

## MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE AGROTÓXICOS DE DIVERSAS MATRIZES

**T.B. Peres<sup>1</sup>, S. Papini<sup>2</sup>, M. Marchetti<sup>3</sup>, L.E. Nakagawa<sup>1</sup>, M.A. Marcondes<sup>4</sup>, M.M. Andréa<sup>1</sup>, L.C. Luchini<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Proteção Ambiental, Instituto Biológico, CP 12.898, CEP 04010-970, São Paulo, SP, Brasil.

## RESUMO

Nos estudos relacionados com dissipação e contaminação de agrotóxicos são necessárias determinações de sua presença e das quantidades no ambiente. Esta determinação quantitativa é possível após a utilização de métodos eficientes de extração. Testes preliminares são normalmente efetuados para estabelecimento da melhor metodologia de extração dos princípios ativos da matriz. A eficiência de alguns métodos de extração de diferentes agrotóxicos foi estudada em diversas matrizes (solo, tecidos animal e vegetal) usando-se técnicas radiométricas. A extração por metanol usando-se soxhlet foi a mais eficiente para a maioria dos agrotóxicos: aproximadamente 100% para atrazina, simazina e trifluralina; 99% para paration etílico; 98% para DDE; 95% para DDT; 91% para endossulfan; 90% para monocrotofós; 88% para paration metílico; 81% para acefato; 80% para carbaril e 75% para deltametrina. Já para o 2,4-D, o sistema de solventes mais eficiente (86%) foi composto de acetonitrila: água: ácido acético e extração por agitação mecânica. O metalaxil foi eficientemente extraído (aproximadamente 96%) utilizando-se acetato de etila como solvente e agitação mecânica. Para hexaclorobenzeno e paraquat as metodologias mais eficientes foram respectivamente, soxhlet com solução de hexano: acetona, e aquecimento sob refluxo com ácido sulfúrico (98% e 94%, respectivamente).

**PALAVRAS-CHAVE:** Técnicas radiométricas, métodos de recuperação, solo, tecidos animal e vegetal.

## ABSTRACT

**METHODS FOR EXTRACTION OF PESTICIDES FROM DIFFERENT MATRICES.** Studies on pesticide dissipation and contamination, require both the determination of their presence and their amounts in the environment. The quantitative determination is possible by using efficient extraction methods, and preliminar tests are usually performed to establish the best methodology for extraction of active ingredients from the matrix. The efficiency of some extraction methods was studied for different pesticides in different matrices (soil, animal and vegetal tissues) using radiometric techniques. Methanol as solvent and soxhlet were very efficient for most pesticides: nearly 100% for atrazine, simazine and trifluralin; 99% for parathion ethyl; 98% for DDE; 95% for DDT; 91% for endossulfan; 90% for monocrotofos; 88% for parathion methyl; 81% for acephate; 80% for carbaryl and 75% for deltametrin. Metalaxil was efficiently extracted by ethyl acetate using mechanical shaking (nearly 96%). Acetonitrile: water: acetic acid and mechanical shaking was the efficient system for 2,4-D (nearly 86%). However, hexachlorobenzene and paraquat were better recovered respectively, by soxhlet and hexane: acetone, and heating under reflux with sulphuric acid (98% and 94% recovery, respectively).

**KEY WORDS:** Radiometric techniques, recovery methods, soil, animal and vegetal tissues.

---

<sup>2</sup>Pós-Graduanda em Ecologia - IB/USP.

<sup>3</sup>Pós-Graduanda em Agronomia - CENA/USP.

<sup>4</sup>Pós-Graduando em Tecnologia Nuclear Aplicada - IPEN/USP.

## INTRODUÇÃO

O uso cada vez mais freqüente de agrotóxicos na agricultura resulta, muitas vezes, na presença de seus resíduos ou de seus metabólitos em alimentos e no ambiente. Assim, a determinação da presença e dos níveis de concentração de resíduos de agrotóxicos em diversos substratos são fundamentais nos programas de monitoramento e controle ambiental (MATALLO, 1997; HAQUE & FREED, 1975).

Ao realizar-se a análise de um substrato para determinação da presença de agrotóxicos é importante que os compostos possam ser total e facilmente extraídos do material de pesquisa para que se obtenha a informação correta sobre o grau de contaminação. As técnicas de extração envolvem o preparo da matriz e a escolha do solvente e da metodologia de extração mais adequadas. O uso de agrotóxicos radiomarcados em associação com o produto técnico garante resultados relativamente rápidos e de alta precisão no monitoramento de todas as etapas de análise (RÜEGG, 1975).

Este trabalho faz uma revisão de métodos utilizados pelo Laboratório de Ecologia de Agroquímicos do Instituto Biológico para detecção de agrotóxicos de diferentes classes químicas que têm sido amplamente utilizados na agricultura brasileira para controle de diferentes pragas.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Matrizes

#### Solos

Os solos coletados de 0 a 20 cm de profundidade em áreas experimentais que nunca haviam recebido aplicações de agrotóxicos foram peneirados em malha de 2,0 mm e armazenados em refrigerador a 4°C até o momento de sua utilização. A análise das características físico-químicas dos solos utilizados foram determinadas pelo Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da ESALQ/USP e estão listadas na Tabela 1.

#### Peixe

Utilizou-se musculatura juntamente com a pele de peixe (P) de água doce mandi (*Pimelodus maculatus*), cortados em pedaços pequenos, de aproximadamente 1 cm. Cada amostra foi analisada quanto ao teor de água presente em balança de determinação de peso seco ("Moisture Analyser" Mettler LJ16).

#### Maçã

Utilizou-se polpa juntamente com casca de maçã (M) fresca (*Pirus malus*) também cortados em pedaços pequenos, de aproximadamente 1 cm. Cada amostra foi analisada quanto ao teor de água conforme descrito acima.

## Agrotóxicos grau técnico

O inseticida organofosforado acefato [O,S-dimetil acetilfosforamidotoato] com 97% de pureza química e o herbicida triazínico simazina [6-chloro-N<sup>2</sup>,N<sup>4</sup>-dietil-1,3,5-triazina-2,4-diamina] com 95% de pureza foram obtidos da Sipcam S.A. Milano (Itália). O herbicida fenoxiácido 2,4-D [(2,4-diclorofenoxi) ácido acético] com 98% de pureza foi fornecido pela "Environmental Protection Agency" (EUA). O inseticida piretróide deltametrina [(S)- $\alpha$ -ciano-3-fenoxibenzil (R)-cis-3-(2,2-dibromovinil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato] com 98% de pureza e o inseticida organofosforado monocrotofós [dimetil(E)-1-metil-2-(metilcarbamoil)vinil fosfato] com 73% de pureza foram fornecidos pela Agripec Química e Farmacêutica S/A (Brasil). O herbicida biperidilo paraquat [1,1'-dimetil-4,4'-biperidílio] com 95% de pureza foi fornecido pela ICI do Brasil. O inseticida organofosforado paration metílico [0,0-dimetil-0-4-nitrofenil fosforotioato] com 98,6% de pureza e o herbicida dinitroanilina trifluralina [ $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-toluidina] com 98,6% de pureza foram obtidos do Laboratório "Dr. Ehrenstorfer-Schäfers" (Alemanha). Os inseticidas carbaril [1-naftil metilcarbamato] com 95% de pureza e endossulfan [1,4,5,6,7,7-hexacloro-8,9,10-trinorborn-5-en-2,3-ilenebismetileno] com 97,8% de pureza foram obtidos, respectivamente, da Agroceres S/A (Brasil) e Hoechst S/A (Brasil). O fungicida organoclorado hexaclorobenzeno foi obtido da Rhodia (Brasil) e teve sua pureza de 98,3% determinada por cromatografia gasosa no laboratório de Ecologia de Agroquímicos do Centro de Proteção Ambiental. O fungicida acilalanínico metalaxil [metil D,L,N-(2,6-dimetilfenil)-N-(2-metoxiacetil) alaninato] com 98% de pureza e o herbicida atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) com 98,4% de pureza foram obtidos da Ciba-Geigy Química S. A. O inseticida organoclorado p,p'-DDT [1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofeniletano)] com 97,3% de pureza foi fornecido pela Seção de Química e o p,p'-DDE [1,1-dicloro-2,2-bis(4-clorofeniletano)] com mais de 97% de pureza foi cristalizado no Centro de Radioisótopos, ambos do Instituto Biológico, SP. O inseticida organo-fosforado paration etílico [0,0-dietil 0-4-nitrofenil fosforotioato] com mais de 97% de pureza foi obtido da "Greyhound Chromatograph and Allied Chemicals" (Reino Unido).

### [<sup>14</sup>C]-Agrotóxicos

O inseticida <sup>14</sup>C-Acefato uniformemente marcado com atividade específica de 0,62 GBq.mmol<sup>-1</sup>; <sup>14</sup>C-monocrotofós [di-[<sup>14</sup>C]-O-metil] com ativi-

dade específica de 0,96 GBq.mmol<sup>-1</sup>; <sup>14</sup>C-deltametrina marcada na posição [7-[<sup>14</sup>C]-benzil] com atividade específica de 0,65 GBq.mmol<sup>-1</sup>; <sup>14</sup>C-paration metílico uniformemente marcado no anel com atividade específica de 1,07 GBq.mmol<sup>-1</sup> e <sup>14</sup>C-hexaclorobenzeno radiomarcado no anel com 11,5 GBq.mmol<sup>-1</sup> de atividade específica foram adquiridos do "International Isotopes München" (Alemanha). <sup>14</sup>C-Endossulfan ( $\alpha$  e  $\beta$ ) com atividade específica de 766,61 GBq.mmol<sup>-1</sup>; <sup>14</sup>C-DDT com atividade específica de 1,12 GBq.mmol<sup>-1</sup> e <sup>14</sup>C-DDE com atividade específica de 1,14 GBq.mmol<sup>-1</sup> todos uniformemente marcados, e <sup>14</sup>C-paration etílico radiomarcado no grupamento fenil com atividade específica de 0,55 GBq.mmol<sup>-1</sup> foram fornecidos pelo "Institute of Isotopes of the Hungarian Academy of Sciences" (Hungria). <sup>14</sup>C-Paraquat radiomarcado nos dois grupos metil [<sup>14</sup>CH<sub>3</sub>], com 1,22 GBq.mmol<sup>-1</sup> de atividade específica, foi obtido do "Radiochemical Centre Amersham" (Inglaterra). <sup>14</sup>C-Simazina radiomarcado no anel, com atividade específica de 1,04 GBq.mmol<sup>-1</sup> e <sup>14</sup>C-carbaril, radiomarcado na posição 1-naftil, com atividade específica de 0,29 GBq.mmol<sup>-1</sup> foram fornecidos pela SIGMA® "Chemical Company" (EUA). <sup>14</sup>C-2,4-D uniformemente marcado no anel com atividade específica de 0,04 MBq mmol<sup>-1</sup> foi fornecido pela Agência Internacional de Energia Nuclear-IAEA (Áustria). <sup>14</sup>C-Trifluralina marcado no anel benzênico e com atividade específica de 0,15 GBq.mmol<sup>-1</sup> foi adquirido da "Eli Lilly and Company" (EUA). <sup>14</sup>C-metalaxil radiomarcado no anel com 1,32 GBq.mmol<sup>-1</sup> de atividade específica e <sup>14</sup>C-atrazina com 0,41 GBq.mmol<sup>-1</sup> de atividade específica e 97,8% de radiopureza foram obtidos da Ciba-Geigy Química S.A.

### Determinação da pureza radioquímica dos agrotóxicos

O grau de radiopureza dos agrotóxicos foi determinado no próprio laboratório, através de cromatografia em camada delgada (CCD) em cromatoplasmas de alumínio revestidas com sílica gel-60 F<sub>254</sub> (Merck). As cromatoplasmas foram desenvolvidas em sistemas de solventes adequados a cada agrotóxico (Tabela 2) e então, analisadas quanto aos R<sub>f</sub> das zonas radioativas em analisador linear de varredura de radioatividade (LB2723 Berthold). A quantidade total de radiocarbono nas cromatoplasmas foi determinada através da raspagem da sílica das áreas radioativas e posterior quantificação da atividade dessas áreas por espectrometria de cintilação em líquido (ECL) em aparelho Packard (1600TR), após adição de líquido cintilador de MESQUITA & RÜEGG (1984).

### Métodos de extração

Amostras das matrizes foram tratadas com soluções de agrotóxico grau técnico e o correspondente <sup>14</sup>C-agrotóxico, conforme Tabela 3. Após homogeneização, retiraram-se cinco subamostras de 400 mg de cada amostra, para quantificação do radiocarbono inicialmente aplicado através de combustão em "Biological Oxidizer" (OX-600), conforme ANDRÉA *et al.* (1994).

Do restante das amostras, 3 subamostras com 10, 20 ou 50 g foram extraídas com solvente ou sistema de solventes e através de diversas metodologias, conforme descrito na Tabela 4. O radiocarbono dos extratos foi quantificado por espectrometria de cintilação em líquido (ECL) de pelo menos 3 alíquotas de 1,0 mL.

Tabela 1 - Características físico-químicas dos solos utilizados nos testes.

Solo	pH (CaCl <sub>2</sub> )	M.O. (g.dm <sup>-3</sup> )	Areia	Silte (g.kg <sup>-1</sup> )	Argila	Classe textural
S <sub>A</sub>	5,2	19	470	190	340	Média argilosa
S <sub>B</sub>	5,1	36	220	90	690	Muito argilosa
S <sub>C</sub>	5,0	2	998	-	2	Arenosa
S <sub>D</sub>	3,9	18	640	100	260	Média argilosa
S <sub>E</sub>	7,0	33	330	120	550	Muito argilosa
S <sub>F</sub>	6,0	172	500	170	330	Média argilosa
S <sub>G</sub>	4,5	33	490	250	260	Média argilosa
S <sub>H</sub>	4,3	43	230	50	720	Muito argilosa
S <sub>I</sub>	3,7	109	310	340	350	Média argilosa
S <sub>J</sub>	4,5	33	590	40	330	Média argilosa
S <sub>K</sub>	4,8	36	280	60	660	Muito argilosa
S <sub>L</sub>	4,6	36	63	658	279	Média argilosa
S <sub>M</sub>	5,4	36	402	149	449	Média argilosa

Tabela 2 – Sistemas de solvente de desenvolvimento de cromatografia em camada delgada (CCD) e  $R_f$  dos agrotóxicos.

$^{14}\text{C}$ -Agrotóxico	Sistema de solventes	Volume (mL)	$R_f$	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA
Atrazina	acetato de etila	100	0,70	-
Acefato	álcool isopropílico:benzeno:hidróxido de amônia	46,2:38,4:15,4	0,24	BULL, 1979
Carbaril	hexano:acetona	80:20	0,28	-
DDE	hexano	100	0,49	SHERMA & ZWEIG, 1973
DDT	hexano	100	0,34	SHERMA & ZWEIG, 1973
Deltametrina	hexano:acetona	80:20	-	-
2,4-D	clorofórmio:ácido acético	90:10	0,44	-
Endossulfan	hexano:clorofórmio:acetona	69,2:23:7,8	0,40 0,58*	-
Metalaxil	acetato de etila	100	0,46	-
Metidation	diclorometano:acetato de etila	90:10	0,70	-
	hexano:acetona	80:20	0,37	-
Monocrotofós	acetato de etila:ácido acético	90:10	0,53	-
Paraquat	benzeno:pentanol:metanol:ácido clorídrico 1 mol.L <sup>-1</sup> e acetonitrila:água:hidróxido de amônia	10:10:20:10 40:9:1	0,03	LOTT & LOTT, 1978
Paration etílico	benzeno:clorofórmio:metanol	60:30:10	0,74	-
Paration metílico	acetato de etila:diclorometano	50:50	0,64	SHERMA & ZWEIG, 1973
Simazina	metanol	100	0,64	-
Trifluralina	tolueno:diclorometano	50:50	-	-

\* isômeros do endossulfan

Tabela 3 – Tratamento das matrizes a partir de aplicações de agrotóxicos comerciais e seus  $^{14}\text{C}$ -agrotóxicos correspondentes

Agrotóxico	i.a. ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	$^{14}\text{C}$ -agrotóxico ( $\text{kBq.g}^{-1}$ )	Matriz
Acefato	2	10,83	S <sub>A</sub>
Atrazina	1,5	0,19	S <sub>K</sub> S <sub>L</sub> S <sub>M</sub>
Carbaril	1	0,66	S <sub>B</sub>
DDE	0,9	0,25	S <sub>H</sub>
DDT	4,4	0,30	S <sub>H</sub>
Deltametrina	1	1,92	S <sub>B</sub>
2,4-D	1	0,74	S <sub>B</sub>
	1	0,84	S <sub>B</sub>
Endossulfan	1	0,44	S <sub>B</sub>
Hexaclorobenzeno	2	0,16	S <sub>C</sub>
Metalaxil	5	0,30	S <sub>D</sub>
	5	0,30	S <sub>E</sub>
	0,3	0,15	S <sub>I</sub>
	0,3	0,15	S <sub>J</sub>
Metidation	1,3	0,15	S <sub>I</sub> S <sub>J</sub>
Monocrotofós	1	0,62	S <sub>B</sub>
Paraquat	1,5	0,83	S <sub>F</sub>
	1,5	0,83	S <sub>G</sub>
Paration etílico	3,4	0,81	S <sub>H</sub>
Paration metílico	1	0,66	S <sub>B</sub>
Simazina	12	0,83	S <sub>G</sub>
	12	0,83	P
	12	0,83	M
Trifluralina	1	0,40	S <sub>B</sub>

i.a. = ingrediente ativo S<sub>A</sub> a S<sub>M</sub> = solos, P = peixe, M = maçã

A recuperação do radiocarbono extraído de cada substrato foi calculada como porcentagem do radiocarbono inicialmente aplicado e detectado por combustão de amostras das matrizes tratadas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinação da pureza radioquímica dos agrotóxicos

Os  $R_f$  detectados por cromatografia em camada delgada dos  $^{14}\text{C}$ -agrotóxicos, conforme as condições estabelecidas são mostrados na Tabela 2.

### Métodos de extração e recuperação de resíduos de agrotóxicos

As metodologias de extração e a recuperação do  $^{14}\text{C}$ -acefato foram estudadas apenas em um tipo de solo (S<sub>A</sub>). Verificou-se que a extração com a mistura de solventes hexano:acetona por soxhlet e o solvente diclorometano tanto por soxhlet como por agitação não resultaram em boa recuperação (Testes 1 a 9; Tabela 5). Já a mistura metanol:água extraiu eficientemente (cerca de 74% a 81%), tanto por agitação mecânica como por soxhlet (Testes de 10 a 15; Tabela 5). Como este agrotóxico é polar, sua extração tende a ser eficiente em água e solventes polares (WORTHING & HANCE, 1991).

A extração de resíduos de  $^{14}\text{C}$ -atrazina utilizando-se como sistema de solvente metanol:água (8:2) por soxhlet em 2 ciclos de 8 horas mostrou-se bastante eficiente em todos os diferentes solos testados (aproximadamente 100% de recuperação).

Tabela 4 – Métodos de extração dos diferentes <sup>14</sup>C-agrotóxicos das diversas matrizes.

Agrotóxico	Teste	Matriz (g)	Solventes	Volume (mL)	Métodos	Tempo (horas)
Acefato	1	S <sub>A</sub> (50)	hexano:acetona	75:75	soxhlet	8
	2	S <sub>A</sub> (50)	hexano:acetona	75:75	soxhlet	24
	3	S <sub>A</sub> (50)	hexano:acetona	75:75	soxhlet	16
	4	S <sub>A</sub> (50)	diclorometano	100	agitação	8
	5	S <sub>A</sub> (50)	diclorometano	100	agitação	16
	6	S <sub>A</sub> (50)	diclorometano	100	agitação	24
	7	S <sub>A</sub> (50)	diclorometano	150	soxhlet	8
	8	S <sub>A</sub> (50)	diclorometano	150	soxhlet	16
	9	S <sub>A</sub> (50)	diclorometano	150	soxhlet	24
	10	S <sub>A</sub> (50)	metanol:água	95:5	agitação	8
	11	S <sub>A</sub> (50)	metanol:água	95:5	agitação	16
	12	S <sub>A</sub> (50)	metanol:água	95:5	agitação	24
	13	S <sub>A</sub> (50)	metanol:água	95:5	soxhlet	8
	14	S <sub>A</sub> (50)	metanol:água	95:5	soxhlet	16
	15	S <sub>A</sub> (50)	metanol:água	95:5	soxhlet	24
Atrazina	1	S <sub>K</sub> (20)	metanol:água	80:20	soxhlet	16
	2	S <sub>L</sub> (20)	metanol	80	soxhlet	8
	3	S <sub>M</sub> (20)	metanol	80	soxhlet	8
Carbaril		S <sub>B</sub> (10)	metanol	150	soxhlet	3
DDE		S <sub>H</sub> (50)	metanol	150	soxhlet	8
DDT		S <sub>H</sub> (50)	metanol	150	soxhlet	8
Deltametrina		S <sub>B</sub> (10)	metanol	150	soxhlet	8
2,4-D	1	S <sub>B</sub> (20)	metanol	150	soxhlet	4
	2	S <sub>B</sub> (20)	metanol	150	soxhlet <sup>a</sup>	24 (3 x)
	3	S <sub>B</sub> (10)	acetona:hexano	50:50	ultrassom <sup>b</sup>	8 <sup>c</sup>
	4	S <sub>B</sub> (20)	água:acetona: ácidoacético glacial	67,5:30: 2,5	agitação	30 <sup>d</sup>
Endossulfan		S <sub>B</sub> (10)	metanol	150	soxhlet	8
HCB	1	S <sub>C</sub> (10)	hexano	150	soxhlet	6
	2	S <sub>C</sub> (10)	tolueno	150	soxhlet	6
	3	S <sub>C</sub> (10)	hexano:acetona	135:15	soxhlet	
	4	S <sub>C</sub> (10)	hexano:acetona	112,5:37,5	soxhlet	
	5	S <sub>C</sub> (10)	tolueno:acetona	150	soxhlet	
Metalaxil	1	S <sub>D</sub> (20)	acetato de etila	80	agitação	6
	2	S <sub>E</sub> (20)	acetato de etila	80	agitação	6
	3	S <sub>I</sub> (50)	metanol: água metanol	80:20 100	agitação soxhlet	4(3x) 8
	4	S <sub>J</sub> (50)	metanol:água metanol	80:20 100	agitação soxhlet	4(3x) 8
Metidation	1	S <sub>I</sub> (50)	ácido fosfórico:acetona metanol	30:70 100	agitação soxhlet	4 (2x) 8 (2x)
	2	S <sub>J</sub> (50)	ácido fosfórico:acetona metanol	30:70 100	agitação soxhlet	4 (2x) 8 (2x)
Monocrotofós		S <sub>B</sub> (10)	metanol	150	soxhlet	8
Paraquat	1	S <sub>F</sub> (10)	ácido sulfúrico 24 mol.L <sup>-1</sup>	50	agitação	5
	2	S <sub>F</sub> (10)	ácido sulfúrico 24 mol.L <sup>-1</sup>	50	agitação	8
	3	S <sub>F</sub> (10)	ácido sulfúrico 36 mol.L <sup>-1</sup>	50	aquecimento sob refluxo	8
	4	S <sub>C</sub> (10)	ácido sulfúrico 36 mol.L <sup>-1</sup>	50	aquecimento sob refluxo	8
Paration etílico		S <sub>H</sub> (50)	metanol	150	soxhlet	8
Paration metílico		S <sub>B</sub> (10)	metanol	150	soxhlet	3
Simazina	1	S <sub>G</sub> (10)	metanol	100	agitação	8
	2	S <sub>G</sub> (10)	metanol	100	soxhlet	30 <sup>d</sup>
	3	P (10)	metanol	100	agitação	8
	4	P (10)	metanol	100	soxhlet	5
	5	M (10)	metanol	100	agitação	8
	6	M (10)	metanol	100	soxhlet	5
Trifluralina		S <sub>B</sub> (10)	metanol	150	soxhlet	6

a. amostras de solo tratadas previamente com 1,2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 18 mol.L<sup>-1</sup>; b. pH do solo ajustado previamente para 1,0 com solução de ácido sulfúrico:água (1:1); c. 8 ciclos de 10 minutos cada; d. 5 ciclos de 6 horas cada.

Tabela 5 - Recuperação dos <sup>14</sup>C-agrotóxicos das várias matrizes extraídas por diferentes métodos.

Agrotóxico	Teste	Recuperação em porcentagem (média ± desvio padrão)
Acefato	1	46,9 ± 2,9
	2	47,4 ± 2,3
	3	47,8 ± 1,8
	4	34,2 ± 1,0
	5	38,7 ± 4,0
	6	30,5 ± 1,7
	7	51,1 ± 8,1
	8	43,7 ± 10,6
	9	39,0 ± 3,9
	10	76,0 ± 3,7
	11	78,8 ± 3,2
	12	54,4 ± 2,8
	13	76,6 ± 5,3
	14	81,0 ± 12,8
	15	74,5 ± 5,2
Atrazina	1	99,9 ± 1,5
	2	93,5 ± 7,8
	3	93,8 ± 8,6
Carbaril		80,1 ± 2,9
DDE		97,8 ± 2,8
DDT		94,8 ± 4,8
Deltametrina		75,1 ± 9,9
2,4-D	1	71,9 ± 16,4
	2	76,1 ± 0,4
	3	52,3 ± 8,9
	4	85,7 ± 0,8
Endossulfan		91,7 ± 2,5
Hexaclorobenzeno (HCB)	1	85,7 ± 2,1
	2	77,0 ± 3,0
	3	98,3 ± 6,4
	4	97,1 ± 1,5
	5	92,1 ± 6,9
Metalaxil	1	97,1 ± 0,7
	2	95,9 ± 1,9
	3	95,6 ± 8,1
	4	96,0 ± 1,9
Metidation	1	87,8 ± 4,7
	2	97,8 ± 3,7
Monocrotofós		90,8 ± 2,4
Paraquat	1	80,3 ± 1,3
	2	63,2 ± 1,5
	3	94,8 ± 1,4
	4	3,4 ± 0,6
Paration etílico		98,8 ± 5,6
Paration metílico		88,5 ± 3,7
Simazina	1	93,0 ± 2,3
	2	103,0 ± 2,7
	3	74,2 ± 1,4
	4	103,8 ± 1,5
	5	70,0 ± 1,8
	6	100,8 ± 2,7
Trifluralina		100,1 ± 9,2

Também os <sup>14</sup>C-inseticidas DDT, DDE e paration etílico foram muito eficientemente extraídos de solo ( $S_H$ ) por metanol apenas, utilizando-se soxhlet. Foram recuperados aproximadamente 95% do DDT, 98% do DDE e 99% do paration etílico.

A utilização de metanol e soxhlet mostrou-se bastante eficiente também para extração dos <sup>14</sup>C-inseticidas deltametrina, monocrotofós, paration metílico, carbaril, endossulfan e do herbicida trifluralina de um solo ( $S_B$ ). Apenas o <sup>14</sup>C-deltametrina teve recuperação de 75%, todos os outros tiveram mais que 88% de recuperação.

A recuperação do herbicida <sup>14</sup>C-2,4-D também foi testada em apenas um solo ( $S_B$ ) e diferentes condições, mas foi eficiente (86% de recuperação) somente por meio da adição de mistura de acetonitrila, ácido acético e água na proporção de 30:2,5:67,5 v/v (Teste 4; Tabela 4), conforme SMITH & MUIR (1984), ou com solo acidificado com solução aquosa de ácido sulfúrico 18 mol.L<sup>-1</sup> na proporção 20 g de solo:1,2 mL de solução (Teste 2; Tabela 4) no qual obteve-se cerca de 76% de recuperação. Portanto, para que este agrotóxico seja eficientemente extraído de solo com estas características, além do solvente adequado, deve-se levar em consideração o pH do meio.

O sistema de solvente que se mostrou mais eficiente para extração do <sup>14</sup>C-HCB também em solo ( $S_C$ ) foi composta de hexano e acetona. Não detectou-se grande diferença de recuperação com uso da mistura dos dois solventes nas proporções de 9:1 ou 75:25 v/v (Testes 3 e 4; Tabela 4), pois obteve-se 98% e 97% de recuperação, respectivamente. Também somente hexano, ou somente tolueno ou a mistura desses solventes foram consideravelmente eficientes (respectivamente, 85%, 77% e 92%). Este composto é praticamente insolúvel em água ou em etanol (WORTHING & HANCE, 1991), e só é solúvel em solventes apolares, portanto, a utilização de hexano, que é apolar, foi considerada a mais apropriada para a extração deste composto.

Os resíduos de <sup>14</sup>C-metalaxil foram eficientemente extraídos de dois solos, principalmente quando se utilizou acetato de etila em agitação mecânica por 3 horas. As metodologias testadas foram eficientes (de 90% a 97% de recuperação), independentemente das diferentes características físico-químicas dos solos testados. Devido ao menor tempo exigido, a utilização de acetato de etila como solvente pareceu ser a mais indicada para este fungicida.

Resíduos de <sup>14</sup>C-metidation foram eficientemente extraídos (100%) de solos ( $S_I$  e  $S_J$ ) utilizando-se como sistema de solvente ácido fosfórico:acetona (8:2) em agitação mecânica por (2x) 4 horas, seguida de metanol em soxhlet por (2x) 8 horas. Os diferentes teores de matéria orgânica e pH do solo não tiveram influência

na recuperação de agrotóxico que resultaram em 87% em solo  $S_1$  e 97% em solo  $S_2$  (Tabela 5).

O herbicida  $^{14}\text{C}$ -paraquat só foi eficientemente extraído (aproximadamente 94%) de um dos solos estudados ( $S_p$ ) quando se utilizou como agente extrator ácido sulfúrico (36 mol.L<sup>-1</sup>) com aquecimento sob refluxo por 5 horas (Teste 3). Estes resultados estão de acordo com os encontrados por KHAN (1974), LOTT & LOTT (1978) e MOYER & LINDWALL (1985) que extraíram paraquat de solo também com ácido sulfúrico. Mas, quando a amostra foi extraída com ácido sulfúrico 24 mol.L<sup>-1</sup> (conforme HANCE, 1981) por agitação mecânica e sem aquecimento, a recuperação variou de apenas 63% a 80% (Testes 1 e 2). Portanto, para o paraquat, não só a utilização de soluções aquosas de ácido sulfúrico foi essencial, como também exposição a altas temperaturas. Entretanto, utilizando-se o mesmo procedimento em outro solo ( $S_c$ ) com características diferentes, principalmente quanto ao teor de matéria orgânica e ao pH (Tabela 1), a porcentagem de recuperação do  $^{14}\text{C}$ -paraquat foi muito baixa, isto é, 3,4% apenas (Teste 4). Estes resultados podem estar relacionados com a os teores de argila e de matéria orgânica da matriz (LUCHINI, 1987). O teor de matéria orgânica, pode não só adsorver fortemente o herbicida, como também se depositar sobre as partículas de argila do solo, impedindo que o herbicida entre em contato com a argila. No solo ( $S_p$ ) com alto teor de matéria orgânica (172 g.dm<sup>-3</sup>) a recuperação do paraquat foi eficiente, mas do solo ( $S_c$ ) com menor teor de matéria orgânica (33 g.dm<sup>-3</sup>) o mesmo procedimento não foi adequado. O ácido sulfúrico destrói a parte orgânica da matriz e o  $^{14}\text{C}$ -paraquat ali adsorvido é liberado. Mas, em solo com baixo teor de matéria orgânica o ácido sulfúrico pode não ter sido eficiente no rompimento das ligações entre a molécula do herbicida e a argila do solo.

O herbicida  $^{14}\text{C}$ -simazina foi facilmente recuperado de solo ( $S_c$ ) por metanol tanto por agitação mecânica (conforme WANG *et al.*, 1995 e BARRIUSO *et al.*, 1997) como por soxhlet, assim como de tecidos de peixe (P) e de maçã (M). As porcentagens de recuperação variaram de aproximadamente 70% a 104%, independentemente da matriz. Entretanto, a recuperação foi sempre maior (de 101% a 104%) quando as amostras foram extraídas por soxhlet (Testes 2, 4 e 6). Verificou-se, portanto, a necessidade de aquecimento e extração exaustiva em sistema fechado e contínuo, pois esta foi a única diferença entre os métodos utilizados. Constatou-se que o aquecimento, além de aumentar a eficiência do processo, diminui o tempo necessário para a realização da extração deste herbicida, pois acelera o movimento das partículas facilitando o contato do solvente com o composto.

## CONCLUSÕES

- 1- A extração de vários agrotóxicos (acefato, 2,4-D, simazina, monocrotofós, paration metílico, carbaril, endossulfan, trifluralina e HCB) por solventes adequados utilizando soxhlet foi eficiente, independentemente do grupo químico.
- 2- Os solventes ou sistema de solventes mais adequados para os diferentes agrotóxicos foram: metanol:água (95:5) para o acefato; solução de água:acetona:ácido acético glacial (67,5:30:2,5) para o 2,4-D; metanol para atrazina, simazina, monocrotofós, paration etílico, paration metílico, carbaril, DDE, DDT, endossulfan e trifluralina; hexano:acetona (9:1) para o HCB; acetato de etila para metalaxil e ácido fosfórico:acetona (8:2) e metanol para o metidation.
- 3 - A eficiência de extração do paraquat mostrou-se fortemente relacionada às características físicas e químicas de cada tipo de solo e dependente da utilização de ácido sulfúrico.

## AGRADECIMENTOS

À Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), FAPESP e CNPq pelos auxílios.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRÉA, M.M.; LUCHINI, L.C.; MELLO, M.H.S.H.; TOMITA, R.Y.; MESQUITA, T.B.; MUSUMECI, M.R. Dissipation and degradation of DDT, DDE and parathion in Brazilian soils. *J. Environ. Sci. Health*, v.B29, n.1, p.121-132, 1994.
- BARRIUSO, E.; HOUOT, S.; SERRA-WITTLING, C. Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. *Pestic. Sci.*, v.49, p.65-75, 1997.
- BULL, D.L. Fate and efficacy of acephate after application to plants and insects. *J. Agric. Food Chem.*, v.27, n.2, p.268-272, 1979.
- HANCE, R.J. Persistence of paraquat in the soil. In: FAO/IAEA RESEARCH COORDINATION MEETING ON ISOTOPE TRACER AIDED STUDIES OF BOUND RESIDUES IN SOIL, PLANTS AND FOOD, 7., 1981, San Jose, Costa Rica. Working paper, Oxford, UK: ARC Weed Research Organization.
- HAQUE, R. & FREED, V.H. Environmental dynamics of pesticides. New York: Plenum, 1975. p.1-3.
- KHAN, S.U. Determination of diquat and paraquat residues in soil by gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.*, v.22, p.863-867, 1974.
- LOTT, P.F. & LOTT, J.W. The determination of paraquat. *J. Chromatogr. Sci.*, v.16, p.390-395, 1978.
- LUCHINI, L.C. *Adsorção-dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D em seis solos brasileiros*. Piracicaba: 1987. 91p. [Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo].

- MATALLO, M.B. *Estudio comparado de la degradación y transporte de enantiómero de plaguicidas en el medio ambiente*. Córdoba: 1997. 158p. [Tese (Doutorado) - Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos y Montes, Departamento de Química Agrícola y Edafología, Universidad de Córdoba].
- MESQUITA, T.B. & RÜEGG, E.F. Influência de agentes tensoativos na detecção da radiação beta. *Ciênc. e Cult.*, São Paulo, v.36, p.446-450, 1984.
- MOYER, J.R. & LINDWALL, C.W. Persistence and availability of paraquat in a lethbridge clay loam soil. *Can. J. Soil Sci.*, v. 65, p.523-529, 1985.
- RÜEGG, E.F. Técnicas de radioisótopos para estudar os efeitos residuais de agrotóxicos em plantas alimentícias. *Biológico*, São Paulo, v.12, p.341-345, 1975.
- SHERMA, J. & ZWEIG, G. (Eds.) Thin-Layer and liquid chromatography and analysis of pesticides of international importance. VII. London: Academic, 1973, p.13, 32.
- SMITH, A.E. & MUIR, D.C.G. Determination of extractable and nonextractable radioactivity from small field plots 45 and 95 weeks after treatment with [<sup>14</sup>C]dicamba, (2,4-dichloro[<sup>14</sup>C]phenoxy) acetic acid, [<sup>14</sup>C]triallate, and [<sup>14</sup>C]trifluralin. *J. Agric. Food Chem.*, v.32, p.588-593, 1984.
- WANG, Y.S.; DUH, J.R.; LIANG, Y.F.; CHEN, Y.L. Dissipation of three s-triazine herbicides atrazine, simazine and ametryn in subtropical soils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, v. 55, p.351-358, 1995.
- WORTHING, C.R. & HANCE, R.J. The Pesticide Manual. 9.ed. Farnham: British Crop Protection Council, 1991. p.4, 41, 121, 227, 229, 232, 332, 554, 597, 646, 648, 650, 763, 851.

Recebido em 29/4/02

Aceito em 19/7/02