazina) radiomarcada uniformemente nos carbonos do anel, com atividade específica 1,92 MBq/mg e pureza radioquímica 99%, doadas por Ciba-Geigy Química S.A. A solução de aplicação do herbicida foi preparada com 3,933 mg de atrazina técnica (0,22 mL da solução acetônica 17,88 mg mL⁻¹) e 3,78 mL de uma solução de ^{14}C -atrazina para resultar em 4,7 mg de atrazina e 1,5 MBq mL⁻¹, de atividade.

Três repetições de 10 g de solo foram submetidas à secagem em estufa a 80°C, por 24 horas. O teor de umidade, determinado pela diferença entre os pesos das porções de solo antes e após a secagem, foi de 3,4%.

A capacidade de campo foi determinada pela técnica TSFM (torrão separado pela frente de molhamento), descrita por Costa (1983). Em uma amostra de 150 g de solo, contida em bquer de 500 mL, gotejou-se 2 mL de água destilada em 40 segundos. Após esse procedimento, realizado com três repetições, o torrão úmido formado (separado do resto do solo pela frente de molhamento) foi colocado em uma placa de Petri e levado à estufa a 100°C, por 24 horas. O torrão foi pesado, e a capacidade de campo foi calculada pela diferença entre os pesos das amostras úmida e seca; foram necessários 29 mL de água para atingir 100% da capacidade de campo.

A aplicação da atrazina foi conduzida utilizando-se 1 mL da solução herbicida para 20 g de amostra de solo seco, triturado em almofariz. Após evaporação do solvente, a amostra foi homogeneizada sob agitação mecânica (batedeira) por 15 minutos, com 2.200 g de solo recém-coletado. A dose utilizada foi a máxima recomendada pelo fabricante, ou seja, 5 L ha⁻¹ ou 2 mg de i.a. kg⁻¹ de solo.

Porções de 207,04 g de solo, assim preparado, correspondentes a 200 g (peso seco), foram distribuídas em frascos erlenmeyer (300 mL), tiveram a umidade ajustada para 75% da capacidade de campo, e foram pesadas, para posterior acerto da umidade no transcorrer do experimento.

Em cada frasco foi acoplado um sistema em forma de torre de vidro de cal sodada para retenção do CO₂ desprendido, segundo recomendações da Organization for Economic Cooperation and Development (OECD) como descrito por Anderson (1989), para estudo da biodegradabilidade de produtos radiomarcados. As torres dos sistemas foram cobertas com folha de alumínio, deixando-se uma pequena abertura para trocas gasosas entre o sistema e o ambiente (sistema aberto), a fim de se evitar a entrada de água de chuva.

Dez frascos erlenmeyer contendo o solo em estudo foram enterrados no solo da Estação de Lisímetros do CENA, Piracicaba, SP, até a altura do sistema de retenção do $^{14}\text{CO}_2$. Na mesma época (setembro) em que se iniciou o período de incubação, foi semeado milho em quatro fileiras com espaçamento de 0,5 m, e uma semente a cada 8 cm. Os frascos foram enterrados entre as fileiras, para simular as condições de temperatura às quais estaria submetido o herbicida se tivesse sido aplicado em pré-plantio no campo. A cada 15 dias, durante 20 semanas, fez-se a troca dos sistemas de retenção do $^{14}\text{CO}_2$ e o ajuste da umidade por pesagem, retirando-se, também, um frasco para análise dos resíduos no solo.

Para a extração do $^{14}\text{CO}_2$ retido nas torres de cada erlenmeyer, os seus 10 g de cal sodada foram transferidos para um kitassato (250 mL), em sistema fechado, onde foi injetado 50 mL de HCl 6 M. Após a total dissolução da cal sodada por agitação magnética, durante 15 minutos, o $^{14}\text{CO}_2$ liberado pela ação do ácido foi, então, arrastado pela passagem de um fluxo de ar comprimido em direção a dois compartimentos contendo, cada um, 20 mL de uma solução de metanol-etanolamina (70:30), para retenção do $^{14}\text{CO}_2$. Duas alíquotas de 1 mL desta solução foram transferidas para frascos de cintilação, adicionando-se, a seguir, 10 mL de solução cintiladora (4 g PPO; 0,2 g POPOP; 340 mL de Renex e 660 mL de tolueno), conforme descrito por Mesquita & Ruegg (1984), para posterior avaliação da atividade.

Os cálculos da meia-vida foram feitos segundo Chang (1977), pela expressão $\log A = \log A_0 - \log 2 \times t / T_{1/2}$, onde: A = atividade encontrada no tempo t, A₀ = atividade inicial, T_{1/2} = meia-vida.

Para avaliar a dessorção pesou-se, em tubos de aço inoxidável, duas porções (25 g) de amostra de solo dos frascos erlenmeyer, e, em seguida, adicionou-se 50 mL de CaCl₂ 0,01 M para simular a força iônica da solução do solo. O conjunto foi levado para um agitador rotatório a 120 rpm por 1 hora e, em seguida, centrifugado a 13.000 rpm por 15 minutos. De cada tubo retirou-se o sobrenadante e dele se quantificou a atividade de duas alíquotas de 1 mL. Reservou-se o restante do extrato para posterior análise por cromatografia em camada delgada (CCD).

Aos tubos de aço inoxidável, contendo as porções úmidas da amostra do solo que sofreram dessorção, acrescentou-se, em seguida, 100 mL de acetoneitrila:água (80:20) visando-se a extração de resíduos. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes. Os sobrenadantes foram retirados com ajuda de uma pipeta, para não perturbar os péletes formados, e em seguida, transferidos conjuntamente para uma proveta. Após medir o volume total dos sobrenadantes, duas alíquotas de 1 mL, foram quantificadas por cintilação líquida. O restante do sobrenadante foi mantido em refrigerador, para posterior concentração e análise qualitativa por CCD.

As atividades de amostras sólidas, como, também, a atividade aplicada inicialmente ao solo, foram determinadas através de combustão em um oxidador biológico (Harvey Instruments). Uma amostra de 1 g de solo, colocada em barquinha de cerâmica, foi submetida à combustão a 900°C com fluxo de O₂ durante três minutos (cinco repetições). Para a coleta do $^{14}\text{CO}_2$ resultante, utilizou-se monoetanolamina (100 mL) dissolvida no coquetel de cintilação: 3,3 g PPO, 600 mL de tolueno e 300 mL de éter

etilenoglicol monometílico. A eficiência da combustão encontrada de 98% está relacionada com testes controles (cinco repetições) realizados, previamente, com porção de amostra de solo tratado com ^{14}C -glicose.

Todas as operações de determinação da atividade das amostras foram conduzidas em espectrômetro de cintilação líquida (Tri-Carb 1600 TR), durante 15 minutos.

Ao volume total do extrato dessorvido (em torno de 50 mL) de cada tratamento, transferido para um funil de separação, foi adicionado 10 mL de diclorometano. Agitou-se fortemente a mistura, por dois minutos. Deixou-se decantar. Passou-se a fase orgânica por papel-filtro contendo 2 g de Na_2SO_4 anidro e, em seguida, concentrou-se o filtrado em um evaporador rotatório (Heidolph, 2000). Esta operação com o extrato foi repetida por três vezes. O concentrado final (1 mL) foi armazenado em um frasco (2 mL) e estocado a -17°C , para posterior análise por CCD.

O sobrenadante acetonitril:água, mantido sob refrigeração e, contendo as frações extraíveis do solo, foi submetido à evaporação rotatória para eliminação do solvente orgânico. À fase aquosa restante adicionou-se 13 mL de diclorometano e procedeu-se como para o extrato do dessorvido.

Os extratos concentrados obtidos da dessorção e extração foram analisados qualitativamente por CCD, em cromatoplasas de silicagel 60 F₂₅₄ (Merck). Com um aparelho Camag-Linomat IV, dotado de uma microsseringa, aplicou-se 100 μL dos extratos e 5 μL dos padrões de atrazina, hidroxiatrazina, desetilatraxina e desisopropilatraxina. Para o desenvolvimento das placas utilizou-se o sistema-solvente clorofórmio:metanol:ácido fórmico:água (80:15:5:1). As manchas originadas foram visualizadas sob luz ultravioleta, demarcadas a lápis, e em seguida, submetidas a um analisador linear de CCD (Berthold), para avaliação da radioatividade e, também do Rf.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores obtidos de $^{14}\text{CO}_2$ (Fig. 1) mostram o seu desprendimento gradativo entre 15 e 90 dias, quando se atingiu o limiar de 36%, mantido constante até o final dos 150 dias do experimento. Esta fase de desprendimento de $^{14}\text{CO}_2$ é indicativa de uma acentuada clivagem do anel da atrazina pela ação microbiana do solo (Mandelbaum et al., 1995).

Visualiza-se, ainda, pela Fig. 1 uma fase inicial de degradação lenta nos primeiros 15 dias de incubação, possivelmente de adaptação microbiana (Korpraditskul et al., 1993). Segue-se, então, um período de desprendimento gradativo de $^{14}\text{CO}_2$, co-

nhecido como fase exponencial, na qual os microrganismos estão em plena atividade. Este comportamento, descrito por Kaufman & Kearney (1970) como sendo típico na degradação microbiana de pesticidas, foi, também, observado por Nakagawa et al. (1995) em seus experimentos. A ocorrência de uma fase estacionária após 90 dias de incubação pode ser atribuída à falta de nutrientes ou, ainda, à indisponibilidade do herbicida para o ataque microbiano.

A quantidade de $^{14}\text{CO}_2$ durante o período de incubação é bastante alta, em comparação com outros trabalhos de literatura (Nakagawa et al., 1995; Andrea et al., 1996). Esta alta mineralização foi beneficiada pela alternância de temperatura entre dias e noites, o que sugere a atuação de populações diferentes de microrganismos presentes neste solo.

O cálculo da meia-vida da atrazina, como descrito em material e métodos, para o período de 45 a 90 dias, forneceu o valor de 168 dias. De acordo com os critérios propostos pelo Ibama (1990), a atrazina, nas condições estudadas, é classificada como sendo de persistência média (meia-vida entre 90 e 180 dias), uma vez que apresentou desprendimento de $^{14}\text{CO}_2$ entre 1% e 10% num período de 28 dias de incubação.

A Fig. 2 mostra a pequena porcentagem de resíduos dessorvidos com CaCl_2 em comparação com uma significativa liberação dos resíduos extraídos.

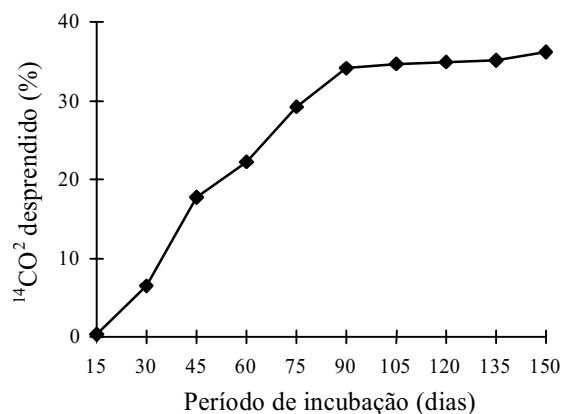


FIG. 1. Porcentagem cumulativa de $^{14}\text{CO}_2$ desprendido em condições semicontroladas, após aplicação de ^{14}C -atrazina (5 L ha^{-1}), em um Latossolo Vermelho-Escuro.

Seu valor aos 15 dias está em torno de 16%, diminuindo gradativamente com o período de incubação, sendo, aos 150 dias, 1,5% do aplicado.

Já com relação aos resíduos extraídos com o sistema de solventes acetoneitrila:água (80:20), houve maior porcentagem de extração (62,01%) aos 30 dias. Aos 45 dias ocorreu uma queda acentuada para 38% no percentual de extração, mantido até os 75 dias; a variação desse percentual extrativo foi mais gradativa, indo de 25% de extração até o valor de 18% no final do experimento.

O perfil da Fig. 2 mostra três fases distintas: uma, dos 15 aos 30 dias, que apresenta as maiores quantidades de resíduos extraíveis, em comparação com o restante do período de incubação; uma segunda, dos 45 aos 75 dias, em que se observa uma redução significativa na porcentagem de resíduos dessorvidos e extraídos; e a última, dos 90 aos 150 dias, onde a liberação dos resíduos é ainda menor, chegando a uma porcentagem média de 2% e 24% de dessorvido e extraído, respectivamente.

A Tabela 1 mostra a recuperação total da atividade dos produtos radioativos, durante todo o período do experimento. Seus dados mostram que a quantidade de resíduos extraíveis diminuiu com o tempo de incubação enquanto a de resíduos ligados mantém-se praticamente constante (34%) até o final. Esse resultado é corroborado pelo de Barriuso & Koskinen (1996), que obtiveram 22% de resíduo ligado logo após a aplicação do herbicida, justificando essa rápida formação do resíduo ligado ao grande conteúdo de matéria orgânica do solo.

Estas considerações sobre os resíduos e o fato da porcentagem de ¹⁴CO₂ desprendido aumentar gradativamente com o tempo de incubação levam à conclusão de que a fração mineralizada foi a dos resíduos extraíveis.

A Tabela 2 apresenta os dados obtidos por cromatografia em camada delgada dos extratos dessorvidos e extraídos do solo. A hidroxiatrazina apareceu em quase todo o período de incubação, e em maior porcentagem nos extratos dessorvidos que nos extraídos, contrariando outros autores que confirmaram a ocorrência desse metabólito somente como resíduo ligado (ou não-extraível) (Brouwer et al., 1990; Clay & Koskinen, 1990). Devido ao baixo pH do solo, é justificável sua presença pela degradação química

(Armstrong et al., 1967) e, por outro lado, pode ser também resultado de metabolismo microbiano, como observado por Mandelbaum et al. (1993) utilizando culturas isoladas de bactérias.

Os produtos de degradação microbiana desetilatrazina e desisopropilatrazina começaram a aparecer já aos 15 dias de incubação, coincidindo com a fase exponencial de degradação microbiana, constatada pelo desprendimento de ¹⁴CO₂ (Fig. 1). Estes foram os principais metabólitos apolares encontrados no solo. De acordo com Gan et al. (1996), estes dois desalquilados nunca acumularam no solo acima de 6,5%, o que indica que a desalquilação microbiana não é o mais importante caminho de degradação de atrazina.

Ainda, de acordo com os dados da Tabela 2, as porcentagens de desetilatrazina e desisopropilatrazina são menores que as de hidroxiatrazina, nas condições estudadas, indicando, nesse particular, uma predominância de processos químicos na degradação da atrazina. Estes resultados concordam com os de Sorenson et al. (1993), que estudaram a degradação da atrazina na camada de 0-10 cm. Estes autores também observaram a mobilidade da atrazina e seus metabólitos em outras profundidades, e constataram que a proporção de atrazina, desetilatrazina e desisopropilatrazina aumentava enquanto que a

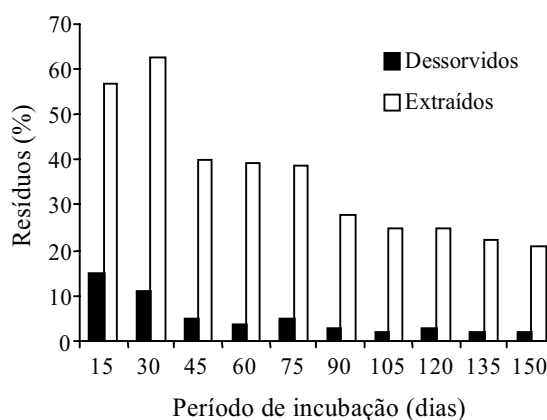


FIG. 2. Porcentagem de resíduos radiomarcados de ¹⁴C-atrazina dessorvidos e extraídos, em relação à atividade da atrazina aplicada (100% = 135,42473 kBq/200 g).

TABELA 1. Porcentagem de recuperação total de produtos radioativos, em relação à atividade da ¹⁴C-atrazina aplicada (135,42473 kBq).

Período (dias)	Resíduo extraível	Resíduo ligado	CO ₂ acumulado	Recuperação total
15	71,35	29,00	0,31	100,66
30	72,72	32,54	6,44	111,70
45	44,42	36,49	17,66	98,57
60	42,45	33,91	22,22	98,58
75	43,10	29,91	29,23	102,24
90	30,11	33,15	34,09	97,35
102	26,43	31,98	34,67	93,08
120	27,00	26,86	34,90	88,76
135	24,06	30,79	35,16	90,01
150	22,21	29,44	36,15	87,80

TABELA 2. Recuperação porcentual de resíduos de ¹⁴C-atrazina e de seus metabólitos obtidos por cromatografia em camada delgada, dos extratos dessorvidos e extraídos¹.

Período (dias)	Atrazina (Rf=0,80)		Hidroxiatrazina (Rf=0,36)		Desisopropilatrazina (Rf=0,64)		Desetilatrazina (Rf=0,72)	
	Dessorção	Extração	Dessorção	Extração	Dessorção	Extração	Dessorção	Extração
15	73,93	84,81	22,34	9,94	3,72	nd	nd	5,25
30	88,17	82,18	7,93	13,76	3,91	nd	nd	4,07
45	65,45	84,98	29,67	11,23	4,88	nd	nd	3,79
60	46,52	84,38	46,12	13,27	7,36	nd	nd	2,35
75	62,05	66,35	31,75	33,65	6,20	nd	nd	nd
90	55,88	-	37,49	-	6,63	-	nd	-
105	28,57	83,42	71,45	13,47	nd	3,10	nd	nd
120	38,37	83,42	61,63	15,93	nd	6,56	nd	nd
135	49,12	76,04	50,88	14,41	nd	7,38	nd	2,18
150	17,54	72,73	82,46	21,27	nd	3,26	nd	2,71

¹ nd: não-detectado; (-): não-observado.

de hidroxiatrazina diminuía na camada de 10-40 cm, indicando que desetilatrazina e desisopropilatrazina têm igual ou maior potencial que a atrazina para lixiviar e contaminar o lençol freático.

CONCLUSÕES

1. O herbicida atrazina se comporta, segundo critérios do Ibama, como moderadamente persistente.

2. A mineralização da atrazina é beneficiada pela alternância de temperatura de dias e noites durante o período de 150 dias de incubação.

3. A pronta ligação da atrazina ao solo, no início do experimento, e a constância do valor dessa interação durante todo o período de incubação, é

uma forte evidência de que o desprendimento do ¹⁴CO₂ se deve à mineralização dos resíduos extraíveis.

AGRADECIMENTO

A primeira autora agradece a CAPES pela bolsa para o curso de mestrado.

REFERÊNCIAS

- ALEXANDER, M. **Biodegradation and bioremediation**. San Diego : Academic, 1994. p.197-199.
- ANDERSON, J.P.E. Principles of an assay system for biodegradation. In: KAMELY, D.; CHAKRABARTY, A.; OMENN, G.S. (Eds.).

- Biotechnology and biodegradation.** Houston : Guef, 1989. p.129-145. (Advances in Applied Biotechnology Series, 4).
- ANDREA, M.M.; MATALLO, M.B.; TOMITA, R.Y.; LUCHINI, L.C. Effect of temperature on dissipation of [¹⁴C]-atrazine in a Brazilian soil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.32, n.1, p.95-100, jan. 1996.
- ARMSTRONG, D.E.; CHESTERS, G.; HARRIS, R.F. Atrazine hydrolysis in soil. **Soil Science Society of America. Proceedings**, Madison, v.31, p.61-66, 1967.
- BARRIUSO, E.; KOSKINEN, W.C. Incorporating nonextractable atrazine residues into soil size fractions as a function of time. **Soil Science Society of America. Journal**, Madison, v.60, p.150-157, 1996.
- BINTEIN, S.; DEVILLERS, J. Evaluating the environmental fate of atrazine in France. **Chemosphere**, Oxford, v.32, n.12, p.2441-2456, 1996.
- BORGGGAARD, O.K.; STREIBIG, J.C. Atrazine adsorption by some soil samples in relation to their constituents. **Acta Agriculturae Scandinavica**, Stockholm, v.38, p.293-301, 1988.
- BROUWER, W.W.M.; BOESTEN, J.J.T.I.; SIEGERS, W.G. Adsorption of transformation products of atrazine by soil. **Weed Research**, Oxford, v.30, p.123-128, 1990.
- BUSER, H.R. Atrazine and other s-triazine herbicides in lakes and in rain in Switzerland. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 24, p.1049-1058, 1990.
- CALVET, R. Adsorption of organic chemicals in soils. **Environmental Health Perspectives**, Research Triangle Park, v.83, p.145-177, 1989.
- CHANG, R. Chemical kinetics. In: CHANG, R. (Ed.). **Physical chemistry with application to biological system**. New York : Macmillan, 1977. p.348-358.
- CLAY, S.A.; KOSKINEN, W.C. Adsorption and desorption of atrazine, hydroxyatrazine, and S-Glutathione atrazine on two soils. **Weed Science**, Chamoaign, v.38, p.262-266, 1990.
- CLAY, S.A.; KOSKINEN, W.C.; ALLMARAS, R.R.; DOWDY, R.H. Differences in herbicide adsorption on soil using several soil pH modification techniques. **Journal of Environmental Science Health Part B**, New York, v.B23, n.6, p.559-573, 1988.
- COSTA, M.P. **Efeito da matéria orgânica em alguns atributos do solo**. Piracicaba : USP-ESALQ, 1983. 137p. Dissertação de Mestrado.
- FRANK, R.; SIRONIS, G.J. Atrazine: its use in corn production and its loss to stream waters in Southern Ontario, 1975-1977. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.12, p.223-239, 1979.
- GAN, J.; BECKER, R.L.; KOSKINEN, W.C.; BUHLER, D.D. Degradation of atrazine in two soils as a function of concentration. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.25, p.1064-1072, 1996.
- GAYNOR, J.D.; MACTAVISH, D.C.; FINDLAY, W.I. Surface and subsurface transport of atrazine and alachlor from a Brookdton clay loam under continuous corn production. **Archives of Environmental Contamination and Technology**, New York, v.23, n.2, p.240-245, 1992.
- HALL, J.K.; PAWLUS, M.; HIGGINS, E.R. Losses of atrazine in runoff water and soil sediment. **Journal of Environmental Quality**, Madison, n.1, p.172-176, 1972.
- HASSETT, J.J.; BANWART, W.L.; GRIFFIN, R.A. Correlation of compound properties with sorption characteristics of non-polar compounds by soils and sediments: concepts and limitations. In: FRANCIS, C.W.; AUERBACH, S.I. (Eds.). **Environment and solid wastes**. Boston : Butterworths, 1983. p.161-178.
- IBAMA (Brasília, DF). **Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos**. 2.ed. Brasília, 1990. 351p.
- KAUFMAN, D.D.; KEARNEY, P.C. Microbial degradation of triazine herbicides. **Residue Reviews**, New York, v.32, p.235-265, 1970.
- KORPRADITSKUL, R.; KATAYAMA, A.; KUMATSUKA, S. Chemical and microbial degradation of atrazine in Japanese and Thai soils. **Journal of Pesticide Science**, Tokyo, v.18, p.77-83, 1993.
- KRETOVA, L.G.; KHEGAY, T.A.; RACHINSKY, V.V.; FOKIN, A.D. Study of ¹⁴C C-atrazine sorbed by various soils components decomposition. **Pochvovedenie**, Moscow, v.10, p.21-27, 1986.

- LAIRD, D.A.; BARRIUSO, E.; DOWDY, R.H.; KOSKINEN, W.C. Adsorption of atrazine on smectites. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.56, p.62-67, 1992.
- MANDELBAUM, R.T.; ALLAN, D.L.; WACKETT, L.P. Isolation and characterization of a *Pseudomonas* spp. that mineralizes the s-triazine herbicide atrazine. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v.61, n.4, p.1451-1457, 1995.
- MANDELBAUM, R.T.; WACKETT, L.P.; ALLAM, D.L. Mineralization of the s-Triazine ring of atrazine by stable bacterial mixed cultures. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v.59, n.6, p.1695-1701, 1993.
- MESQUITA, T.; RUEGG, E.F. Influência de agentes tensoativos na detecção da radiação Beta. **Ciência e Cultura**, São Paulo, v.36, p.446-450, 1984.
- NAKAGAWA, L.E.; LUCHINI, L.C.; MUSUMECI, M.R.; ANDREA, M.M. de. Comportamento da atrazina em solos brasileiros em condições de laboratório. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.30, n.4, p.471-476, abr. 1995.
- NAKAGAWA, L.E.; LUCHINI, L.C.; MUSUMECI, M.R.; MATALLO, M. Behavior of atrazine in soil of tropical zone: degradation, mobility and uptake of atrazine residues from soils in a crop rotation system (maize/beans). **Journal of Environmental Science**, Bhubaneswar, v.31, n.2, p.203-224, 1996.
- SCHIAVON, M. Studies of the leaching of atrazine, of its chlorinated derivatives, and of hydroxiatrazine from soil using ¹⁴C ring-labeled compounds under outdoor conditions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v.15, p.46-54, 1988.
- SKIPPER, H.D.; GILMOUR, C.M.; FURTICK, W.T. Microbial versus chemical degradation of atrazine in soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v.31, p.653-656, 1967.
- SORENSEN, B.A.; WYSE, D.L.; KOSKINEN, W.C.; BUHLER, D.D.; LUESCHEN, W.E.; JORGENSEN, M.D. Formation and movement of ¹⁴C-atrazine degradation products in a sandy loam soil under field conditions. **Weed Science**, Champaign, v.41, p.239-245, 1993.
- WALKER, A.; ZIMDAHL, R.L. Simulation of the persistence of atrazine, linuron and metolachlor in soil at different sites in the USA. **Weed Research**, Oxford, v.21, p.255-265, 1981.
- WOLF, D.C.; MARTIN, J.P. Microbial decomposition of ring ¹⁴C-atrazine, cyanuric acid, and 2-chloro-4,6-diamino-s-triazine. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.4, p.134-139, 1975.