

COMPORTAMENTO DA ATRAZINA EM SOLOS BRASILEIROS EM CONDIÇÕES DE LABORATÓRIO¹

LIA EMI NAKAGAWA², LUIS CARLOS LUCHINI³, MARIA RAPHAELA MUSUMECI
e MARA MERCEDES DE ANDRÉA⁴

RESUMO - A persistência, a mobilidade e as constantes de adsorção da atrazina foram estudadas em condições de laboratório, em dois tipos de solos (Gley Húmico e Latossolo Vermelho-Escuro) durante 180 dias após a aplicação da ¹⁴C-atrazina às amostras de solos, incubadas à temperatura de 25 °C, no escuro. A meia-vida da atrazina foi de 56 dias no solo Gley Húmico e 54 dias no solo Latossolo Vermelho-Escuro. O principal produto da degradação detectado nos dois solos foi a hidroxiatrazina, e, em maior concentração, no solo Gley Húmico. Outros dois metabólitos da atrazina, a deetilatrazina e a deisopropilatrazina, foram também detectados, porém, em menor concentração nos dois solos. A atrazina apresentou uma constante da adsorção semelhante nos dois solos: K = 2,6 no Gley Húmico e 2,1 no Latossolo Vermelho-Escuro, e, após quatro percolações, uma mobilidade mais acentuada no solo Latossolo Vermelho-Escuro ($R_f = 0,74$) para um $R_f = 0,66$ no solo Gley Húmico.

Termos para indexação: adsorção, mobilidade, hidroxiatrazina, persistência, herbicida.

BEHAVIOUR OF ATRAZINE IN BRAZILIAN SOILS UNDER LABORATORY CONDITIONS

ABSTRACT - The persistence, mobility and adsorption of atrazine in two Brazilian soils (Gley Humic and Deep Red Latosol) were studied in laboratory, for 180 days after ¹⁴C-atrazine addition to the soil samples, incubated in the dark at 25 °C. Atrazine had a half-life of 56 days in Humic Gley soil and 54 days in the Deep Red Latosol. Hydroxyatrazine was the main metabolite, detected in higher percentage in the Humic Gley soil; the metabolites deethylatrazine and deisopropylatrazine were also identified, but in lower concentration in both soils. Atrazine adsorption in both soils was similar, K value of 2.6 and 2.1 in the Humic Gley and Deep Red Latosol respectively. After four runs in the soil thin-layer plates atrazine had higher mobility in the Deep Red Latosol ($R_f = 0,74$) to a $R_f = 0,66$ in Humic Gley.

Index terms: adsorption, mobility, hydroxyatrazine, persistence, herbicide.

INTRODUÇÃO

Estudos sobre o comportamento de um agroquímico no solo são importantes para a obtenção de dados necessários que previnam possíveis problemas de contaminação ambiental.

Em laboratório, a importância relativa dos processos de lixiviação, adsorção e degradação dos

agroquímicos pode ser avaliada em estudos utilizando-se radiotraçadores. Assim, os testes de mobilidade em cromatoplacas de solo permitem avaliar as possibilidades de lixiviação de vários compostos para cada tipo de solo; os testes de adsorção e dessorção indicam o quanto o agroquímico fica adsorvido ao solo, e os testes de degradação e de mineralização fornecem, principalmente, dados sobre a cinética de degradação do composto.

Em dois tipos de solos do Estado de São Paulo, foram realizados estudos em laboratório, sobre o comportamento da atrazina, um herbicida seletivo, utilizado em pré-plantio e pré-emergência, principalmente no controle de ervas daninhas em cultura de milho.

¹ Aceito para publicação em 24 de janeiro de 1995.

² Bióloga, Centro de Radioisótopos, Inst. Biológico, Caixa Postal 7.119, CEP 01064-970 São Paulo, SP. Bolsista do CNPq.

³ Químico, M. Sc. Centro de Radioisótopos, Inst. Biológico.

⁴ Bióloga, Dra., Centro de Radioisótopos, Inst. Biológico. Bolsista do CNPq.

MATERIAL E MÉTODOS

Compostos químicos

- Atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-S-triazina) grau técnico com 99,1% de pureza química;

- ^{14}C -atrazina uniformemente marcada no anel com atividade específica de 80,6MBq (2,17mCi) em 42mg, pureza radioquímica de 99%; foi fornecida pela CIBA-GEIGY, Basiléia, Suíça.

Solução estoque de ^{14}C -atrazina foi preparada pela diluição de 1,0mg de ^{14}C -atrazina em 10ml de água, resultando numa solução de 5,19uCi e 100ug/ml.

Solução estoque da atrazina não-marcada foi preparada pela diluição de 3,59mg da atrazina não marcada em 200ml de água.

Padrões não-radiomarcados de atrazina e dos metabólitos deisopropilatrazina, deetilatrazina e hidroxiatrazina foram dissolvidos em acetona ou dioxano e utilizados como referência.

Solos

- Gley Húmico (pH= 4,6; matéria orgânica= 3,6%; argila= 27,9%; areia= 63,0%; CTC= 11,9meq/100cm³ de solo), proveniente do Município de Indaiatuba.

- Latossolo Vermelho-Escuro (pH = 5,4; matéria orgânica= 3,6%; argila= 44,9%; areia= 40,2%; CTC= 8,6meq/100cm³ de solo) proveniente do Município de Campinas.

Preparo dos solos

Os solos foram passados por peneira de 2mm, e a capacidade máxima de retenção de água determinada, sendo 6,7ml e 7,1ml, respectivamente, para 10g dos solos Gley Húmico (GH) e Latossolo Vermelho-Escuro (LVE). Nos experimentos de degradação, os solos foram reumedecidos com um volume de água equivalente a 2/3 da capacidade total, uma semana antes da adição do herbicida, para reativação da microflora.

Experimentos de mobilidade

A mobilidade da atrazina nos solos foi verificada pela cromatografia em camada delgada de solo (Helling, 1971). Para tal, a 10g do solo GH ou a 10g do solo LVE foram adicionados 12,5ml de água, e a pasta obtida foi homogeneamente aplicada em placas de vidro (5 x 20cm), deixadas a secar à temperatura ambiente.

Em cada placa aplicou-se, a 1cm da origem, 10ul de solução de atrazina (5,2uCi/100µg/ml de acetona). Essas placas foram dispostas em cubas com água (150ml), de

modo que a água as percolasse horizontalmente até 15cm. Após uma percolação, analisou-se a mobilidade da atrazina através da migração da radioatividade na placa de solo, detectada em analisador linear Berthold LB 2723, e os valores foram expressos em R_f . A seguir, a mesma placa foi submetida a três percolações adicionais para observação da mobilidade do composto com volume maior de água.

Experimento de degradação

Para aplicação da atrazina equivalente à dose recomendada na prática agrícola (1,5kg/ha), 2,0ml de uma solução aquosa de ^{14}C -atrazina com atividade de 0,05uCi e 18,75µg/ml foram adicionados a 25g dos solos, distribuídos em jarros de vidro com tampa rosqueada, e as amostras, incubadas a 25 °C, no escuro.

A mineralização da atrazina foi acompanhada durante 180 dias pela captura de $^{14}\text{CO}_2$ evoluído da atrazina ^{14}C . Para tal, foram colocados, no interior dos jarros de solos, frascos contendo 10ml de uma solução de KOH (0.1N). A solução foi coletada periodicamente a cada dez dias, sendo substituída por soluções de KOH recém-preparadas. Aliquotas em duplicatas de 1,0ml do KOH foram distribuídas em frascos de cintilação com líquido cintilador descrito por Mesquita & Ruegg (1984). As amostras foram mantidas no escuro por 24h e a seguir quantificadas durante dez minutos em cintilador de amostra líquida Beckman LS 5801, com fonte externa e correção de "quenching". A média das contagens foi relacionada com o volume total de 10ml da solução de KOH.

A presença de compostos voláteis foi detectada por uma lâmina de espuma de 2cm, que revestia a tampa do jarro de solo. A espuma foi extraída com 50ml de metanol em agitador mecânico por quatro horas, a intervalos de 20 dias, e alíquotas de 1ml em duplicata foram analisadas em cintilador de amostra líquida.

A degradação da atrazina foi acompanhada por extrações de duplicatas das amostras dos solos em intervalos determinados de tempo no período de 0 a 180 dias. O solo foi extraído com metanol (250ml) em Soxhlet, por oito horas. Aliquotas (50ml) em duplicatas foram concentradas em rotoevaporador (Buchi) a 40 °C até a secagem. O resíduo foi retomado em 12ml de líquido cintilador, para quantificação do radiocarbono extraído. Da mesma maneira, outras duas alíquotas de 50ml foram concentradas e o resíduo, ressuspense em 0,5ml de acetona, aplicado em cromatoplaças de sílica gel (Merck 60 F254), para análise dos produtos de degradação. Padrões não-marcados do herbicida e dos metabólitos foram aplicados juntamente com os extratos. A cromatoplaça foi desenvolvida por 5cm em éter etílico e, após recromatografada unidimensionalmente, em tolueno: acetona: ácido acético (7:1:2), por 15cm.

Após desenvolvimento, o cromatograma foi examinado no analisador linear. A sílica das regiões da placa onde se detectou a presença do herbicida e de seus metabólitos foi raspada e analisada por cintilometria líquida. Aliquotas em triplicatas (500mg) do solo extraído foram ainda submetidas a combustão em "Biological Oxidizer 0 x 600", onde todo radiocarbono remanescente, não-extraído, foi oxidado a $^{14}\text{CO}_2$ e quantificado por cintilação líquida (Musumeci et al., 1992).

Experimento de adsorção

A 1,0g dos dois tipos de solo (GH e LVE) foram adicionados 10ml de solução aquosa (0,01M CaCl_2) do herbicida ^{14}C -atrazina, em frascos de centrífuga.

O conjunto solo/solução de herbicida foi agitado mecanicamente por 24 horas, utilizando-se duplicatas de cinco concentrações diferentes do composto (0,1; 1,0; 2,0; 5,0; e 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$). Um branco de solução aquosa do herbicida, sem solo, foi utilizado para cada concentração.

Após o período de agitação, os tubos foram centrifugados a 3000rpm por 20 minutos, e três alíquotas de 1,0ml da solução sobrenadante de cada tubo foram retiradas para quantificação por cintilação líquida de ^{14}C -atrazina ainda presente na solução após equilíbrio com o solo. A quantificação foi feita por dez minutos em cintilador líquido, utilizando-se líquido cintilador.

A quantificação do herbicida adsorvido ao solo foi determinada pela diferença entre a concentração da atrazina na solução aquosa sem solo (branco) e a concentração do herbicida na solução, após o equilíbrio com o solo.

Após a retirada da alíquota para a determinação da concentração do herbicida adsorvido ao solo, a solução remanescente foi decantada e 10ml de solução aquosa 0,01M CaCl_2 , sem herbicida, foram adicionados ao solo novamente. As amostras foram novamente agitadas por 24 horas, centrifugadas, e alíquotas do sobrenadante foram retiradas para análise da quantidade de herbicida desorvido dos solos (Luchini et al., 1984).

Os valores para os coeficientes de adsorção (K), que representam a capacidade de adsorção do herbicida ao solo, foram obtidos através das isotermas de Freundlich, representadas pela equação:

$$\text{Log } A = \log K + 1/n \text{ Log } C_e$$

onde:

A = quantidade do herbicida adsorvido ao solo ($\mu\text{g}/\text{g}$)

C_e = concentração do herbicida na solução em equilíbrio com o solo ($\mu\text{g}/\text{ml}$)

K = coeficiente de adsorção ou desorção

1/n = grau de linearidade da adsorção.

Tanto K como 1/n são parâmetros de regressão linear para a concentração de herbicida nos solos em função da concentração do composto na solução após o equilíbrio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após uma única percolação da água, a atrazina apresentou nas placas uma mobilidade intermediária com R_f de 0,33 para solo Gley Húmico e R_f 0,39 para solo Latossolo Vermelho-Escuro. Entretanto, após quatro percolações, ocorreu uma mobilidade mais acentuada, pois o R_f foi de 0,66 na cromatoplaça do solo Gley Húmico e 0,74 no solo Latossolo Vermelho-Escuro (Fig. 1).

A Fig. 2 apresenta as isotermas de adsorção para os dois solos. Os valores dos coeficientes de adsorção (K) foram de 2,6 e 2,1 para os solos GH e LVE, respectivamente. Esses valores estão de acordo com

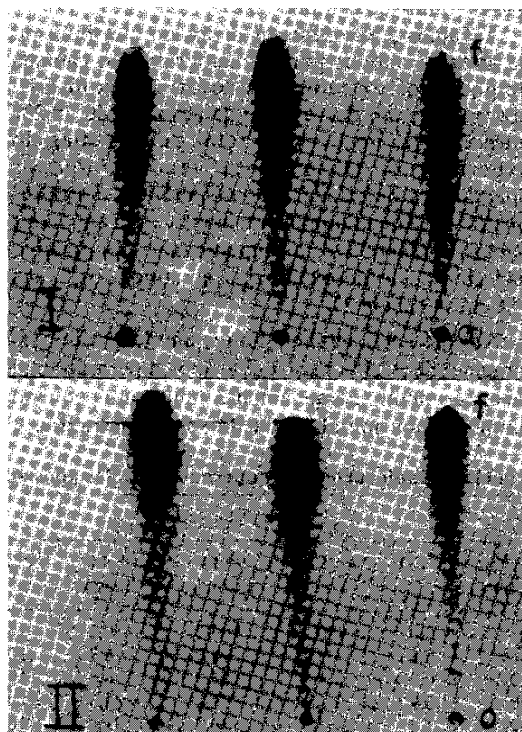


FIG. 1. Mobilidade da atrazina - ^{14}C em placa de solo Gley Húmico e Latossolo Vermelho-Escuro.

I. Mobilidade da ^{14}C -atrazina em solo Gley Húmico. $R_f = 0,66$.

II. Mobilidade da ^{14}C -atrazina em Latossolo Vermelho-Escuro. $R_f = 0,74$.

O = origem; f = frente (15 cm).

a mobilidade nas cromatoplasmas, pois indicam baixa adsorção da atrazina nos dois solos.

A Tabela 1 apresenta os dados relativos à degradação da atrazina nos dois solos. Para o solo GH, tanto $^{14}\text{CO}_2$ como compostos voláteis não apresentaram um aumento significativo até o tempo de incubação de 30 dias. Após esse período, foi visível a diminuição na porcentagem do radiocarbono extraído e o aumento concomitante do radiocarbono não-extraído (ligado ao solo) (Tabela 1). Para o solo LVE, a porcentagem de volatilização se manteve baixa, mas o $^{14}\text{CO}_2$ apresentou aumento significativo, principalmente após 90 dias de incubação. Foi visível também a queda no radiocarbono extraível e o aumento do radiocarbono não-extraído a partir dos 50 dias (Tabela 1).

A Tabela 2 apresenta os dados do metabolismo da atrazina obtidos por cromatografia em camada delgada dos extratos dos solos. No solo GH, observou-se um decréscimo da atrazina, de 95,2% para 10,6%, no período total de 180 dias do experimento. Observou-se também que as quantidades detectadas dos metabólitos deisopropilatraxina e deetilatraxina se mantiveram em níveis baixos, porém houve um aumento mais significativo na formação de hidroxiatraxina, atingindo 26,2% aos 180 dias (Tabela 2).

No solo LVE, também houve um decréscimo na atrazina, de 91,1% para 7,4%, após o período total de experimento. Paralelamente, houve um pequeno aumento nos metabólitos deisopropilatraxina e

deetilatraxina. A hidroxiatraxina apresentou um pico máximo aos 60 dias, mas decresceu após esse período (Tabela 2).

Pelos dados de recuperação da atrazina nos dois solos, determinou-se sua meia-vida ($T_{1/2}$) em 56 e 54 dias, respectivamente, para os solos GH e LVE (Figs. 3 e 4).

O principal produto do metabolismo da atrazina detectado nos dois solos foi a hidroxiatraxina, cuja formação é decorrente da substituição do cloro no carbono 2 do anel benzeno por uma hidroxila, através de reação de hidrólise, consequência, principalmente, de degradação química (Harris, 1967). A hidroxiatraxina formou-se em maior porcentagem no solo GH, cujo pH 4,6 é ainda mais ácido que o

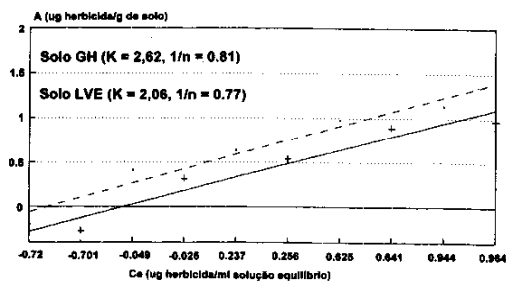


FIG. 2. Isotermas de adsorção da atrazina nos solos GH e LVE.

-- Adsorção solo GH — Adsorção solo LVE

Tabela 1. Radiocarbono recuperado dos solos após aplicação da ^{14}C -atrazina (% em relação ao aplicado).

Tempo (dias)	Gley Húmico					Latossolo Vermelho-Escuro				
	$^{14}\text{CO}_2$	Voláteis	C-14 extraído	C-14 ligado	Total	$^{14}\text{CO}_2$	Voláteis	C-14 extraído	C-14 ligado	Total
0	0,0	0,0	103,7	0,7	104,4	0,0	0,0	97,1	0,2	97,2
4	0,6	1,5	98,0	6,7	106,7	0,5	1,5	82,3	7,9	92,2
10	0,3	1,1	85,2	16,6	102,2	0,0	0,2	79,4	15,4	95,0
20	0,9	1,5	77,2	24,3	103,9	1,1	0,6	69,4	25,5	96,5
30	1,4	1,2	70,2	31,8	104,5	1,5	3,2	69,4	29,9	104,0
40	2,7	6,2	58,0	36,5	103,5	2,5	3,1	64,6	36,1	106,2
50	4,0	3,2	55,2	43,1	105,5	3,9	3,5	50,0	41,4	98,7
60	3,2	4,0	54,7	41,0	102,9	5,8	5,8	47,5	48,6	107,5
90	4,7	9,9	49,6	50,1	114,4	18,2	8,3	40,8	40,3	107,6
120	5,3	7,7	47,4	50,1	110,5	24,3	6,0	27,3	43,6	101,2
180	5,0	7,5	42,1	48,0	102,6	28,5	5,8	14,1	36,8	85,2

Total aplicado aos solos = 37,5 μg de atrazina fria + 286.413 dpm.

Tabela 2. Metabolismo da ¹⁴C-atrazina nos solos (% em relação ao total de radiocarbono na cromatoplaça).

Dias	Gley Húmico					Latossolo Vermelho-Escuro				
	Atrazina	DEA	DIPA	Hidroxiatrazina	Total	Atrazina	DEA	DIPA	Hidroxiatrazina	Total
0	95,2	0,0	0,0	0,0	95,2	91,1	0,0	0,0	0,0	91,1
4	86,1	0,0	0,0	0,0	86,0	84,6	0,0	0,0	0,0	84,6
10	74,9	2,6	0,8	4,6	83,0	73,4	2,3	0,6	2,3	78,7
20	62,5	3,2	1,2	4,3	71,1	51,6	2,0	0,8	4,4	58,8
30	55,9	3,2	1,3	6,3	66,6	50,7	4,3	1,4	8,0	64,5
40	45,0	6,8	1,4	9,6	62,9	44,8	4,0	1,3	9,7	59,9
50	40,1	2,9	1,8	7,7	52,2	33,9	2,8	1,9	8,8	47,5
60	33,7	2,3	1,1	12,6	55,4	30,2	2,9	1,4	10,8	45,3
90	24,2	2,6	1,0	11,1	38,9	22,6	4,4	1,2	7,3	35,6
120	17,2	2,7	1,0	15,9	37,0	22,5	2,7	1,5	6,9	33,8
180	10,6	0,8	0,1	26,2	37,8	7,4	1,6	0,4	3,5	12,9

Total aplicado aos solos = 37,5µg de atrazina e 286.413dpm como ¹⁴C-atrazina. DEA=deetilatrazina, DIPA= deisopropilatrazina.

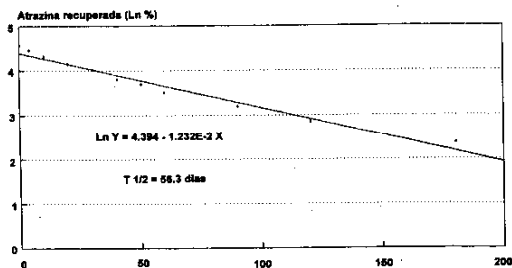


FIG. 3. Degradação da atrazina em solo Gley Húmico.

-- Solo GH

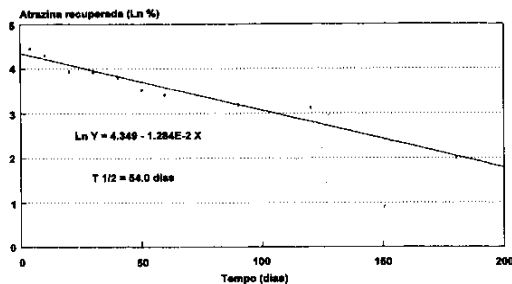


FIG. 4. Degradação da atrazina em Latossolo Vermelho-Escuro.

-- Solo LVE

A liberação de ¹⁴CO₂, por sua vez, consequência da clivagem do anel de atrazina pela ação microbiana do solo, foi constatada mais acentuadamente no solo LVE. Nesse solo, ocorreu uma fase de baixa liberação de ¹⁴CO₂ até os 30 dias iniciais, seguida de posterior fase exponencial de liberação, atingindo cerca de 28% até o término do período de incubação (180 dias), dado este apontado como uma das características da degradação microbiana de pesticidas (Kaufman & Kearney, 1970).

Altos níveis de resíduo não extraído, detectado nos dois solos, podem ser considerados como resíduos ligados, segundo a definição da Comissão de Pesticidas da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). Capriel & Haisch (1984) relatam a formação de resíduo ligado de atrazina, detectado após nove anos da aplicação do herbicida em solo, em condições de campo. Embora alguns autores (Kubiak et al., 1990) relatem diferenças entre os teores de resíduos ligados em experimentos de campo e de laboratório, apontando menor formação de resíduo ligado em campo, os valores aqui detectados de 48% a 36% no solo GH e LVE, respectivamente, podem ser indicativos do comportamento semelhante desse herbicida em condições de campo.

O metabolismo microbiano da atrazina foi mais acentuado no solo LVE, onde se detectou maior quantidade dos metabólitos deisopropilatrazina e deetilatrazina, metabólitos apontados por Kaufman & Kearney (1970) como decorrentes de degradação microbiana.

pH do solo LVE (5,4), o que favoreceria a hidrólise de cloroatrazinas (Obien & Green, 1969).

A meia-vida da atrazina nos dois solos em condições de laboratório, à temperatura de 25 °C, foi semelhante à meia-vida desse herbicida nos solos de região temperada (Reinhardt & Nel, 1993).

Os valores dos coeficientes de adsorção da atrazina 2,6 e 2,1 para os solos GH e LVE, respectivamente, revelam a baixa capacidade de inativação desse herbicida pelo mecanismo de adsorção, consequência do valor de pKa desse herbicida (pKa = 1,7) e do pH dos solos estudados, na faixa de 4,6 e 5,4, para o GH e LVE, respectivamente. Assim, poucas moléculas da atrazina estariam na forma protonada, e, portanto, menos suscetíveis à interação com as cargas negativas presentes nos materiais húmicos e argilosos dos solos.

CONCLUSÕES

1. A meia-vida da atrazina nos solos Gley Húmico e Latossolo Vermelho-Escuro de 56 a 54 dias foi semelhante à meia-vida desse herbicida nos solos da região temperada.

2. A atrazina apresentou baixos valores de adsorção nos dois solos.

REFERÊNCIAS

- CAPRIEL, P.; HAISCH, A. *Persistence of atrazine and its metabolites in soil eight years after a single herbicide application and their uptake by oat plants*. Vienna: IAEA, 1984. p.123-132. (IAEA, TECDOC, 306).
- HARRIS, C.I. Fate of 2-chloro-s-triazine herbicides in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 15, n.1, p. 157-162, 1967.
- HELLING, G. Pesticides mobility in soils. *Soil Science Society of America, Proceedings*, v. 35, n.1, p. 732-747, 1971.
- KAUFMAN, D.D.; KEARNEY, P.C. Microbial degradation of S-triazine herbicides. *Residue Review*, v. 32, n.1, p. 35-265, 1970.
- KUBIAK, R.; FUHR, F.; MITTELSTAEDT, W. Comparative studies on the formation of bound residues in soil in outdoor and laboratory experiments. *International Journal Environmental and Analytical Chemistry*, v. 39, n.1, p.47-57, 1990.
- LUCHINI, L.C.; HIRATA, R.; RUEGG, E.F. Sorção e mobilidade de pesticidas associados a propriedades físico-químicas de solos de cerrados do Estado de S.Paulo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 19, n. 2, p.157-162, 1984.
- MESQUITA, T.; RUEGG, E.F. Influência de agentes tensoativos na detecção da radiação Beta. *Ciência e Cultura*, v. 36, p.446-450, 1984.
- MUSUMECI, M.R.; TOMITA, R.Y.; SILVA, D.M.C.; SAMPAIO, M.R.P.F. Formação e Biodisponibilidade de resíduos de piretróides-¹⁴C ligados ao solo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 27, n.2, p.265-270, 1992.
- OBIEN, S.R.; GREEN, R.E. Degradation of atrazine in four Hawaiian soils. *Weed Science*, 17, n.4 p. 509-514, 1969.
- REINHARDT, C.F.; NEL, P.C. The influence of soil type, soil water content and temperature on atrazine persistence. *South African Plant Soil*, v. 10, n. 1, p. 45-49, 1993.