

## Remobilização de resíduos ligados de <sup>14</sup>C-atrazina em ácidos fúlvicos

### Remobilization of <sup>14</sup>C-atrazine bound residues in fulvic acids

Maria de Fátima da Silva Pinto Peixoto<sup>1</sup> Arquimedes Lavorenti<sup>2</sup> Jussara Borges Regitano<sup>3</sup>  
Valdemar Luis Tornisielo<sup>4</sup> Clóvis Pereira Peixoto<sup>5</sup> Luciano Soares de Vasconcelos Sampaio<sup>6</sup>  
Heraldo Soares de Vasconcelos Sampaio<sup>7</sup>

#### RESUMO

Objetivou-se avaliar em condições de laboratório a remobilização dos resíduos ligados de <sup>14</sup>C-atrazina em ácidos fúlvicos em dois solos do Estado de São Paulo. Incubaram-se 100g dos solos Latossolo Vermelho Escuro (LE) e Gleia Húmica (GH) durante 49 dias, com os tratamentos: testemunha, palha de milho (1,5g) e glicose + peptona (0,2g) em potes tipo compota, com dose radioativa de 28,033 KBq (100%). Utilizaram-se 10mL de NaOH 0,2 moles L<sup>-1</sup> para captura do <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> desprendido. A dessorção foi feita com CaCl<sub>2</sub>, a extração com acetonitrila: água (8:2) e o fracionamento da matéria orgânica foi baseado nas solubilidades em ácidos e bases das substâncias húmicas. Os extratos obtidos foram analisados quanto à radioatividade e valores de Razão de Frente. Os dois solos apresentaram uma baixa mineralização dos resíduos ligados de <sup>14</sup>C-atrazina em ácidos fúlvicos. A remobilização para os ácidos húmicos e humina foi pequena, principalmene no GH. A adição dos tratamentos não influencia a mineralização nem a disponibilidade dos resíduos ligados de <sup>14</sup>C-atrazina em ácidos fúlvicos. A atrazina foi completamente degradada à hidroxiatrazina e desetilatrazina.

**Palavras-chave:** atrazina, remobilização, ácidos fúlvicos, resíduos ligados.

#### ABSTRACT

The experiment was carried out under laboratory conditions in order to know the remobilization of <sup>14</sup>C-atrazine bound residues in two soils from São Paulo State. Hapludox and

Umbraguults soils were incubated for 49 days with <sup>14</sup>C-atrazine in special flasks. The <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> evolution was measured according to COSTA (1992). The extraction by solvent and organic matter fractionation were made following LAVORENTI et al. (1997). The extracts obtained were analyzed for their radioactivity and RF values of TLC. The atrazine mineralization from the Umbraguults soil was of minor importance for its detoxification. The hidroxiatrazina was the main metabolite of the atrazine found in both soils. The greatest percentage of atrazine bound residues was found in the humine and fulvic acid fractions, followed by humic acids.

**Key words:** atrazine, remobilization, fulvic acids, bound residues.

#### INTRODUÇÃO

A atrazina [2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina] é um herbicida bastante utilizado, principalmente no controle de ervas daninhas associadas à cultura do milho. No Brasil, a atrazina é registrada para diversas culturas anuais e perenes, tais como: milho, cana-de-açúcar, sorgo, café, cacau, banana, chá, abacaxi, etc. (RODRIGUES & ALMEIDA, 1995). Resultados de pesquisa mostram que há grande quantidade de formação de resíduos ligados desta molécula em diversos solos, relacionada

<sup>1</sup>Engenheiro Agrônomo, Doutor, Professor, Departamento de Química, Escola de Agronomia, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Cruz das Almas, BA, 44380-000. E-mail: fpeixoto@ufba.br Autor para correspondência.

<sup>2</sup>Engenheiro Agrônomo, PhD, Professor, Departamento de Ciências Exatas da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ), Universidade de São Paulo (USP).

<sup>3</sup>Engenheiro Agrônomo, Doutora, Pesquisadora da Seção de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), USP.

<sup>4</sup>Ecólogo, Doutor, Pesquisador da Seção de Ecotoxicologia, CENA, USP.

<sup>5</sup>Engenheiro Agrônomo, Doutor, Professor do Departamento de Fitotecnia, Escola de Agronomia, UFBA.

<sup>6</sup>Engenheiro Agrônomo, MSc, Professor do Departamento de Fitotecnia, Escola de Agronomia, UFBA.

<sup>7</sup>Engenheiro Agrônomo, MSc, Professor do Departamento de Fitotecnia, Escola de Agronomia, UFBA.

à fração orgânica do solo. NAKAGAWA et al. (1995) encontraram 48% e 37% de resíduos ligados de atrazina em solos Glei Húmico e Latossolo Vermelho Escuro, respectivamente após 180 dias de incubação.

Resíduos ligados são definidos como aqueles não passíveis de extração por métodos que não alterem substancialmente a natureza do resíduo e da matriz do solo (BURAUEL et al., 1998). Se, por qualquer razão, o resíduo ligado de pesticida é submetido à futura mobilização, o nome remobilização é utilizado para explicar esta nova organização que está começando a acontecer com o pesticida. (LAVORENTI et al., 1998). Uma nova linha de pesquisa vem surgindo com a finalidade de se verificar se, após a formação dos resíduos ligados, eles teriam a capacidade de se remobilizarem no ambiente, ou seja, se seriam capazes de se redistribuírem nas substâncias húmicas. Outros aspectos a serem explorados referem-se à degradação microbiana, dessorção e extração desses resíduos. Esses estudos são importantes quando se considera a possibilidade de sua absorção por culturas que se desenvolvem sem sistema de rotação em solo contaminado.

Existem diferentes grupos de microrganismos com variável habilidade em liberar resíduos ligados (KHAN & IVARSON, 1981). Em contrapartida, BOLLAG (1991) afirma que essa liberação ocorre muito lentamente e em extensão mínima, na maioria das observações disponíveis, principalmente em função da própria reciclagem da matéria orgânica ser bastante lenta.

Em três solos de Oregon com umidade, teor de matéria orgânica, concentração de atrazina e taxa de fluxo de ar variáveis, foi verificada a importância da degradação microbiana e hidrólise química na detoxificação da atrazina. No solo Woodburn, a hidrólise foi o caminho preponderante para detoxificação da atrazina, onde a hidroxiatrazina representou 40% do total extraído. De acordo com os autores, a maior quantidade de hidroxiatrazina no solo Woodburn, pode ter sido devido ao baixo pH e maior acidez da matéria orgânica (SKIPPER & VOLK, 1972).

No processo de degradação da atrazina, pode ocorrer N-dealquilação microbiana dando origem aos metabólitos desetilatrazina (DEA), deisopropilatrazina (DIA) e desetil deisopropilatrazina (DEDIA) (KAUFMAN & BLAKE, 1970) e hidrólise química que resulta na formação do metabólito não tóxico hidroxiatrazina (HA) (ARMOSTRONG et al., 1967).

Ao avaliarem a remobilização de resíduos ligados de  $^{14}\text{C}$ -atrazina em ácidos fúlvicos, em dois solos da Alemanha, LAVORENTI et al. (1998)

observaram uma pequena porcentagem desse resíduo nas frações ácidos húmicos e humina e também que os microrganismos foram estimulados aplicando-se os tratamentos palha de milho ( $1,5\text{g } 100\text{g}^{-1}$  solo seco) e glicose + peptona ( $0,2\text{g} + 0,2\text{g } 100\text{g}^{-1}$  solo seco). Ocorreu baixa liberação de  $^{14}\text{CO}_2$  em todos os tratamentos aplicados (variou de 0,2 a 1,4%), indicando que os resíduos ligados de atrazina em ácidos fúlvicos não foram apreciavelmente mineralizados.

Em função da grande utilização deste herbicida e do significado ambiental do estudo de resíduos ligados, este trabalho teve como objetivo avaliar, em condições de laboratório, a remobilização dos resíduos ligados de  $^{14}\text{C}$ -atrazina em ácidos fúlvicos em dois solos do Estado de São Paulo, como indicação da biodisponibilidade e detoxificação deste herbicida e/ou seus metabólitos.

## MATERIAL E MÉTODOS

Utilizaram-se, nos ensaios de remobilização e atividade microbiana, os solos Latossolo Vermelho Escuro (LE) e Glei Húmico, cujas amostras foram coletadas na camada de 0 - 15cm de profundidade em áreas com cultivo de cana-de-açúcar no Município de Piracicaba, estado de São Paulo, e cujos atributos físico-químicos são os seguintes: Latossolo Vermelho Escuro -  $710\text{g kg}^{-1}$  de areia,  $200\text{g kg}^{-1}$  de argila,  $90\text{g kg}^{-1}$  de silte, 6,5 de pH- $\text{CaCl}_2$ , 6,9 de pH- $\text{H}_2\text{O}$ ,  $8\text{g kg}^{-1}$  de carbono orgânico,  $1,2\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  de H+Al,  $5,9\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  de CTC (capacidade de troca de cátions) e 79% de V (saturação em bases); Glei Húmico:  $200\text{g kg}^{-1}$  de areia,  $540\text{g kg}^{-1}$  de argila,  $260\text{g kg}^{-1}$  de silte, 3,9 de pH- $\text{CaCl}_2$ , 4,2 de pH- $\text{H}_2\text{O}$ ,  $66\text{g kg}^{-1}$  de carbono orgânico,  $21,9\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  de H+Al,  $23,1\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  de CTC e 5% de V.

Os resíduos ligados de  $^{14}\text{C}$ -atrazina em ácidos fúlvicos foram obtidos em ensaio preliminar em um período de incubação de 64 dias (PEIXOTO et al., 2000), utilizando-se atrazina uniformemente radiomarcada [ $2,4,6\text{-}^{14}\text{C}$ ] no anel (99,3% de pureza radioquímica e  $3,21\text{MBqmg}^{-1}$  de atividade específica). O cálculo da dose recomendada a ser aplicada, neste ensaio preliminar, levou em consideração o limite de detecção do aparelho de cintilação líquida para permitir contagem suficiente durante o ensaio subsequente de remobilização. Neste caso, considerou-se para o cálculo  $100\text{g}$  de solo (base seca), incorporação de  $10\text{cm}$  superficiais do solo e densidade do solo  $1,2\text{g cm}^{-3}$ . A dose final recomendada foi de  $10,38\text{mg i.a g}^{-1}$  solo (cerca de três vezes a dose máxima recomendada pelo fabricante de  $4\text{kg i.a ha}^{-1}$ ). A fração ácido fúlvico foi selecionada para este estudo por ser mais solúvel e, portanto, sujeita a processos de remobilização. O pH

da solução dos resíduos ligados de  $^{14}\text{C}$ -atrazina em ácidos fúlvicos obtidos nos dois tipos de solo, foi previamente corrigido, colocando-se paulatinamente carbonato de potássio e medindo-se o pH em seguida até obter-se o valor de 6,5. Esta solução, cuja dose radiotiva era de 28,033Kbq (100%), foi aplicada em 100g de solo (base seca) acondicionados em frascos de vidro (500mL, tipo compota). Adicionaram-se 24mL de água destilada aos frascos correspondentes ao solo GH e 14mL no LE, para elevar a umidade dos mesmos a 60 % da capacidade de campo. Para cada tipo de solo, utilizaram-se três repetições com os tratamentos: testemunha; 1,5g de palha de milho e 0,2g de glicose + 0,2g de peptona, para verificar a influência de fontes externas de carbono e nitrogênio na atividade microbiana, afetando a remobilização dos resíduos ligados de  $^{14}\text{C}$ -atrazina em ácidos fúlvicos.

Para avaliar-se a mineralização dos resíduos ligados de  $^{14}\text{C}$ -atrazina em ácidos fúlvicos, a quantidade de  $^{14}\text{CO}_2$  desprendido foi monitorada semanalmente, durante sete semanas (49 dias) utilizando-se a metodologia descrita por COSTA (1992).

Ao final do período de incubação, foi feita dessorção e extração (LAVORENTI et al., 1997). Os extratos dessorvidos e extraídos foram concentrados em roto-evaporador a 40°C, para um volume final de 5mL. A seguir, a identificação da radioatividade (atrazina e metabólitos) foi feita pela técnica de cromatografia de camada delgada (CCD), usando analisador linear automático de CCD (Berthold). Para a eluição das placas de sílica gel (60 F254), o sistema

de solvente usado foi a base de clorofórmio, acetona, ácido acético e água (50:30:15:1 v/v/v/v). Simultaneamente, uma mistura contendo os padrões de atrazina e seus metabólitos (hidroxiatrazina, deisopropilatrazina e desetilatrazina) foi aplicada, parcialmente sobreposta, a cada ponto de aplicação dos extratos na placa.

Após a extração, a quantidade de resíduo que ainda permaneceu ligado foi determinado por combustão de 0,25g de solo (5 réplicas de cada repetição), a 900°C e fluxo de 270cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>, durante 3 minutos, em oxidador biológico (Harvey Instrument, OX 500). Para determinação da redistribuição do resíduo ligado de  $^{14}\text{C}$ -atrazina em ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina, o fracionamento da matéria orgânica dos solos foi realizado de acordo com a técnica descrita por LAVORENTI et al. (1997).

Paralelamente ao ensaio de remobilização, monitorou-se a atividade microbiana, em ensaio idêntico ao utilizado com o produto radiomarcado (mesma dosagem e tratamentos), porém, aplicando-se resíduos ligados de  $^{14}\text{C}$ -atrazina em ácidos fúlvicos com o produto frio, obtido em ensaio preliminar. O método adotado foi o descrito por FREITAS et al. (1979).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra o potencial de mineralização dos resíduos ligados de  $^{14}\text{C}$ -atrazina em

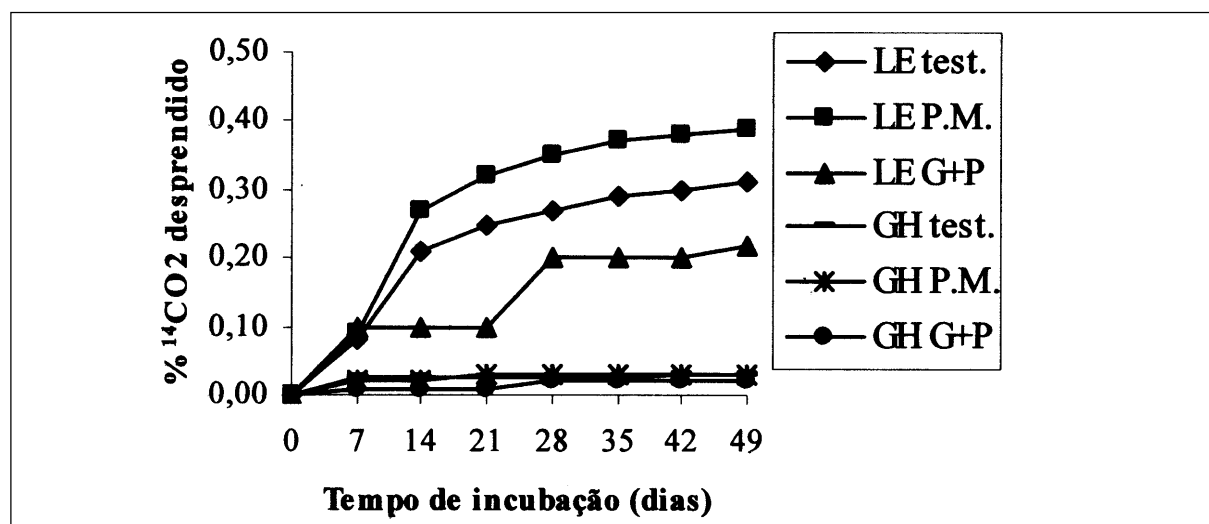


Figura 1 – Porcentagem de  $^{14}\text{CO}_2$  desprendido, de resíduos ligados de  $^{14}\text{C}$ -atrazina em ácidos fúlvicos, durante 49 dias de incubação no estudo de remobilização. Tratamentos: testemunha (test), palha de milho (PM) e glicose+peptona (G+P). Glei Húmico (GH) e Latossolo Vermelho Escuro (LE).

ácidos fúlvicos, num período de incubação de 49 dias. No solo LE, até o sétimo dia, houve um aumento no desprendimento de <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> chegando a um valor acumulado de 0,1% para todos os tratamentos. A partir daí, houve um maior aumento no desprendimento de <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>. Com a palha de milho, houve um pequeno favorecimento à degradação do resíduo ligado, e com a glicose+peptona, ocorreu efeito contrário. Provavelmente, neste último caso, os microrganismos concentraram seu ataque às substâncias mais simples (mais fáceis de degradar), antes de utilizarem o resíduo ligado.

No solo GH, o desprendimento de <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> foi praticamente constante e igual para todos os tratamentos até o final da incubação e menos intenso que no solo LE. Este comportamento é descrito por BOLLAG (1991), que afirma que essa liberação ocorre muito lentamente e em extensão mínima, na maioria das observações disponíveis. Neste caso em particular, este comportamento deve estar principalmente relacionado à menor disponibilidade do resíduo ligado no solo GH, provavelmente pelo seu maior teor de matéria orgânica (65,8g kg<sup>-1</sup>) em relação ao LE (8,0g kg<sup>-1</sup>) e em menor extensão à variação nos diferentes grupos de microrganismos na sua habilidade para degradar os resíduos ligados (KHAN & IVARSON, 1981).

De uma maneira geral, observa-se que, nos solos estudados, ocorreu uma baixa liberação de <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>, variando de 0,22% a 0,39% no solo LE e de 0,02% a 0,03% no solo GH (Figura 1 e Tabela 1), indicando que esses resíduos não foram apreciavelmente mineralizados. LAVORENTI et al. (1998) observaram resultados semelhantes para o fungicida anilazina.

O monitoramento da atividade microbiana durante o período de incubação, no estudo de remobilização dos resíduos ligados de <sup>14</sup>C-atrazina em ácidos fúlvicos, está apresentado na figura 2. No tempo zero, a atividade foi praticamente a mesma nos dois solos. Do sétimo até o vigésimo primeiro dia, houve uma pequena superioridade de atividade no solo GH. A partir daí, este solo mostrou um aumento nos três tratamentos estudados. No solo LE, não houve flutuação significativa nos tratamentos, durante o período de incubação. Esses valores não ultrapassaram a 0,5mmol <sup>14</sup>C-glicose/g solo seco/h. Em compensação, no solo GH aos 28 e 35 dias, nos tratamentos palha de milho e glicose+peptona, respectivamente, atingiu valores de 3,5mmol <sup>14</sup>C-glicose g<sup>-1</sup> solo seco h<sup>-1</sup>.

Analisando-se todos esses aspectos, pode-se inferir que a maior atividade microbiana do solo GH ocorreu principalmente, em função de seu maior teor de matéria orgânica que propiciou maior quantidade de substratos para os microrganismos e, em menor grau, aos tratamentos aplicados.

Comparando-se os resultados da atividade microbiana com a porcentagem acumulada de <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> desprendido (Figura 2), no mesmo período, nota-se que há uma relação inversa, ou seja, o solo onde ocorreu maior degradação dos resíduos ligados em ácidos fúlvicos (LE), apresentou uma atividade microbiana menos intensa, indicando que não houve uma relação direta entre os dois processos.

Ao final do período de incubação dos resíduos ligados de <sup>14</sup>C-atrazina em ácidos fúlvicos, estes ainda permaneceram ligados no solo LE nas

Tabela 1 – Recuperação total dos <sup>14</sup>C-compostos no estudo de remobilização dos resíduos ligados de <sup>14</sup>C-atrazina em ácidos fúlvicos, em relação à radioatividade aplicada.<sup>(\*)</sup>

Solo e tratamentos	<sup>14</sup> CO <sub>2</sub> <sup>(**)</sup>	Dessorção	Extração <sup>(***)</sup>	Resíduo ligado	Ácidos fúlvicos	Ácidos húmicos	Humina	Recuperação
- (%)								
LE								
Testemunha	0,31	18,83±0,98	51,36	30,24±1,43	26,47±0,57	1,00±0,09	2,48±0,08	100,44
Palha de Milho	0,37	19,44±0,57	50,45	27,64±0,78	23,99±0,86	1,16±0,01	2,29±0,20	97,90
Glicose + Peptona	0,22	26,81±0,12	49,13	24,30±1,23	21,60±0,49	0,98±0,03	1,61±0,07	100,35
GH								
Testemunha	0,03	3,89± 0,15	40,57	59,22±2,31	37,80±0,85	10,37±0,15	7,90±0,13	100,56
Palha de Milho	0,03	3,76±0,06	41,89	61,40±1,03	36,95±0,60	11,50±4,11	7,65±0,03	101,78
Glicose + Peptona	0,02	3,80±0,12	43,76	57,99±2,09	34,42±0,41	11,37±1,78	7,19±0,05	100,56

LE = Latossolo Vermelho Escuro; GH = Gleí Húmico; (±) desvio padrão da média das repetições; (\*) 28,033 KBq = 100%; (\*\*) resultado obtido de valores acumulados; (\*\*\*) resultado obtido da soma de três extrações.

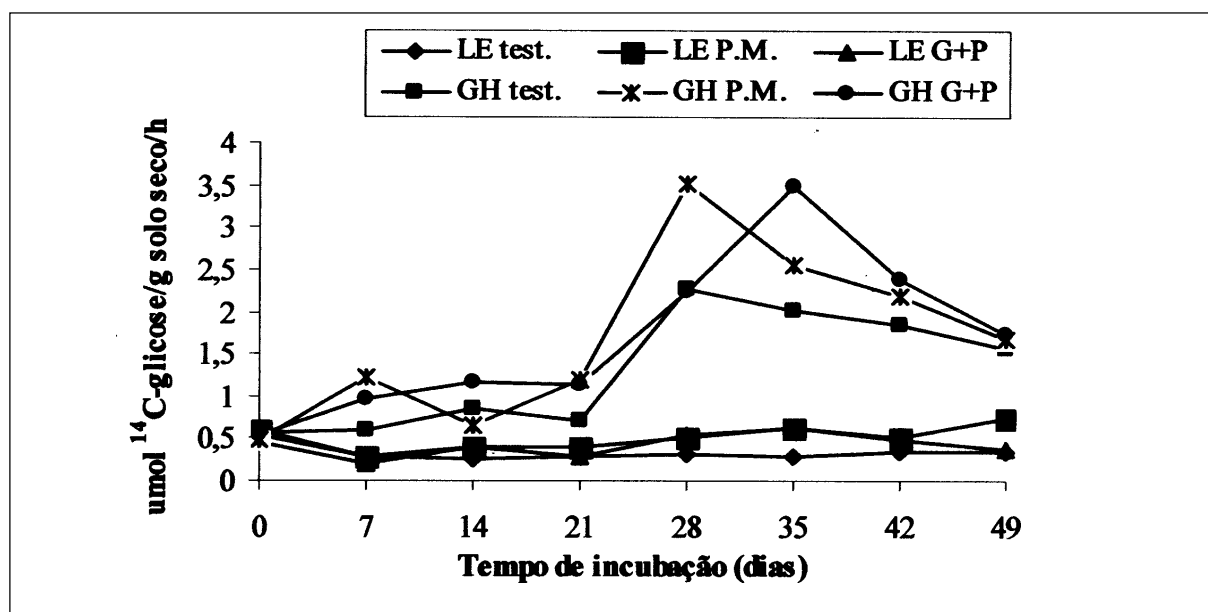


Figura 2 – Atividade microbiana semanal nos solos Glei Húmico (GH) e Latossolo Vermelho Escuro (LE) durante 49 dias de incubação. Tratamentos: testemunha (test), palha de milho (P.M.) e glicose+peptona (G+P).

porcentagens de 30,24%, 27,64% e 24,30%, nos tratamentos testemunha, palha de milho e glicose+peptona, respectivamente. No solo GH, essas porcentagens foram bastante superiores (59,22%, 61,40% e 57,99%, nos mesmos tratamentos) (Tabela 1). A maior porcentagem encontrada no solo GH deve-se ao maior teor de matéria orgânica e, conseqüentemente, maior retenção de resíduos neste solo. De uma maneira geral, não houve influência dos tratamentos aplicados.

O total dessorvido foi maior no solo LE (18,83 a 26,81%) do que no GH (3,76 a 3,89%). O processo de dessorção dos resíduos ligados pode estar relacionado com a maior solubilidade em água da fração ácidos fúlvicos (Tabela 1).

A porcentagem de produto extraído em relação ao resíduo ligado aplicado foi superior à dessorção nos dois tipos de solo e variou de 49,13 a 51,36% e de 40,57 a 43,76% nos solos LE e GH. Quanto ao fracionamento da matéria orgânica, os resultados revelaram que grande quantidade de resíduos ligados em ácidos fúlvicos ainda permaneceram nesta fração, com porcentagens em relação ao aplicado variando de 21,60 a 26,47% no solo LE e 34,42 a 37,80% no GH (Tabela 1).

Uma pequena porcentagem de resíduos ligados nos ácidos fúlvicos foi encontrada nas frações ácidos húmicos e humina, com valores abaixo de 12

e 2,5% do total da radioatividade aplicada no solo GH e LE, respectivamente (Tabela 1). Resultados semelhantes foram encontrados para o fungicida anilazina (LAVORENTI et al., 1998).

Analisando-se estes resultados, verificou-se que, no estudo de remobilização, grande parte do resíduo que ainda ficou ligado foi encontrado principalmente nos ácidos fúlvicos nos dois tipos de solos, indicando que a remobilização foi em direção ao mesmo tipo de fração em que a atrazina estava ligada originalmente. Praticamente não houve variação entre os tratamentos dentro de cada solo.

Em linhas gerais, verificou-se que resíduos ligados de  $^{14}\text{C}$ -atrazina em ácidos fúlvicos podem ser remobilizados nas diferentes frações da matéria orgânica; podem estar potencialmente disponíveis (extração + dessorção) e apenas pequenas frações estão biodisponíveis para mineralização. Deve-se ressaltar que a mineralização, dessorção e extração desses resíduos, foram mais intensas no solo LE, enquanto que a remobilização nos ácidos húmicos e humina foi maior no solo GH.

A tabela 2 mostra ausência da molécula original de atrazina e presença dos metabólitos hidroxiatrazina e desetilatraxina nas soluções extraídas e dessorvidas dos solos. Os tratamentos aplicados não influenciaram o tipo e a quantidade destes metabólitos.

Tanto os extratos dessorvidos com  $\text{CaCl}_2$  quanto aqueles extraídos com solvente, revelaram maiores porcentagens de hidroxiatrazina em relação

Tabela 2 – Identificação da radioatividade extraída ou dessorvida por co-cromatografia de camada delgada (estudo de remobilização).

Solo e tratamentos	Rfs <sup>(*)</sup>					
	0,39		0,50		0,90	
	Dessorção	Extração	Dessorção	Extração	Dessorção	Extração
LE	(%)					
Testemunha	4,13	7,72	11,46	38,94	-	-
Palha de milho	4,37	5,94	10,35	38,92	-	-
Glicose + Peptona	5,67	8,08	11,64	35,74	-	-
<b>GH</b>						
Testemunha	0,74	3,99	3,13	35,63	-	-
Palha de Milho	0,79	3,76	2,94	35,09	-	-
Glicose + Peptona	0,78	3,36	2,98	36,08	-	-

Rf 0,39 = Desetilatraxina (DEA)

Rf 0,50 = Hidroxiatraxina (HÁ)

Rf 0,90 = Atraxina (AT)

(\*) média determinada por co-cromatografia de camada delgada

(-) não detectado

LE = Latossolo Vermelho Escuro

GH = Glei Húmico

Sistema de solvente: clorofórmio: acetona: ácido acético: água (50:30:15:1 v/v/v/v)

a desetilatraxina nos dois tipos de solo, confirmando que a hidrólise química é uma rota importante para detoxificação deste herbicida (SKIPPER & VOLK, 1972). A hidroxiatraxina não é fitotóxica, enquanto que a desetilatraxina é mais fitotóxica que a molécula original (ARMSTRONG et al., 1967). A porcentagem do metabólito desetilatraxina nas soluções dessorvidas e extraídas, foi maior no solo LE (4,13 a 5,67% na dessorção e 7,72 a 8,08% na extração), em contraste ao solo GH (3,36 à 3,99% na extração e 0,74 a 0,79% na dessorção). No caso da hidroxiatraxina, esses valores também foram maiores no solo LE, mas na extração foi praticamente igual nos dois tipos de solo (Tabela 2).

A presença do metabólito desetilatraxina ocorreu possivelmente, como consequência do ataque microbiano à molécula de atraxina, resultando em N-dealquilação e formação deste metabólito (KAUFMAN & BLACK, 1970). Deve-se considerar que, mesmo aparecendo em porcentagens baixas nos resíduos extraídos e dessorvidos nos dois tipos de solo, a presença deste metabólito pode ser um fator importante quando se considera a questão ambiental.

## CONCLUSÕES

Os resíduos ligados de <sup>14</sup>C-atrazina em ácidos fúlvicos, apresentam baixa mineralização nos dois tipos de solo. Para os dois solos, grande parte dos resíduos ligados de <sup>14</sup>C-atrazina em ácidos fúlvicos permanecem nesta fração, sendo pequena a remobilização para os ácidos húmicos e húmica. A adição de glicose + peptona e palha de milho, não influencia a mineralização nem a disponibilidade dos

resíduos ligados de <sup>14</sup>C-atrazina em ácidos fúlvicos. Nas frações disponíveis (dessorvido + extraído), a atraxina é completamente degradada à hidroxiatraxina (em maior proporção) e desetilatraxina.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARMOSTRONG, D.E. et al. Atrazine hydrolysis in soil. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madson, v.31, p.61-66, 1967.
- BOLLAG, J.M. Enzymatic binding of pesticide degradation products to soil organic matter and their possible release. In: SOMASUNDARAM, L.; COATS, J.R. (Ed). **Pesticide transformation products. fate and significance in the environment**. Washington : ACS, 1991. p.122-132. (Symposium Series, 459).
- BURAUUEL, P. et al. The lysimeter concept. In: FÜHR, J.R.; PRIMMER, J.O. (Ed). **Soil bound residues**. Washington : ACS, 1998. p.177-188. (Symposium Series, 699).
- COSTA, M.A. **Biodegradação de <sup>14</sup>C-ametrina em areia quartzosa com adição de palha de cana e solo rizosférico**. 1992. 107f. Dissertação (Mestrado em Ecologia) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.
- FREITAS, J.R. et al. Estimativa da atividade da microflora heterotrófica em um solo de terra roxa estruturada usando respirometria com glicose <sup>14</sup>C. **Energia Nuclear e Agricultura**, v.1, p.123-30, 1979.
- KAUFMAN, D.D.; BLAKE, J. Degradation of atrazine by soil fungi. **Soil Biology & Biochemistry**, Elmsford, v.2, p.73-80, 1970.
- KHAN, S.U.; IVARSON, K.C. Microbial release of unextracted (bound) residues from an organic soil treated with prometryn. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.29, p.1301-1303, 1981.
- LAVORENTI, A. et al. Remobilization of bound anilazine residues in fulvic acids. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Londrina, v.8, 1998.

LAVORENTI, A. et al. Comparação entre hidróxido de sódio e pirofosfato de sódio na extração e distribuição do resíduo ligado de <sup>14</sup>C-atrazina, nas frações húmicas de dois solos. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Londrina, v.7, p.77-88, 1997.

NAKAGAWA, L.E. et al. Comportamento da atrazina em solos brasileiros em condições de laboratório. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.30, n.4, p.471-476, 1995.

PEIXOTO, M.F.S.P. et al. Degradação e formação de resíduos ligados de <sup>14</sup>C-atrazina em Latossolo Vermelho Escuro e Glei Húmico. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v.57, n.1, p.147-151, 2000.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. de. **Guia de herbicidas**. 3.ed. Londrina : 1995. 675p.

SKIPPER, H.D.; VOLK, V.V. Biological and chemical degradation of atrazine in three Oregon soils. **Weed Science**, Champign, v.20, p.344-347, 1972.