

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA - UNESP

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA PROPANIL EM
CAMPOS DE CULTIVO DE ARROZ**

Tese apresentada ao Instituto de Química, da
Universidade Estadual Paulista, Campus de
Araraquara, para a obtenção do título de Doutor em
Química.

Doutoranda: Teresa Cristina Rodrigues dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Julio Cesar Rocha

ARARAQUARA

1999

DADOS CURRICULARES

TERESA CRISTINA RODRIGUES DOS SANTOS

1. DADOS PESSOAIS

1.1. Nascimento: 15.07.1963

1.2. Nacionalidade: Brasileira

1.3. Naturalidade: SÃO PAULO/SP

1.4. Estado Civil: solteira

1.5. Filiação: Pai: Oscar Barbosa dos Santos

Mãe: Ilka Rodrigues dos Santos

1.6. Profissão: Química

1.7. Documento de Identidade: 103.777.098-3

1.8. Cadastro de Pessoa Física: CIC 248.661.643-87

1.9. Endereço: Conj. Leal, Qd-O, no.30

65.040 – 780 São Luís – Maranhão

1.10. Endereço Profissional: Depto. Tecnologia Química – UFMA

Campus do Bacanga – Av. Portugueses, s/nº

65.000 São Luís - Maranhão

2. GRADUAÇÃO

2.1. Curso de Química Industrial, concluído em 14/01/1985, na Universidade Federal do Maranhão

2.2. Mestre em Química, Área de Concentração Química Analítica, concluído em 27/07/1989, na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

2.3. Doutorado em Química, Área de Concentração Química Analítica, em andamento, no Instituto de Química de Araraquara - Universidade Estadual Paulista

3. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS DURANTE O CURSO

- SANTOS, T.C.R.; ROCHA, J.C.; BARCELÓ, D. Multiresidue analysis of pesticides used in rice cultures by on-line solid phase extraction followed by LC/DAD. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, v.70, p.19-28, 1998.
- SANTOS, T.C.R.; ROCHA, J.C.; ALONSO, R.M.; MARTÍNEZ, E.; IBAÑEZ, C.; BARCELÓ, D. Rapid degradation of propanil in rice crop fields. **Environ. Sci. Technol.**, v.32, p.3479-3484, 1998.

4. TRABALHOS CIENTÍFICOS SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO

- SANTOS, T.C.R.; ROCHA, J.C.; BARCELÓ, D. Degradation and storage of rice pesticides. Enviado a **Rev. Environ. Contam. Toxicol.**
- SANTOS, T.C.R.; ROCHA, J.C.; BARCELÓ, D. Determination of acidic and neutral herbicides and clofibric acid using on-line liquid-solid extraction followed by liquid chromatography with diode array and atmospheric pressure chemical ionization - mass spectrometric detectors. Enviado a **J. Chromatogr.**

5. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

- SANTOS, T.C.R.; ROCHA, J.C.; BARCELÓ, D. Multiresidue rice pesticides analysis by on-line solid phase extraction followed by LC/DAD. Influence of humic and fulvic acids isolated from a Brazilian estuary. In: **6th Symposium on Chemistry and Fate of Modern Pesticides**. Amsterdam, 1997.
- SANTOS, T.C.R.; ROCHA, J.C.; ALONSO, R.M.; BARCELÓ, D. Rapid degradation of propanil and temephos from paddy waters. In: **8th Symposium on Handling of Environmental and Biological Samples in Chromatography**, Almería, 1997.
- SANTOS, T.C.R.; ROCHA, J.C.; ALONSO, R.M.; BARCELÓ, D. Identification of herbicides and their metabolites in rice paddy water by on-line LC/DAD/APCI-MS. In: **XXVII Reunión Científica del grupo de Cromatografía y Técnicas Afines – Reunión Internacional**, Lugo, 1998.
- SANTOS, T.C.R.; ROCHA, J.C.; ALONSO, R.M.; BARCELÓ, D. Monitoramento de pesticidas utilizados em cultivos de arroz na região do Delta do Ebro – Espanha. In: **XXXVIII Congresso Brasileiro de Química**, São Luís, 1998.
- SANTOS, T.C.R.; ROCHA, J.C.; BARCELÓ, D. Determinação de herbicidas aplicados em campos de arroz utilizando-se extração *on-line* e cromatografia líquida-espectrometria de massas (SPE/LC/APCI-MS). In: **22^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Poços de Caldas, 1999.

“Buscai, pois, em primeiro lugar o reino de Deus, e a sua justiça, e tudo vos será dado por acréscimo.”

Lc 12, 31

A Deus, por sua infinita bondade

A Oscar e Ilka Santos

Pelo incentivo, e por me fazerem acreditar que tudo é possível para quem persevera em seus ideais

AGRADECIMENTOS

Reconhecer as inúmeras contribuições que várias pessoas deram ao longo ao trabalho não é uma tarefa fácil. Em primeiro lugar, porque um simples e singelo agradecimento não estará, de forma alguma, à altura das relevantes contribuições. Além disso, a falta de espaço restringirá a expressão do agradecimento. Gostaria de desculpar-me com as pessoas que não pude citar textualmente e agradecer, em particular:

a todos os colegas do Departamento de Química Analítica, em especial ao Prof. Dr. Julio Cesar Rocha, por sua orientação, confiança e amizade;

ao Dr. Damiá Barceló, pela oportunidade de desenvolver a maior parte do trabalho experimental no Centro de Investigação e Desenvolvimento – Conselho Superior de Investigação Científica - CID/CSIC – Barcelona, Espanha;

aos funcionários da Seção de Pós-Graduação do Instituto de Química da UNESP: Izolina Aparecida Fachini, Sandra Regina Pavanelli e Vilma Aparecida Pestana, pelo simpático atendimento;

aos funcionários do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da UNESP: Marie Isilda Aparecida Hogata e Rosemary Camargo Gabarron;

aos funcionários da Biblioteca do Instituto de Química da UNESP, em especial à Sr^{ta}. Valéria Aparecida Moreira Novelli, Sr^a. Priscila Carreira Bitencourt Vicentini e Fábio

Luiz Alcedo, pela atenciosa orientação quanto à bibliografia e assuntos em informática, e aos funcionários da Seção de Fotocópias Reinaldo e Bira;

às atenciosas e solícitas pessoas que tão bem me acolheram no Departamento de Química Ambiental do CID/CSIC, em especial meu reconhecimento pela amizade e colaboração das Sr^{as}. Rosa Maria Alonso e Roser Chaler Ferrer, técnicas responsáveis pelo Laboratório de Espectrometria de Massas e Cromatografia, e Sr^s. Juan Pablo Vigo e Rosa Maria Mass, por seu apoio e auxílio em assuntos do mundo da informática;

aos queridos amigos da família Oller, em especial à Anna Oller Vilanova, por seu carinho e amizade durante os dois anos em Barcelona;

aos amigos “brasileiros”, com os quais compartilhei a saudade do nosso país: Fátima Teresa Alves, Patrícia, Reinaldo e Daniel Marchetto, Diana Bahia, Gilvanda Nunes, Ilda Toscano, Regina Cicarelli, Irene Aleluia e Elba Santos;

aos amigos de Araraquara, pela amizade e carinho: Ângela Regina Araújo, Henrique Celso, Júlia e Caio Trevisan, Cláudia Joseph Nheme, Lourdes Campanelli, André Luís Dessi e família;

à CAPES-PICD e à Universidade Federal do Maranhão pelo apoio financeiro, sem o qual não teria sido possível a realização desse projeto.

“Nunca considere seu estudo como uma obrigação, mas sim como a oportunidade indescritível de aprender sobre a influência libertadora da beleza no domínio do espírito, para seu prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual pertencerá seu trabalho futuro.”

Albert Einstein

(1879-1955)

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	iii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	iv
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	ix
1- DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS EM CAMPOS DE CULTIVO DE ARROZ	
1.1- Introdução	1
1.2- Condições nos campos de arroz e processos de transformação dos pesticidas	2
1.3- Degradação de herbicidas	9
1.3.1- Molinato	10
1.3.2- Thiobencarb	13
1.3.3- Bensulfuron metílico	16
1.3.4- Herbicidas ácidos	18
1.4- Degradação de inseticidas	20
1.4.1- Carbofuran	21

1.4.2- Diazinon	24
1.4.3- Paration metílico	26
1.4.4- Fenitrothion	28
1.4.5- Temefós	31
2- O HERBICIDA PROPANIL E PROPOSTAS DO TRABALHO	
2.1- A tendência mundial no uso de herbicidas	35
2.2- O herbicida propanil	37
2.3- Degradação do propanil	39
2.4- Aspectos toxicológicos	43
2.5- Propostas desse trabalho	45
3- MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1- Coleta e extração das substâncias húmicas	47
3.2- Caracterização dos ácidos húmicos	50
3.3- Estudos de degradação do herbicida propanil	51
3.3.1- Localização da área utilizada no estudo	51
3.3.2- Coleta das amostras	53
3.3.3- Estudo de degradação do propanil em condições controladas no laboratório	54

3.3.4- Metodologia de análise	55
3.3.4.1- Solventes e padrões	55
3.3.4.2- Pré-concentração das amostras de água e extração das amostras de solo	56
3.3.4.3- Análise cromatográfica	59

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1- Extração e purificação das substâncias húmicas	63
4.2- Caracterização dos ácidos húmicos	67
4.2.1- Análise elementar	67
4.2.2- Estudos espectroscópicos	69
4.3- Estudos de degradação do herbicida propanil	72
4.3.1- Pré-concentração das amostras de água	72
4.3.2- Análise cromatográfica	84
4.3.3- Detecção do propanil e 3,4-dicloroanilina por APCI-MS	89
4.3.4- Degradação do propanil nos campos de arroz	95
4.3.5- Estudos de degradação do propanil em laboratório	106

5- CONCLUSÕES

5.1- Método de pré-concentração e análise	113
--	------------

5.2- Degradação do propanil nos campos de arroz e em condições controladas no laboratório	114
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
7- APÊNDICES	149

RESUMO

A aplicação de um pesticida sobre culturas agrícolas implica em processos de transformação do composto e no conseqüente aparecimento de produtos de degradação resultantes desses processos. Em campos de arroz onde, em geral, o cultivo é feito em solos alagados, as condições peculiares levam a processos característicos, predominando mecanismos diferentes daqueles observados nas culturas feitas em solos secos. Embora o herbicida propanil seja extensivamente utilizado em cultivos de arroz, poucos estudos têm tratado da degradação nas condições comumente encontradas nos campos.

Propanil e seu produto de degradação majoritário, 3,4-dicloroanilina (DCA), foram monitorados em águas e solo de campos de arroz do Delta do Ebro (Espanha). A determinação em amostras de água foi feita por análise *on-line* SPE/LC/DAD/APCI-MS, utilizando como adsorvente estireno-divinilbenzeno (PLRP-S). Para amostras de solo, a extração foi feita com metanol (em sistema Soxhlet) e *clean-up* com Florisil. A análise por cromatografia líquida permitiu detecção sensível e reprodutiva por conjunto de diodos, bem como a confirmação inequívoca dos compostos por espectrometria de massas. As concentrações do herbicida nas águas dos campos de arroz variaram entre 1,89-71,07 ng/mL, enquanto maiores concentrações foram determinadas para DCA (18,54-469,97 ng/mL). Os tempos de meia-vida calculados para o herbicida e seu principal produto de degradação foram de 1,24-3,83 e 1,58-1,63 dias, respectivamente. Em solo, a transformação do propanil também foi rápida, com persistência do DCA até um mês após a aplicação do herbicida (concentração de $119,7 \pm 22,1$ ng/g).

O estudo de degradação do propanil nas condições controladas em laboratório evidenciou a influência da matéria orgânica no processo de transformação do herbicida. A forte interação com ácidos húmicos extraídos de sedimento indicou que, além dos fatores biológicos, já citados na literatura, outros mecanismos também interferem na degradação do herbicida.

ABSTRACT

The application of pesticide over cultivated areas implies changes to the compound, resulting in degradation products. In general, rice is cultivated in swampy areas; therefore, these peculiar conditions result in specific processes differing from those observed on dry soils. Although the extensive usage of propanil herbicide around the world, few studies concerning degradation on paddy field conditions have been carried out.

Propanil and its major degradation product, 3,4-dichloroaniline (DCA), were monitored in surface water and soil samples from the rice fields of the Ebro Delta area (Spain). The determination in water samples was made by on-line SPE/LC/DAD/APCI-MS, using styrene-divinylbenzene copolymer (PLRP-S) as a sorbent material. In soil samples, the extraction was made with methanol (using Soxhlet system) and then clean-up with Florisil. The liquid chromatographic analysis allowed a sensitive and reproducible detection by diode array, and also an unequivocal confirmation by using a mass spectrometric detector. Propanil's concentration in water samples of the rice fields varied from 1.89-71.07 ng/mL, while higher concentrations of DCA were determined (18.54-469.97 ng/mL). The herbicide and its degradation product exhibited half-lives of 1.24-3.83 and 1.58-1.63 days, respectively. In the paddy soil, propanil also transformed very quickly to DCA, with the evidence of this compound being persistent up to one month after herbicidal application (concentration of 119.7 ± 22.1 ng/g).

Under controlled conditions the laboratory studies demonstrated the influence of organic matter over the herbicide transformation. A strong interaction with humic acids extracted from sediments pointed out that, besides the biological factors already stated in literature, other mechanisms also influence the propanil degradation.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- AF: ácidos fúlvicos
- AH: ácidos húmicos
- APCI: ionização química em pressão atmosférica
- DAD: detector de conjunto de diodos
- DCA: 3,4-dicloroanilina
- DOC: carbono orgânico dissolvido
- EPA: “Environmental Protection Agency”; Agência de Proteção Ambiental
- GC: cromatografia gasosa
- ha: hectare (1 ha = 10.000 m²)
- HPLC: “high performance liquid chromatography”; cromatografia líquida de alta eficiência
- i.a.: ingrediente ativo
- IR: infravermelho
- LC: cromatografia líquida
- LC₅₀: concentração letal para metade dos organismos expostos ao pesticida
- LD₅₀: dose letal para metade dos organismos testados
- LLE: extração em fase líquida
- psi: “pounds per square inch”; libras por polegada ao quadrado (1 psi \cong 6,89 x 10³ Pa)
- MATC: “maximum acceptable toxicant concentration”; máxima concentração entoxicante aceitável
- MRM: método de análise multiresíduos
- MS ou MSD: detector espectrométrico de massas

- NOEL: “no observable effect level”; dose máxima de pesticida, em estudo toxicológico, no qual nenhum efeito biologicamente adverso é observado
- OSP: “organic sample preparator”; sistema de pré-concentração de compostos orgânicos
- SAMOS: “system for the automated monitoring of organic pollutants in surface water”; sistema automatizado de medida de micropoluentes em águas superficiais
- SH: substâncias húmicas
- SIM: “selected ion monitoring”; monitoramento dos fragmentos (íons) selecionados
- SPE: extração em fase sólida
- t: tonelada (1 t = 1.000 kg)
- $t_{1/2}$: tempo de meia-vida
- TCAB: 3,3',4,4'-tetracloroazobenzeno
- TCAOB: 3,3',4,4'-tetracloroazoxybenzeno
- UV-VIS: ultravioleta-visível
- WHO: “World Health Organization”; Organização Mundial de Saúde

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1- Rotas de transformação do molinato em campos de arroz 13**
- Figura 2- Rotas de transformação do thiobencarb nos campos de arroz
15**
- Figura 3- Rotas de transformação do MCPA em campos de arroz 20**
- Figura 4- Rotas de transformação do carbofuran em campos de arroz
23**
- Figura 5- Rotas de transformação do paration metílico em campos de
arroz 27**
- Figura 6- Rotas de degradação do fenitrothion em águas estuarinas 29**
- Figura 7- Rotas de degradação do temefós 32**
- Figura 8- Tendência mundial no uso de pesticidas 36**

Figura 9- Distribuição mundial de pesticidas aplicados, baseada em valores de mercado, 1993	37
Figura 10- Rotas de degradação do propanil em água	40
Figura 11- Diagrama de extração e purificação das substâncias húmicas	48
Figura 12- Esquema de purificação dos ácidos húmicos com resinas de troca iônica	49
Figura 13- Localização do Delta do Ebro (Tarragona, Catalunya, Espanha)	51
Figura 14- Esquema do sistema <i>on-line</i> representando a etapa de pré-concentração da amostra via OSP-2, com programação em bomba L-6200A (Val.1) e eluição simultânea com bomba LC (Val.2).	57
Figura 15- Esquema da interface de ionização química em pressão atmosférica (APCI) do instrumento LC/MS, modelo HP 1100	60

- Figura 16- Espectro de infravermelho obtido para amostra de ácidos húmicos extraídos do sedimento 71**
- Figura 17- Espectro de infravermelho dos ácidos fúlvicos extraídos do sedimento 72**
- Figura 18- Recuperações de propanil e 3,4-dicloroanilina em função do volume de amostra pré-concentrada no adsorvente PLRP-S 78**
- Figura 19- Efeito do pH da amostra na pré-concentração de água contendo 2 ng/mL de vários pesticidas e 10 mg/L de ácidos húmicos 81**
- Figura 20- Influência da concentração de ácidos húmicos na recuperação dos pesticidas para amostras de água em pH 3,0 e pH 7,0 83**
- Figura 21- Injeção direta de 10 µL de solução 20 ng/mL e Pré-concentração de 75 mL de água Milli-Q fortificada com 2 ng/mL de cada pesticida usando sistema *on-line* 87**
- Figura 22- Espectros de UV-VIS obtidos para os pesticidas 90**

- Figura 23- Concentrações de propanil e 3,4-dicloroanilina obtidas em águas dos campos de arroz agroambiental e de controle do Delta do Ebro, Espanha 97**
- Figura 24- Produtos de degradação inicialmente formados a partir do propanil 100**
- Figura 25- Cromatograma obtido em análise *on-line* SPE/LC/DAD de 75 mL de amostra de água coletada do campo de controle (Delta do Ebro, Espanha) 101**
- Figura 26- Cromatogramas dos íons selecionados e íons totais (TIC) obtidos na análise *on-line* SPE/LC/APCI-MS (ionização em modo positivo) para água coletada do campo de controle (Delta do Ebro, Espanha) 102**
- Figura 27- Evolução dos níveis de propanil em águas dos campos de arroz agroambiental e de controle do Delta do Ebro, Espanha, e resultados de regressão linear obtidos para o campo de controle 103**
- Figura 28- 3,4-dicloroanilina e herbicidas derivados 105**

Figura 29- Percentagem de propanil recuperado em água Milli-Q fortificada com o herbicida (10 ng/mL) a 4 °C, a 20 °C, a 35 °C sob irradiação da lâmpada Suntest e com adição de 10 mg/L de AH; aparecimento de DCA a 20 °C e com adição de 10 mg/L de AH 109

Figura 30- Cromatogramas obtidos por análise *on-line* SPE/LC/DAD para a degradação de propanil em água Milli-Q fortificada (10 ng/mL), após 7 dias a 4 °C, a 20 °C, e a 20 °C contendo 10 mg/L de AH após 120 horas sob irradiação da lâmpada Suntest sem adição de AH e contendo 10 mg/L de AH 111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Perda do molinato em um campo de cultivo de arroz	11
Tabela 3- Programação <i>on-line</i> de condicionamento, pré-concentração, <i>clean-up</i> e eluição das amostras de água em pré-colunas contendo PLRP-S	58
Tabela 4- Resultados da análise elementar obtidos para os ácidos húmicos extraídos do sedimento. Comparação com valores citados na literatura	68
Tabela 5- Mecanismos de separação envolvidos, condições de eluição e principais compostos retidos nos diversos adsorventes utilizados em SPE	75
Tabela 6- Recuperação dos pesticidas extraídos em pré-colunas contendo PLRP-S. Valores calculados por comparação com injeção direta das mesmas quantidades de cada pesticida (200 ng)	77
Tabela 7- Avaliação do método SPE <i>on-line</i>. Comparação dos resultados obtidos por injeção direta e com pré-concentração	79

Tabela 8- Dados de calibração para a pré-concentração de 75 mL de água Milli-Q em pré-coluna contendo PLRP-S 88

Tabela 9- Fragmentação e abundância relativa obtidas por LC/APCI-MS para propanil e 3,4-dicloroanilina em modo de ionização positiva (PI) e negativa (NI) 94

Tabela 10- Tempos de meia-vida do propanil em diferentes condições 112

1.1- Introdução

O arroz é uma importante fonte de nutrientes e, como tal, faz parte da alimentação diária de povos das mais variadas culturas. Em todo o mundo, cerca de 145,1 milhões de hectares são utilizados para cultivo desse cereal (KUWATSUKA, 1983). Só no Brasil, a área utilizada no período 1997/98 foi de 3,204 milhões de hectares, com produção total de 8,511 milhões de toneladas, segundo dados fornecidos pelo Instituto de Economia Agrícola (CHABARIBERY & MARTINS, 1998).

Em geral, o ciclo do arroz dura de quatro a cinco meses, iniciando no final da primavera e começo do verão. Em países tropicais pode ocorrer mais de um ciclo anual, nos períodos úmido e de seca (LOAICIGA & ROBINSON, 1995). O cultivo do arroz pode ser feito em condições de sequeiro mas, na maioria das vezes, é feito em solos alagados.

As condições ambientais durante o cultivo incluem temperatura e umidade relativamente elevadas, tornando a cultura particularmente suscetível a uma grande variedade de pragas (SETHUNATHAN *et al.*, 1975). Para garantir boas safras são necessários, portanto, diferentes tipos e classes de pesticidas. Nos Estados Unidos, onde a área cultivada é de 3,87 milhões de hectares, são aplicados anualmente 8,19 mil toneladas de ingredientes ativos de diversos pesticidas, de acordo com dados obtidos pela United States Geological Survey (USGS, 1998). Os tipos de pesticidas, as quantidades e o número de aplicações feitas podem variar em função das necessidades encontradas durante o cultivo do cereal. No entanto, elevadas quantidades são frequentemente aplicadas, tornando o cultivo de arroz uma fonte em potencial de contaminação de solos e águas. Os pesticidas presentes na água podem ser transportados através da drenagem dos campos, contaminando locais

bem distantes das áreas de cultivo (GINN & FISCHER, 1974; GOODRICH *et al.*, 1991; IWAKUMA *et al.*, 1993; PEREIRA & HOSTETTLER, 1993; TEJADA, 1995; WAUCHOPE, 1978). Em regiões tropicais o problema da contaminação pode agravar devido às doses extras de pesticidas geralmente aplicadas sobre as culturas (ABDULAH *et al.*, 1997; AMBRIDGE, 1991).

Apesar da aplicação rotineira de grandes quantidades de pesticidas, existem poucas referências bibliográficas a respeito dos processos de transformação dessas substâncias orgânicas. De fato, as condições encontradas em solos alagados diferem consideravelmente daquelas observadas nos plantios feitos em solos secos. As características do solo alagado também não podem ser comparadas às aquelas encontradas em ambientes aquáticos. O estudo da degradação do pesticida deve considerar as reais condições nos campos de arroz, pois a persistência e transformação dos pesticidas nesses ecossistemas têm características bastante peculiares.

1.2- Condições nos campos de arroz e processos de transformação dos pesticidas

O comportamento do pesticida é influenciado por diversos fatores, quais sejam: (1) método de aplicação, (2) propriedades do solo, (3) propriedades do pesticida e (4) condições ambientais.

O método utilizado para aplicação do pesticida influi diretamente nos processos de transformação e na persistência da substância no ambiente. Boa parte dos pesticidas utilizados no cultivo de arroz são aplicados por pulverização manual ou aérea, embora em alguns casos o produto seja aplicado na forma granular, misturado com as sementes, como o dimipiperate e o carbofuran. Quanto maior o

tempo de contato do pesticida com a atmosfera e, de acordo com as propriedades físico-químicas da substância (em especial, sua pressão de vapor e a constante da Lei de Henry), maior será a probabilidade de que uma fração considerável da substância seja volatilizada antes de atingir diretamente a cultura. O produto comercial aplicado muitas vezes contém substâncias denominadas coadjuvantes (p. ex: agentes molhantes e espalhantes, emulsionantes ou adesivos) os quais influenciam na solubilidade e dispersão dos pesticidas. Estes fatores, associados às condições climáticas, influem na volatilização da substância ainda na atmosfera (GERSTL, 1991).

No momento que o pesticida atinge os campos, a molécula da substância poderá ser retida pelas partículas sólidas presentes na água ou por constituintes do solo (adsorção/desorção), poderá ser transportada através do solo (lixívia) ou volatilizada para a atmosfera ou ainda sofrer degradação biótica (biodegradação) ou abiótica (fotodegradação, hidrólise). A intensidade que o pesticida sofrerá tais processos dependerá das propriedades físico-químicas da substância, das propriedades do solo alagado e das condições ambientais.

O solo dos campos de arroz apresenta propriedades físicas, químicas e biológicas próprias. Em geral o cultivo é feito em solos próximos a fontes de águas naturais, tais como rios, deltas de rios ou estuários, devido à necessidade de grandes volumes de água na manutenção das extensas áreas alagadas (SETHUNATHAN *et al.*, 1991). A preparação do solo para o cultivo inclui nivelamento da terra e construção de pequenos diques para manter a água nos campos. Após o solo ser arado os campos são alagados e, durante os 4-5 meses de cultivo, uma camada de água de 5-10 cm é, em geral, mantida sobre o solo. Os campos costumam ser drenados quarenta dias antes da colheita ou eventualmente

antes da aplicação de alguns herbicidas. Nos intervalos entre os cultivos o solo é também regularmente alagado.

Durante os longos períodos que o solo permanece submerso, o oxigênio dissolvido na água ou retido no solo é consumido, e o solo vai-se tornando predominantemente reduzido, adquirindo uma coloração cinza escura. Os íons ferro e manganês presentes no solo são reduzidos, podendo movimentar-se por difusão, atingindo a camada oxigenada na superfície do solo, onde são oxidados e precipitados juntamente com sílica e fosfato. Dessa forma, a superfície do solo apresenta uma camada oxidada mais superficial, uma zona onde estão as raízes das plantas de arroz e logo a zona em que ferro e manganês estão oxidados. Em alguns tipos de solo, a perda de íons ferro da superfície causa o deslocamento de cátions para fora da zona reduzida (processo denominado “ferrólise”). Quando o solo é drenado e seco, o ferro reduzido é reoxidado e novamente precipitado. Nestas condições, o íon predominante é o H^+ , resultando na acidificação do solo e na desintegração da argila (PONNAMPERUMA, 1972).

O alagamento do solo causa a inatividade dos microorganismos aeróbicos e a proliferação de microorganismos facultativos e anaeróbicos os quais causarão a redução das espécies orgânicas e inorgânicas presentes. Os microorganismos anaeróbicos atuam em menores níveis de energia e, portanto, a biodegradação da matéria orgânica nestas condições tende a ser mais lenta. Assim, os herbicidas molinato, tebufenocide e oxifluorfen tendem a ser mais persistentes em solos anaeróbicos (TOMLIN, 1995), enquanto o inseticida diazinon tem degradação mais rápida (SETHUNATHAN, 1972). No caso diazinon, a biodegradação anaeróbica resulta no acúmulo de 2-isopropil-6-metil-4-pirimidina, e a completa mineralização do inseticida não é observada nestas condições (PONNAMPERUMA, 1972). A redução

em solos alagados depende de vários fatores, tais como conteúdo de matéria orgânica disponível, temperatura e pH do solo (WALKER, 1988). A aplicação de fertilizantes contendo N, P e K em solos deficientes desses nutrientes poderá acelerar a redução nos solos alagados (PONNAMPERUMA, 1972).

Alterações eletroquímicas também ocorrem nos solos alagados. Dentre as várias alterações cita-se o decréscimo no potencial redox, aumento do pH para solos ácidos e decréscimo do pH para solos alcalinos, variações na força iônica e na condutância, mudanças no equilíbrio mineral e reações de troca de cátions. Logo após o alagamento, o pH decresce devido ao acúmulo de CO₂ produzido pela respiração das bactérias aeróbicas mas, em seguida, volta a subir devido a redução do solo. Essas variações do pH durante o alagamento podem alterar a rota de degradação do pesticida. Embora a persistência de um pesticida sofra pouca influência do pH do solo, sabe-se que alguns organofosforados hidrolizam rapidamente em pH elevado. Também as mudanças no potencial redox após o alagamento de solos contendo alto teor de matéria orgânica podem causar a alteração das rotas de degradação do pesticida (CROSBY, 1983; SETHUNATHAN *et al.*, 1991).

O alagamento do solo permite a fácil lixiviação de pesticidas solúveis em água. O apêndice 1 apresenta uma lista dos pesticidas utilizados em campos de cultivo de arroz e suas principais propriedades físico-químicas. Embora as aplicações sejam características de cada cultura, de acordo com as necessidades específicas, o apêndice mostra dados compilados para pesticidas atualmente em uso nos campos de cultivo de arroz. Ainda que os parâmetros físico-químicos tenham sido, em geral, obtidos em condições controladas no laboratório, dados de solubilidade em água, pressão de vapor, e coeficientes de distribuição no sistema,

entre outros, podem fornecer indicativo da tendência de disseminação do pesticida nos campos de arroz.

As propriedades físico-químicas do pesticida e as características do solo alagado influenciarão diretamente na mobilidade através do solo. A mobilidade do pesticida está inversamente relacionada com os processos de adsorção da molécula. Em geral pode-se afirmar que um aumento no conteúdo de água e na temperatura reduz a adsorção e aumenta a mobilidade através do solo. Entretanto, um aumento no conteúdo de argila e matéria orgânica, assim como a presença de plantas, aumenta a adsorção e, conseqüentemente, reduz a mobilidade.

A interação entre a matéria orgânica e as moléculas dos pesticidas tem sido extensivamente indicada como um dos principais mecanismos de adsorção (BARCELÓ & HENNION, 1997b; GERSTL, 1991; SCHWARZENBACH *et al.*, 1993). O coeficiente de adsorção do carbono orgânico do solo, K_{oc} , é um importante parâmetro físico-químico do pesticida, sendo obtido a partir da razão entre a concentração do pesticida adsorvido e sua concentração na solução do solo (coeficiente de adsorção, K_d), considerando-se o conteúdo de matéria orgânica. O valor de K_{oc} do pesticida fornece um bom indicativo da sua mobilidade. Pesticidas com K_{oc} inferior a $50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ são considerados muito móveis, aqueles com K_{oc} entre 150 e $500 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ são de mobilidade moderada e pesticidas com K_{oc} superior a 2000 apresentam pouca mobilidade através do solo.

Um parâmetro mais abrangente na determinação da tendência de lixívia do pesticida é o índice GUS (Ground Ubiquity Score), o qual considera a persistência do pesticida no solo, ou seja, o tempo de meia-vida, $t_{1/2}$. Segundo a equação: $GUS = \log t_{1/2}(4 - \log K_{oc})$, substâncias com índice superior a 2,8 são facilmente lixiviadas e podem contaminar fontes de águas subterrâneas, enquanto pesticidas com menores

índices tendem a passar por outros processos de transformação e, por conseguinte, dificilmente contaminarão as águas subterrâneas (GUSTAFSON, 1989).

Para a maioria dos pesticidas utilizados em cultivos de arroz a lixívia através do solo não é significativa e a fração adsorvida no solo se mantém nas camadas mais superficiais (JONHSON & LAVY, 1994). Desta forma, a contaminação de águas subterrâneas não é muito freqüente, mas sim a contaminação das águas superficiais devido ao escoamento da água dos campos de arroz. No caso de herbicidas ácidos ou dos organofosforados a mobilidade é diretamente influenciada pelo pH, e em solos com pH elevado essas substâncias podem ser mais facilmente lixiviadas. Entretanto, estudos feitos com os herbicidas ácidos 2,4-D e MCPA e com os pesticidas carbofuran, triclopyr, benomil e thiobencarb indicaram que estas substâncias são rapidamente transformadas e, portanto, não contaminam águas subterrâneas (JONHSON *et al.*, 1995).

As diversas classes de pesticidas atualmente utilizadas no plantio do arroz são suficientemente solúveis, permanecendo dissolvidos na água dos campos. A rasa camada de água e as elevadas temperaturas observadas durante o cultivo facilitam a volatilização de uma fração do pesticida. A volatilização em solos alagados é bem maior que em solos secos, pois em solos secos outros processos, tais como forte adsorção no solo, irão competir com a volatilização (GERSTL, 1991).

A solubilidade do pesticida em água e sua pressão de vapor, além das condições ambientais nos campos, influenciarão diretamente a tendência de co-
evaporação juntamente com a água dos campos. Outro parâmetro físico-químico que melhor indica a tendência de volatilização é a constante da Lei de Henry, H, que relaciona a concentração do substância no ar e sua concentração em água, no equilíbrio. A constante da Lei de Henry, estimada a partir dos valores experimentais

de solubilidade em água e pressão de vapor, está diretamente relacionada com a tendência de volatilização do pesticida. Desta forma, pesticidas como diclorvos, clorpirifos e bifenoxy, com elevados valores de H, tendem a ser facilmente volatilizados nos campos de arroz (BARCELÓ & HENNION, 1997b). Vários herbicidas, em especial molinato e thiobencarb, também sofrem intensa volatilização (KUWATSUKA, 1983; SEIBER *et al.*, 1986).

Fotodegradação é outra via de transformação para os pesticidas dissolvidos na água dos campos de arroz. A intensa radiação solar e as elevadas temperaturas fornecem a energia necessária para as transformações das moléculas do pesticida no meio aquoso. Thiobencarb, por exemplo, é intensamente fotodegradado, embora não absorva radiação ultravioleta em soluções aquosas, (CROSBY, 1983; GEVER *et al.*, 1996).

Os pesticidas dissolvidos na água dos campos podem também ser bioconcentrados em plantas e organismos vivos do ecossistema. A bioconcentração está diretamente relacionada com a lipofilicidade do pesticida, expressa pelo coeficiente de partição n-octanol-água, K_{ow} , o qual é a razão entre as concentrações nas fases n-octanol e água, no equilíbrio, ou está relacionada com o fator de bioconcentração da substância (BCF). Pesticidas com valores de $\log K_{ow}$ superior a 4-5 são caracterizados como apolares. Dentre as várias classes de pesticidas utilizados em cultivo de arroz, alguns organofosforados (p. ex: clorpirifos, fention, pirimifos etílico e temefós) e o herbicida ácido bentazon apresentam $\log K_{ow}$ superior a 4,5 e, portanto, podem ser facilmente acumulados nos organismos aquáticos presentes nos campos de arroz (BARCELÓ & HENNION, 1997b; MABURY *et al.*, 1996).

Em síntese, as condições nos campos de arroz fazem com que estes funcionem como verdadeiros reatores químicos, com a energia necessária para as transformações sendo fornecida pelas elevadas temperaturas e pela intensa radiação solar. A presença de diversos reativos em meio aquoso, tais como íons hidroxila, amônia, amina e sulfetos, oxigênio dissolvido e outros agentes oxidantes ou redutores, uma variedade de microorganismos aeróbicos e, predominantemente, anaeróbicos, além das variações no pH e no potencial de oxi-redução, também favorecem as transformações dos pesticidas nesses ecossistemas. Dessa forma, a persistência dos pesticidas nos campos de arroz tende a ser diferente daquela observada em outros tipos de cultivos, resultando em alterações nas principais vias de transformação e na possível formação de distintos produtos de degradação.

1.3- Degradação de herbicidas

Dentre os diferentes tipos de pesticidas aplicados em cultivo de arroz os herbicidas são os mais amplamente utilizados devido a proliferação de ervas nas condições alagadas dos campos. As classes de herbicidas atualmente aplicadas incluem tiocarbamatos (ex: molinato e thiobencarb), anilidas (ex: propanil e butacloro), éteres difenílicos (ex: clornitrofen e bifenox) e herbicidas ácidos (ex: bentazon) ou fenoxiacéticos (ex: MCPA e 2,4-D), dentre outras. Em certas circunstâncias, uma forma de evitar o uso excessivo dos herbicidas é elevar o nível de água nos campos, embora na maioria das vezes o uso seja inevitável. Os herbicidas utilizados em cultivo de arroz são, em geral, pré-emergentes, ou seja, são aplicados antes do aparecimento da planta do arroz ou ainda quando surgem nesta as primeiras folhas. Outros herbicidas são pós-emergentes como, no caso, os

fenoxiacéticos. Algumas vezes, a aplicação do herbicida pode ser feita concomitantemente com a utilização de fertilizantes.

A maioria dos herbicidas utilizados em cultivos de arroz têm em comum a seletividade, ou seja, atuam especificamente em determinados tipos de ervas. Além disso são sistêmicos, sendo absorvidos e translocados através das folhas e raiz (exceto thiobencarb). Herbicidas sistêmicos deverão, portanto, agir efetivamente no controle das ervas e, em princípio, causar menores alterações no ecossistema.

1.3.1- Molinato

O molinato é, provavelmente, um dos herbicidas mais extensivamente utilizados em cultivos de arroz em todo o mundo, em termos de frequência e quantidades aplicadas. Nos Estados Unidos, 40% dos cultivos feitos na região da Califórnia (área de cultivo com cerca de 220.000 ha) utilizam molinato, em quantidades anuais de 697 toneladas de ingrediente ativo. Similares quantidades de molinato são também aplicadas na área do Delta do Ebro (sudeste da Espanha), onde 18.000 ha são utilizados para cultivo de arroz, com aplicação anual do herbicida em torno de 68 toneladas de ingrediente ativo. (BARCELÓ *et al.*, 1996; MABURY *et al.*, 1996; THURMAN & MEYER, 1996). No Brasil, o herbicida também consta como um dos mais utilizados em cultivo de arroz.

O molinato é um herbicida sistêmico e seletivo, pertencente à classe dos tiocarbamatos, sendo usado para controle das ervas de água em cultivos de arroz, mais especificamente no controle da *Echinochloa spp*, por inibição da germinação. O herbicida é aplicado antes ou imediatamente após a semeadura do arroz, em quantidades típicas próximas a 5,6 kg i.a./ha (JOHNSON & LAVY, 1995).

Molinato tem solubilidade média em água (88 mg/L, a 20 °C) e distribui-se rapidamente sobre os campos de arroz. A maior parte do que atinge os campos está predominantemente dissolvida na camada de água, com uma pequena fração fracamente associada aos constituintes do solo. SEIBER *et al.* (1986) observaram que 87% do molinato está presente nas águas do campos 24 horas após a aplicação do herbicida. No entanto, vários estudos têm demonstrado que a principal rota de transformação nos campos de arroz é através da volatilização. SODERQUIST *et al.* (1977) mostraram que, durante a aplicação aérea de molinato sobre os campos previamente alagados, a maior parte do herbicida foi volatilizado (75 a 85%). O herbicida é relativamente estável sob radiação UV e a fotodegradação nos campos não é significativa (Tabela 1).

Tabela 1- Perda do molinato em um campo de cultivo de arroz*.

Processo	Perda estimada (%)
Adsorção no solo e metabolismo	< 10
Tomada pelas plantas e metabolismo	< 5
Metabolismo de microorganismos em água	< 1
Hidrólise	< 1
Fotólise	5 – 10
Volatilização para a atmosfera	75 - 85

*Adaptada de SODERQUIST *et al.* (1977)

O desaparecimento do molinato nos campos de arroz segue uma relação exponencial, com rápida transformação em uma primeira fase seguida de lenta disseminação (CARRASCO *et al.*, 1992; CROSBY, 1983; JOHNSON & LAVY, 1995; MABURY *et al.*, 1996). A persistência nos campos geralmente depende da taxa de

aplicação e, em solos tratados com quantidade excessiva do herbicida, tempos de meia-vida maiores foram observados (DEUEL *et al.*, 1978).

THOMAS & HOLT (1980) observaram que a persistência do molinato no solo depende basicamente das condições de aplicação. Em solos alagados a transformação do herbicida é lenta, com tempo de meia-vida de 10 semanas e um lento decréscimo nas concentrações residuais. Entretanto, em solos não-alagados a transformação é bem mais rápida ($t_{1/2} = 3$ semanas). A transformação do molinato em solos alagados ou mesmo estéreis é bem mais lenta, sugerindo uma degradação ocorrendo preferencialmente através da ação de microorganismos aeróbicos. Vários produtos de degradação do molinato são observados no solo, de acordo com as condições encontradas nos campos (Figura 1).

Uma primeira rota de transformação é através da oxidação do enxofre, com formação do molinato sulfóxido e molinato sulfona, posteriormente hidrolisado e transformado em hexametileno imina. Em solos secos observa-se oxidação do anel na posição 2 e 4, originando 2-oxo e 4-oxo-molinato, bem como os derivados 2-hidroxi e 4-hidroxi-molinato. Estas substâncias foram identificadas em solos secos, supondo-se ser esta a rota predominante nas referidas condições. Em condições alagadas observa-se a oxidação do grupo etílico da molécula, com a formação de molinato-álcool e molinato óxido. No entanto, os estudos de degradação do molinato no solo demonstraram que nenhum dos produtos de degradação persiste por longo tempo no ambiente (IMAI & KUWATSUKA, 1982; KUWATSUKA, 1983; THOMAS & HOLT, 1980).

Devido a rápida transformação observada nos campos de arroz, o molinato não é considerado um contaminante em potencial nesses ambientes, principalmente se os campos não forem drenados na primeira semana após a aplicação do

herbicida. Apesar disso, molinato e 4-ceto-molinato têm sido detectados em águas drenadas dos campos de arroz e em rios próximos às lavouras (BARCELÓ, 1994; DEUEL JR, 1975; JIMÉNEZ *et al.*, 1995; PEREIRA & HOSTETTLER, 1993; READMAN *et al.*, 1993).

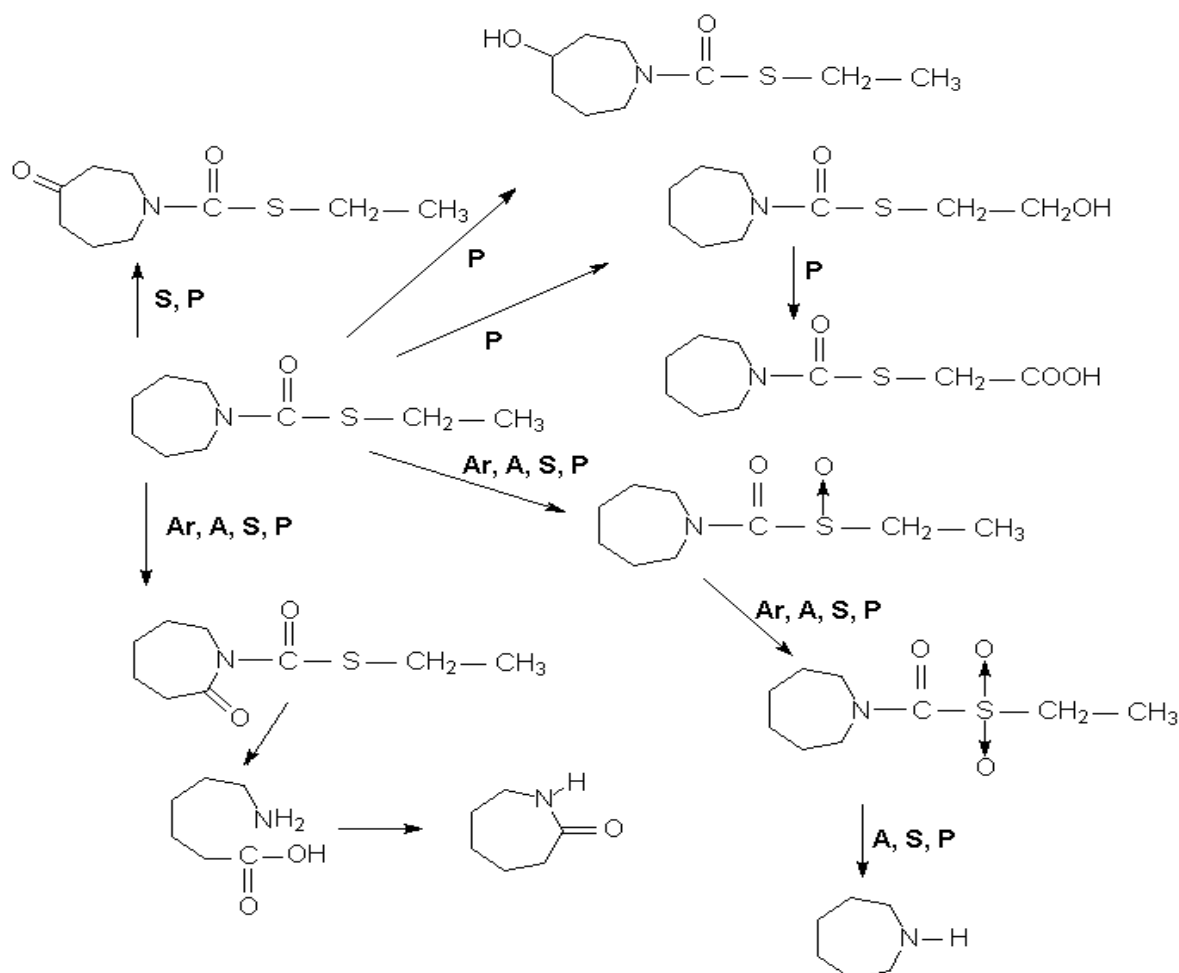


Figura 1- Rotas de transformação do molinato em campos de arroz. (A) água dos campos, em presença da luz solar; (P) plantas; (S) sedimento; (Ar) atmosfera.

Adaptada de MABURY *et al.* (1996).

1.3.2- Thiobencarb

Thiobencarb é outro herbicida da classe dos tiocarbamatos, usado com bastante frequência nos campos de cultivo de arroz. O herbicida é pré-emergente,

podendo ser também aplicado durante o aparecimento das primeiras folhas da planta, para controle de ervas monocotiledôneas, tais como *Echinochloa crusgalli* e *Cyperus spp.* Taxas de aplicação típicas do herbicida variam de 3 a 6 kg i.a./ha (HILL *et al.*, 1990).

A maior parte do thiobencarb aplicado sobre os campos se encontra distribuída no solo (43%), conforme previsto por seu elevado valor de K_{oc} ($K_{oc} = 900 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Outra parte se distribui nas águas dos campos (34%) e, em menor extensão, no ar e na vegetação (menos de 1%) (ROSS & SAVA, 1986). Na água e solo, a maior parte do thiobencarb estará concentrada nas camadas mais superficiais (GEVER *et al.*, 1996; JOHNSON & LAVY, 1994). Tal como o molinato, a transformação do thiobencarb em solos alagados é mais lenta que em solos não-alagados, pois nesses ambientes as condições oxidantes podem favorecer a decomposição do herbicida. Ainda assim, a transformação do thiobencarb em solos é mais lenta que a observada em água dos campos.

Embora o herbicida seja estável em solução aquosa e não absorva radiação UV, a rápida fotodegradação é observada nos campos de arroz, indiretamente mediada pela presença de radicais hidroxila (CROSBY, 1983; DRAPER & CROSBY, 1981). Degradação fotoquímica e microbiológica são indicadas como as principais vias de transformação do thiobencarb, com volatilização da substância ocorrendo em menor escala. SEIBER *et al.* (1986) observaram menor volatilização do herbicida nos campos, se comparado com o molinato, embora ainda seja mais volátil que o MCPA. Tal tendência de volatilização do thiobencarb em relação ao MCPA pode ser confirmada pelo valor da constante de Henry ($H = 1,7 \times 10^{-7} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$), apesar de ambos herbicidas apresentarem pressões de vapores similares (ROSS & SAVA, 1986).

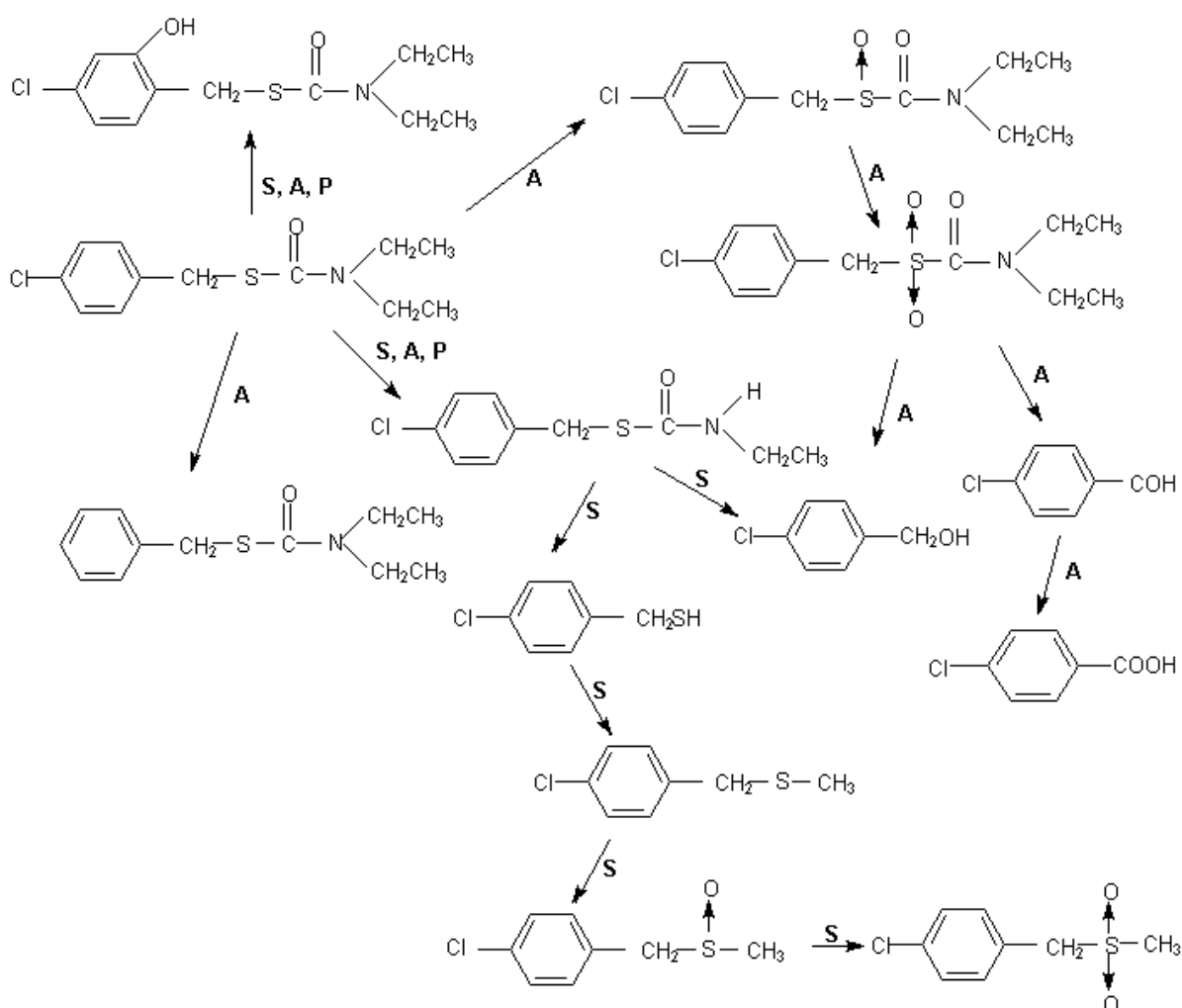


Figura 2- Rotas de transformação do tiobencarb nos campos de arroz. (A) água dos campos, em presença de luz solar; (P) plantas; (S) sedimento.

Adaptada de MABURY et al. (1996).

A degradação do tiobencarb em solos dos campos de arroz ocorre através da desetilização da molécula do herbicida, produzindo 4-clorobenzilmercaptana, posteriormente transformado em álcool p-clorobenzílico e ácido p-clorobenzílico (Figura 2). Derivados hidroxilados do tiobencarb também foram detectados nestas condições (BRAVERMAN *et al.*, 1990; ISHIKAWA *et al.*, 1976). Em águas dos campos de arroz o tempo de meia-vida do tiobencarb é de cerca de 6 horas. Para experimentos feitos em laboratório observou-se que a temperatura acelerou a

degradação do herbicida, com tempo de meia-vida variando de 8 a 2 dias em função do aumento de temperatura, de 25 a 30 °C (CROSBY, 1983).

Devido a rápida degradação do thiobencarb, o herbicida é considerado um contaminante em potencial, em função da freqüente necessidade de aplicação de doses adicionais, de modo a manter a atividade residual no solo dos campos durante o tempo necessário para atuação do herbicida. Neste sentido, foram desenvolvidos formulados especiais capazes de liberar gradativamente o ingrediente ativo, apresentando maior tempo de persistência no ambiente e, desta forma, evitando problemas de contaminação (GAN *et al.*, 1994).

1.3.3- Bensulfuron metílico

Bensulfuron metílico é um herbicida da classe das sulfonilureas, utilizado para controle de ervas anuais ou perenes, agindo através da inibição da biossíntese de aminoácidos essenciais e, conseqüentemente, impedindo a divisão celular e o crescimento das ervas (TOMLIN, 1995). O herbicida é usado em culturas de arroz diretamente plantadas ou transplantadas, com taxas típicas de aplicação variando entre 70 e 100 g i.a./ha (HILL *et al.*, 1990; YUYAMA *et al.* 1987a). Em alguns casos a aplicação de bensulfuron metílico junto com outros herbicidas, tais como molinato ou thiobencarb, favorece a ação herbicida. Entretanto, a mistura pode resultar em toxicidade para a planta do arroz devendo ser, na medida do possível, evitada.

Uma das vantagens no uso do bensulfuron metílico é que, enquanto outros herbicidas necessitam do contato foliar e, conseqüentemente, da drenagem dos campos antes da aplicação do herbicida, no caso do bensulfuron metílico a aplicação pode ser feita diretamente sobre os campos alagados. Dessa forma, o risco de contaminação de águas superficiais é reduzido pois, nesse caso, os campos

não necessitam de drenagem, como frequentemente feito para bentazon e propanil, entre outros (CASTIN *et al.*, 1992; HILL *et al.*, 1990).

Existem poucos dados na literatura a respeito da degradação do bensulfuron metílico em campos de arroz. NICOSIA *et al.* (1991a) observaram a rápida degradação do herbicida ($t_{1/2} = 2$ dias), com declínio exponencial nas concentrações detectadas em águas dos campos de arroz. YUYAMA *et al.* (1987b) mostraram que bensulfuron metílico foi rapidamente transformado em água dos campos nos 3-4 dias após a aplicação do herbicida mas, em seguida, um lento decréscimo nas concentrações foi caracterizado. Em solos, a persistência do herbicida é maior e, 5 dias após a aplicação sobre os campos, 100% da substância ainda estava presente.

O decréscimo na concentração do herbicida nas águas dos campos ocorre com o aumento concomitante das concentrações observadas no solo (YUYAMA *et al.*, 1987a). Bensulfuron metílico é um ácido fraco ($pK_a = 5,2$) e, portanto, sua distribuição no solo e em águas dos campos de arroz está diretamente relacionada com o pH e com as propriedades do solo. O pH do solo parece influenciar pouco na capacidade de interação do herbicida com constituintes do solo. No entanto, em solos contendo altos teores de matéria orgânica e com elevada capacidade de troca catiônica a interação é significativa (YUYAMA *et al.*, 1987b).

A degradação do bensulfuron metílico em campos de arroz provavelmente segue rotas de transformação química e biológica, conforme o observado para outros herbicidas do grupo das sulfonilureas. A transformação ocorre, possivelmente, através da quebra do grupo orto-carbometoxi, hidrólise da sulfonilurea ou oxidação do grupo metoxila, formando o álcool correspondente (MABURY *et al.*, 1996).

1.3.4- Herbicidas ácidos

Vários são os herbicidas ácidos utilizados em cultivo de arroz, dentre os quais pode-se citar os herbicidas fenoxiacéticos (ou ácidos ariloxialcanóicos) 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético), MCPA (ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético), MCPB (ácido 4-(4-cloro-*o*-toliloxi)butírico), MCPP (mecoprop), triclopyr e bentazon. Estes herbicidas ácidos caracterizam-se por serem seletivos, sistêmicos, agindo por inibição no crescimento das ervas ou na fotossíntese. Em geral são pós-emergentes, podendo ser aplicados na forma do sal correspondente, ou como misturas para aumentar o número de espécies atingidas durante o tratamento.

Os herbicidas ácidos têm elevada solubilidade e, nas condições típicas dos campos de arroz, os ácidos fracos são desprotonados, sendo pouco retidos e facilmente lixiviados, principalmente em solos contendo altos teores de argila. Em geral, apresentam elevada persistência no solo, e vários estudos têm demonstrado a presença dessas substâncias e seus produtos de degradação em águas superficiais e subterrâneas (BARCELÓ, 1994; BARCELÓ *et al.*, 1996; CHIRON *et al.*, 1995a; GOODRICH *et al.*, 1991; WAUCHOPE, 1978).

A persistência dos herbicidas ácidos está diretamente relacionada com a quantidade aplicada da substância. Geralmente a transformação é mais rápida em água do que em solo, onde pode persistir por vários meses (SATAR & PAASIVIRTA, 1980). Por exemplo, para MCPA mais de 80% foi detectado cerca de 70 semanas após a aplicação do herbicida (HELWEG, 1987). Entretanto, em solos úmidos a degradação pode ser acelerada e os produtos de degradação originários podem também apresentar menor persistência (MABURY *et al.*, 1996).

Apesar dos herbicidas ácidos sofrerem, em geral, rápida transformação nas condições encontradas nos campos de arroz, em alguns casos eles podem persistir

por longo tempo, dependendo das condições nos campos. Um dos fatores importantes na transformação é o pH. Em solos ácidos a transformação de herbicidas ácidos é lenta, sendo mais rápida em solos neutros. Para MCPA observou-se que, enquanto em solos ácidos a transformação do herbicida ocorria entre 5 e 9 semanas, em solos neutros a degradação ocorreu em uma semana (SATTAR & PAASIVIRTA, 1980). Para 2,4-D e triclopyr a disseminação no solo dos campos de arroz é lenta, levando 15 e 20 dias para decomposição de 95% dos herbicidas, respectivamente (JOHNSON *et al.*, 1995).

A repetida aplicação dos herbicidas fenoxiacéticos sobre os campos de arroz parece acelerar a degradação destas substâncias no solo. Em um estudo feito por SOLAS *et al.* (1983), os autores observaram que 2,4-D e MCPA degradaram mais rapidamente após tratamentos preliminares com 2,4-D. Entretanto, para MCPA o tratamento preliminar com o mesmo herbicida só foi capaz de acelerar a degradação do 2,4-D (OH *et al.*, 1995). Estes estudos contradizem o observado por TORSTENSSON *et al.* (1975), os quais demonstraram redução no tempo de degradação do 2,4-D e do MCPA, após sucessivos anos de tratamento do solo com os referidos herbicidas.

Uma das principais rotas de transformação dos herbicidas ácidos nos campos de arroz é através da fotodegradação, ocorrendo hidrólise e quebra da ligação éter, com posterior oxidação do grupo metila e substituição do cloro por íons hidroxila. A Figura 3 mostra os possíveis produtos de degradação do MCPA, originando 4-cloro-2-metilfenol, 4-cloro-2-formilfenol e o-cresol. Em campos de arroz estes produtos não foram encontrados com freqüência, possivelmente devido sua rápida disseminação. Outra importante via de transformação dos herbicidas ácidos é através da ação de microorganismos. A volatilização de herbicidas ácidos nos

campos de arroz é, no entanto, pouco significativa (CROSBY, 1983; KUWATSUKA, 1983; MABURY *et al.*, 1996).

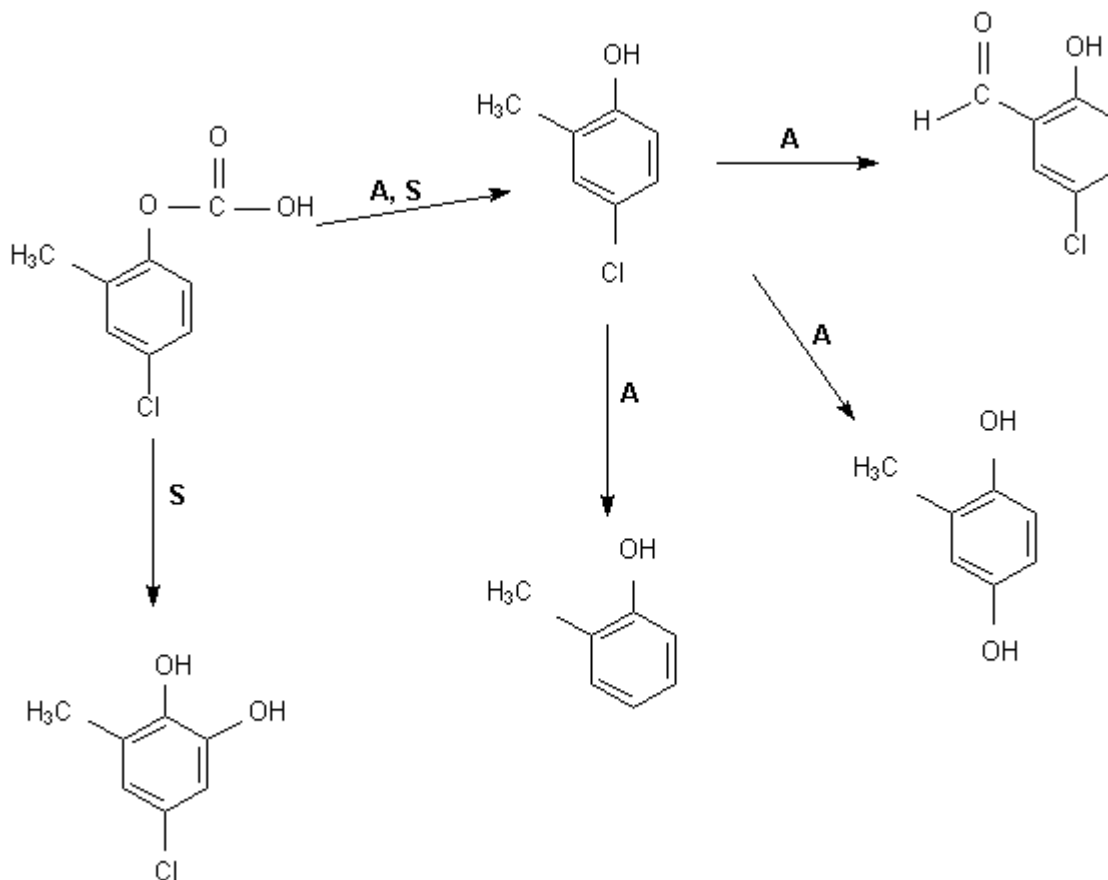


Figura 3- Rotas de transformação do MCPA em campos de arroz. (A) água dos campos, em presença de luz solar; (P) plantas; (S) sedimento.

Adaptada de MABURY *et al.* (1996).

1.4-Degradação de inseticidas

Os inseticidas são, depois dos herbicidas, os pesticidas mais utilizados em cultivo de arroz, no período do plantio e também durante o armazenamento dos grãos. O arroz cultivado em regiões tropicais é particularmente suscetível a uma grande variedade de pragas devido às elevadas temperaturas e umidades encontradas nesses ambientes. As práticas agrícolas modernas e o desenvolvimento de espécies modificadas do arroz também favorecem a

proliferação de insetos pertencentes às diversas classes, tais como *Lepidoptera* (p. ex: “lagartas dos arrozais”), *Coleoptera* (besouros, ou gorgulhos aquáticos), *Diptera* (moscas e mosquitos), *Hymenoptera* (p. ex: “saúva de vidro”) e *Hemiptera* (p. ex: “percevejo castanho”).

Embora em alguns cultivos ainda sejam também utilizados hexaclorados (DAS *et al.*, 1995; XU *et al.*, 1994), o alto potencial tóxico desses produtos e seu elevado nível de bioconcentração têm resultado na substituição desses inseticidas por outros menos persistentes no ambiente. Inseticidas das classes dos carbamatos (p. ex: carbofuran, metomil e propoxur) e organofosforados (p. ex: azimfos-etílico e metílico, diazinon, fenitrotion e temefós) são os mais comumente aplicados atualmente em cultivos de arroz.

1.4.1- Carbofuran

O carbofuran é um inseticida da classe dos N-metilcarbamatos, sistêmico e de contato (TOMLIN, 1995), usado efetivamente no controle de vários insetos que atacam a cultura do arroz, dentre os quais os gorgulhos aquáticos e os percevejos castanhos (LALAH & WANDIGA, 1996; BAHADIR & PFISTER, 1987). A aplicação do inseticida é feita na forma granular, sendo espalhado manualmente sobre os campos, ou ainda misturado com as sementes do arroz, com taxas de aplicação variando entre 0,5 e 4 kg i.a./ha (SEIBER *et al.*, 1978; DEUEL *et al.*, 1979).

Mesmo em diferentes tipos de solo, a disseminação do carbofuran é rápida, com tempos de meia-vida de 7 a 14 dias, em profundidades que variam de 2 a 20 cm. Entretanto, em maiores profundidades a persistência é maior (JOHNSON & LAVY, 1994; LALAH & WANDIGA, 1996), com as condições do solo influenciando diretamente na persistência do inseticida. Em solos previamente tratados com

adubo, o aumento no teor de matéria orgânica resultou em aumento de persistência do carbofuran (SOMASUNDARAM *et al.*, 1987). Provavelmente, isso ocorreu devido ao decréscimo de pH causado pelo aumento de matéria orgânica no solo, ou pela maior interação entre a matéria orgânica e a molécula do inseticida, resultando em menor disponibilidade da substância no ambiente e, portanto, menor transformação. Entretanto, o tratamento prévio do solo com carbofuran fenol, produto de hidrólise do inseticida, acelerou a degradação da substância (RAJAGOPAL *et al.*, 1986).

A hidrólise é uma das principais rotas de transformação do carbofuran, sendo favorecida pelo aumento de pH e com persistência variando significativamente em função do pH. Observou-se, por exemplo, que em água a pH 7,0 o tempo de meia-vida do inseticida foi mais de 200 vezes superior ao observado em pH 10,0. Como o pH em água dos campos pode variar de 7,5 até 10,0 de acordo com o período do dia, tais variações influenciarão diretamente na persistência do inseticida nesses ambientes (SEIBER *et al.*, 1978).

O carbofuran, ao contrário do observado para o molinato e thiobencarb, apresenta acelerada degradação em solos alagados. Quando o inseticida é incorporado no solo dos campos alagados, a persistência é maior em solo do que nas águas dos campos (JOHNSON & LAVY, 1995). NICOSIA *et al.* (1991a) observaram que as máximas concentrações do carbofuran em água ocorreram 12 horas após a aplicação do produto granular e, após 36 horas, a concentração residual foi de 30%. Os autores também observaram que as máximas concentrações do inseticida em águas escoadas dos campos ocorreu com 26 dias de alagamento dos campos, com cerca de 6% do inseticida sendo eliminado nas águas escoadas dos campos, no intervalo de 80 dias. Devido a maior persistência do carbofuran no solo e sua gradativa liberação para a água dos campos de arroz, foi sugerido que as

águas ficassem mantidas nos campos durante um tempo superior a 12 dias após a aplicação do inseticida.

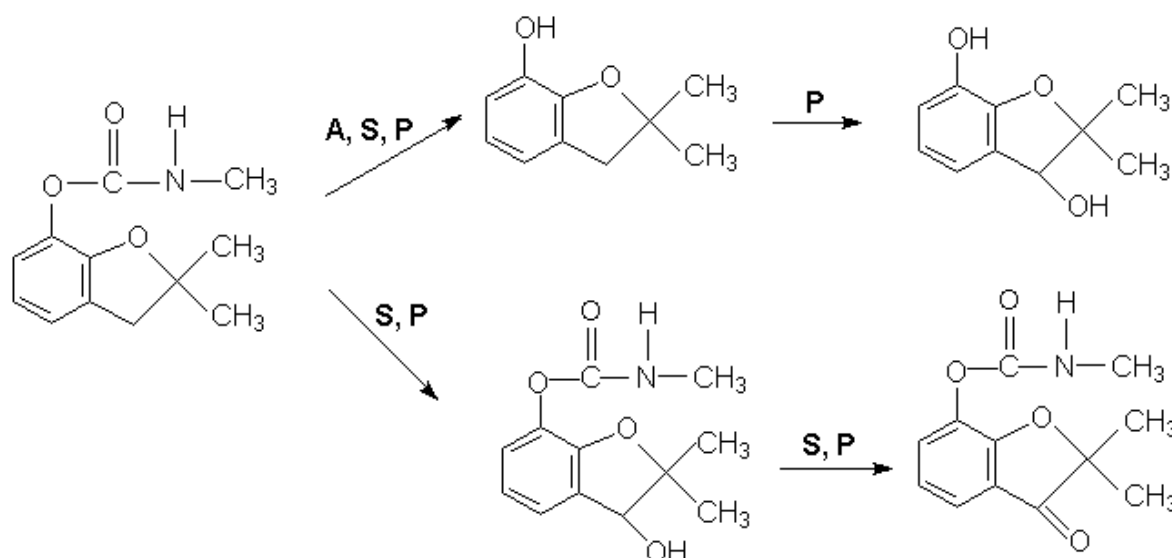


Figura 4- Rotas de transformação do carbofuran em campos de arroz. (A) águas dos campos, em presença da luz solar; (P) plantas; (S) sedimento.

Adaptada de MABURY *et al.* (1996).

Em estudo feito nos campos de arroz das Filipinas (SEIBER *et al.*, 1978), onde a taxa aplicada foi de 2 kg i.a./ha, as máximas concentrações de carbofuran ocorreram um dia após o tratamento, e 50% foi transformado em 67 horas. Além das condições levemente alcalinas, o aumento da temperatura deve ter favorecido a transformação do inseticida.

O carbofuran distribuído nos campos de arroz encontra-se predominantemente no solo, depois em água (onde degrada rapidamente), em plantas e organismos vivos e, por último, no ar. As perdas causadas por degradação microbiológica, oxidação e volatilização não são significativas (DEUEL *et al.*, 1979), exceto em pH neutro, onde a degradação biológica é uma possível via de transformação (SINGH *et al.*, 1990).

A fotodegradação também ocorre nos campos de arroz, sendo uma importante rota de transformação. A hidrólise do carbofuran, nas condições encontradas nos campos, resulta na formação do carbofuran fenol, 3-hidroxi-carbofuran e 3-ceto-carbofuran (Figura 4). No entanto, nenhum destes produtos de degradação persiste por longo tempo (MABURY *et al.*, 1996; MILES *et al.*, 1981; MOHAMAD *et al.*, 1990).

1.4.2- Diazinon

Diazinon pertence à classe dos organofosforados que, em comum, têm a característica de serem forte ou moderadamente absorvidos no solo, conforme previsto por seus elevados valores de K_{oc} . Diazinon é não-sistêmico, agindo através da inibição da enzima colinesterase (TOMLIN, 1995).

O tipo de solo e as condições de aplicação do inseticida influenciarão diretamente na proporção da substância retida no solo. Por exemplo, no estudo feito em estufas a degradação dos organofosforados diazinon, paration, tetraclorvinfos e triazofos seguiu cinética de primeira ordem. Para diazinon, o tempo de meia-vida observado a 20 °C foi de 38 dias, enquanto que paration apresentou diferentes persistências, em função do tipo de solo e das temperaturas. Dos organofosforados incluídos no trabalho de LEISTRA *et al.* (1984), triazofos apresentou maior persistência e diazinon foi um dos menos adsorvidos em solos contendo quantidades similares de matéria orgânica.

A degradação do diazinon em solos alagados é mais rápida que a observada em solos não-alagados. O tratamento prévio dos campos com o inseticida pode também acelerar a transformação. SETHUNATHAN (1972) observou transformação

bem mais rápida em solos previamente tratados com diazinon, se comparados com aqueles onde o inseticida não havia sido anteriormente utilizado.

As bactérias isoladas de um campo tratado com diazinon rapidamente se multiplicam e são capazes de degradar o inseticida, na presença ou ausência de fontes adicionais de carbono orgânico (SETHUNATHAN & PATHAK, 1971; SETHUNATHAN *et al.*, 1991). Em estudos de laboratório feitos com solos autoclavados a degradação do diazinon também ocorreu ($t_{1/2}$ = 33,8 dias), embora a persistência tenha sido superior a observada em solos não-autoclavados ($t_{1/2}$ = 8,8 dias), sugerindo transformação do inseticida também através da volatilização e degradação química.

A degradação hidrolítica, possivelmente acelerada pela ação de microorganismos, resulta na formação de 2-isopropil-6-metil-4-hidroxi pirimidina, com a hidrólise ocorrendo através da ligação P-O-pirimidina. A mineralização do diazinon ocorre quer os campos estejam alagados ou não. Entretanto, em solos não-alagados esse processo é mais rápido, pois a oxidação de produto de hidrólise é retardada em solos alagados. A presença do produto de degradação do diazinon é observada até 75 dias após a aplicação do inseticida nos campos de arroz, desaparecendo após este tempo.

A degradação do diazinon em águas é também mais intensa se os campos recebem prévio tratamento com o inseticida (SETHUNATHAN, 1972). Em campos tratados com 2 kg i.a./ha a cada 20 dias observou-se a rápida absorção do inseticida pelas plantas de arroz, assim como considerável perda da substância por volatilização (SETHUNATHAN *et al.*, 1971).

Em estudo feito com vários organofosforados, onde foram comparadas toxicidade e persistência em água, diazinon foi o que apresentou menor efeito letal

para insetos, embora fosse mais tóxico para aves e, por esta razão, foi sugerida a substituição por malation e triclorfon (STEVENS, 1991).

1.4.3- Paration metílico

Paration metílico, tal como paration (etílico), é um inseticida não-sistêmico, inibidor da colinesterase, muito utilizado no controle de uma variedade de insetos os quais atacam diversas culturas e causam problemas a saúde pública (TOMLIN, 1995). Na Índia, onde é usado em larga escala, as taxas de aplicação são cerca de 0,4%, sendo aplicado na forma de aerosol sobre as plantações de arroz. O inseticida é quimicamente mais estável em baixos valores de pH (SETHUNATHAN *et al.*, 1975). Em ambientes aquáticos o paration metílico é pouco persistente, embora tempos de meia-vida de até 30 dias tenham sido observados em água e nenhuma degradação significativa tenha ocorrido em água do mar (PRITCHARD *et al.*, 1987).

Paration metílico tem volatilização desprezível e pouca degradação por fotólise é observada. Uma das principais vias de transformação do inseticida é através da degradação biológica. No entanto, em solos esterilizados a hidrólise é a principal via de transformação, mecanismo bastante comum em inseticidas organofosforados.

A hidrólise do paration metílico é uma importante rota de transformação em solos não-alagados, de acordo com o tipo de solo e as condições ambientais. Em solos com elevado conteúdo de matéria orgânica a adsorção do inseticida é intensa (KISHK *et al.*, 1979), tendo sido caracterizada a forte interação entre ácido húmico e a molécula do inseticida (ADHIKARI *et al.*, 1986). Para solos alagados, SHARMILA *et al.* (1989) observaram a degradação ocorrendo essencialmente através da

redução do grupo nitro, embora a quebra da molécula por hidrólise também tenha ocorrido.

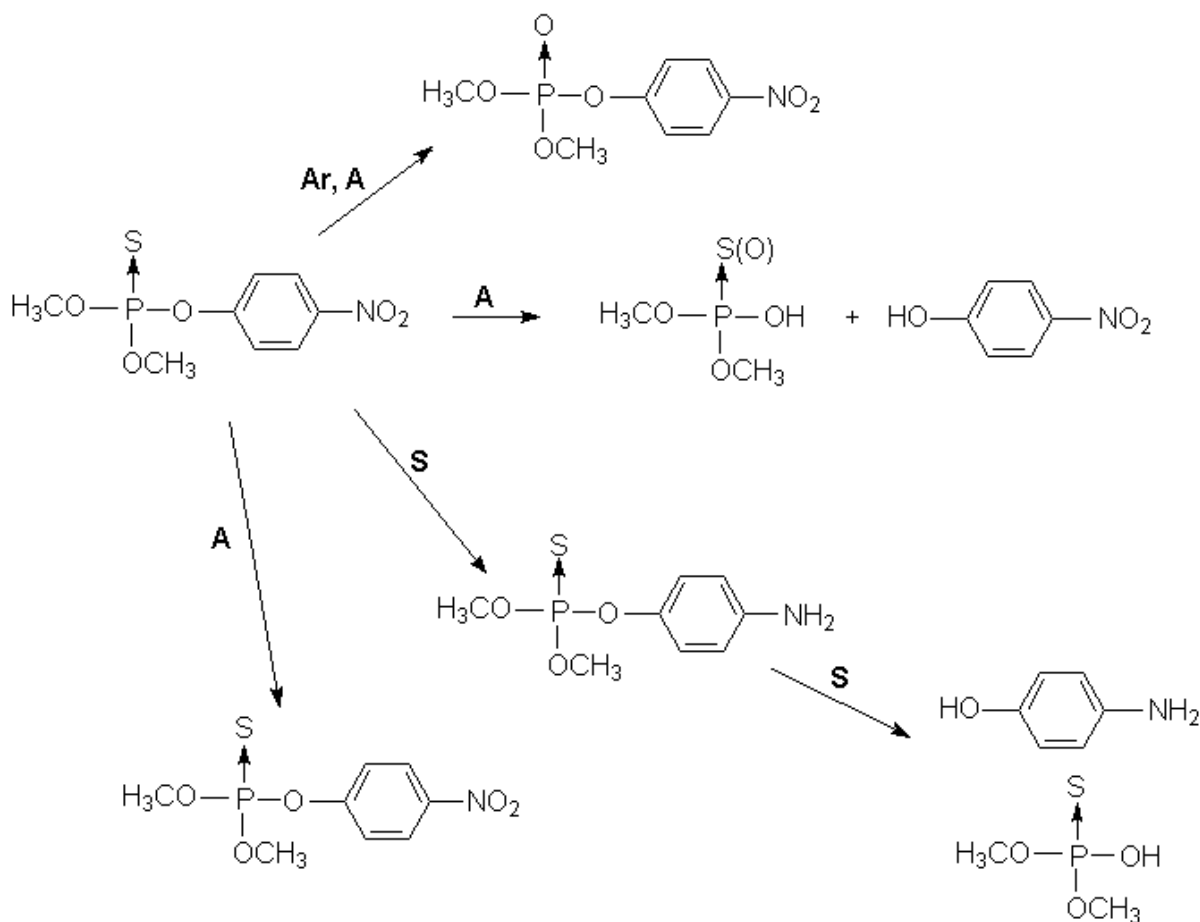


Figura 5- Rotas de transformação do paration metílico em campos de arroz. (A) águas dos campos, em presença da luz solar; (S) sedimento; (Ar) atmosfera.

Adaptada de MABURY *et al.* (1996).

As rotas de degradação do paration metílico dependem diretamente da temperatura (Figura 5). Observou-se, por exemplo, que a 25 °C a degradação em solos aluviais alagados ocorre preferencialmente através da redução do grupo nitro, enquanto a 35 °C a quebra por hidrólise predominou, com a redução do grupo nitro ocorrendo em menor extensão (SHARMILA *et al.*, 1988).

Ainda em solos alagados, as condições predominantemente anaeróbicas facilitam preferencialmente a redução do grupo nitro ocorra, muito embora em solos

com baixo conteúdo de matéria orgânica a transformação ocorra exclusivamente através da hidrólise (SHARMILA *et al.*, 1989). Aplicações sucessivas de paration metílico também fazem da hidrólise o principal mecanismo de degradação. A degradação é acelerada em solos contendo o inseticida ou seu principal produto de hidrólise, p-nitro-fenol (SETHUNATHAN *et al.*, 1991).

O tipo de solo e as condições encontradas nos campos também definem a natureza e quantidade dos produtos de degradação a serem formados nos campos de arroz. Independentemente do tipo de solo, observou-se longa persistência do paration metílico em solos não-alagados. No entanto, em condições alagadas os derivados amino formados parecem interagir prontamente com os constituintes do solo, portanto desaparecendo mais rapidamente.

1.4.4- Fenitrotion

Fenitrotion é outro inseticida não-sistêmico, inibidor da colinesterase, bastante utilizado em campos de arroz do Delta do Ebro, Espanha, com taxas típicas de aplicação cerca de 2 L/ha. Apesar das quantidades e freqüências de aplicação (próximas a 16 t i.a./ano), baixas concentrações do inseticida foram encontradas em solos e águas dos referidos campos de arroz (BARCELÓ *et al.*, 1991; BARCELÓ, 1994; LACORTE & BARCELÓ, 1994; OUBIÑA *et al.*, 1996). Fenitrotion degrada rapidamente em campos de arroz e, devido sua relativa instabilidade, a U.S.EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) retirou essa substância da lista de pesticidas frequentemente monitorados no ambiente (LACORTE *et al.*, 1995).

Estudos comparativos dos tempos de meia-vida, obtidos em diferentes condições, têm demonstrado que a fotólise é uma das principais rotas de

transformação do inseticida. Em águas estuarinas, fenitrothion foi rapidamente hidrolisado e transformado em 3-metil-4-nitro-fenol (Figura 6). Para águas dos campos de arroz, o tempo de meia-vida variou de 11 a 19,3 horas. Entretanto, nas primeiras duas horas após aplicação do inseticida, um significativo decréscimo na concentração foi observado (OUBIÑA *et al.*, 1996).

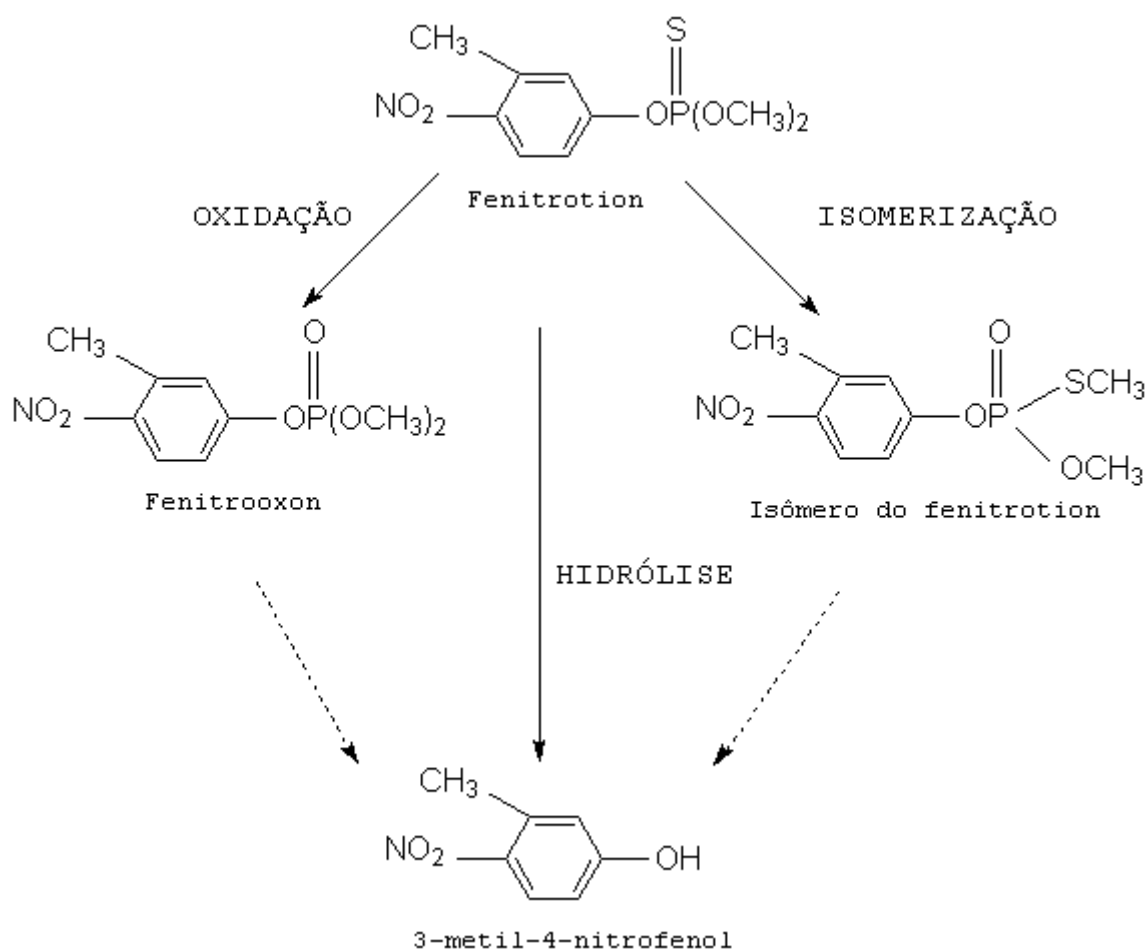


Figura 6- Rotas de degradação do fenitrothion em águas estuarinas.

Adaptada de OUBIÑA *et al.* (1996).

Assim como paration metílico, o grupo nitro do fenitrothion sofre redução, originando p-nitrofenol, possivelmente um dos mais importantes produtos de degradação encontrado em condições alagadas (SETHUNATHAN *et al.*, 1991). Em

águas dos campos de arroz os principais produtos de degradação observados foram 3-metil-4-nitrofenol e fenitrooxon (LACORTE & BARCELÓ, 1994; OUBIÑA *et al.*, 1996). Os estudos feitos com fenitrotion indicam a volatilização como uma das principais rotas de transformação do inseticida, conforme previsto pelo elevada constante da lei de Henry ($0,0036 \text{ Pa m}^3/\text{mol}$).

Outra rota de transformação que provavelmente também tem importância em campos de arroz é a degradação microbiológica. Nos estudos feitos em laboratório, observou-se que 58% do fenitrotion foi transformado em um mês, com perdas atribuídas à ação de microorganismos e também à fotodegradação (BARCELÓ, 1994; MIKAMI *et al.*, 1985).

Assim como paration metílico e carbofuran, fenitrotion pode sofrer intensa hidrólise em meio alcalino. No entanto, em solos com pH próximo a 7,0 a transformação é essencialmente biológica. Se o solo tem elevado teor de matéria orgânica, boa parte do inseticida pode ser adsorvido pelo solo e, dessa forma, fica menos disponível para sofrer degradação biológica.

Comparando os valores de K_{ow} do paration metílico, carbofuran e fenitrotion, o último citado é o que apresenta maior valor e, portanto, tem forte tendência para adsorção no solo (SINGH *et al.*, 1990). ZHONGLIANG *et al.* (1994) também observaram que as concentrações residuais de fenitrotion, assim como a quantidade de inseticida extraída do solo eram relativamente baixas em um sistema próximo às condições encontradas nos campos de arroz.

De acordo com o previsto pelo fator de bioacumulação do fenitrotion (BFC = 2,33), concentrações do inseticida têm sido detectadas em organismos aquáticos dos campos de arroz (BARCELÓ *et al.*, 1991; PORTE *et al.*, 1992; ZHONGLIANG *et al.* 1994).

1.4.5- Temefós

O inseticida temefós é outro organofosforado, não-sistêmico, inibidor da acetilcolinesterase. Devido a baixa toxicidade em humanos, temefós é utilizado no controle de mosquitos em saúde pública e também em vários cultivos como, por exemplo, em arroz (TOMLIN, 1995; HUGHES *et al.*, 1980). Nestes cultivos, as taxas típicas aplicadas sobre as águas dos campos ficam em torno de 125 a 170 g i.a./ha.

Temefós é muito pouco solúvel em água e, apesar de apresentar baixa pressão de vapor, o valor da constante da Lei de Henry, que considera os dois parâmetros ($H = 0,0058 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$, supondo solubilidade em água de 0,03 mg/L), indica forte tendência da substância ser volatilizada nas condições encontradas nos campos de arroz (BARCELÓ & HENNION, 1997b; LACORTE *et al.*, 1996). Ao ser aplicado, temefós forma uma fina película sobre a água dos campos de arroz, ficando exposto a intensa fotodegradação, favorecida pelo elevado rendimento quântico da molécula e pelas condições dos campos. Nas condições controladas em laboratório, temefós apresentou tempo de meia-vida de 5 dias em águas estuarinas (LACORTE *et al.*, 1995). No entanto, quando o inseticida foi aplicado em poços, a persistência foi bem menor, com tempos de meia-vida variando entre 6 e 8 horas (LORES *et al.*, 1985).

Em estudo feito nos campos de arroz do Delta do Ebro (Espanha), vários produtos de degradação do temefós foram observados logo em seguida ao tratamento com o inseticida. O isômero do temefós, temefós oxon, o isômero do temefós oxon e temefós sulfóxido foram detectados imediatamente após a aplicação do inseticida, indicando oxidação e isomerização como importantes rotas de transformação para o temefós, iniciadas antes da aplicação do inseticida e aceleradas pelas condições encontradas nos campos de arroz (Figura 7).

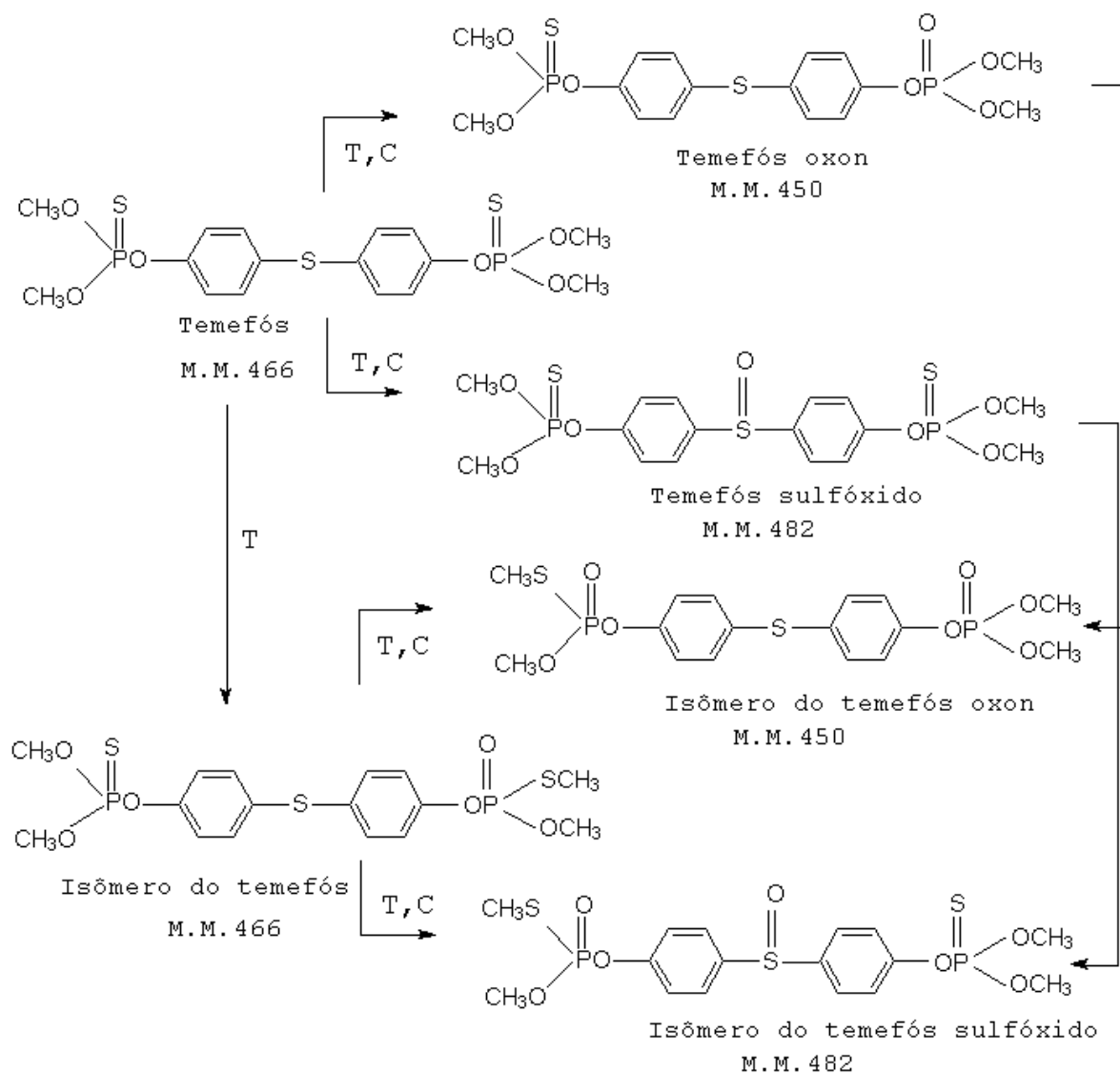


Figura 7- Rotas de degradação do temefós. (T) diluição do inseticida nos tanques de aplicação; (C) campos de arroz.

Adaptada de LACORTE *et al.* (1996).

Temefós oxon e temefós sulfóxido também apresentam elevada atividade inibidora sobre a enzima acetilcolinesterase, portanto devendo ser igualmente monitorados. No caso do isômero do temefós sulfóxido, o aparecimento ocorreu uma hora após a aplicação do inseticida, apresentando um pequeno aumento em função do tempo. Temefós sulfóxido e seu isômero persistiram por mais tempo nos campos, com o aumento da concentração do isômero ocorrendo concomitantemente com o

decréscimo na concentração do temefós sulfóxido. Em amostras coletadas 11 horas após a aplicação do inseticida a substância originalmente aplicada não foi detectada. No entanto, todos os outros produtos de degradação foram observados até 72 horas após a aplicação do inseticida (LACORTE *et al.*, 1996).

Apesar do temefós apresentar valores de K_{oc} e K_{ow} relativamente elevados (K_{oc} entre 200 e 500 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ e $\log K_{ow} = 3,9$), o estudo feito por LACORTE *et al.* (1996) mostrou que o inseticida não é fortemente adsorvido pelos constituintes do solo, nem acumulado nos organismos aquáticos presentes nos campos de arroz. O modo como o inseticida foi aplicado e as baixas concentrações devem ter contribuído para os resultados observados nos campos.

2.1- A tendência mundial no uso de herbicidas

Desde a década de 30, quando os primeiros pesticidas sintéticos começaram a ser utilizados no controle de pragas, o uso, a variedade e a quantidade desses compostos, muitas vezes considerados “defensivos agrícolas”, em outras denominados “agroquímicos” ou “agrotóxicos”, tem aumentado consideravelmente. Somente nas últimas três décadas, o consumo mundial passou de 580 milhões para 25,3 bilhões de dólares (BARCELÓ & HENNION, 1997b).

Dentre os vários tipos de pesticidas utilizados, os herbicidas vêm se destacando em termos de quantidades aplicadas e importância econômica. Mais de 80% dos herbicidas atualmente usados em todo o mundo se concentram em regiões onde a agricultura está mais desenvolvida, ou seja, na América do Norte, Leste Asiático e Europa Ocidental, enquanto que cerca de 50% dos inseticidas são aplicados em países em desenvolvimento, especialmente em regiões tropicais, conforme ilustrado na Figura 8.

Embora as aplicações ocorram em função das necessidades locais, incluindo condições climáticas, uma forte tendência no uso de herbicidas tem sido observada devido não somente à utilização desses pesticidas em áreas agrícolas, mas também ao uso na manutenção de áreas verdes, tais como jardins, campos de futebol, parques, cemitérios, margens de estradas e ferrovias.

O uso crescente de herbicidas tem resultado em freqüentes problemas de contaminação ambiental. Embora ainda sejam necessários maiores conhecimentos a respeito do comportamento dos pesticidas, o desenvolvimento de técnicas analíticas mais sensíveis e seletivas tem permitido identificar esses compostos antropogênicos e seus produtos de degradação no ambiente.

DISTRIBUIÇÃO REGIONAL DE PESTICIDAS

(Baseado em valores de mercado, 1993)

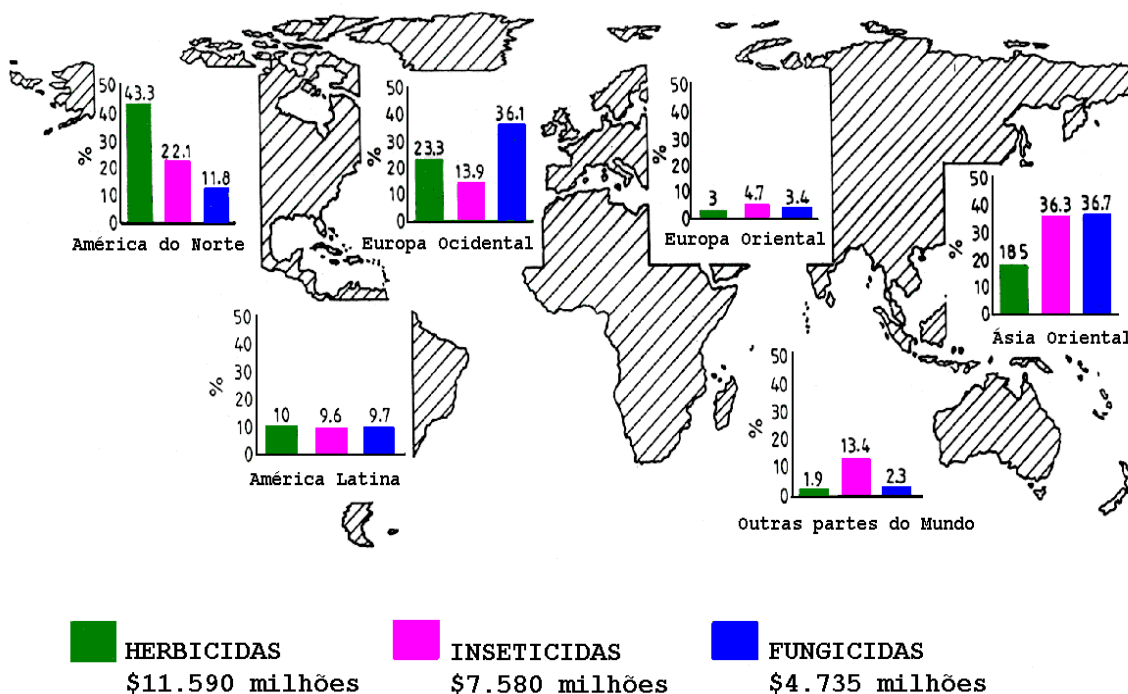


Figura 8- Distribuição mundial de pesticidas aplicados, baseada em valores de mercado, 1993.

Adaptada de CARVALHO *et al.* (1995).

Diversas classes de pesticidas são atualmente utilizadas, dentre as quais estão as hidroxibenzonitrilas (p. ex: bromoxinil e ionixil), amidas (p. ex: isoxaben e tebutam), ácidos ariloxialcanóicos (p. ex: 2,4-D, MCPA, MCPB e mecoprop), triazinas (p. ex: atrazina, simazina e propazina), uréias (p. ex: diuron e daimuron), aminas quaternárias (p. ex. paraquat e diquat) e as anilidas (p. ex: pentanoclor e propanil) (TOMLIN, 1995).

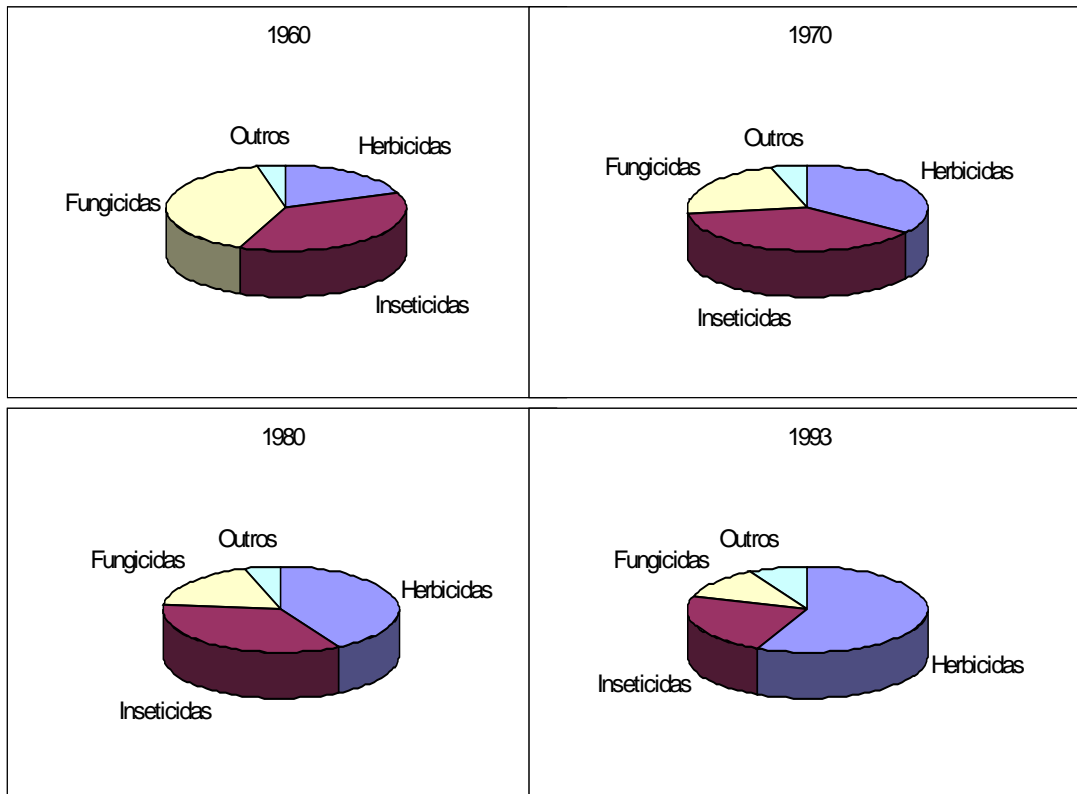


Figura 9- Tendência mundial no uso de pesticidas.

Adaptada de BARCELÓ & HENNION (1997b).

2.2- O herbicida propanil

Dentre os 10 herbicidas mais utilizados em todo o mundo o propanil se destaca, principalmente nas regiões onde o arroz é um importante cultivo agrícola (BARCELÓ & HENNION, 1997b). Embora o herbicida seja também utilizado em culturas de batata e tomate, a aplicação em arroz é feita em massa (DAHCHOUR *et al.*, 1986; MOORE & FARRIS, 1997). Nos Estados Unidos, por exemplo, 76% dos solos utilizados em cultivo de arroz utilizam propanil, principalmente na região de Arkansas, Louisiana e Mississipi, onde cerca de 4 mil toneladas são anualmente aplicadas (CAREY *et al.*, 1980; HOAGLAND & ZABLOTOWICZ, 1995; THURMAN &

MEYER, 1996). Propanil vem sendo utilizado desde a década de 60 e, somente na Itália, 500 toneladas do herbicida foram utilizadas em 1989, com 70% do total sendo aplicado em cultivos feitos na planície do rio Pó (TREVISAN *et al.*, 1991). Na antiga União Soviética, o propanil também foi citado como um dos herbicidas mais aplicados em cultivos de arroz (STEEN *et al.*, 1986).

O Brasil não possui atualmente uma autonomia, em termos de produção e consumo de arroz, sendo necessário importar, via de regra, de países do Mercosul, tais como Argentina e Uruguai. Entretanto, no cultivo de arroz irrigado, feito nas regiões do Rio Grande do Sul, Maranhão e Mato Grosso (as três principais regiões de cultivo, na ordem citada), propanil é usado com bastante frequência (CHABARIBERY & MARTINS, 1998; EMBRAPA, 1999).

Propanil (3',4'-dicloropropionanilida) é classificado como acilanilida, ou mais especificamente fenilamida, sendo aplicado nos primeiros estágios de desenvolvimento do cultivo ou em tratamentos de pós-emergência. Em geral, a aplicação é feita cerca de 15–20 dias após a semeadura do arroz, sobre campos previamente secos, em taxas que variam de 1,2 a 11,2 kg/ha. Propanil atua no combate de plantas daninhas, tais como capim-arroz, barbudinho, inço do arroz, capitiva, canevão, capim-macho, capim de burro, grama-são-paulo, marmelada, pé-de-galinha, milhã, erva de bicho, beldroega, gervão e acácia, dentre outras. Em geral, a formulação comercial apresenta-se como um líquido emulsionável, solúvel em água, contendo 35% (m/v) do ingrediente ativo (SAAD, 1981). Os nomes comerciais comumente encontrados para o herbicida são: Stam (Rohm & Haas, KenoGard), Riselect (Enichem, Isagro), Propagrex 35 (Sadisa), Surcupur (Bayer), Ertan (Rioagro), Propanex (Crystal) e DCPA (KUWATSUKA, 1983; TOMLIN, 1995).

Propanil é um herbicida de contato, bem absorvido por via foliar, sendo facilmente translocado até as raízes. A ação ocorre por retenção do crescimento radicular, necrose das folhas das plantas daninhas e inibição da função clorofílica.

Um dos principais atrativos no uso freqüente do propanil é a sua seletividade. Por ser um herbicida acilamida, a alta atividade da enzima aril acilamidase nas plantas do arroz é responsável pela resistência da planta à ação herbicida, enquanto que outras plantas, carentes dessa enzima, são facilmente suscetíveis (HIRASE & MATSUNAKA, 1991).

As principais propriedades físico-químicas do propanil são: massa molecular 218,1; ponto de ebulição 92-93 °C; pressão de vapor 0,062 mPa (a 25 °C); solubilidade 130 mg/L (em água, a 25 °C), > 200 g/L (em diclorometano, a 20 °C) e < 1 g/L (em hexano, a 20 °C); log K_{ow} 3,3 (a 20-30 °C) e K_{oc} 149 $cm^3 \times g^{-1}$. Soluções do herbicida são estáveis ao abrigo da luz e em pH neutro. No entanto, em meios fortemente ácidos ou alcalinos o composto é facilmente hidrolisado, sendo também fotodegradado em presença da luz solar (BARCELÓ & HENNION, 1997b; KUWATSUKA, 1983; LEKEVICIUS *et al.*, 1992; SENSEMAN *et al.*, 1995; TOMLIN, 1995).

2.3- Degradação do propanil

A transformação do propanil, em presença de água e luz solar, costuma ser rápida. Três mecanismos são possíveis (Figura 10): (1) substituição do cloreto por íons hidroxila, com posterior oxidação e formação de quinona imida, sofrendo rápida hidrólise; (2) substituição do cloreto por hidrogênio, com formação das anilinas correspondentes e (3) rápida hidrólise, com formação de 3,4-dicloroanilina (DCA),

parcialmente transformada em 3,3',4,4'-tetracloroazobenzeno (TCAB) (CROSBY, 1983).

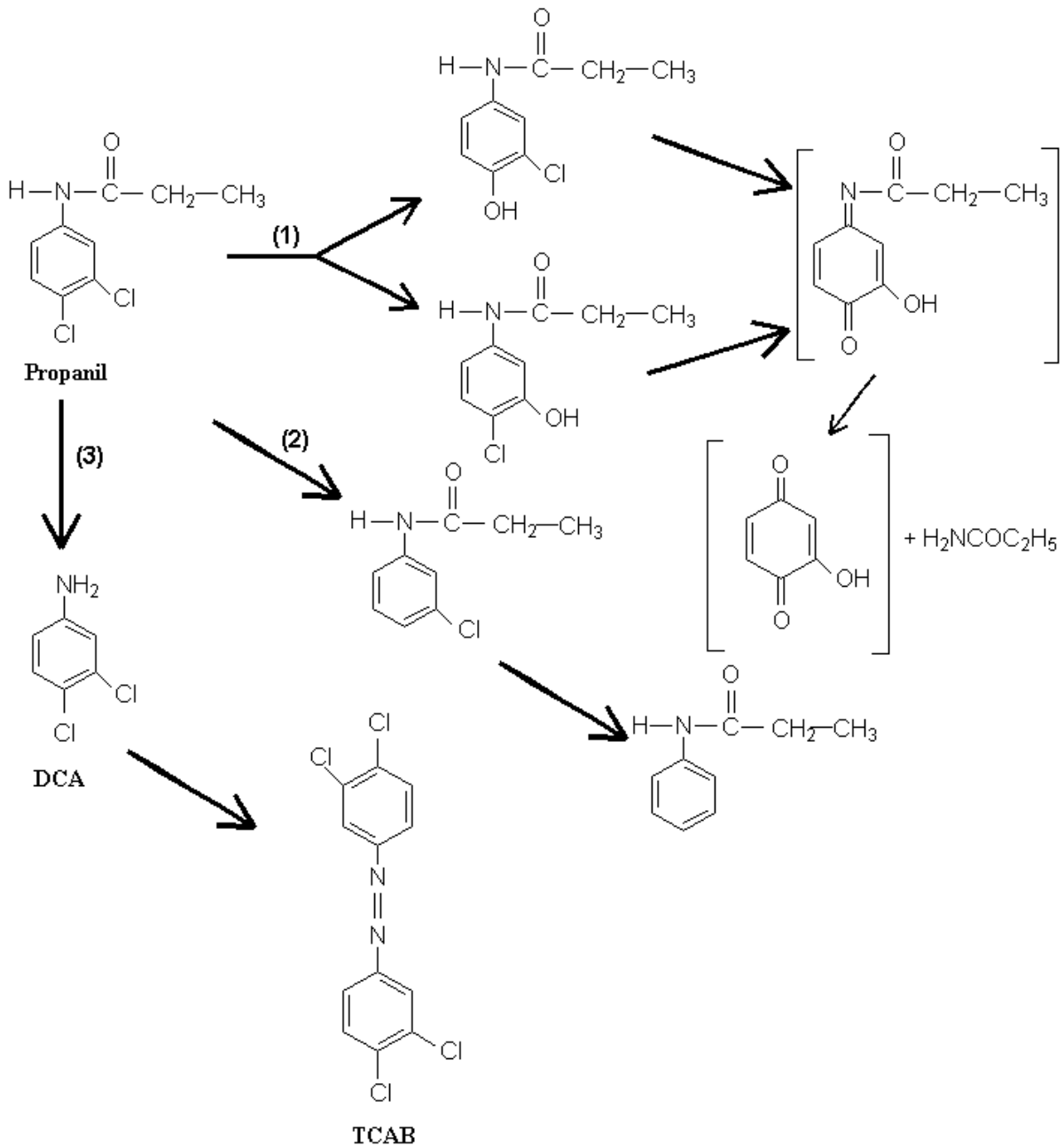


Figura 10- Rotas de degradação do propanil em água.

Adaptada de CROSBY (1983).

A reação de substituição fotonucleofílica, com deslocamento do cloreto da posição *para*, é indicada como importante rota de fotodegradação do propanil em água. No entanto, na presença de organismos que possuam a enzima aril

acilamidase, a rápida transformação em DCA é observada. A clivagem enzimática do propanil tem sido observada em plantas, culturas de microorganismos, águas de campos de arroz, solos e fígado de animais mamíferos (CORREA & STEEN, 1995; POTHULURI *et al.*, 1991).

A degradação do propanil pela ação de microorganismos tem sido extensivamente demonstrada na literatura (DAHCHOUR *et al.*, 1986; STEEN *et al.*, 1986). CORREA & STEEN (1995), utilizando água de lago, enriquecida com 5 culturas distintas de bactérias (*Aerobacter aerogenes*, *Aeromonas hydrophila*, *Acinetobacter calcoaceticus*, *Proteus mirabilis* e *Aeromonas salmonicida*), observaram a completa transformação do propanil em 6 dias, após um período inicial de atraso. A fortificação repetida das amostras com o herbicida acelerou a degradação (transformação 75 vezes mais rápida), sem o período de atraso inicialmente observado, e com lento desaparecimento da DCA formada.

No entanto, a microflora comumente presente em águas naturais pode ser incapaz de degradar propanil. Em estudo feito com vários herbicidas pertencentes à classe das fenilamidas, incluindo o propanil, a degradação em água de rio, previamente fortificada com os herbicidas, não foi observada. No entanto, em presença de bactérias gram-positivas *Bacillus cereus*, propanil foi rapidamente transformado em DCA, a qual foi gradativamente acumulada em função da baixa taxa de utilização pelos microorganismos (EL-DIB & ALY, 1976). Várias bactérias presentes no solo foram também capazes de degradar o propanil, em alguns casos induzindo a ação enzimática (HIRASE & MATSUNAKA, 1991; REICHEL *et al.*, 1991). Bactérias extraídas das raízes da planta do arroz, caracterizadas como *Pseudomonas fluorescens* e *Pseudomonas* não-fluorescentes, apresentaram elevada atividade enzimática, sendo capazes de degradar 50% do propanil em 9

horas, sem indução, com 60% do herbicida sendo acumulado como DCA (HAMMOND *et al.*, 1983; HOAGLAND & ZABLOTOWICZ, 1995).

Embora a transformação do propanil por microorganismos seja rápida em ambientes naturais, o mesmo não é observado para DCA. Em geral, a taxa de biodegradação é baixa, possivelmente devido a alta toxicidade do metabólito e sua reduzida capacidade na indução da atividade enzimática (REBER *et al.*, 1979). Outros mecanismos são, portanto, responsáveis pela transformação da DCA. No solo, a maior parte de DCA liberada na transformação do propanil tende a interagir fortemente com a matéria orgânica, formando resíduos ligados que, dessa forma, ficam gradativamente não disponíveis a futuros processos de transformação. Se a concentração de DCA é suficientemente elevada a condensação pode ocorrer, originando 3,3',4,4'-tetracloroazobenzeno, composto de toxicidade bastante elevada (HSU & BARTHA, 1976; SCHEUNERT *et al.*, 1991; VÖLKEL *et al.*, 1994).

A fotodegradação e volatilização do propanil em ambientes naturais não é significativa, se comparada aos processos de degradação biológica a que estão sujeitos o herbicida e seu principal produto de degradação, DCA. Em plantas de arroz, propanil é hidrolisado a DCA e outros compostos contendo DCA complexado, entre esses um complexo metabólico com lignina. No entanto, tais compostos são posteriormente mineralizados pela ação da enzima aril acilamidase (CROSBY, 1983; DEUEL *et al.*, 1977; POTHULURI *et al.*, 1991).

2.4- Aspectos toxicológicos

De acordo com a EPA (Environmental Protection Agency) e a WHO (World Health Organization), propanil é considerado como pesticida de classe III, ou seja,

de baixa a moderada toxicidade (TOMLIN, 1995). Em ratos e cachorros, os valores de LD₅₀ são de 1384 e 1217 mg/kg, e valores de NOEL (nível máximo em que não são observados efeitos tóxicos), durante 2 anos de doses acrescentadas na dieta, são de 400 e 600 mg/kg, respectivamente. Os efeitos tóxicos observados nesses animais incluem depressão do sistema nervoso central, após 12 horas de intubação gástrica. Em ratos albinos, inicialmente foi observado um curto período de excitação, seguido de prolongada depressão, efeitos de relaxação, completa paralisia e morte em até 48 horas, após uma única dose oral de 500 a 700 mg/kg. Em pássaros e aves aquáticas valores de LC₅₀, durante oito horas de exposição, variam de 2861 a 5627 mg/L (POTHULURI *et al.*, 1991; TOMLIN, 1995).

Embora propanil não apresente elevada toxicidade para mamíferos e aves, a alta capacidade de inibição da fotossíntese apresentada pelo herbicida resulta em sérios problemas para organismos aquáticos. Concentrações de propanil entre 24 e 54 µg/L podem causar redução de 25% do oxigênio produzido em ambientes aquáticos, comprometendo a fotossíntese pelo fitoplâncton (TUCKER, 1987). O crescimento de peixes em tanques contendo propanil também é consideravelmente menor e, após longos períodos de contato com o herbicida, as propriedades físicas e morfológicas desses organismos ficam bastante alteradas. Durante os primeiros estágios de crescimento, a exposição a concentrações de propanil de apenas 3,8 µg/L causaram significativa redução na quantidade de ovos gerados e deformidade nos peixes recém-nascidos. Nos peixes sobreviventes, a exposição a concentrações de propanil entre 23,3 e 51,1 µg/L resultaram na intumescência dos corpos e no aparecimento de regiões avermelhadas ao longo da massa visceral. Portanto, devido aos efeitos tóxicos que propanil causa nos primeiros estágios de vida dos peixes, as concentrações máximas permitidas para o herbicida não devem ultrapassar 0,4 a 0,6

$\mu\text{g/L}$, com taxas máximas de exposição em torno de 0,6 e 1,2 $\mu\text{g/L}$ (CALL *et al.*, 1983).

Propanil produz metemoglobinemia em animais e, em pessoas que trabalham diretamente na produção do herbicida, casos de cianose devido a formação de metemoglobina têm sido documentados. Cloracne, um tipo de dermatose folicular observada em pessoas expostas a compostos aromáticos halogenados, também tem sido reportada (POTHULURI *et al.*, 1991).

Propanil é obtido a partir da 3,4-dicloroanilina e, nas condições utilizadas para síntese do herbicida, o aquecimento e a lenta oxidação de DCA podem favorecer a condensação da molécula, originando TCAB e 3,3',4,4'-tetracloroazoxybenzeno (TCAOB). Ao contrário do propanil, DCA, TCAB e TCAOB são altamente tóxicos, sendo reconhecidamente embriotais, genotóxicos e teratogênicos, causando sérias mudanças degenerativas em organismos vivos. Devido a elevada toxicidade de DCA que, nos peixes, pode resultar em efeitos crônicos irreversíveis nas células, a máxima concentração entoxicante aceitável (MATC) para este composto não deve ultrapassar 5,10 a 7,10 $\mu\text{g/L}$. Os azocompostos TCAB e TCAOB, por sua vez, têm estrutura análoga ao do 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (TCDD), uma das mais potentes toxinas, de elevado efeito teratogênico. A teratogenicidade destes compostos parece estar ligada ao receptor Ah, interagindo diretamente com as células embrionárias, e agindo como indutores em potencial da enzima hepática aril hidrocarboneto hidroxilase (MUCCIO *et al.*, 1984; POTHULURI *et al.*, 1991; SUNDSTRÖM, 1982).

Baseado nos vários estudos toxicológicos encontrados na literatura é possível concluir que, se por um lado a toxicidade do propanil é moderada, por outro os efeitos indiretos causados pela inibição da fotossíntese do plâncton, bem como

os efeitos oncogênicos causados por seus metabólitos, fazem com que o monitoramento do herbicida nos ambientes naturais seja de fundamental importância.

2.5- Propostas desse trabalho

A degradação biológica do propanil tem sido demonstrada na literatura (CORREA & STEEN, 1995; DAHCHOUR *et al.*, 1986; EL-DIB & ALY, 1976; HIRASE & MATSUNAKA, 1991; HOAGLAND & ZABLOTOWICZ, 1995; REICHEL *et al.*, 1991; STEEN *et al.*, 1986). No entanto, a influência de outros fatores abióticos é pouco conhecida (DEUEL *et al.*, 1977; CROSBY, 1983). Para DCA, por exemplo, existem estudos demonstrando a forte interação desse composto com material orgânico, todos feitos em condições controladas de laboratório (HSU & BARTHA, 1976; VÖLKE *et al.*, 1994). No entanto, para propanil, estudos de interação com a matéria orgânica não foram encontrados na literatura.

Os estudos citados nesse trabalho tiveram como principal objetivo investigar a transformação de propanil em campos de cultivo de arroz, monitorando a presença e concentração dos possíveis produtos de degradação formados. O estudo foi feito nas condições reais em que o herbicida foi aplicado e, nessas condições, os tempos de meia-vida do herbicida e seu principal metabólito foram determinados. Para determinação de quais outros fatores, além da degradação biológica, poderiam influir na transformação do herbicida, estudos em laboratório foram feitos em distintas condições. Em especial, a interação do propanil com a matéria húmica foi avaliada. Para a análise do herbicida e DCA, métodos de elevada sensibilidade e

seletividade foram investigados, e as condições adequadas para a análise foram determinadas.

3.1- Coleta e extração das substâncias húmicas

As etapas de extração e purificação das substâncias húmicas foram feitas nos laboratórios do Instituto de Química da UNESP/Araraquara.

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica. A água utilizada para preparo das soluções foi destilada e, em seguida, deionizada em sistema deionizador de água Millipore, modelo Milli-Qplus, até apresentar resistividade igual ou inferior a $18 \Omega \text{ cm}$ a 25°C .

Para a purificação dos ácidos húmicos foram usadas resinas de troca iônica Amberlite IRA-400 (aniônica) e Dowex 50W-X8 (catiônica), obtidas da Merck. As resinas foram repetidamente utilizadas, após prévio condicionamento em solução de KOH 0,5 mol/L, a 70°C , adição de H_2O_2 30% (5 mL), agitação durante 30 minutos e, após resfriamento, lavagem com água deionizada. As resinas foram armazenadas em solução de HCl 0,5 mol/L (catiônica) ou NH_4OH 2 mol/L (aniônica), sendo lavadas com água deionizada antes do uso.

As substâncias húmicas foram extraídas de sedimento coletado em uma região estuarina, localizada nas proximidades da ilha Comprida (litoral sul do estado de São Paulo), sendo armazenado em frascos de vidro. Depois de seca ao ar, a amostra foi triturada em almofariz e passada em peneira ABNT-70 (0,210mm).

O procedimento utilizado para a extração das substâncias húmicas foi o recomendado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (HAYES, 1985), conforme diagrama da Figura 11. Foram transferidos para um erlenmeyer 20 g de sedimento seco, reidratados com 10 mL de água deionizada, e mantido em pH ácido pela adição de HCl 0,5 mol/L. Em pH ácido, os carbonatos e íons metálicos fracamente ligados são solubilizados. Em seguida a suspensão foi centrifugada a

2750 g por 30 minutos a solução sobrenadante foi descartada. O precipitado foi lavado com água deionizada até pH próximo a 7,0.

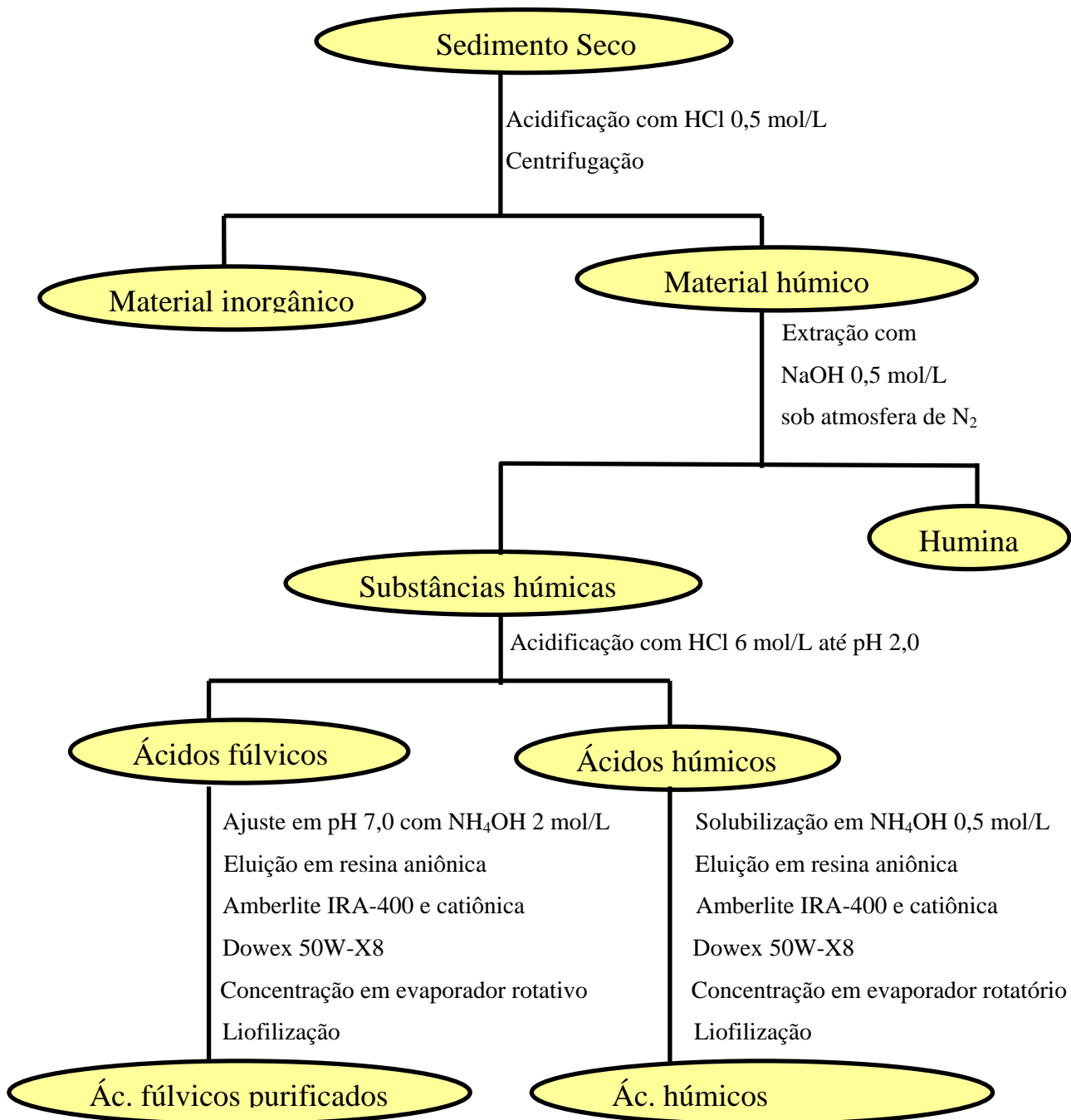


Figura 11- Diagrama de extração e purificação das substâncias húmicas.

A extração das substâncias húmicas foi efetuada com adição de solução de NaOH 0,5 mol/L, na razão líquido:sólido 10:1, com 4 horas de agitação mecânica, e

sob atmosfera de nitrogênio para evitar oxidação. O material não-húmico foi separado por centrifugação a 5500 g por 10 minutos.

A separação dos ácidos húmicos foi efetuada por acidificação do extrato alcalino sobrenadante, com adição de solução de HCl 6 mol/L até pH 2,0. Após decantação por 12 horas, os ácidos fúlvicos foram separados dos ácidos húmicos por centrifugação a 5500 g, durante 15 minutos. Os ácidos húmicos precipitados foram solubilizados em solução diluída de NH_4OH até pH próximo de 7,0.

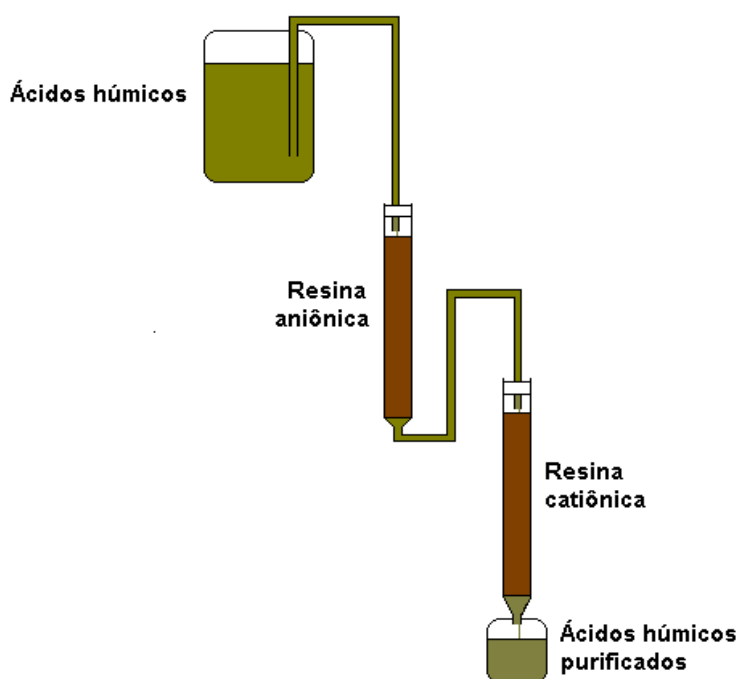


Figura 12- Esquema de purificação dos ácidos húmicos com resinas de troca iônica.

A solução contendo os ácidos húmicos foi passada repetidamente através de duas colunas de vidro empacotadas com as resinas, colocadas em série, com leito trocador de 17 cm (aniônica) e 23 cm de altura (catiônica), diâmetro interno de

2,5 cm, sob fluxo de 1 mL/min (Figura 12). Após purificação, a solução contendo os ácidos húmicos foi concentrada em evaporador rotatório e posteriormente liofilizada.

3.2- Caracterização dos ácidos húmicos

Para avaliação do grau de pureza obtido para os ácidos húmicos após a eluição por resinas de troca iônica, foi determinado o teor de cinzas, em mufla EDGON 5P, FV-2, equipada com circulador de ar. Uma alíquota de 0,030 g dos ácidos húmicos foi colocada em cadinho de porcelana, previamente condicionado, a 800 °C durante 1 hora (HUFFMAN & STUBER, 1985).

Os espectros de ultra-violeta/visível (UV-VIS) foram feitos em espectrofotômetro de duplo feixe Hitachi, modelo U-2000, com células de quartzo de 1,0 cm de percurso ótico e largura da banda de 2 nm. Para obtenção da relação E_4/E_6 (razão entre as absorbâncias a 465 e 665nm, respectivamente) foram registrados espectros na região entre 190 e 750 nm, com dissolução de 1 mg dos ácidos húmicos liofilizados em 5 mL de solução de NaHCO_3 0,05 mol/L (GRIFFITH & SCHNITZER, 1975).

Para obtenção dos espectros de infra-vermelho foi utilizado o espectrofotômetro FTIR Nicolet, modelo Impact 400. As pastilhas foram preparadas com 400 mg de KBr, previamente seco a 100 °C, e 3 mg dos ácidos húmicos liofilizados. Os espectros foram registrados na região entre 4000 e 400 cm^{-1} e as bandas identificadas utilizando o programa OMNIC (MARTIN-NETO *et al.*, 1994).

A análise elementar dos ácidos húmicos foi feita em analisador elementar Carlo Erba Instruments, modelo EA 1108. Foram determinadas as concentrações de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre.

3.3- Estudos de degradação do herbicida propanil

3.3.1- Localização da área utilizada no estudo

Os estudos de degradação em condições reais dos campos de arroz foram feitos na região do Delta do Ebro (Tarragona, Catalunya), localizado a nordeste da Espanha (Figura 13).



Figura 13- Localização do Delta do Ebro (Tarragona, Catalunya, Espanha).

O Delta do Ebro tem uma área de 320 km² de superfície, onde está o rio Ebro, o terceiro maior rio a desaguar no mar Mediterrâneo. Na região localiza-se o Parque Natural do Delta do Ebro, com 7.736 ha, importante área de preservação do

Mediterrâneo ocidental, depois do Camarga (Parque Regional Francês) e do Parque Nacional de Doñana (Espanha).

A região do Delta do Ebro é importante no contexto internacional por ser o habitat natural de várias espécies aquáticas, de 8 espécies de plantas e 69 espécies de fauna vertebrada. A maioria das aves utilizam esta área para procriação, repouso ou alimentação durante os períodos migratórios. O Delta do Ebro tem também importância agrícola, com 18.000 ha de área utilizada para cultivo de arroz em condições alagadas (BARCELÓ *et al.*, 1996; LACORTE *et al.*, 1996).

Vários são os pesticidas aplicados sobre os campos de arroz do Delta do Ebro. As aplicações são feitas principalmente durante os meses de cultivo do cereal, ou seja, de maio a agosto. A Tabela 2 apresenta os principais pesticidas e quantidades aplicadas na região.

Tabela 2- Principais pesticidas e quantidades anuais aplicadas sobre os campos de arroz do Delta do Ebro.

Pesticidas	Quantidades aplicadas (t i.a./ano)
Molinato	70
Propanil	50
Fenitrotion	22
Temefos	n.d.
Bentazon	7
MCPA	1,5

n.d.: Não disponível

3.3.2- Coleta das amostras

O estudo de degradação do propanil em campos de arroz foi feito entre os meses de maio e agosto de 1997. As amostras foram coletadas nos campos designados agroambiental e de controle, localizados na área do Delta del Ebro. Também foram coletadas amostras no campo ecológico, onde não havia sido feito tratamento com propanil, e nos canais de irrigação. As águas dos canais de irrigação foram usadas nas fortificações, feitas com os compostos a serem determinados, sendo posteriormente utilizadas na construção de gráficos de calibração (cinco níveis de fortificação, com $n=2$). Durante os períodos de amostragem não ocorreram precipitações. Os parâmetros físico-químicos observados para as amostras de água coletadas dos campos foram: temperatura entre 23,5 e 30,6 °C, pH entre 8,2 e 9,7, condutividade entre 1192 e 3250 μS , salinidade entre 581 e 1587 mg/L e oxigênio dissolvido entre 8,71 e 14,5 mg/L (valores máximos e mínimos). As coletas foram feitas sempre nos mesmos pontos dos campos de arroz.

A aplicação do herbicida Riselect (ISAGRO), contendo 35% (m/v) de propanil, foi feita sobre os campos agroambiental e de controle, previamente secos. O herbicida foi aplicado juntamente com fertilizante, na proporção 1:0,15. Dois tratamentos foram feitos na mesma área, em diferentes dias, intercalados por um dia sem aplicação. A quantidade total do produto comercial aplicado sobre os campos foi de 18 L/ha. Após dois dias da segunda dose aplicada, os campos foram novamente alagados.

As amostras de água dos campos de arroz foram coletadas antes do tratamento e nos 6 dias subsequentes ao alagamento dos campos, em frascos de vidro âmbar. Em seguida, as amostras foram passadas através de filtros de

membrana 0,45 μm (Millipore Corp. Bedford, MA, USA) e acondicionadas a 4 °C. Volumes de água de 75 mL foram posteriormente utilizados na pré-concentração e análise cromatográfica.

Amostras de solo foram coletadas no campo agroambiental, antes da aplicação do herbicida, no dia subsequente à primeira aplicação, e um mês após a segunda aplicação, em frascos de vidro e acondicionadas a -20 °C. Posteriormente, foi feita a extração e análise cromatográfica do solo liofilizado (10 g). Solo dos campos de arroz, previamente fortificados com os compostos a serem analisados, foram igualmente utilizados na construção dos gráficos de calibração (cinco níveis de fortificação, com n=2).

As etapas de coleta, filtração e acondicionamento das amostras foram feitas ainda no Delta do Ebro, nos Laboratórios de Biologia do Parque Natural. As etapas seguintes de análise das amostras foram feitas nos Laboratórios de Química Ambiental do Centro de Investigación y Desarrollo, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CID-CSIC, de Barcelona, Espanha. Amostras de água foram analisadas no intervalo de 48 horas, e amostras de solo analisadas em uma semana, no máximo. As análises foram feitas em duplicata, exceto para resultados discrepantes (análise em triplicata), perfazendo um total de 32 análises de água e 6 análises de solo.

3.3.3- Estudo de degradação do propanil em condições controladas no laboratório

Para estudar a degradação do propanil em condições de laboratório, água Milli-Q foi fortificada com o herbicida em concentração de 10 ng/mL, e conservada sob diferentes condições de temperatura, matéria orgânica e radiação UV-VIS. Em

duas amostras foram adicionados 10 mg/L dos ácidos húmicos extraídos de sedimentos, conforme descrito no ítem 3.1. Uma fonte de luz de espectro similar à da luz solar (Suntest CPS, W. C. Heraeus Co., Hanau, Alemanha) foi utilizada para estudos de fotodegradação. A transformação do propanil nestas condições, e o aparecimento de DCA foram monitorados nas amostras durante uma semana.

3.3.4- Metodologia de análise

3.3.4.1- Solventes e padrões

Propanil (3',4'-dicloropropionanilida) e 3,4-dicloroanilina (DCA) foram adquiridos de Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha). Os demais padrões utilizados no estudo de pré-concentração e na análise cromatográfica foram adquiridos de Riedel de Hæen (Hannover, Alemanha), PolyScience (Il, USA) e Chem Service (USA), todos com pureza mínima de 95% (m/m). Soluções padrão estoque, de concentração 1000 µg/mL, foram preparadas por dissolução de 25 mg de cada composto em 25 mL de acetonitrila e mantidas a -20 °C. Soluções intermediárias a 20 µg/mL foram preparadas em acetonitrila, a partir da solução estoque, sendo armazenadas sob refrigeração e utilizadas, no máximo, em 1 mês. Soluções de trabalho foram feitas diariamente, em concentrações na ordem de ng/mL, preparadas a partir das soluções intermediárias. Acetonitrila, metanol, diclorometano, n-hexano e água, de grau HPLC, foram obtidos de Merck (Darmstadt, Alemanha). Ácido acético foi obtido de Panreac (Barcelona, Espanha). Ácidos perclórico e fosfórico, hidróxido de sódio e fosfato de sódio monobásico foram obtidos de Merck (Darmstadt, Alemanha). Os solventes utilizados na fase móvel foram previamente filtrados através de membrana 0,45 µm.

3.3.4.2- Pré-concentração das amostras de água e extração das amostras de solo

Para o estudo de pré-concentração das amostras de água foi utilizado um sistema *on-line* (On-line Sampling Preparator, OSP-2, Merck, Alemanha), equipado com duas válvulas para pré-colunas. O sistema permite pré-concentrar em uma válvula, enquanto se procede simultaneamente à eluição do material previamente concentrado na segunda válvula. Um sistema ternário de bombas Merck - Hitachi modelo L-6200A Intelligent Pump (Merck) foi utilizado para programação da pré-concentração e eluição cromatográfica dos compostos de interesse. A Figura 14 apresenta um esquema simplificado do processo de pré-concentração e eluição *on-line*.

As pré-colunas, de dimensões 10 mm x 2 mm d.i., foram empacotadas manualmente com uma mistura de metanol e o adsorvente PLRP-S, um co-polímero de estireno divinilbenzeno, com tamanho de partícula 20 µm e tamanho de poros 300 Å (Polymer Laboratories, Church Stretton, UK). O condicionamento das pré-colunas foi feito com 5 mL de metanol e 5 mL de água HPLC, em fluxo de 1 mL/min. Para pré-concentração de amostras de água dos campos de arroz, as pré-colunas foram utilizadas uma única vez.

O volume de ruptura, ou “breakthrough”, definido como o volume máximo de água que pode ser pré-concentrado com recuperação de 100%, foi determinado utilizando volumes entre 25 e 300 mL de água Milli-Q, previamente filtrada em membrana 0,45 µm e fortificada com quantidade constante dos pesticidas e seus produtos de degradação (200 ng). A quantidade final de solvente orgânico na amostra foi mantida de forma a não ultrapassar 0,01% (v/v). A Tabela 3 apresenta a programação utilizada no sistema Merck - Hitachi modelo L-6200A. As amostras foram

pré-concentradas sob fluxo de 2 mL/min, sendo em seguida analisadas por cromatografia líquida ($n = 3$). Estudos de recuperação foram também feitos com 75 mL de água dos canais de irrigação do Delta do Ebro, previamente filtrada em membrana 0,45 μm e fortificada com 20 ng/mL de propanil e 3,4-dicloroanilina ($n = 3$).

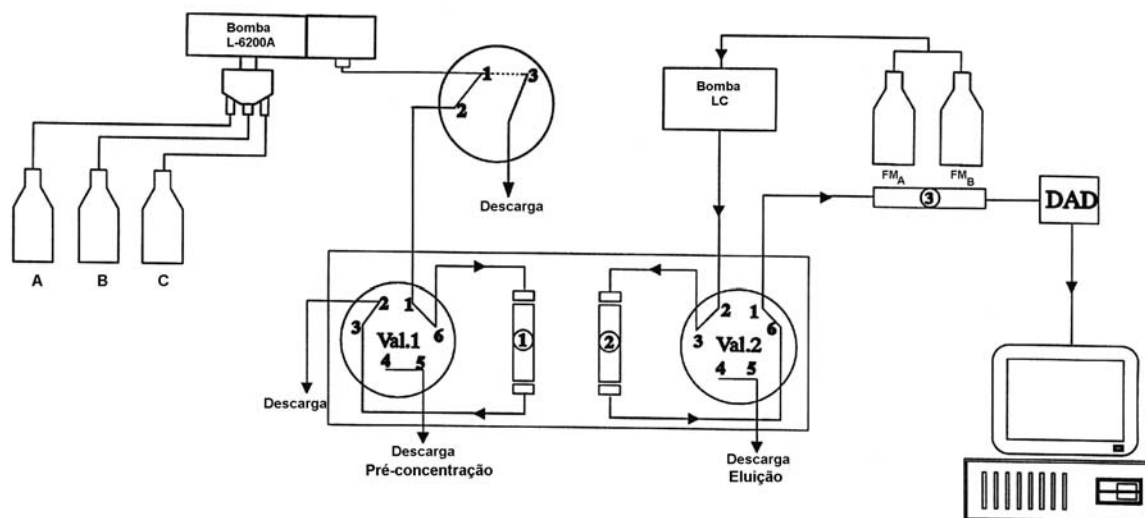


Figura 14- Esquema do sistema *on-line* representando a etapa de pré-concentração da amostra via OSP-2, com programação em bomba L-6200A (Val.1) e eluição simultânea com bomba LC (Val.2). (1) e (2) pré-colunas contendo PLRP-S; (3) coluna analítica de fase reversa; (A) metanol e (B) água HPLC – usados para condicionamento da pré-coluna; (C) amostra; (FM_A) acetonitrila e (FM_B) água – ambos em 0,1% de ácido acético.

Para estudar a influência das substâncias húmicas e o efeito do pH da amostra na etapa de pré-concentração, amostras de água foram fortificadas com 2 ng/mL dos vários pesticidas e seus produtos de degradação, adicionando os ácidos húmicos extraídos do sedimento. O pH das amostras foi ajustado entre 3,0 e 7,0, com adição de soluções diluídas de ácido perclórico ou hidróxido de sódio (0,1 mol/L).

Tabela 3- Programação de condicionamento, pré-concentração, *clean-up* e eluição *on-line* das amostras de água em pré-colunas contendo PLRP-S*.

Tempo	% A	% B	% C	Fluxo	Eventos
0	0	0	0	0	31, 81
0,1	0	0	0	0	81, 21
0,3	100	0	0	1,0	11
5,2	100	0	0	1,0	
5,3	0	100	0	1,0	
10,2	0	100	0	1,0	10
10,3	0	0	100	2,0	
13,0	0	0	100	2,0	11
25,5 + x	0	0	100	2,0	
25,6 + x	0	100	0	1,0	
26,5 + y	0	100	0	1,0	
26,6 + y	0	0	0	0	
50,1 + z	0	0	0	0	10, 20
50,2 + z	0	0	0	0	30, 50
50,3 + z	0	0	0	0	42, 72
50,4 + z	0	0	0	0	31

*: Tempos x, y e z, conforme o volume de amostra a ser pré-concentrada

Código de eventos: 10 - Válvula 1, posição aberta; 11 - Válvula 1, posição fechada;
 20 - Válvula 2, posição aberta; 21 - Válvula 2, posição fechada;
 30 - Grampo aberto; 31 - grampo fechado;
 42 - Avançar uma posição na bandeja dos cartuchos;
 50 - Rotação da bandeja para a direita;
 72 - Mudança da válvula para posição extra da bandeja;
 80 - Parar programação; 81 - iniciar programação.

A metodologia utilizada para extração dos compostos em amostras de solo foi feita de acordo com DURAND & BARCELÓ (1992). Amostras de solo previamente liofilizado foram passadas em peneiras de malha de 120 μm . A extração foi feita com 10 g de amostra em Soxhlet, com metanol, durante 18 horas.

Os extratos foram concentrados, evaporados até a secura e diluídos em 500 μL de n-hexano. Para eliminação de possíveis interferentes foi utilizado 2 g de Florisil (100-200 mesh, da Merck, Darmstadt, Alemanha), previamente ativado por 12 horas a 300 $^{\circ}\text{C}$, e desativado com 2% de água (m/v). Colunas de vidro empacotadas com Florisil foram condicionadas com n-hexano e os extratos eluídos com 20 mL de éter etílico/n-hexano (1:1). Finalmente os extratos foram evaporados a secura e diluídos a 1 mL com acetonitrila para posterior análise cromatográfica ($n = 3$; volume injetado = 20 μL). Estudos de recuperação de propanil e DCA foram feitos fortificando amostras de solo com 50 ng/g de cada composto, e procedendo a extração após 24 horas ($n = 5$).

3.3.4.3- Análise cromatográfica

Após a pré-concentração da amostra de água, a pré-coluna foi conectada à coluna analítica de 150 mm x 4,60 mm d.i, empacotada com fase reversa octadecilsilica de 5 μm (Phenomenex Ultracarb ODS 30, Torrance, CA, USA). Os analitos foram eluídos e determinados em cromatógrafo líquido modelo HP 1090 (Hewlett Packard, Palo Alto, CA), equipado com um sistema ternário de solventes, sistema de desgaseificação dos solventes com hélio, e detector de conjunto de diodos UV-VIS (LC/DAD).

Para o estudo do pH utilizado na eluição dos compostos, a fase móvel foi tamponada com solução 10 mmol/L de fosfato de sódio monobásico, ácido fosfórico e/ou hidróxido de sódio 0,1 mol/L, de modo a manter o pH entre 3,0 e 7,0. O gradiente selecionado para eluição foi de 5% de acetonitrila e 95% de água, ambos contendo 0,1% de ácido acético (v/v), variando até 100% de acetonitrila em 45

minutos, sob fluxo de 1 mL/min, retornando às condições iniciais em 5 minutos. A determinação de propanil e DCA por LC/DAD foi feita em 220 nm.

Para identificação do propanil e seus possíveis produtos de degradação foi utilizado um cromatógrafo líquido com detector de espectrometria de massas, modelo HP 1100, equipado com interface de ionização química em pressão atmosférica, APCI, conforme mostrado na Figura 15.

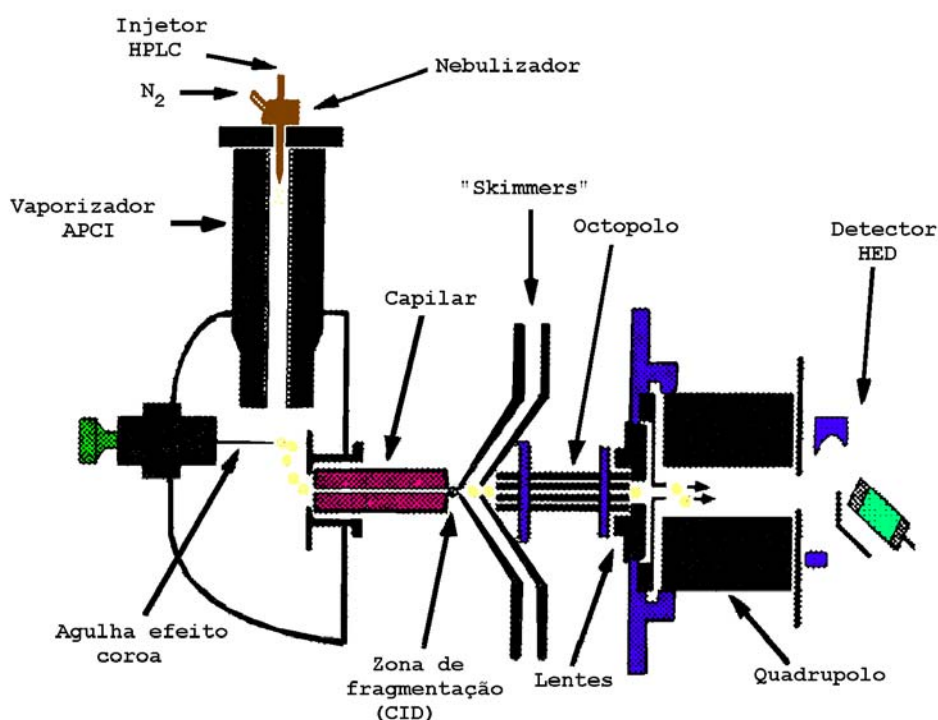


Figura 15- Esquema da interface de ionização química em pressão atmosférica (APCI) do instrumento LC/MS, modelo HP 1100.

Os parâmetros necessários para a detecção por espectrometria de massas foram otimizados, utilizando modo de ionização negativa (NI) ou positiva (PI). No modo de ionização negativa, a voltagem de fragmentação foi ajustada para 150 V, fluxo do gás de secagem a 4,0 L/min e pressão do nebulizador a 60 psi. As temperaturas utilizadas no quadrupolo, no gás de secagem e no vaporizador foram 100, 350 e 320 °C, respectivamente. A voltagem do capilar foi 2500 V e a corrente

em coroa 20 μA . Para obtenção de maior sensibilidade e informações estruturais sobre o produto de degradação foi utilizada ionização positiva, com voltagem de fragmentação ajustada para 60 V e corrente de coroa 4 μA . Os outros parâmetros APCI-MS e as demais condições cromatográficas foram mantidas.

4.1- Extração e purificação das substâncias húmicas

A maior parte das substâncias húmicas presentes no solo e em sedimentos é encontrada na forma insolúvel, podendo se apresentar como complexos macromoleculares insolúveis, complexos macromoleculares ligados a cátions di ou tri-valentes (p. ex: Ca^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+}) ou combinados com argilas minerais, formando pontes do tipo argila-metal-humus ou outros tipos de ligação (pontes de hidrogênio, interações de Van der Waals). A forma predominantemente encontrada dependerá do tipo de solo. Nos solos ricos em matéria orgânica, as baixas quantidades de argila e metais resultam na presença de complexos macromoleculares insolúveis. Em solos com elevados teores de argila mineral, a presença de camadas superficiais contendo óxidos hidratados facilita a predominância de complexos insolúveis ligados a metais. O método a ser escolhido para a extração das substâncias húmicas deve, portanto, considerar a forma como a matéria orgânica se encontra ligada ao solo, de forma a permitir sua separação da “solução” do solo (STEVENSON, 1985).

Uma desvantagem no estudo das substâncias húmicas é que os métodos de extração citados na literatura causam alguma alteração dos compostos originais e, dessa forma, os produtos obtidos não serão exatamente aqueles encontrados no ambiente natural (PEURAVUORI, 1992; THURMAN *et al.* 1988).

Em princípio, o método mais apropriado para a extração das substâncias húmicas deve fornecer material representativo das frações presentes no solo, com menor alteração possível e livre de contaminantes inorgânicos, tais como argila e cátions polivalentes. O solvente utilizado deve ser altamente polar, com elevada constante dielétrica e pequena massa molecular, de modo a penetrar mais facilmente na estrutura dos húmicos, sendo capaz de romper ligações de hidrogênio existentes e permitir a formação de ligações entre as moléculas húmicas e o

solvente. As primeiras tentativas de extração das substâncias húmicas do solo, feitas por ACHARD (1786), utilizavam substâncias alcalinas. No entanto, diversas outras substâncias têm sido utilizadas, tais como soluções diluídas de etilenodiamina (EDA), pirofosfato de sódio ($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$), dimetilformamida (DMF), ácido etilenodiaminatetracético (EDTA) ou dimetilsulfóxido (DMS). A seleção de qual destas substâncias será mais apropriada para a extração das substâncias húmicas deve considerar o tipo predominante de associações do material no solo. Para substâncias húmicas ligadas a cátions polivalentes, por exemplo, é melhor proceder a extração utilizando agentes quelantes, como $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Para a extração de material húmico fortemente ligado a argila, métodos mais drásticos, utilizando soluções alcalinas, costumam ser utilizados.

O sedimento estuarino utilizado para a extração das substâncias húmicas continha elevados teores de argila. Assim, com base nos dados de literatura (HAYES, 1985; PARSONS, 1988; ROSA, 1998; STEVENSON, 1985), os quais indicam soluções alcalinas diluídas como quantitativamente mais eficientes na extração de matéria orgânica intimamente ligada a argila, a extração das substâncias foi feita com solução de NaOH 0,5 mol/L. Para evitar oxidação da matéria orgânica em condições moderadamente alcalinas, a extração foi feita sob atmosfera de nitrogênio.

A separação dos ácidos húmicos e fúlvicos presentes no extrato alcalino foi feita por acidificação com solução de HCl 6,0 mol/L e, desta forma, a fração de ácidos húmicos que, por definição, precipita em meio suficientemente ácido (pH 2,0) foi separada dos ácidos fúlvicos sendo, em seguida, centrifugada e novamente solubilizada em solução diluída de NH_4OH .

Após a extração, vários constituintes orgânicos ou inorgânicos podem ainda estar fisicamente ligados ao material húmico extraído (por exemplo: sais, metais, lipídios, polissacarídeos, aminoácidos etc.). Além disso, a extração feita com solução de hidróxido de sódio, com posterior acidificação utilizando solução de ácido clorídrico e redissolução em solução de hidróxido de amônio, resulta em elevadas quantidades de cloreto de sódio e amônio acrescentadas ao material húmico. Para minimização desses interferentes, resinas trocadoras ou diálise têm sido frequentemente utilizadas (TOSCANO, 1999). Para eliminação parcial das interferências foi feita a purificação através de sucessivos tratamentos com resinas de troca iônica. As resinas utilizadas, IRA-400 (aniônica) e Dowex 50W-X8 (catiônica), são reconhecidas pela elevada capacidade de troca (1,4 e 1,7 meq/mL em resina úmida, respectivamente) e pelo amplo intervalo de pH em que podem ser utilizadas (dados informados pelo fornecedor). Tais resinas eliminaram os sais de cloreto presentes nos ácidos húmicos, sendo comprovada a ausência por testes feitos com solução de AgNO_3 nas soluções eluídas das colunas de troca iônica.

A relação ácidos húmicos/ácidos fúlvicos pode apresentar valores que variam entre 0,3 e 2,5, de acordo com o tipo e com a profundidade no perfil do solo. Foi observado, por exemplo, que em solos de floresta os ácidos fúlvicos são a fração predominante, enquanto que em solos de turfas e gramados os ácidos húmicos predominam (STEVENSON, 1985).

O material húmico extraído da amostra de sedimento estuarino apresentou fração de ácidos fúlvicos bem superior à dos ácidos húmicos. Para 20 g de sedimento seco, as quantidades obtidas após liofilização foram de 4,31 g de ácidos fúlvicos e 1,05 g de ácidos húmicos, com uma razão ácidos húmicos/ácidos fúlvicos de 0,24. Vários fatores podem ter contribuído para a baixa razão obtida.

Uma primeira questão a considerar é que as quantidades obtidas para cada fração de material húmico foram baixas. Provavelmente, as sucessivas etapas de purificação devem ter causado perdas significativas do material húmico. Particularmente, os ácidos húmicos apresentaram uma forte adsorção nas resinas trocadoras, tendo sido necessário lavar as resinas diversas vezes com água deionizada.

Também, a fração “humina”, a qual não é extraída pela solução alcalina, frequentemente contem ácidos húmicos intimamente ligados a parte mineral do solo, não chegando a ser separados durante o processo de extração do material húmico. Na fração humina pode estar também presente material húmico altamente condensado e, portanto, insolúvel em soluções alcalinas. A perda desse material durante o processo de extração do sedimento deve ter igualmente contribuído para a baixa quantidade extraída de ácidos húmicos.

Em uma mesma região, as substâncias húmicas extraídas de diferentes ambientes costumam ser, em alguns aspectos, similares entre si (STEVENSON, 1985; THURMAN, 1985). Assim, os ácidos húmicos e fúlvicos extraídos das águas do córrego Itapitangui, localizado na bacia 34 – Ribeira do Iguape, local próximo ao da coleta de sedimento, apresentou relação ácidos húmicos/ácidos fúlvicos de 0,29, valor que se aproxima ao observado para o sedimento estuarino (TOSCANO, 1999).

A eficiência no processo de extração e purificação dos ácidos húmicos foi avaliada pelo teor de cinzas do material extraído (BENEDETTI *et al.*, 1996; HUFFMAN & STUBER, 1985; WERSHAW, 1986). Para os ácidos húmicos, o teor de cinzas obtido foi de 5,33%. O elevado valor foi atribuído a presença de sílica no sedimento estuarino, assim como outras possíveis impurezas inorgânicas.

4.2- Caracterização dos ácidos húmicos

4.2.1- Análise elementar

Embora muito utilizada na caracterização das substâncias húmicas, a análise elementar não permite estabelecer as fórmulas moleculares absolutas, mas é um recurso válido na determinação da composição geral, auxiliando na distinção das classes e origens. Entretanto, a análise elementar permite avaliar a eficiência e pureza na obtenção das substâncias húmicas obtidas, e as razões molares H/C, O/C e N/C contribuem para o entendimento da geoquímica dessas substâncias. Além disto, serve de ligação para a determinação das prováveis estruturas químicas, as quais são melhor confirmadas pela massa molecular, grupos funcionais, espectros de absorção, capacidade de complexação, propriedades absorventes, solubilidade, capacidade de troca e fluorescência, dentre outras propriedades (HUFFMAN & STUBER, 1985; STEELINK, 1985).

A Tabela 4 apresenta os dados obtidos para os ácidos húmicos extraídos do sedimento estuarino e valores citados na literatura. Os resultados apresentados para cada tipo de substâncias húmicas extraídas de solos ou sedimentos variam significativamente, de acordo com o tipo de solo, a profundidade de coleta e o método de extração utilizado. Em geral, os ácidos húmicos apresentam maior conteúdo de carbono e nitrogênio, quando comparados as ácidos fúlvicos. No entanto, o valor obtido para carbono foi bem inferior aos valores médios encontrados na literatura (C entre 53,8 e 58,7%), provavelmente devido à presença de contaminantes inorgânicos, parcialmente confirmados pelo elevado teor de cinzas caracterizado na amostra. O elevado teor de nitrogênio pode ser resultado da

possível contaminação do material por substâncias não-húmicas, tais como proteínas e aminoácidos.

Tabela 4- Resultados da análise elementar obtidos para os ácidos húmicos extraídos do sedimento. Comparação com valores citados na literatura.

Amostra	Composição elementar (%)				Razão molar		Cinzas (%)
	C	H	N	S	H/C	N/C	
AH	33,09	4,67	3,54	2,41	0,14	0,11	5,33
AH ^a	52,22	3,75	2,63	0,49	0,07	0,05	2,24
AH ^b	54,52	5,32	4,37	0,62	0,10	0,08	0,69
AH ^c	56,01	4,28	3,32	0,60	0,08	0,06	

AH^a: Valores médios obtidos para ácidos húmicos de solo do Alaska, com correção para percentagem de água na amostra (HUFFMAN & STUBER, 1985).

AH^b: Valores obtidos para ácidos húmicos de solos vulcânicos (Pont Cassé, superfície), com correção para teor de cinzas (GRIFFITH & SCHNITZER, 1975).

AH^c: Valores obtidos para ácidos húmicos de solos de clima subtropical (GRIFFITH & SCHNITZER, 1975).

As razões molares H/C e N/C, obtidas a partir dos resultados da análise elementar das substâncias húmicas, podem auxiliar na identificação do tipo de substâncias húmicas, avaliando mudanças estruturais ocorridas no solo e sedimento (STEELINK, 1985). Para a maioria dos ácidos húmicos aquáticos ou extraídos de solos, valores de H/C próximos a 1,0 são observados. O aumento no teor de hidrogênio em relação ao carbono pode indicar o grau de saturação da molécula, ou seja, quanto maior a relação H/C, maior o número de carbonos alifáticos (CH₂) em relação aos carbonos aromáticos (C=C). Para os ácidos húmicos listados na Tabela 4, os baixos valores apresentados para H/C mostram caráter predominantemente aromático (TOSCANO, 1999; TRAINA *et al.*, 1990, THURMAN, 1985).

A razão molar N/C citada para ácidos húmicos extraídos de sedimentos e solos em diversas profundidades tem valores entre 0,01 e 0,1 (STEELINK, 1985). Entretanto, para ácidos húmicos e fúlvicos aquáticos valores menores podem ser encontrados. Esses resultados indicam a tendência de acúmulo de nitrogênio nas substâncias húmicas de solos e sedimentos. Diversos mecanismos estão envolvidos no processo, tais como: adsorção da matéria orgânica contendo nitrogênio por argilas minerais e por matéria orgânica em suspensão, precipitação da matéria orgânica contendo nitrogênio e mineralização do nitrogênio orgânico dissolvido pela ação das bactérias heterotróficas (ANDERSON *et al.*, 1989; THURMAN, 1985).

4.2.2- Estudos espectroscópicos

O estudo da absorção de radiação UV-VIS por soluções diluídas das substâncias húmicas é um recurso pouco válido na obtenção de informações, devido ao grau de complexidade das substâncias húmicas e a possível presença de contaminantes, ainda que em pequena escala. A espectroscopia de infravermelho (IR), assim como outras técnicas espectroscópicas, apresenta limitações no estudo das substâncias húmicas devido à complexidade do material, sendo o espectro obtido um somatório das diversas espécies presentes na amostra. O espectro de IR fornece informações estruturais e indica a presença de determinados grupos funcionais ou estruturas específicas da molécula. Para as substâncias húmicas, as bandas de absorção no IR correspondem a transições vibracionais dentro do material. No entanto, a variedade de grupos presentes pode comprometer, em certa extensão, a identificação dos grupos funcionais, devido ao alargamento causado pela superposição das bandas (MACCARTHY & RICE, 1985).

A partir dos valores de absorvância nos comprimentos de onda 465 e 665 nm (E_4/E_6), é possível avaliar o grau de humificação das substâncias húmicas. A razão E_4/E_6 para os ácidos húmicos foi de 2,75, valor superior ao encontrado para os ácidos fúlvicos da mesma amostra ($E_4/E_6 = 1,33$). O valor E_4/E_6 está inversamente relacionado com a condensação do composto ou sua massa molecular (STEELINK, 1985), e os baixos valores obtidos indicam condensação molecular relativamente extensa, ou seja, estruturas condensadas aromáticas predominando em relação às cadeias alifáticas. A comparação dos valores das razões E_4/E_6 indica que os ácidos húmicos extraídos do sedimento são mais condensados e de complexidade molecular maior que os ácidos fúlvicos. Dados citados na literatura para ácidos húmicos de diferentes tipos de solo apresentaram resultados um pouco superiores, com valores de E_4/E_6 variando entre 3,8 e 6,5 (BARROS *et al.*, 1994; GRIFFITH & SCHNITZER, 1975).

A Figura 16 apresenta o espectro dos ácidos húmicos do sedimento. Uma larga banda é observada na região próxima a 3400 cm^{-1} devido ao estiramento OH, e o alargamento é atribuído a pontes de hidrogênio. A banda de absorção do OH se encontra próxima à região característica dos grupos OH de fenóis e álcoois. As bandas observadas próximo à região $2920\text{--}2860\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico das ligações alifáticas C-H dos grupos metil e/ou metileno. A intensa banda observada em 1635 cm^{-1} é atribuída às ligações duplas C=C aromáticas, conjugadas a C=O e/ou COO⁻, indicando a presença de anéis aromáticos e cetonas insaturadas. A absorção em 914 cm^{-1} também confirma a presença de estruturas aromáticas, sendo a banda atribuída à deformação fora do plano da ligação C-H dos anéis. Na região de $1030\text{ a }1100\text{ cm}^{-1}$ as bandas observadas podem ser devido ao estiramento C-O de álcoois e/ou fenóis ou mesmo

devido às impurezas de SiO co-precipitadas durante a precipitação dos ácidos húmicos.

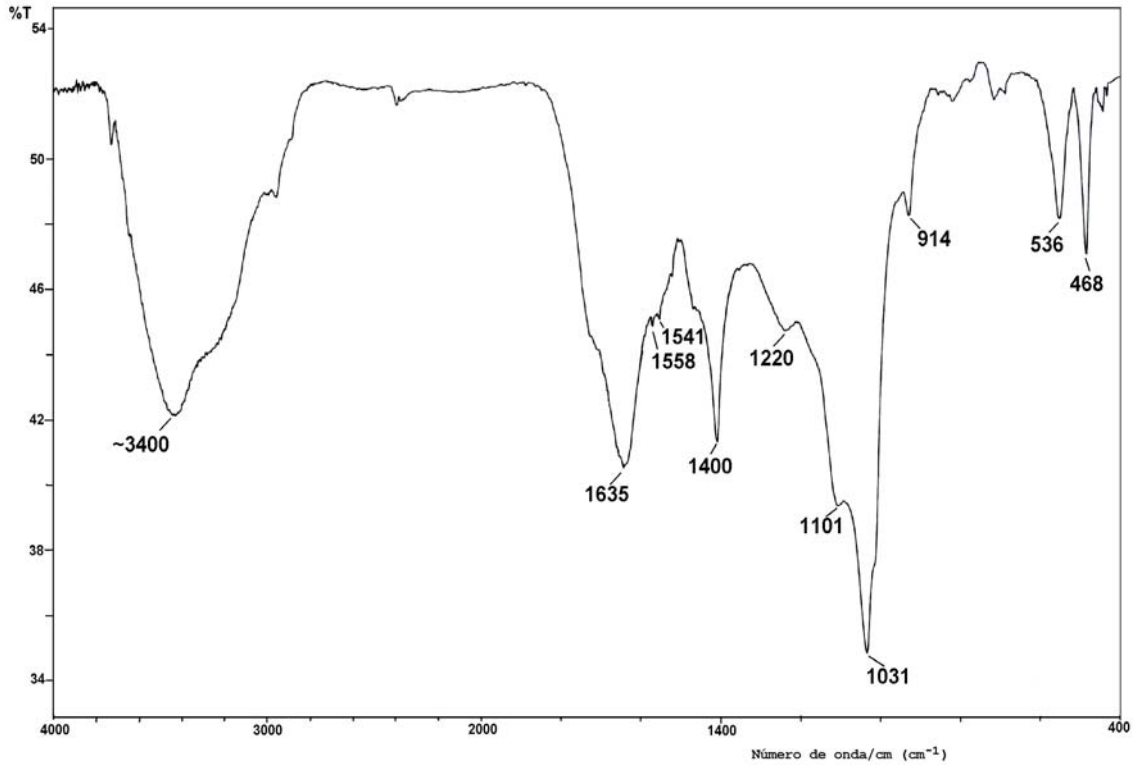


Figura 16- Espectro de infravermelho obtido para amostra de ácidos húmicos extraídos do sedimento.

Utilizando um programa que relaciona as principais bandas observadas (Omic), foram sugeridas as seguintes funções para os ácidos húmicos do sedimento: aminas primárias alifáticas; sais de ácidos sulfônicos alifáticos; haletos aromáticos e sais de ácidos sulfônicos. A comparação com o espectro de IR obtido para os ácidos fúlvicos extraídos do sedimento mostrou o caráter mais condensado e insaturado dos ácidos húmicos (Figura 17).

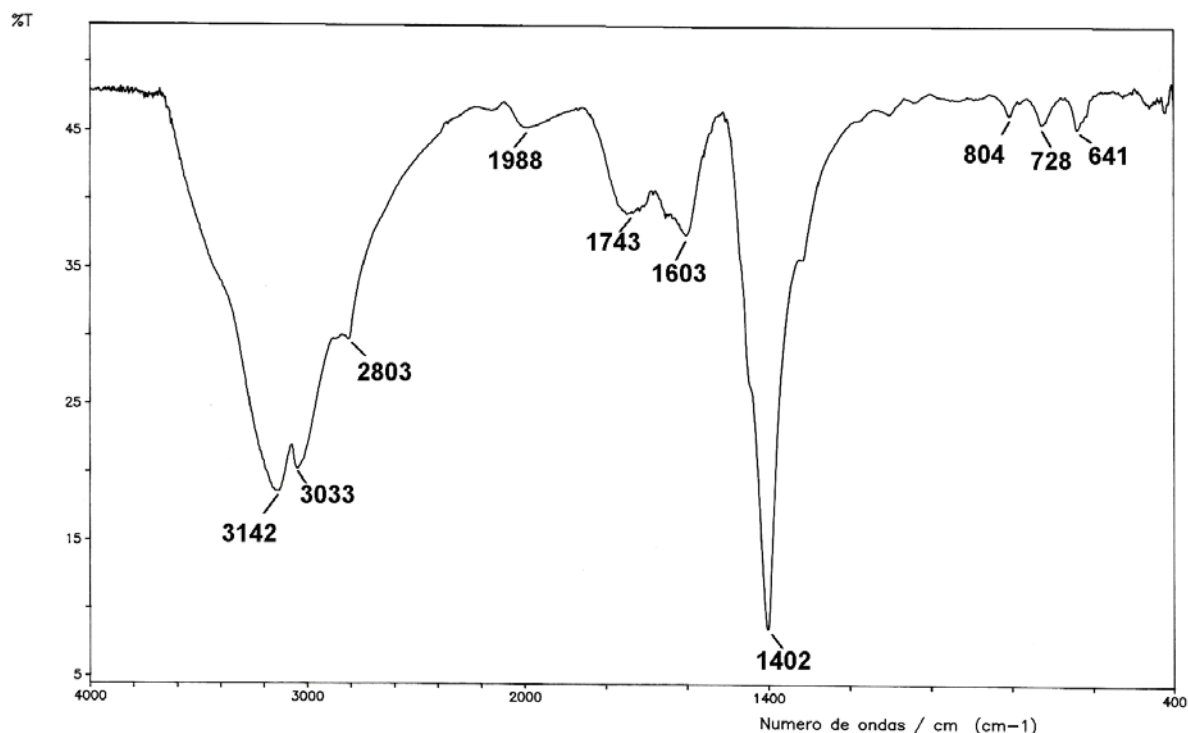


Figura 17- Espectro de infravermelho dos ácidos fúlvicos extraídos do sedimento.

4.3- Estudos de degradação do herbicida propanil

4.3.1- Pré-concentração das amostras de água

Vários são os pesticidas utilizados em cultivos de arroz. Ao serem aplicados sobre os campos, vários desses compostos e/ou seus produtos de transformação, com polaridade intermediária, são facilmente solúveis nas águas dos campos. Estudos têm demonstrado que pesticidas com solubilidade em água superior a 30 mg/L, coeficiente de adsorção do carbono orgânico do solo, K_{oc} , inferior a 300 - 500 e tempo de meia-vida superior a 25 semanas são contaminantes em potencial de águas superficiais e subterrâneas (BARCELÓ, 1991; BARCELÓ & HENNION, 1995; CHIRON, 1995). O propanil se enquadra na maioria dos parâmetros estabelecidos e, portanto, é necessário determinar a quantidade desse herbicida presente nas águas e a tendência de degradação nos campos de arroz.

Em geral, na análise de amostras ambientais a complexidade da matriz é um fator a ser cuidadosamente considerado, e uma prévia etapa de extração dos compostos de interesse torna-se imprescindível. Para tal, o método escolhido para pré-concentração do propanil e da 3,4-dicloroanilina foi a extração em fase sólida (SPE ou SLE). O princípio da extração em fase sólida é o mesmo da cromatografia líquida. O adsorvente é a fase estacionária, através do qual passa a amostra aquosa. Os analitos de interesse são retidos devido às fortes interações reversíveis, sendo depois desorvidos ao passar solventes apropriados para eluição. Fatores de enriquecimento elevados são obtidos se, quando presente na água, o composto de interesse é fortemente retido pelo adsorvente, enquanto na presença de solventes orgânicos essa retenção é baixa (HENNION & PICHON, 1994; WERKHOVEN-GOEWLE *et al.*, 1981).

Diversas vantagens tornam o método SPE o mais utilizado atualmente em análise de amostras ambientais (BARCELÓ & HENNION, 1997a; FERRER *et al.*, 1997; MARVIN *et al.*, 1990; NAMIESNIK *et al.*, 1990). Além de reduzir o manuseio com solventes orgânicos, o método é menos laborioso que a extração líquido-líquido (LLE). Para compostos com relativa polaridade o método SPE é mais adequado, pois recuperações por LLE costumam ser baixas devido à solubilidade parcial desses compostos em água. Outra vantagem é a possibilidade da análise poder ser facilmente feita ainda em campo, agilizando a extração dos compostos e evitando perdas devido à degradação do material (PICHON *et al.*, 1996a). Vários estudos têm demonstrado que a maioria dos compostos orgânicos pré-concentrados no adsorvente apresenta boa estabilidade, podendo ser armazenados por longo tempo no material adsorvente antes proceder a análise (BARCELÓ & ALPENDURADA,

1996; FERRER & BARCELÓ, 1997; JOHNSON *et al.*, 1994; SENSEMAN *et al.*, 1993).

A pré-concentração da amostra por SPE pode ser manual ou automatizada (SAMOS), feita em uma etapa separada da análise (extração *off-line*), ou pode ser diretamente conectada à análise subsequente da amostra (extração *on-line*). Em sistema *on-line*, outras vantagens se juntam às já citadas para o método SPE, dentre as quais o menor risco de perdas ou contaminação devido à eliminação das etapas de transferência e evaporação e maior sensibilidade devido à análise de todo o conteúdo de analito presente na amostra, ao invés de uma alíquota (BRINKMAN, 1994). A quantidade e tamanho das partículas do adsorvente utilizado no sistema *on-line* geralmente são inferiores ao utilizado em sistema *off-line* (menos que 100 mg de adsorvente, 5 - 10 μm , comparados com 1000 mg ou mais, 40 - 60 μm , no sistema *off-line*). A redução do tamanho das partículas e da quantidade de material aumenta a área superficial, facilitando a adsorção, e evita o alargamento dos picos durante a eluição. A redução da quantidade de material adsorvente não chega a ser um problema na análise de traço, pois os compostos de interesse estarão em concentrações da ordem de grandeza $\mu\text{g/L}$. A única desvantagem no sistema *on-line* é que, não só o composto de interesse, mas todos os outros compostos da amostra que tenham sido também retidos pelo adsorvente podem ser integralmente transferidos para a coluna analítica, conectada à pré-coluna. Esse inconveniente é parcialmente resolvido por uma etapa de *clean-up* antecedendo à eluição do composto a ser determinado (BARCELÓ & HENNION; 1995; HENNION *et al.*, 1990; PICHON *et al.*, 1994).

A escolha do material mais adequado para retenção/eluição deve considerar a distribuição do composto no sistema água-adsorvente. A Tabela 5 apresenta os

adsorventes atualmente utilizados, as características dos compostos retidos e o mecanismo de separação correspondente em cada caso. Diversos materiais adsorventes encontram-se comercialmente disponíveis, na forma de cartuchos, discos ou pré-colunas, dependendo do sistema a ser utilizado (se *off-line* ou *on-line*).

Tabela 5- Mecanismos de separação envolvidos, condições de eluição e principais compostos retidos nos diversos adsorventes utilizados em SPE.*

Adsorvente	Mecanismo de separação	Solventes de eluição	Compostos extraídos
Sílica, diol, ciano, amino, diamino	Fase normal ligada ou adsorção	Solventes não-polares (hexano, cloreto de metileno)	Compostos polares (contendo grupos amino e hidroxilas)
Sílica ligada à cadeias alquilas (C-8, C-18, fenil)	Fase reversa	Solventes orgânicos (metanol, acetonitrila etc.)	Compostos neutros não-polares ou fracamente polares
Co-polímeros apolares de estireno divinilbenzeno	Fase reversa	Solventes orgânicos (metanol, acetonitrila etc.)	Compostos neutros não-polares a moderadamente polares
Carbono grafítico	Fase reversa	Solventes orgânicos (tais como metanol, acetonitrila, THF)	Compostos neutros não-polares a polares
Trocador iônico	Troca iônica	Água (pH ajustado para o composto estar na forma neutra)	Compostos orgânicos catiônicos e aniônicos (pH da amostra ajustado)
Imunosorventes (anticorpos policlonais ligados covalentemente à sílica)	Antígeno-anticorpo	Solventes não-seletivos (metanol, água, acetonitrila) ou solução aquosa contendo deslocador	Compostos orgânicos com anticorpo especialmente desenvolvido

*: Informações obtidas em HENNION & PICHON (1994) e NAMIESNIK *et al.*(1990).

De acordo com o coeficiente de partição octanol-água, o qual caracteriza o grau de hidrofobicidade, compostos apresentando $\log K_{ow}$ entre 1-3 são classificados como moderadamente polares (NOBLE, 1993). Neste caso, o propanil ($\log K_{ow} = 3,3$) pode ser considerado como de polaridade moderada e, portanto, co-polímeros apolares de estireno divinilbenzeno são os adsorventes indicados. Materiais adsorventes à base de estireno divinilbenzeno têm sido freqüentemente utilizados em métodos multiresíduos, em especial para extração de compostos de polaridade média ou apolares. Os co-polímeros são resistentes à pressão e podem ser utilizados em amplo intervalo de pH (BARCELÓ *et al.*, 1993; GUENU & HENNION, 1996; LISKA *et al.*, 1992; SCHÜLEIN *et al.*, 1995).

O material adsorvente utilizado nesse trabalho foi o PLRP-S, co-polímero de área superficial específica relativamente elevada ($500 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$) e volume de poro aproximadamente $0,62 \text{ mL} \times \text{g}^{-1}$, garantindo alta porosidade e capacidade de adsorção, podendo ser utilizado em pH 1-13 (PICHON *et al.*, 1996a). Pré-colunas (1 cm x 2 mm d.i.) foram empacotadas manualmente com PLRP-S e utilizadas no sistema *on-line*.

A eficiência no processo de extração depende diretamente da retenção do composto. As condições devem ser adequadas de modo a permitir que 100% do composto fique retido no adsorvente. Para cada composto há um volume no qual ocorre adequada retenção, denominado volume de ruptura (breakthrough, V_b). O volume de ruptura indica o volume máximo de amostra pré-concentrada no qual ainda se tem eficiente retenção do composto de interesse. Valores superiores a V_b podem resultar em perdas significativas devido à retenção inadequada do composto (HENNION & COQUART, 1993; SUBRA *et al.*, 1988). Um dos métodos de determinação do volume de ruptura (V_b) é manter constante a quantidade de analito

e variar o volume de amostra a ser pré-concentrada (HENNION & PICHON, 1994). O volume de ruptura para cada substância será o volume máximo pré-concentrado, onde a recuperação da referida substância seja ainda suficientemente elevada.

Tabela 6- Recuperação dos pesticidas extraídos em pré-colunas contendo PLRP-S. Valores calculados por comparação com injeção direta das mesmas quantidades de cada pesticida (200 ng).*

Pesticida	Log K_{ow}	Amostras de água fortificada c/ pesticidas (mL)						
		25	50	75	100	150	250	300
1-Carbendazim	1,4-1,6	83	93	96	96	110	100	103
2-Deisopropilatrizona	0,3-1,1	97	81	72	47	29	23	19
3-Deetilatrizona	0,7-1,5	102	99	98	99	109	102	100
4-Carbofuran	1,2-2,3	83	84	86	90	95	54	89
5-Atrazina	2,2-2,8	101	99	84	114	98	80	83
6-Diuron	2,85	100	102	88	107	108	93	108
7-Propanil	3,30	102	99	108	98	92	94	85
8-Molinato	2,88	119	82	104	99	100	109	52
9-Alaclor	2,80	111	89	97	94	78	80	81
10-Paration	3,83	85	102	98	105	84	100	110
11-Diazinon	3,30	105	94	102	98	112	92	123
12-Trifluralina	5,27	97	80	69	78	109	92	88

*: Amostras preparadas com água Milli-Q (n = 3; RSD entre 0,33 e 26,6%).

A Tabela 6 mostra um estudo feito com substâncias de polaridade variada. Com o objetivo de desenvolver um método multiresíduos incluindo um maior número possível de inseticidas, herbicidas e fungicidas, além de produtos de degradação, os quais pudessem ser adequadamente pré-concentrados e analisados, foram selecionados diversos pesticidas e produtos de degradação com log K_{ow} entre 0,3 (deisopropilatrizona) e 5,27 (trifluralina). Na maioria das substâncias estudadas as recuperações obtidas foram adequadas, exceto para substâncias muito polares (p.

ex.: deisopropilatrizona) ou apolares (p. ex.: trifluralina), melhor extraídos em outro tipo de material adsorvente. Ainda assim, a pré-concentração de volumes de amostra inferiores a 75 mL permitiu a adequada determinação dos pesticidas pelo método desenvolvido.

A Figura 18 mostra os resultados obtidos para propanil e 3,4-dicloroanilina, pré-concentrando volumes variados de água Milli-Q e mantendo constante a quantidade de cada substância (200 ng). Os valores de V_b para ambas as substâncias foram calculados a partir da regressão linear dos dados experimentais, considerando recuperações de 80%. Os valores obtidos foram: $V_b = 274$ mL (propanil) e $V_b = 182$ mL (3,4-dicloroanilina).

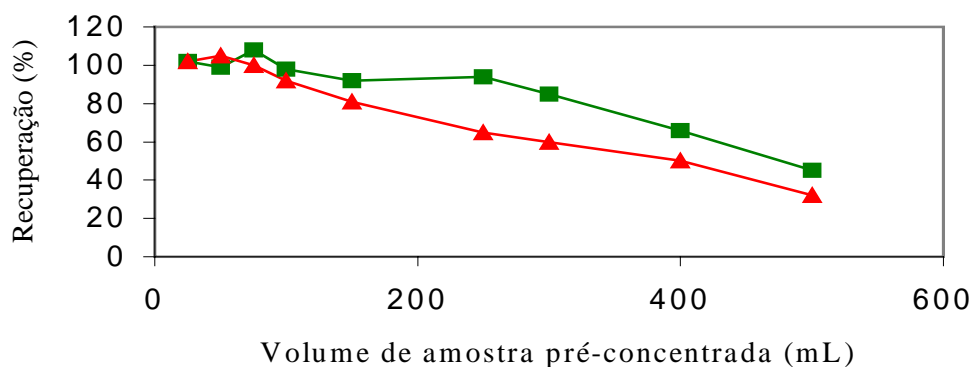


Figura 18- Recuperações de propanil (v) e 3,4-dicloroanilina (σ) em função do volume de amostra pré-concentrada no adsorvente PLRP-S.

O método SPE apresenta como um dos aspectos mais vantajosos a possibilidade de automatização da etapa de pré-concentração, podendo ser facilmente acoplada à análise por cromatografia líquida (BARCELÓ & HENNION, 1995; HENNION *et al.*, 1990). Sistemas *on-line* reduzem, portanto, o tempo de análise e fornecem resultados bastante reprodutíveis, em vista da eliminação da etapa de evaporação da amostra, frequentemente uma fonte significativa de erros na análise.

Para avaliar a eficiência do método SPE utilizado no estudo, foram comparados os resultados obtidos com a pré-concentração *on-line* e os obtidos por injeção direta das mesmas quantidades de cada pesticida (Tabela 7). Os valores observados confirmaram a adequação do método SPE *on-line*, com tempos de retenção e áreas dos picos bastante reprodutíveis (desvio relativo inferior a 13% para área dos picos obtidos com pré-concentração *on-line*).

Tabela 7- Avaliação do método SPE *on-line*. Comparação dos resultados obtidos por injeção direta e com pré-concentração.

Pesticida	Injeção direta ^a				Pré-concentração ^b			
	T _R (min)	RSD (%)	A _m	RSD (%)	T _R (min)	RSD (%)	A _m	RSD (%)
1-Carbendazim	7,42	0,32	2971	2,53	7,50	0,38	3191	6,72
2-Deisopropilatrazina	10,04	0,05	4019	1,32	10,10	0,01	2597	6,99
3-Deetilatrazina	13,36	0,02	3756	1,70	13,47	0,07	2644	4,84
4-Carbofuran	21,05	0,02	646,8	2,10	21,17	0,05	437,1	7,55
5-Atrazina	22,41	0,03	4128	1,16	22,57	0,05	1782	3,86
6-Diuron	23,26	1,52	1527	0,79	23,47	0,05	873,2	3,20
7-Propanil	26,33	0,01	1225	1,25	26,40	0,04	1060	9,95
8-Molinato	29,72	0,02	970,9	1,81	29,91	0,05	1065	6,46
9-Alaclor	31,23	0,06	1138	1,42	31,33	0,08	1079	8,83
10-Paration	33,64	0,02	598,9	1,57	33,74	0,02	415,8	9,10
11-Diazinon	36,08	0,03	446,2	2,56	34,76	0,08	519,6	12,39
12-Trifluralina	39,65	0,02	791,0	2,26	39,64	0,01	675,4	9,49

a: Por injeção direta, 200 ng de cada pesticida (n=8).

b: Pré-concentração de 75 mL de água Milli-Q, fortificada com 1 ou 2 ng/mL de cada pesticida (n=5).

Ao pré-concentrar amostras reais, um significativo decréscimo nos volumes de ruptura pode ser observado. No caso de águas superficiais (p. ex.: águas de rio, lagos e água do mar), a matriz é bastante complexa, podendo resultar em variações nas recuperações, em função das características das amostras, incluindo pH,

condutividade, salinidade, carbono orgânico dissolvido (DOC), material em suspensão e presença de microorganismos. HELA *et al.* (1997) observaram que, em amostras apresentando maior salinidade, o efeito de “salting-out” resultou em maiores recuperações para variadas classes de pesticidas, incluindo propanil (aumento de 19,5%).

Em águas de rio ou lago, as variações nas recuperações são diretamente influenciadas pela quantidade de matéria orgânica dissolvida (DOC) a qual, nesses casos, é relativamente elevada. Vários estudos têm demonstrado a influência das substâncias húmicas na pré-concentração de pesticidas por SPE (JOHNSON *et al.*, 1991; BARCELÓ *et al.*, 1993; PICHON *et al.*, 1996b). Em sistemas *on-line*, onde a quantidade de adsorvente é limitada, a análise de pesticidas por SPE pode ser bastante influenciada pela presença do material húmico. Os sítios ativos do adsorvente podem interagir com as moléculas dos pesticidas e/ou com as substâncias húmicas, dificultando a análise das substâncias de interesse. Como as moléculas húmicas são volumosas, com configurações variando segundo o meio, o pH da amostra a ser pré-concentrada pode influir na interação e prevenir prováveis interferências de matriz (BARCELÓ & HENNION, 1997c; PICHON *et al.*, 1996a).

A interferência das substâncias húmicas na etapa de pré-concentração foi avaliada utilizando amostras com pH ajustado entre 3,0 e 7,0. Amostras de água foram fortificadas com os pesticidas e alguns produtos de degradação, adicionando ácidos húmicos extraídos do sedimento. A Figura 19 mostra os cromatogramas obtidos após a extração das substâncias no sistema SPE *on-line*.

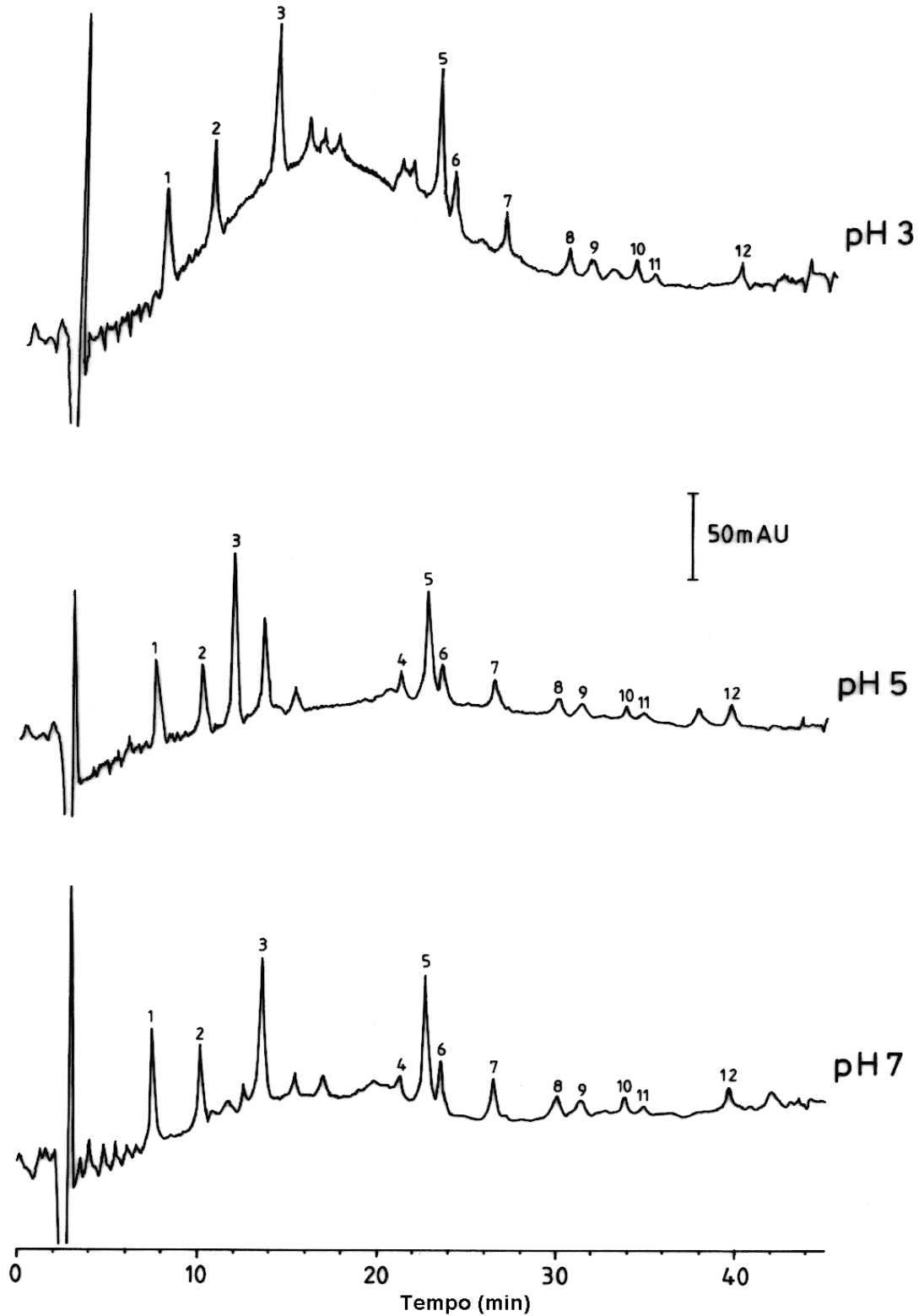


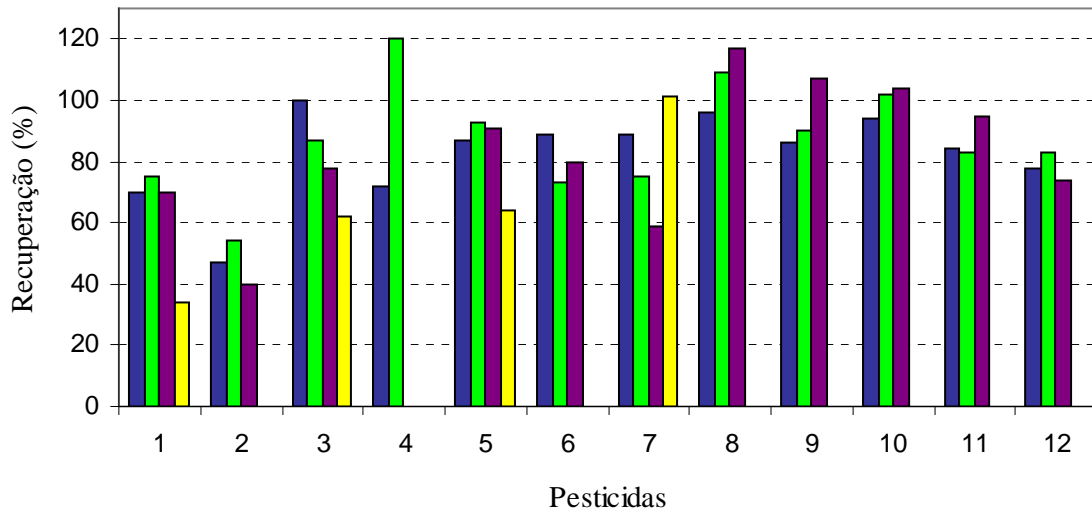
Figura 19- Efeito do pH da amostra na pré-concentração de água contendo 2 ng/mL de vários pesticidas e 10 mg/L de ácidos húmicos (o número dos picos corresponde aos pesticidas citados na Tabela 6). 75 mL de amostra pré-concentrada.

Em pH 3,0 foi observada intensa interferência devido à co-extração dos ácidos húmicos. Para as substâncias de maior polaridade, as quais são primeiramente eluídas, a análise de amostras em pH ácido pode resultar em dificuldades na quantificação, devido ao aparecimento de uma larga banda no início do cromatograma. Nessas condições, o adsorvente tende a reter mais facilmente as substâncias húmicas, em função do aumento do caráter hidrofóbico do material húmico, podendo resultar em significativo decréscimo de V_b . Em pH 5,0, valor geralmente encontrado em águas naturais contendo elevadas quantidades de substâncias húmicas, a co-extração ainda ocorre, mas em menor extensão. Em pH 7,0, o material húmico apresenta elevada polaridade devido aos vários grupos fenólicos ionizados. Além disso, nesse pH é possível que o material húmico esteja na fração coloidal (LEENHEER *et al.*, 1995a e 1995b). Foi observado que na pré-concentração de amostras em pH 7,0, a interferência causada pelo material húmico foi significativamente reduzida (SANTOS *et al.*, 1998a). Melhores pré-concentrações de águas ambientais em pH 7,0, utilizando adsorventes à base de estireno divinilbenzeno e C18, já haviam sido igualmente apontados na literatura (PICHON *et al.*, 1996a e 1996b).

A Figura 20 mostra as variações nas recuperações dos pesticidas em função das quantidades de ácidos húmicos e do pH da amostra. Embora para propanil as recuperações tenham sido satisfatórias em pH ácido e neutro, para vários pesticidas estudados a quantificação não foi possível ao pré-concentrar amostras em pH ácido, contendo elevadas quantidades de ácidos húmicos (80 mg/L). Os pesticidas estudados pertencem a classes distintas, e uma conclusão a respeito do comportamento dessas substâncias é difícil. No entanto, o problema nas recuperações parece ocorrer preferencialmente com substâncias menos polares, os

quais possivelmente interagem mais intensamente com o material húmico. Assim, diminui a quantidade de pesticida que pode ser extraído da solução durante a etapa de pré-concentração (PENNINGTON *et al.*, 1991). Para a maioria dos pesticidas estudados, melhores recuperações foram observadas para amostra em pH 7,0.

(A)



(B)

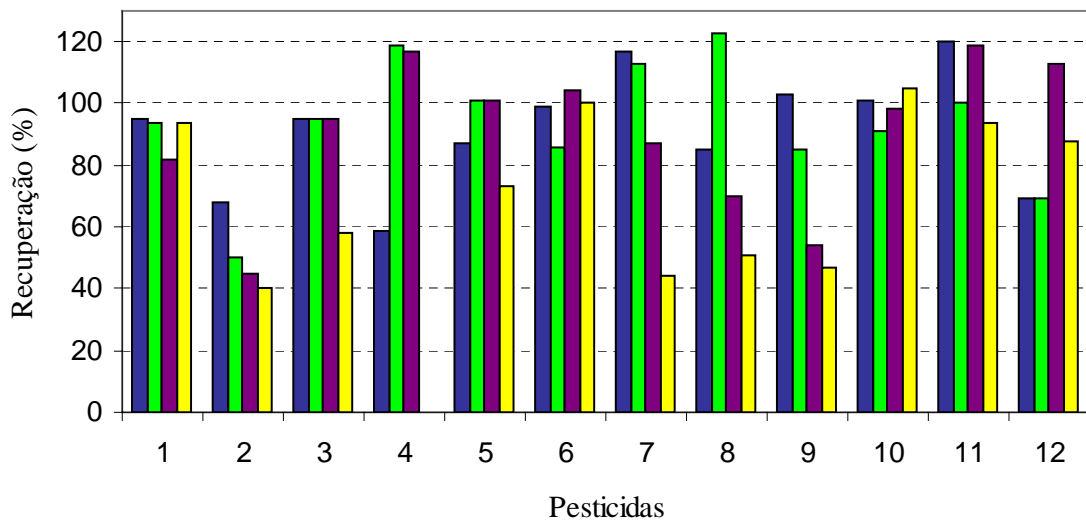


Figura 20- Influência da concentração de ácidos húmicos na recuperação dos pesticidas para amostras de água em pH 3,0 (A) e pH 7,0 (B). Concentrações dos ácidos húmicos:(v) 5 mg/L; (v) 10 mg/L; (v) 40 mg/L e (v) 80 mg/L. Os números correspondem aos pesticidas citados na Tabela 6. 75 mL de amostra pré-concentrada.

4.3.2- Análise cromatográfica

A análise de pesticidas em águas naturais frequentemente requer métodos capazes de fornecer adequada separação das substâncias, além de elevada sensibilidade, em vista dos rígidos limites estabelecidos pelos organismos internacionais, responsáveis pelo controle de qualidade da água. As regulamentações da Comunidade Européia e da Agência de Proteção Ambiental, EPA, por exemplo, fixam em 0,1 ng/mL e 0,5 ng/mL as concentrações máximas permitidas para pesticida individual e pesticidas totais, respectivamente, em águas potáveis (FIELDING *et al.*, 1992).

O crescente aumento no uso de substâncias mais solúveis em água e, portanto, mais polares, torna a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, ou CLAE) o método mais adequado para determinação de resíduos de pesticidas. Além disso, vários pesticidas atualmente utilizados são termicamente instáveis, ou não são voláteis (cerca de 80% das substâncias orgânicas presentes em águas), necessitando exaustivas etapas de derivatização, caso fossem analisados por cromatografia gasosa, GC (BUDDE *et al.*, 1990).

Vários tipos de pesticidas, pertencentes a diferentes classes, podem ser adequadamente separados e analisados por cromatografia líquida (LC). O uso frequente da LC de fase reversa se deve: (i) à grande disponibilidade de colunas analíticas de alta resolução; (ii) ao aumento da sensibilidade dos detectores de conjunto de diodos; (iii) ao desenvolvimento de detectores suficientemente sensíveis e seletivos (p. ex: fluorescência, espectrometria de massas, detecção eletroquímica); (iv) à facilidade de acoplamento das etapas de pré-concentração e análise das amostras e (v) à possibilidade do desenvolvimento de métodos multiresíduos, MRM. Recentemente, a cromatografia líquida tem sido acoplada à cromatografia gasosa

(LC-GC), resultando em métodos de análise em nível de ultra-traço (BARCELÓ, 1991; CHIRON, 1995; BRINKMAN, 1994). LAWRENCE & TURTON (1978) listaram 166 pesticidas geralmente analisados por HPLC. Na maioria dos métodos citados, colunas analíticas de fase reversa, a base de octanodecil sílica, ciano (CN) e NH₂ foram utilizadas, embora atualmente outros tipos de materiais sejam também utilizados.

Vários estudos citam a determinação de propanil por GC, utilizando detectores de nitrogênio-fósforo, NPD (READMAN *et al.*, 1993), termiônico de chama, FTD (HELA *et al.*, 1997), e/ou espectrométrico de massas (ALBANIS & HELA, 1995; SENSEMAN *et al.*, 1995), com baixos limites de detecção na análise de águas superficiais ou subterrâneas (LOD cerca de 1-10 ng/L). No entanto, na maioria das vezes, o método utilizado é a cromatografia líquida, com detecção por UV (BARCELÓ *et al.*, 1996; CHIRON *et al.*, 1993; PICHON & HENNION, 1994), fluorescência e/ou detecção eletroquímica, com reação pós-coluna (MILES, 1992), ou também por espectrometria de massas, com diversos tipos de interface (CAPPIELLO *et al.*, 1994; VOLMER & LEVSEN, 1994).

O método utilizado nesse estudo foi a cromatografia líquida, com detecção por conjunto de diodos (DAD), a qual permite escolha de mais de um comprimento de onda UV-VIS. Também foi utilizada detecção por espectrometria de massas (MS) com interface de ionização química em pressão atmosférica (APCI). A determinação simultânea com esses dois tipos de detectores aliou a seletividade da detecção por MS à reprodutibilidade da detecção por DAD.

A separação analítica foi feita com coluna de fase reversa C-18 utilizando como eluentes água e acetonitrila, pois metanol absorve intensamente em 210 nm,

comprimento de onda próximo ao da máxima absorvância para as substâncias em estudo.

O pH e a variação nas proporções do solvente orgânico influem diretamente na resolução dos picos. Um estudo foi feito com fase móvel em pH entre 3,0-7,0. Boa separação e sensibilidade foi obtida em pH 3,0. Apesar da detectabilidade ser melhor em pH próximo ao neutro, o uso de pH baixo suprime a ionização das substâncias e permite boa separação para pesticidas ácidos, básicos e neutros (LISKA *et al.*, 1992; SLOBODNÍK *et al.*, 1993). Além disso, em pH ácido é menor a probabilidade de associação dos pesticidas às substâncias húmicas (PICHON *et al.*, 1996b). Misturas de ácidos e sais voláteis, tais como ácido fórmico, formiato de amônio, ácido acético e acetato de amônio foram utilizados na tentativa de adicionar ao eluente substâncias voláteis que funcionassem como aditivos ionizantes para posterior confirmação dos pesticidas por espectrometria de massas (MS) com interface APCI. Melhores resultados e linha de base mais estável foram obtidos com adição de 0,1% de ácido acético em ambos os solventes da fase móvel, de forma a manter o pH em 3,0 durante toda a eluição.

Na análise de amostras ambientais, muitas substâncias tendem a sofrer transformações no intervalo entre a coleta da amostra e o momento da análise. A rapidez com que são determinadas é, portanto, um fator preponderante. A pré-concentração em sistema *on-line*, ao agilizar a etapa que, em geral, retarda a análise e serve de fonte para inúmeros problemas de contaminação, perdas e transformações, tem grande valia e tende a ser consolidada em análise ambiental, principalmente no caso de amostras de águas. Outra vantagem inclui o tempo total de análise, que em pré-concentração *on-line* é também consideravelmente menor.

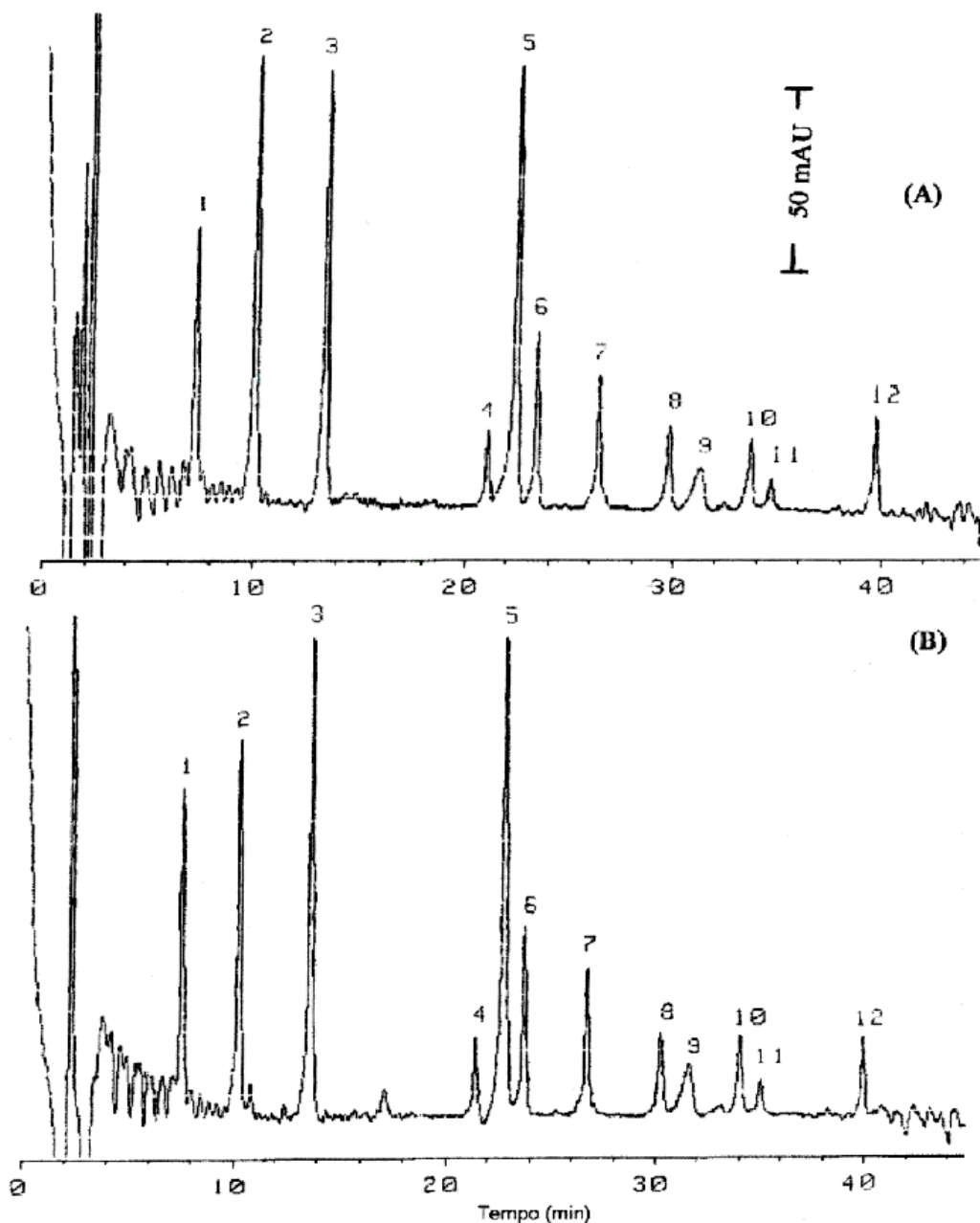


Figura 21- (A) Injeção direta de 10 μL de solução 20 $\text{ng}/\mu\text{L}$ e (B) Pré-concentração de 75 mL de água Milli-Q fortificada com 2 ng/mL de cada pesticida usando sistema *on-line*. Os números correspondem aos pesticidas citados na Tabela 6.

A Figura 21 apresenta os cromatogramas obtidos com injeção direta da mistura de pesticidas e após pré-concentração. Os resultados obtidos com pré-concentração *on-line* foram satisfatórios e se aproximaram bastante dos resultados obtidos por injeção direta, sem a etapa de pré-concentração. Para desorção das substâncias adsorvidas nas pré-colunas, foi testada eluição em sentido normal e

reverso, não sendo observadas variações significativas em ambos os casos, e não ocorrendo alargamento dos picos. Dessa forma, todas as demais análises foram feitas no sentido normal de eluição das pré-colunas. O tempo total gasto em cada amostra analisada, incluindo a etapa de pré-concentração e a análise propriamente dita, foi de 60 minutos. Além dessa vantagem, o fato do sistema *on-line* OSP-2 possuir 2 válvulas, permitindo a pré-concentração de uma amostra e a simultânea eluição de outra previamente pré-concentrada, representou uma grande economia de tempo e, conseqüentemente, acrescentou aspectos bastante vantajosos para o método utilizado.

Tabela 8- Dados de calibração para a pré-concentração de 75 mL de água Milli-Q em pré-coluna contendo PLRP-S.

Pesticida	Linearidade (ng/mL)	Curva de calibração	R ²	LOD ^a (ng/mL)	LOD ^b (ng/mL)
1-Carbendazim	1,0 - 7,0	Y = 25,583 + 391,900X	0,9970	0,2	0,3
2-Deisopropilatrazina	2,0 - 6,0	Y = 60,318 + 157,202X	0,9629	0,1	0,3
3-Deetilatrazina	1,0 - 10,0	Y = -93,889 + 512,493X	0,9963	0,05	0,01
4-Carbofuran	3,0 - 10,0	Y = -119,337 + 123,442X	0,9924	0,2	0,30
5-Atrazina	1,0 - 10,0	Y = -15,889 + 667,251X	0,9978	0,05	0,03
6-Diuron	1,0 - 10,0	Y = 41,240 + 214,621X	0,9987	0,2	0,2
7-Propanil	1,0 - 10,0	Y = -30,104 + 186,508X	0,9983	0,05	0,05
8-Molinato	1,0 - 10,0	Y = 18,714 + 104,355X	0,9974	0,05	0,07
9-Alaclor	1,0 - 10,0	Y = -32,021 + 116,884X	0,9965	0,05	0,08
10-Paration-etil	2,0 - 10,0	Y = 114,809 + 58,320X	0,9934	0,1	0,1
11-Diazinon	3,0 - 10,0	Y = 34,144 + 38,105X	0,9854	0,2	0,3
12-Trifluralina	2,0 - 10,0	Y = 51,629 + 90,334X	0,9658	0,2	0,1

a: Limite de detecção calculado com água Milli-Q (n=3).

b: Limite de detecção calculado com água contendo 10 mg/L dos ácidos húmicos de sedimento (n=5).

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos nos gráficos de calibração. Para o propanil, a linearidade foi adequada ($R^2 > 0,99$), e os limites de detecção (LOD) obtidos para água Milli-Q ou para amostras contendo ácidos húmicos foi 0,05 ng/mL, com razão de sinal/ruído = 3.

Na determinação de propanil e DCA em amostras reais, os gráficos de calibração foram feitos com água dos canais de irrigação, fortificada com ambas as substâncias, nas concentrações entre 1 e 100 ng/mL. Boas linearidades foram igualmente obtidas, com R^2 0,989 e 0,985, respectivamente. Além da rapidez com que as amostras foram analisadas no sistema *on-line*, a possibilidade de quantificação das substâncias nas mesmas matrizes das amostras reais eliminou o efeito de matriz e permitiu obter resultados satisfatoriamente confiáveis.

4.3.3- Detecção do propanil e 3,4-dicloroanilina por APCI-MS

A determinação de substâncias orgânicas em amostras ambientais requer métodos de análise capazes de separar a(s) substância(s) de interesse, quantificando-as com elevada sensibilidade, exatidão e precisão. Nesse sentido, vários tipos de detecção têm sido utilizados na cromatografia líquida. A detecção por absorção de radiação (UV-VIS, DAD) e por emissão de fluorescência são comumente utilizados. No entanto, o uso desses detectores se limita a análise de substâncias com grupos cromóforos na estrutura molecular, ou substâncias que emitam fluorescência. A detecção baseada na diferença do índice de refração também é usada, porém com baixas sensibilidade e seletividade. Detectores eletroquímicos e por condutividade servem para detecção de várias classes de substâncias, apresentando sensibilidade bastante elevada. Entretanto, esses tipos de detectores fornecem pouca informação qualitativa.

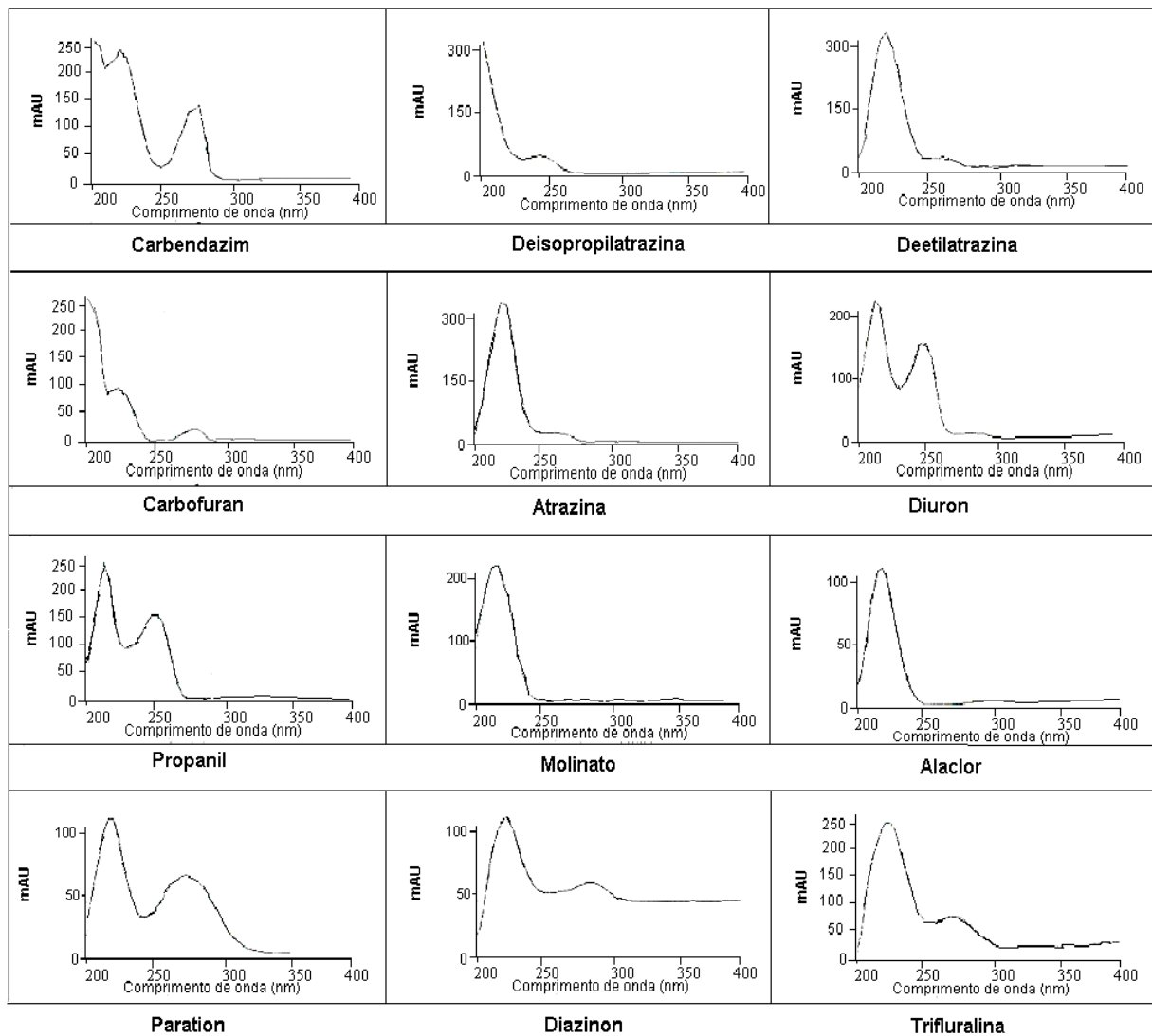


Figura 22- Espectros de UV-VIS obtidos para os pesticidas.

Em amostras ambientais, onde a complexidade da matriz é um fator a ser considerado, o método selecionado para análise tem que ser, necessariamente, bastante sensível. Entretanto, também é exigido o máximo de informações confirmando a presença da(s) substância(s) e evitando resultados falso-positivos. Na detecção por DAD, por exemplo, substâncias pertencentes à uma mesma classe costumam apresentar espectros de absorção UV-VIS muito similares, dificultando a

confirmação da substância analisada. Na Figura 22 é possível perceber certa similaridade nos espectros UV-VIS obtidos para as substâncias citadas no estudo.

Para a confirmação inequívoca das substâncias a espectrometria de massas (MS) é, indiscutivelmente, um recurso de amplo potencial (BARCELÓ *et al.*, 1993; BUDDE *et al.*, 1990; CHIRON, 1995; DURAND, 1992). A espectrometria de massas acoplada à cromatografia líquida (LC/MS) é um método suficientemente robusto, que combina o potencial de separação da cromatografia líquida à detecção mais específica da espectrometria de massas. Através da técnica LC/MS é possível analisar as várias substâncias orgânicas as quais não podem ser adequadamente determinadas por cromatografia gasosa-espectrometria de massas, GC/MS (LEVSEN, 1988).

Em princípio, o acoplamento LC/MS tem como maior obstáculo a conversão da elevada pressão, proveniente da fase móvel do cromatógrafo líquido (a fluxos de 0,2-1,5 mL/min e pressão cerca de 3.000 psi), em vapor compatível com a espectrometria de massas, a qual opera em condições de elevado vácuo (cerca de 1×10^{-5} mmHg). O problema é solucionado com o desenvolvimento de vários tipos de interface. Algumas dessas interfaces têm sido gradativamente substituídas, como a interface de entrada direta do líquido (*direct liquid inlet*, DLI) e a interface de cinta móvel (*moving belt*). Atualmente, os tipos mais utilizados são as que somente introduzem a amostra na fonte iônica do espectrômetro (ex.: *particle beam*, PB) e aquelas que, além da introdução, geram uma ionização “branda” da amostra. Nesse segundo grupo estão a interface de termonebulização (*thermospray*), a de nebulização em plasma (*plasmaspray*) e as de ionização em pressão atmosférica (API). As interfaces API incluem a de eletronebulização (*electrospray*, ES) e a de ionização química em pressão atmosférica, APCI. Interfaces API vêm sendo

utilizadas com bastante frequência em análise ambiental, fornecendo informações sensíveis e exatas sobre diversas classes de pesticidas e seus produtos de degradação. A técnica pode ser aplicada na análise de substâncias voláteis ou não-voláteis, polares ou não, com massas moleculares pequenas ou grandes (CHIRON *et al.*, 1995a; FERRER *et al.*, 1997; SANTOS *et al.*, 1998b; VOLMER *et al.*, 1996).

Nas interfaces API-MS a amostra sofre uma branda ionização, em pressão atmosférica, ao contrário de outros tipos de interface, as quais funcionam em alto vácuo. A técnica permite um altíssimo rendimento e elevada sensibilidade, pois possibilita trabalhar com todo o fluxo proveniente do cromatógrafo líquido, sem divisão de fluxo, como nos outros tipos de interface.

O sistema API-MS consiste de uma fonte de íons, localizada na parte de fora do espectrômetro de massas, mantido à pressão ambiente, e do analisador de massas, em alto vácuo. A fonte de íons e o analisador de massas estão ligados por uma estreita fenda (capilar), através da qual uma quantidade adequada de amostra passa da pressão atmosférica à região de alto vácuo. O fluxo proveniente do cromatógrafo líquido é pulverizado nas vizinhanças do orifício devido ao aquecimento da câmara de ionização e à aplicação de um jato de nitrogênio em alta velocidade. O jato de gás forma uma “cortina”, dificultando a passagem de moléculas do(s) solvente(s) até o analisador e facilitando o rompimento de associações e adutos íon-solvente (*clusters*), as quais poderiam dificultar na obtenção do espectro da substância e no cálculo de massas moleculares exatas. A ionização é feita pela aplicação de uma alta voltagem, no caso da interface *electrospray*, ou pelo aquecimento do capilar e aplicação de uma descarga em “coroa”, a partir de um eletrodo em forma de agulha (ionização química em pressão atmosférica, APCI). Na interface APCI, a formação das gotas ocorre antes da ionização.

No entanto, em ambas interfaces, a ionização é branda e pouca informação estrutural pode ser obtida diretamente. Essa limitação é contornada pela aplicação de uma diferença de voltagem entre as duas partes que compõem as interfaces API, permitindo assim a fragmentação dos íons previamente formados. Esse tipo de operação é denominada de pré-analisador da dissociação induzida por colisão (CID) ou voltagem de fragmentação no cone (ESTEBAN, 1993, GARCÍA & BARCELÓ, 1993; SLOBODNÍK *et al.*, 1995).

Embora a interface *electrospray* tenha sido inicialmente desenvolvida para trabalhar em menores fluxos vindos do cromatógrafo líquido (cerca de 0,01 mL/min), sendo adequada na análise de substâncias de massas moleculares mais elevadas, atualmente o uso de maiores fluxos em *electrospray* pneumáticamente assistido, ou *ionspray*, ISP, tem permitido utilizar ambas interfaces na análise de pesticidas e seus produtos de degradação (CHIRON *et al.*, 1995a; KØPPEN & SPLIID, 1998; MOLINA *et al.*, 1994). Apesar disso, a interface APCI é, sem dúvida, a mais popularmente utilizada (BUDDE, 1994) e os resultados obtidos com esse tipo de interface são, ainda, os mais adequados.

Para o estudo de degradação feito nos campos de arroz do Delta do Ebro, a quantificação do propanil e seu principal produto de degradação, 3,4-dicloroanilina (DCA), foi feita com o método *on-line* SPE/LC/DAD. No entanto, para confirmação das substâncias foi utilizado LC/APCI-MS. Um estudo prévio, feito por injeção direta, sem coluna analítica, mostrou que a ionização em modo negativo (NI) apresenta melhor sensibilidade para o propanil, enquanto que para a dicloroanilina melhores resultados são obtidos em ionização positiva (PI). A sensibilidade do método está inversamente relacionado com a voltagem utilizada para fragmentação das moléculas. Maiores voltagens de fragmentação podem resultar em maior número de

fragmentos formados fornecendo, assim, mais informações estruturais sobre a substância em estudo. No entanto, pode ocorrer perda de sensibilidade, e um compromisso entre sensibilidade e informação estrutural deve ser estabelecido. No estudo feito por injeção direta, a voltagem de fragmentação para propanil foi de 150 V (modo NI) e de 60 V (modo PI) para DCA. Os fragmentos formados para propanil e DCA, com as respectivas abundâncias em relação ao íon de maior intensidade são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9- Fragmentação e abundância relativa obtidas por LC/APCI-MS para propanil e 3,4-dicloroanilina (DCA) em modo de ionização positiva (PI) e negativa (NI)*.

Substância	M _w	m/z (intensidade relativa %) [Íons característicos]	
		PI	NI
3,4-Dicloroanilina	161	101(10)	134(20)
		113(30)	161(100)[M - H] ⁻
		122(10)[C ₆ H ₃ NO ₂] ⁺	
		162(100)[M + H] ⁺	
		173(7)[C ₆ H ₃ ClOHNO ₂] ⁺	
Propanil	217	126(100)[M - COCH ₂ CH ₃ - Cl + H] ⁺	124(7)[M - Cl - COCH ₂ CH ₃] ⁻
		162(43)[M - COCH ₂ CH ₃ + H] ⁺	160(100)[M - COCH ₂ CH ₃] ⁻
		218(10)[M + H] ⁺	216(72)[M - H] ⁻
		284(7)	

*: Voltagem de fragmentação para propanil 150 V e DCA 60 V.

A fragmentação obtida para propanil e DCA na detecção APCI-MS permitiu acrescentar ao método a vantagem da seletividade. Para ambas as substâncias, vários fragmentos característicos foram identificados, permitindo a melhor confirmação das referidas substâncias na amostra. Além do aspecto qualitativo, a detecção por LC/APCI-MS apresentou adequada sensibilidade para as substâncias em estudo. Para a análise *on-line* SPE/LC/APCI-MS de amostras de água Milli-Q

fortificadas os limites de detecção obtidos, para uma razão sinal/ruído = 3, foram 0,1 ng/mL (para propanil, em modo de ionização negativa) e 0,5 ng/mL (para DCA, em ionização positiva). Esses limites estão próximos aos obtidos por LC/DAD. No entanto, os citados resultados foram obtidos em “full scan”, ou seja, com detecção de todos os fragmentos possíveis. Caso fosse requerido maior sensibilidade, a seleção dos fragmentos característicos, de maior intensidade para cada substância em estudo, estipulando “janelas de tempo” (SIM – time scheduled) poderia fornecer limites de detecção mais sensíveis, similares aos citados na literatura (CAPPIELLO *et al.*, 1994).

4.3.4- Degradação do propanil nos campos de arroz

Considerando a aplicação dos pesticidas sobre campos agrícolas, vários processos de transporte ou transformação podem ocorrer, de acordo com a aplicação, as propriedades dos pesticidas e as condições encontradas nos campos (CROSBY, 1983; DURAND, 1992; GERSTL, 1991; PONAMPERUMA, 1972). Exceto no caso dos propesticidas, os quais se transformam após a aplicação em substâncias com atividade pesticida, os pesticidas devem, em princípio, ser transformados em produtos menos tóxicos sofrendo, de preferência, significativa mineralização após o tempo necessário para a ação pesticida (BARRET, 1996; HAPEMAN-SOMICH, 1991). Os herbicidas atualmente em uso têm como principal característica a rápida transformação após a aplicação. No entanto, o tempo necessário para as transformações e os produtos que podem ser formados dependem diretamente das condições reais encontradas nos campos.

No estudo de degradação do propanil, amostras de água e solo foram coletadas dos campos de arroz do Delta do Ebro. A água dos canais de drenagem,

utilizada no alagamento dos campos, e o solo dos campos de arroz foram analisados antes da aplicação do herbicida, não tendo sido detectado propanil ou seus prováveis produtos de degradação. No campo ecológico, onde o arroz foi transplantado e nenhuma aplicação de pesticidas foi feita, não foram igualmente observadas quantidades detectáveis das substâncias. As recuperações obtidas para água dos canais, fortificada com 20 ng/mL de propanil e DCA, e em solos fortificados 24 horas antes com 50 ng/g de ambas as substâncias, foram adequadas. Para a determinação em triplicata de 75 mL da amostra pré-concentrada, as recuperações foram 98% (coeficiente de variação = 4,32%) e 93% (coeficiente de variação = 2,35%), respectivamente. Boas recuperações foram também observadas para a amostra de solo fortificado (recuperações de 95%, coeficiente de variação = 10,05%, e 76%, coeficiente de variação = 9,81%, respectivamente, para $n = 5$).

Os resultados obtidos para amostras de água dos campos agroambiental e de controle são apresentados na Figura 23. Embora quantidades similares do herbicida tenham sido aplicadas, as concentrações observadas nos campos diferiram significativamente entre si. A diferença pode ser atribuída às distintas dimensões dos campos (agroambiental = 24.494,4 m² e de controle = 25.806,6 m²) o que, certamente, resultou em diferentes volumes de água, no momento da coleta das amostras e, conseqüentemente, em distintas concentrações.

Em ambos os campos, as concentrações de propanil e DCA obtidas no primeiro dia foram inferiores às obtidas no dia subseqüente, exceto para DCA no campo agroambiental. Isso pode ter ocorrido devido ao tempo insuficiente para homogeneização e completa solubilização das substâncias no primeiro dia de coleta. Considerando a quantidade total de propanil aplicado em cada campo (18 L/ha, ou

6,3 kg/ha) e uma camada de água de 5 cm, a concentração calculada, teoricamente, para o primeiro dia de coleta seria de 12,6 mg/L (ou 12.600 ng/mL). No entanto, as concentrações observadas corresponderam a apenas 0,12% e 0,44% das concentrações estimadas nos campos agroambiental e de controle, respectivamente. As baixas concentrações, comparadas com a concentração teórica prevista, podem ser atribuídas às condições de aplicação do herbicida e suas propriedades.

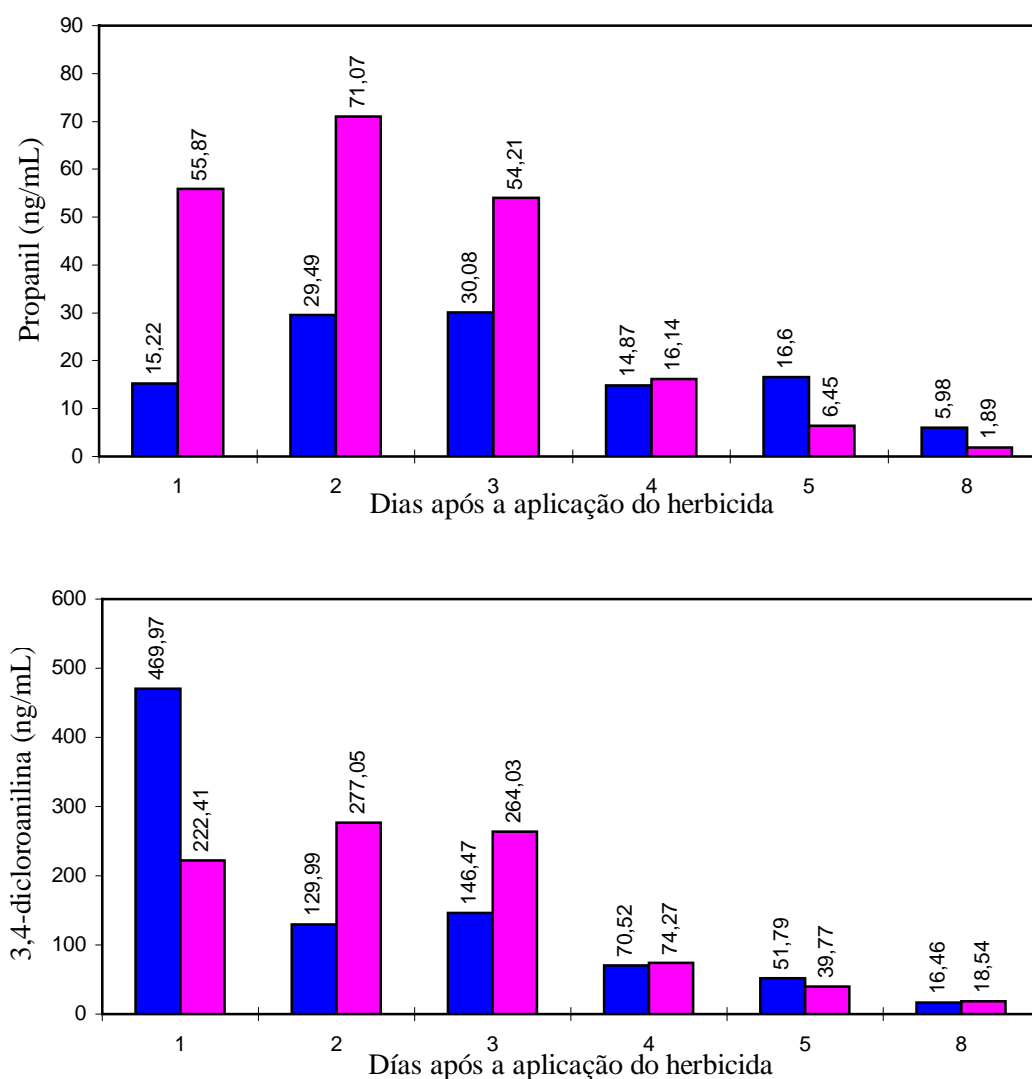


Figura 23- Concentrações de propanil e 3,4-dicloroanilina obtidas em águas dos campos de arroz agroambiental (v) e de controle (v) do Delta do Ebro, Espanha.

No estudo feito por DEUEL *et al.* (1977), propanil apresentou rápida disseminação em águas dos campos de arroz, não tendo sido detectada a presença do herbicida em amostras coletadas após 24 horas do alagamento dos campos. De acordo com os autores, quantidades similares de propanil foram aplicadas em uma só etapa (6,8 kg/ha) e, após 24 horas, os campos foram alagados e a coleta das amostras iniciada. As plantas do arroz já estavam presentes no momento da aplicação, e os resultados mostraram que 82% do herbicida foi encontrado nas folhas lavadas do cereal e no solo. Embora elevadas concentrações tenham sido observadas logo após o alagamento, a concentração encontrada para amostras de água coletadas 24 horas depois, correspondeu a 0,03% da quantidade inicialmente aplicada para o primeiro ano daquele estudo, e 3,06% no ano em que maiores níveis de água foram mantidos nos campos. Os resultados obtidos indicaram a influência significativa da absorção foliar na redução da concentração do herbicida em água.

Estudos teóricos, feitos por TREVISAN *et al.* (1991), também já haviam demonstrado que as maiores concentrações de resíduos de propanil são encontradas na biomassa de plantas. Embora no modelo utilizado alguns parâmetros físico-químicos tivessem valores distintos dos tabelados para o herbicida, a distribuição teórica prevista foi biomassa das plantas >> homem > biomassa aquática > material em suspensão \cong sedimento > solo > água \cong água subterrânea >> ar.

No estudo feito nos campos do Delta do Ebro, a aplicação de propanil foi feita em duas etapas, intercaladas por alguns dias sem aplicação, com o alagamento dos campos 5 dias após a primeira aplicação. Isso pode justificar os resultados observados, pois a primeira coleta de amostra de água ocorreu no 6º dia

após a primeira etapa de aplicação. O elevado tempo de contato com o solo deve ter favorecido os resultados obtidos. Além disso, as plantas de arroz ainda estavam bem pequenas e sem folhagem. Isso praticamente eliminou a possibilidade de intensa absorção foliar, resultando em persistência um pouco maior que a observada em estudo citado na literatura (DEUEL *et al.*, 1977).

As propriedades do propanil, tais como elevada solubilidade em água (130 mg/L, a 25 °C) e pressão de vapor (0,062 mPa, a 25 °C), contribuem para a rápida transformação. Em geral, o processo de degradação de um herbicida aumenta sua solubilidade em água e polaridade. O aumento da solubilidade resulta da perda de carbono, incorporação de oxigênio e adição de grupos funcionais do ácido carboxílico. Cálculos estimativos mostram que, para cada carbono removido da molécula, a solubilidade da substância resultante será duas ou três vezes superior a da substância inicial. No caso do propanil, os produtos de degradação inicialmente previstos são a 3,4-dicloroanilina e o ácido propiônico do propanil (Figura 24). Ambos os sub-produtos formados deverão apresentar volatilidade bem menor, em função das pressões de vapor inferiores. Para o ácido propiônico, a solubilidade é, no mínimo, 50 vezes superior à da substância original, com tempo de meia-vida similar devido à facilidade de remoção do grupo propila. Para DCA a solubilidade é 30 vezes maior, com a substância apresentando relativa estabilidade e, portanto, maior persistência no ambiente (THURMAN & MEYER, 1996).

A disseminação do propanil após sua aplicação depende dos vários processos de transformação possíveis nos campos. O mecanismo principal é através da conversão em DCA, catalisada pela ação de enzimas aril acilamidases, presentes em plantas superiores (p. ex.: arroz), algas, fungos e bactérias do solo e águas dos campos de arroz (HIRASE & MATSUNAKA, 1991; HOAGLAND &

ZABLOTOWICZ, 1995). A rápida transformação de propanil em DCA deve ter sido favorecida pela ação dos microorganismos no solo.

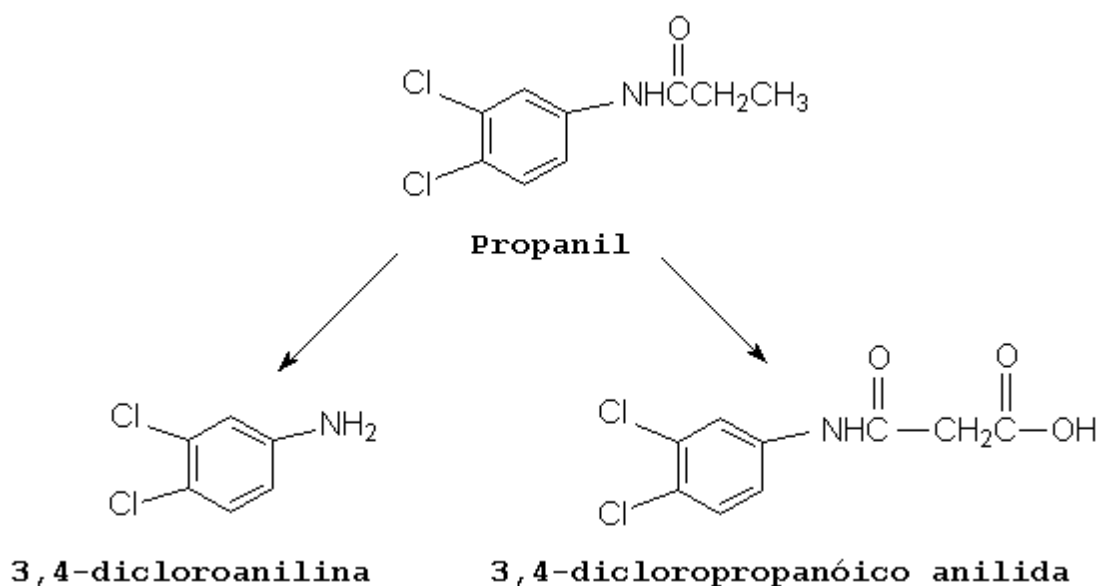


Figura 24- Produtos de degradação inicialmente formados a partir do propanil.

Adaptada de THURMAN & MEYER (1996).

Outro aspecto a ser considerado é que propanil é sintetizado a partir de DCA, podendo resultar em elevadas concentrações dessa substância ainda no produto comercial, devido à síntese incompleta do herbicida. No entanto, a análise do formulado aplicado não apresentou quantidades mensuráveis de DCA (concentração inferior a 0,001% (m/v)).

A Figura 25 mostra o cromatograma obtido para uma amostra de água dos campos de arroz, analisada por LC/DAD. A resolução obtida para os picos do propanil e DCA não foi satisfatória. Além disso, a similitude dos espectros de absorção UV-VIS dificultou a confirmação inequívoca das substâncias. Uma alternativa foi obter a confirmação de cada substância através da análise por LC/APCI-MS, selecionando os principais íons característicos (Figura 26). No entanto, melhor resolução poderia ainda ser obtida com algumas modificações no

método cromatográfico. As alterações são descritas nas conclusões desse trabalho (página 113).

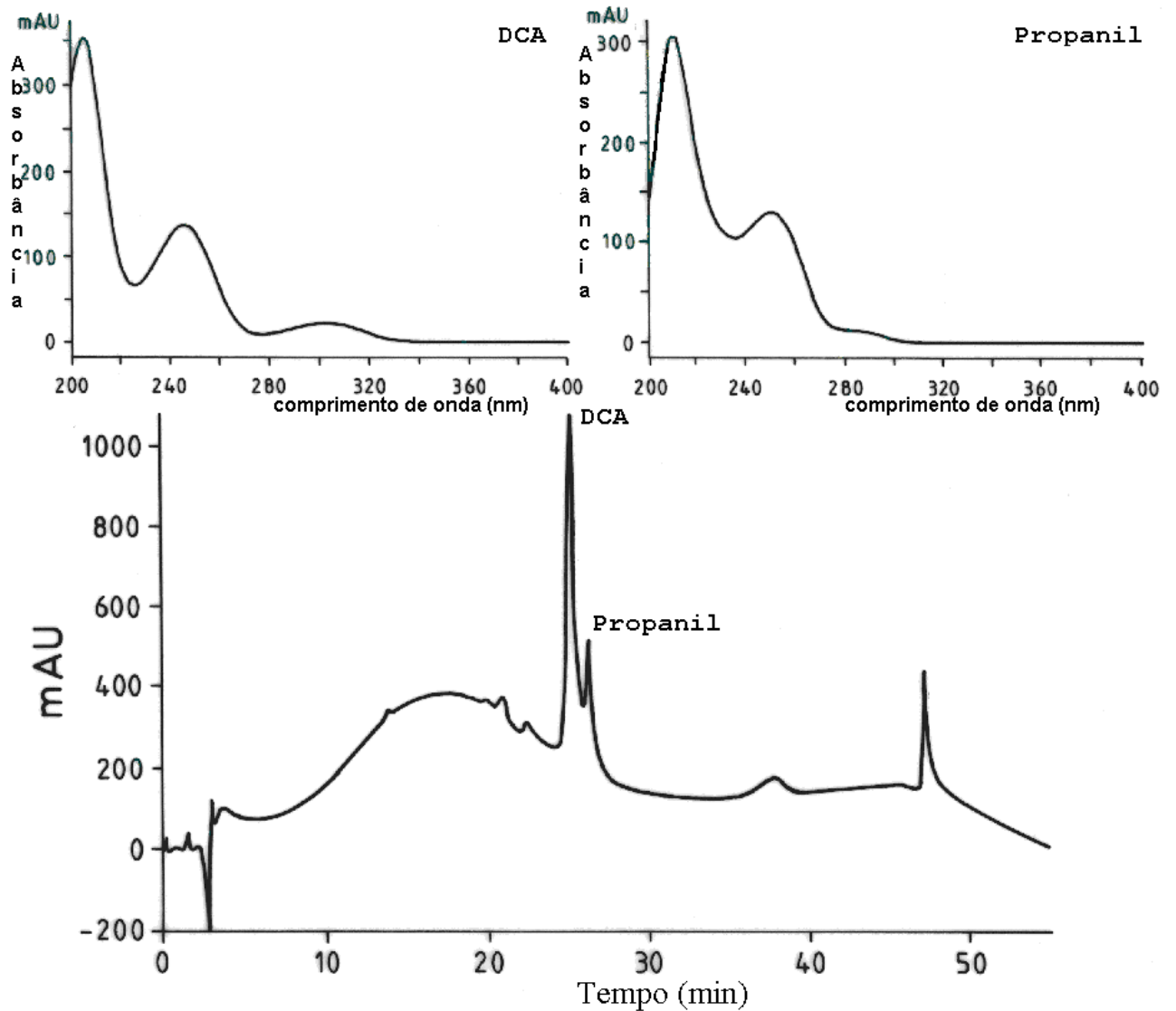


Figura 25- Cromatograma obtido em análise *on-line* SPE/LC/DAD de 75 mL de amostra de água coletada do campo de controle (Delta do Ebro, Espanha).

A determinação dos tempos de meia-vida ($t_{1/2}$) do propanil e DCA foi feita a partir dos resultados obtidos nos campos de arroz estudados. Embora cinética de segunda ordem seja citada na literatura, a maioria dos estudos de degradação de pesticidas, feitos em condições controladas em laboratório ou em situações reais de

campo, segue cinética de degradação de primeira ordem (CHIRON *et al.*, 1995b; CORREA & STEEN, 1995; LACORTE *et al.*, 1995; PEÑUELA & BARCELÓ, 1996; STEEN *et al.*, 1986). Portanto, os tempos de meia-vida foram calculados a partir da equação de primeira ordem:

$$C_t/C_0 = e^{-kt}$$

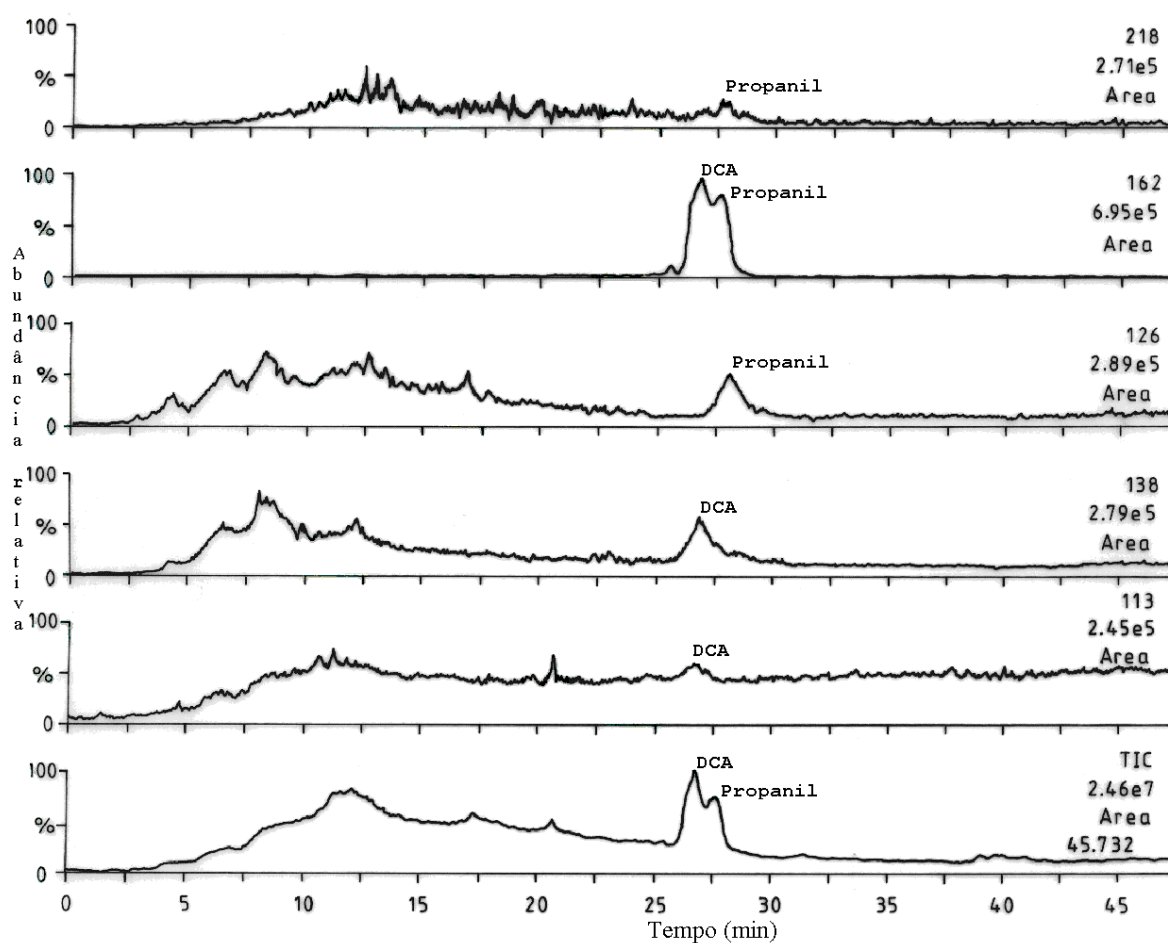


Figura 26- Cromatogramas dos íons selecionados e íons totais (TIC) obtidos na análise *on-line* SPE/LC/APCI-MS (ionização em modo positivo) para água coletada do campo de controle (Delta do Ebro, Espanha).

onde C_t é a concentração da substância no tempo t , C_0 é a concentração inicial e k é a constante da reação. Para a determinação do tempo de meia-vida, onde 50% do substância foi transformada, $C_t = \frac{1}{2} C_0$, e então:

$$t_{1/2} = \ln 2/k$$

O valor de k foi obtido a partir da inclinação da reta no gráfico $\ln C$ em função do tempo (Figura 27).

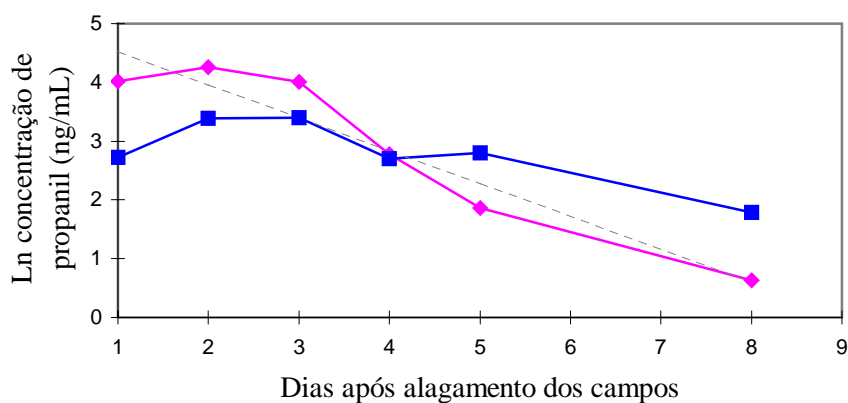


Figura 27- Evolução dos níveis de propanil em águas dos campos de arroz agroambiental (v) e de controle (v) do Delta do Ebro, Espanha, e resultados de regressão linear (---) obtidos para o campo de controle ($R^2 = 0,92$).

Os tempos de meia-vida do propanil em água foram de 3,83 dias para o campo agroambiental e 1,24 dias para o campo de controle. Estes resultados são inferiores aos obtidos em águas sujeitas apenas à degradação por microorganismos ($t_{1/2} = 6,02$ dias, CORREA & STEEN, 1995), mas muito próximos aos valores citados para campos de arroz, em condições aeróbicas e anaeróbicas ($t_{1/2}$ entre 1-3 dias, THURMAN & MEYER, 1996). Em campos contendo plantas de arroz, a persistência foi ainda menor (DEUEL *et al.*, 1977). Os resultados obtidos demonstram que, embora a disseminação do propanil possa ter sido fortemente influenciada pela ação

de microorganismos, outros fatores devem ser contribuído para a transformação do herbicida.

O cálculo dos tempos de meia-vida foi feito também para DCA, e os resultados obtidos foram de 1,58 dias (campo agroambiental) e 1,63 dias (campo de controle). A disseminação de DCA nos campos de arroz foi rápida, sendo encontrada apenas 3,5% e 8,3% da concentração inicialmente observada para a substância, no último dia de coleta (8º dia). Durante o estudo não foi observado aumento na concentração de DCA, o que seria previsível em função da conversão do propanil no produto de degradação citado. Estes resultados demonstram que as condições encontradas nos campos de arroz favorecem não apenas a rápida transformação do propanil, mas também de DCA.

Na análise do solo dos campos de arroz, elevadas concentrações de propanil e DCA foram detectadas. Para amostras coletadas no dia seguinte à última aplicação do herbicida as concentrações foram $509,5 \pm 47,4$ ng/g para propanil e $420,2 \pm 36,5$ ng/g de DCA (análise em triplicata). No entanto, para amostra de solo coletada 30 dias após a aplicação do herbicida, propanil não foi detectado e as concentrações de DCA foram $119,7 \pm 22,1$ ng/g, demonstrando a persistência da substância nas condições encontradas.

Diversos autores têm observado a disseminação de DCA no solo. De acordo com HSU & BARTHA (1976), cerca de 90% de DCA liberada pela biodegradação do propanil torna-se não extraível por solventes devido à rápida interação com matéria orgânica do solo. A fração de DCA extraída do solo diminui em função do tempo, e, gradativamente, DCA hidrolizável ou fisicamente ligada ao solo torna-se não hidrolizável. A fração não-hidrolizável tem relativa estabilidade, e a mineralização através da ação de microorganismos ocorre em menor extensão, pois outros tipos

de substâncias orgânicas facilmente disponíveis no solo serão preferencialmente degradadas (EL DIB & ALY, 1976; VÖLKEL *et al.*, 1994).

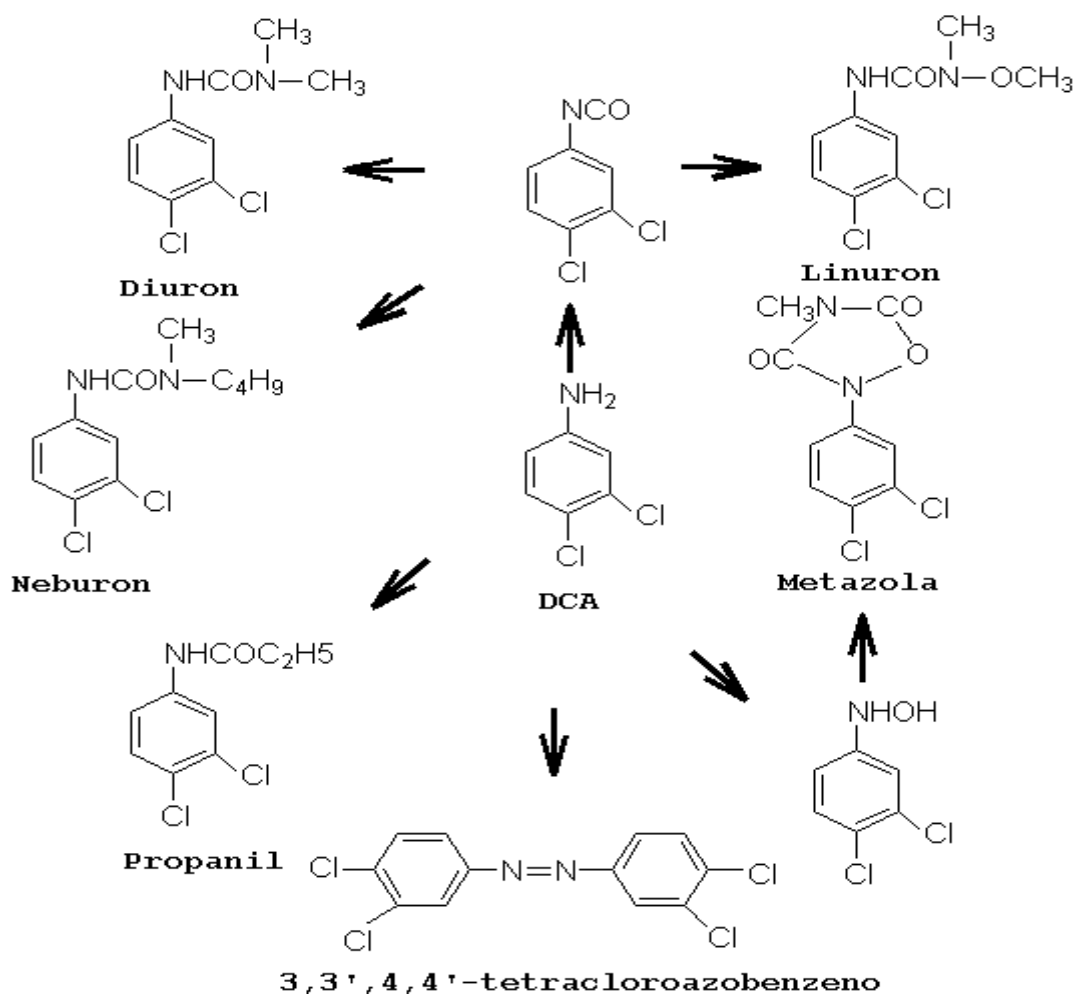


Figura 28- 3,4-dicloroanilina e herbicidas derivados.

Adaptada de HILL *et al.* (1981).

A maioria dos estudos de degradação citam DCA como produto de degradação majoritário para propanil, sendo acumulada no ambiente devido à taxa relativamente baixa de utilização por microorganismos (DAHCHOUR *et al.*, 1986; EL-DIB & ALY, 1976; POTHULURI *et al.*, 1991; THURMAN & MEYER, 1996). A lenta transformação faz com que a substância seja considerada um contaminante em potencial de solos previamente tratados com propanil ou herbicidas derivados do isocianato da DCA, tais como diuron, linuron e neburon (Figura 28). Vários autores

têm demonstrado a presença de 3,3',4,4'-tetracloroazobenzeno (TCAB) e 3,3',4,4'-tetracloroazoxybenzeno (TCAOB) a partir da transformação bioquímica de herbicidas derivados da DCA, ou mesmo como contaminantes do produto comercial. No entanto, a formação de TCAB e TCAOB pode variar em função do tipo de solo, do produto comercial utilizado e das taxas de aplicação dos herbicidas (BUNCE *et al.*, 1979; HILL *et al.*, 1981; MUCCIO *et al.*, 1984; SINGH & BINGLEY, 1991; SUNDSTRÖM *et al.*, 1978).

TCAB em amostras de água e solo dos campos do Delta do Ebro não foi detectada (< 0,5 ng/mL). Estudos feitos por WOROBEY (1984) já haviam demonstrado que os resíduos de TCAB em solos dependem diretamente da quantidade de matéria orgânica, com a substância sendo facilmente translocada através das raízes e brotos das plantas. CAREY *et al.* (1980) observaram que apenas 6% dos solos utilizados em cultivos de arroz, previamente tratados com propanil, apresentaram concentrações detectáveis de TCAB. Nos solos com elevado teor de matéria orgânica, a maior parte de TCAB foi encontrado como resíduo ligado, reduzindo a biodisponibilidade da substância. A formação de resíduos ligados pode tornar difícil a determinação da substância por métodos convencionais de extração. Dessa forma, os resultados obtidos no Delta do Ebro não são conclusivos a respeito do TCAB, e para confirmação do azocomposto, bem como do seu derivado oxidado (TCAOB), seriam necessários estudos mais detalhados.

4.3.5- Estudos de degradação do propanil em laboratório

O comportamento de um herbicida após aplicação no ambiente depende de vários fatores bióticos e abióticos. Nos processos bióticos, a grande variedade de

microorganismos presentes no ambiente permite que várias substâncias antropogênicas possam ser transformadas, devido à ação de enzimas específicas presentes nestes organismos, ou mesmo a partir de mecanismos genéticos desenvolvidos de maneira a permitir a degradação. A estrutura química da substância (p. ex: a presença de certos grupos funcionais, o tamanho da molécula e fatores estéricos), a disponibilidade de microorganismos, o tipo de ambiente (se aeróbico ou anaeróbico) e outros fatores tais como nutrientes, radiação, pH e temperatura influenciam diretamente na degradação da substância no ambiente (CORREA & STEEN, 1995; GERSTL, 1991).

Para propanil, dados da literatura têm indicado que o herbicida é parcialmente degradado por plantas superiores e radiação solar, outra parte sendo fortemente adsorvida pelo solo. No entanto, a maior parte do propanil é metabolizado por microorganismos, através da ação da enzima aril acilamidase, também presente em algumas plantas e em fígado de mamíferos (CROSBY, 1983; HIRASE & MATSUNAKA, 1991; HOAGLAND & ZABLOTOWICZ, 1995).

A maioria dos estudos de degradação do propanil disponíveis na literatura citam a influência dos microorganismos no processo de transformação do herbicida (CORREA & STEEN, 1995; DAHCHOUR *et al.*, 1986; EL-DIB & ALY, 1976; HIRASE & MATSUNAKA, 1991; HOAGLAND & ZABLOTOWICZ, 1995; STEEN, 1986). Entretanto, outros fatores responsáveis pela transformação têm sido pouco estudados.

A influência da temperatura, radiação UV-VIS e matéria orgânica na degradação do propanil foi investigada. Água Milli-Q foi fortificada com o herbicida, sendo mantida em baixa temperatura (4 °C) e em temperaturas próximas à mínima e máxima comumente encontradas em campos de arroz (20 e 35 °C). Também foi

estudada a degradação do herbicida em presença e ausência de radiação UV-VIS e de ácidos húmicos.

A Figura 29 mostra a percentagem de propanil degradado em função do tempo, com a respectiva formação de DCA. Nas amostras mantidas em menores temperaturas (4°C e 20 °C), a degradação observada para propanil durante o período do estudo foi bem lenta. No caso da amostra mantida a 20 °C, 51% do herbicida permaneceu inalterado, com formação de DCA em pequenas proporções. A 35 °C, e para amostras submetidas à irradiação da lâmpada Suntest, de intensidade relativamente superior a da luz solar (BARD, 1992; YAGER & YUE, 1988), a degradação do herbicida foi bem maior, com apenas 20% da substância permanecendo inalterada no último dia de estudo. Nesse caso, o aumento da temperatura e também a incidência da radiação UV-VIS devem ter acelerado a transformação do propanil. No entanto, é possível que a fotólise tenha sido o principal mecanismo de transformação.

Em estudo feito por TANAKA *et al.* (1985), diversos herbicidas feniluréias, carbamatos e anilidas, incluindo propanil, foram fotodegradados, com a subsequente formação de bifenilas cloradas a partir do acoplamento de 2 moléculas do herbicida. No caso do propanil, amostras irradiadas com luz ultravioleta (300 nm) apresentaram perdas de 50% da substância original durante 4 horas de irradiação, enquanto que 44% da substância foi transformada em 26 dias de exposição à luz solar. Em ambos os casos foi detectada a presença de uma substância bifenílica e, para amostras contendo 100 µg/mL de propanil, irradiadas com luz solar, menos de 1% da substância foi formada (TANAKA *et al.*, 1985).

Nos experimentos feitos nesse trabalho, as concentrações de propanil foram bem inferiores (10 ng/mL) e, durante o período estudado, não foi possível observar a

formação de substância bifenílica. No entanto, uma investigação mais detalhada seria necessária para garantir se houve formação da referida substância nas condições selecionadas.

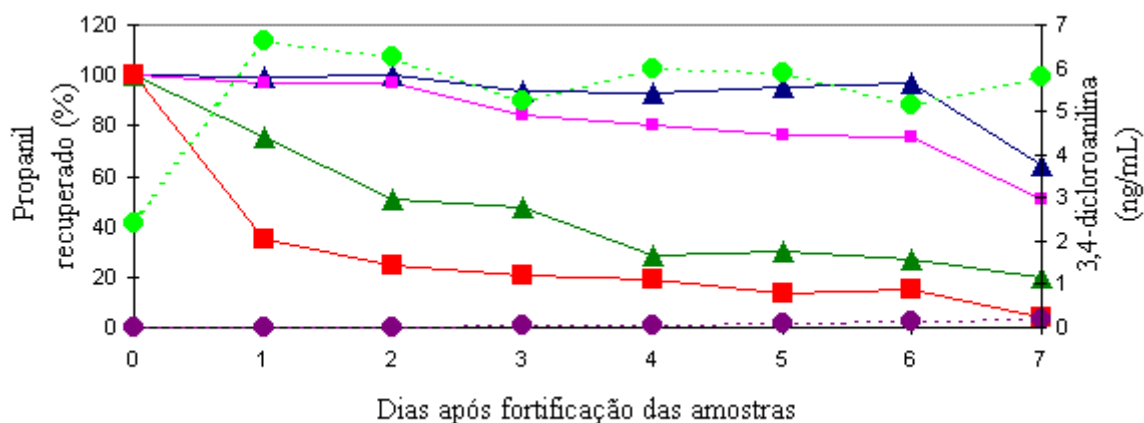


Figura 29- Percentagem de propanil recuperado em água Milli-Q fortificada com o herbicida (10 ng/mL) a 4 °C (σ), a 20 °C (ν), a 35 °C, sob irradiação da lâmpada Suntest (σ) e com adição de 10 mg/L de AH (ν); aparecimento de DCA a 20 °C (λ) e com adição de 10 mg/L de ácidos húmicos (λ).

A presença de substâncias húmicas pode, em alguns casos, catalisar ou retardar a degradação de pesticidas em águas ambientais. No caso do alaclor, um herbicida da classe das cloroacetanilidas, foi demonstrado que cerca de 5% da concentração inicial interagiu com moléculas das substâncias húmicas, após a irradiação de solução contendo o herbicida. A interação ocorreu de modo reversível, devido às forças de Van der Waals, porém a magnitude dependeu das condições, tais como pH e força iônica do meio (BARCELÓ & HENNION, 1997b).

Para o estudo feito nesse trabalho, a rápida transformação de propanil foi observada para amostras mantidas a 35 °C, sob irradiação da lâmpada Suntest e com adição de ácidos húmicos. O pH da amostra foi de 8,01, o que pode ter favorecido a rápida transformação do herbicida, conforme já havia sido demonstrado

na literatura (DAHCHOUR *et al.*, 1986). Embora não tenham sido encontrados dados na literatura a respeito da influência da matéria orgânica na degradação do propanil, vários estudos têm demonstrado que DCA interage facilmente com a matéria orgânica (HSU & BARTHA, 1976; VÖLKEL *et al.*, 1994). No entanto, os estudos feitos nesse trabalho sugerem que, para amostras mantidas em elevados valores de pH, sob incidência de radiação e em presença de matéria orgânica, propanil foi rapidamente transformado, e o produto de degradação majoritariamente formado (DCA) foi estabilizado através da interação com ácidos húmicos. A existência de grupos fenólicos e carboxílicos nas moléculas dos ácidos húmicos pode ter favorecido a interação com o grupo anilina, presente no produto de degradação formado (SANTOS *et al.*, 1998). A Figura 30 apresenta os cromatogramas obtidos para as amostras nas diferentes condições do estudo. A comparação dos resultados obtidos para as amostras mantidas a 20 °C mostrou que, no último dia do estudo, a transformação do propanil, em presença dos ácidos húmicos, foi completa, sendo detectada apenas a presença de DCA. Esses resultados indicaram que a presença de ácidos húmicos favoreceu a rápida transformação do propanil.

Um estudo comparativo dos tempos de meia-vida do propanil em diferentes condições é mostrado na Tabela 10. Foi observado que, para amostras em presença de matéria orgânica, onde uréia foi adicionada como fertilizante (amostra em pH 8,0), os tempos de meia-vida reportados na literatura foram bastante similares aos obtidos nesse estudo. Entretanto, convém ressaltar que os dados apresentados na Tabela 10 foram obtidos em distintas condições e, em geral, maiores concentrações de propanil foram utilizadas nos estudos encontrados na literatura, dificultando a comparação com os resultados obtidos nesse trabalho.

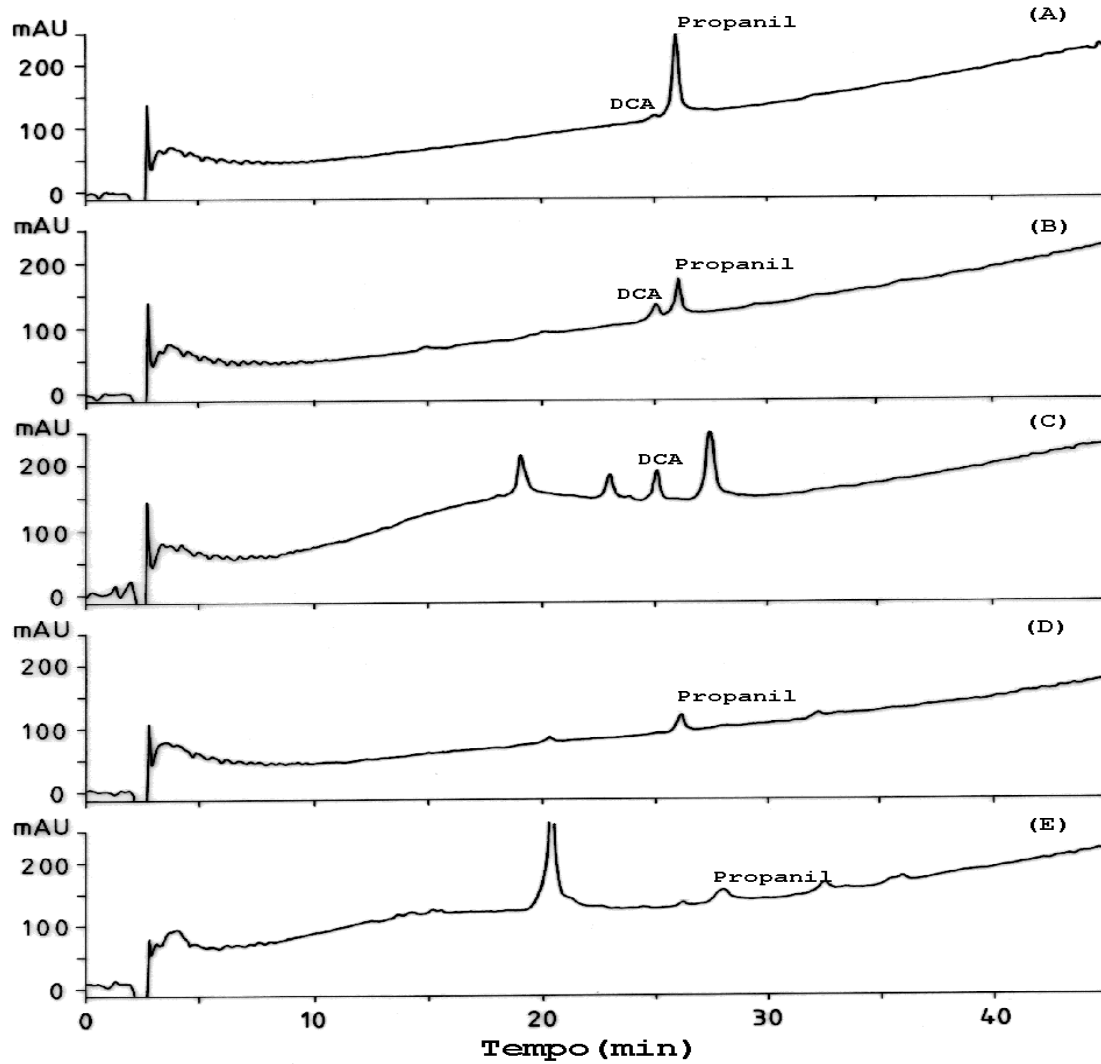


Figura 30- Cromatogramas obtidos por análise *on-line* SPE/LC/DAD para a degradação de propanil em água Milli-Q fortificada (10 ng/mL), após 7 dias a 4 °C (A), a 20 °C (B) e a 20 °C contendo 10 mg/L de ácidos húmicos (C); após 120 horas sob irradiação da lâmpada Suntest sem adição de ácidos húmicos (D) e contendo 10 mg/L de ácidos húmicos (E).

Os tempos de meia-vida obtidos para o estudo feito em laboratório também evidenciaram a rápida transformação do propanil, quando em presença de ácidos húmicos. Conforme pode ser constatado, o valor obtido nestas condições é similar ao observado para as amostras de água dos campos de arroz.

Tabela 10- Tempos de meia-vida do propanil em diferentes condições.

Tipo de amostra e condições (concentração do propanil)	t_{1/2} (dias)
- Água dos campos de arroz - Delta do Ebro, 20-30 °C, sob irradiação solar ^a	1,24
- Água Milli-Q fortificada com propanil (10 µg/L), 4 °C, sem irradiação solar ^a	12,27
- “ , 20 °C, sem irradiação solar ^a	7,58
- “ , 35 °C, sob irradiação artificial (Suntest) ^a	2,95
- “ , 35 °C, “ , com 10 mg/L ác. Húmicos (AH) ^a	1,73
- Água destilada tamponada fortificada com propanil (50 mg/L), 28 °C ^b	2,50
- Solução alcalina de propanil (400 mg/L), 106.5 °C ^c	1,88
- Água em contato com solos (5 mg/L), pH 9,0, sem adição de uréia ^d	20,0
- “ , pH 8,0, adição de 0,2 g de uréia ^d	2,0
- Água de lagos – nordeste da Georgia (0,5 mg/L), 25 °C ^e	6,02
- Água de lagos – região de Moscou (0,1 mg/L), 17-22 °C ^f	1,04

a: Dados obtidos nesse trabalho; b: DAHCHOUR *et al.* (1986); c: LEKEVICIUS *et al.* (1992); d: STREKOZOV (1975); e: EL-DIB & ALY (1976); f: STEEN *et al.* (1986).

5.1- Método de pré-concentração e análise

Amostras de água contendo o herbicida propanil e seu principal produto de degradação, DCA, puderam ser adequadamente analisadas em sistema *on-line* SPE/LC/DAD/APCI-MS. A etapa de pré-concentração automatizada permitiu o acoplamento à análise cromatográfica, resultando em diversas vantagens, dentre as quais rapidez na análise (evitando transformações dos compostos), redução das possíveis perdas e contaminação da amostra (na transferência da amostra pré-concentrada) e aumento da sensibilidade do método (devido à análise de todo o material pré-concentrado, ao invés de alíquotas). O adsorvente utilizado (PLRP-S), à base de estireno-divinilbenzeno, além de reter vários compostos de polaridade baixa a moderada, causou recuperações adequadas para propanil e DCA. Amostras pré-concentradas em pH 7,0 apresentaram menor interferência dos ácidos húmicos devido à menor interação com o material adsorvente.

A análise das amostras de solo e água por cromatografia líquida forneceu resultados adequados. A detecção simultânea por conjunto de diodos (DAD) e detector espectrométrico de massas (APCI-MS) aliou a reprodutibilidade e sensibilidade da detecção DAD à confirmação inequívoca obtida pela espectrometria de massas. Embora a separação cromatográfica tenha sido boa, uma melhor resolução dos picos correspondentes ao propanil e DCA foi obtida em estudos posteriores a esse trabalho. As alterações incluíram o uso de coluna analítica mais extensa (250 mm x 4,60 mm d.i.), empacotada com fase reversa C-8 (5 µm), gradiente de eluição de acetonitrila e tampão de formiato de amônio – ácido fórmico 5 mmol/L (pH 3,0), e fluxo a 0,9 mL/min. Melhores limites de detecção puderam

também ser obtidos na detecção por APCI-MS, utilizando janelas de tempo (time scheduled) e seleção dos fragmentos característicos (SIM) para cada composto.

5.2- Degradação do propanil nos campos de arroz e em condições controladas no laboratório

O estudo da degradação do propanil em campos de arroz do Delta do Ebro (Espanha) evidenciou a rápida transformação do herbicida. Com os estudos feitos nesse trabalho, foi possível determinar os tempos de meia-vida do propanil ($t_{1/2}$ entre 1,2 e 3,8 dias) e DCA ($t_{1/2}$ cerca de 1,6 dias) em água, nas condições normalmente encontradas após a aplicação do herbicida. Foi observado também, que nos solos previamente secos, propanil degrada muito rapidamente, enquanto DCA persiste por longo tempo (até um mês após a aplicação do herbicida).

Embora propanil seja amplamente utilizado, existem poucos estudos sobre sua degradação em campos de arroz. Dentre os estudos citados na literatura, maior ênfase tem sido dada a degradação biológica do herbicida. Em presença de plantas de arroz ou pela ação de microorganismos, propanil sofre intensa degradação devido à atividade da enzima aril acilamidase, responsável pela transformação do herbicida em DCA.

Nos estudos feitos nesse trabalho, a influência de fatores tais como temperatura, radiação UV-VIS e matéria orgânica foi avaliada. O estudo demonstrou que, embora o aumento da temperatura e a irradiação de luz contribuíssem para a degradação do propanil, a presença da matéria orgânica (ácidos húmicos) favoreceu a rápida transformação do herbicida. Portanto, os resultados obtidos nesse trabalho indicam que, além dos fatores biológicos, já citados na literatura, a degradação do propanil é fortemente influenciada também pela interação com a matéria orgânica. A

magnitude destes efeitos, no entanto, não é conhecida, e estudos mais abrangentes são necessários.

- ABDULLAH, A.R.; BAJET, C.M.; MATIN, M.A.; NHAN, D.D.; SULAIMAN, A.H. Ecotoxicology of pesticides in the tropical paddy field ecosystem. **Environ. Toxicol. Chem.**, v.16, p.59-70, 1997.
- ADHIKARI, M.; DAS, P.K.; DAS, K. Studies on adsorption and desorption of methyl parathion on humic substances. **J. Indian Chem. Soc.**, v.63, p.1027-1029, 1986.
- ALBANIS, T.A.; HELA, D.G. Multi-residue pesticide analysis in environmental water samples using solid-phase extraction discs and gas chromatography with flame thermionic and mass-selective detection. **J. Chromatogr. A**, v.707, p.283-292, 1995.
- AMBRIDGE, E.M. Pesticides in the tropics – benefits and hazards. In: RICHARDSON, M.L. (Ed.) **Chemistry, agriculture and the environment**. Cambridge: Bookcraft, 1991. p.453-458.
- ANDERSON, H.A.; BICK, W.; HEPBURN, A.; STEWART, M. Nitrogen in humic substances. In: HAYES, M.H.B.; MacCARTHY, P.; MALCOLM, R.L.; SWIFT, R.S. (Ed.) **Humic substances II: in search of structure**. Chichester: John Wiley & Sons, 1989. p.224-255.
- BAHADIR, M.; PFISTER, G. Uptake of carbofuran-¹⁴C by rice plants after root zone application as a controlled release formulation. **Chemosphere**, v.16, p.1273-1279, 1987.

BARCELÓ, D. Evaluación de la contaminación por plaguicidas en diversas zonas costeras de Europa. In: SEMINARIO INTERNACIONAL SOBRE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS 3., 1994, Almeria. **Proceedings...**p.163-186.

BARCELÓ, D. Occurrence, handling and chromatographic determination of pesticides in the aquatic environment. **Analyst**, v.116, p.681-689, 1991.

BARCELÓ, D.; ALPENDURADA, M.F. A review of sample storage and preservation of polar pesticides in water samples. **Chromatographia**, v.42, p.704-712, 1996.

BARCELÓ, D.; CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; VALVERDE, A.; ALPENDURADA, M.F. Monitoring pesticides and metabolites in surface water and groundwater in Spain. In: THURMAN, E.M.; MEYER, M.T. (Ed.) **Herbicide metabolites in surface water and groundwater**. Washington: American Chemical. Society, 1996. p. 237-253. (ACS Symposium Series, 630)

BARCELÓ, D.; DURAND, G.; BOUVOT, V.; MIELEN, M. Use of extraction disks for trace enrichment of various pesticides from river water and simulated seawater samples followed by liquid-chromatography-rapid-scanning UV-visible and thermospray-mass spectrometry detection. **Environ. Sci. Technol.**, v.27, p.271-277, 1993.

BARCELÓ, D.; HENNION, M.-C. On-line sample handling strategies for the trace-level determination of pesticides and their degradation products in environmental waters. **Anal. Chim. Acta**, v.318, p.1-41, 1995.

BARCELÓ, D.; HENNION, M.-C. Sampling of polar pesticides from water matrices. **Anal. Chim. Acta**, v.338, p.3-18, 1997a.

BARCELÓ, D.; HENNION, M.-C. **Trace determination of pesticides and their degradation products in water**, Amsterdam: Elsevier, 1997b. p.1-94.
(Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, 19)

BARCELÓ, D.; HENNION, M.-C. **Trace determination of pesticides and their degradation products in water**, Amsterdam: Elsevier, 1997c. p.300-302.
(Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, 19)

BARCELÓ, D.; SOLÉ, M.; DURAND, G.; ALBAIGÉS, J. Analysis and behavior of organophosphorus pesticides in a rice crop field. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v.339, p.676-683, 1991.

BARD, L.A. Evaluating chemical photodegradation: instrumental approach. **Amer. Lab. News. Ed.**, Fev.,1992. Pag.irreg.

BARRETT, M.R. The environmental impact of pesticide degradates in groundwater. In: THURMAN, E.M.; MEYER, M.T. (Ed.) **Herbicide metabolites in surface water and groundwater**. Washington: American Chemical Society, 1996. p.201-225. (ACS Symposium Series, 630)

BARROS, M.C.P.; PAULA, J.R.; REZENDE, M.O. Caracterização físico-química do ácido húmico de solo da ilha de Cananéia e de sua interação com Fe(III), Cu(II) e Cd(II), **Quím. Nova**, v.17, p.376-380, 1994.

BENEDETTI, M.F.; RIEMSDIJK, W.H.V.; KOOPAL, L.K. Humic substances considered as a heterogeneous Donnan gel phase. **Environ. Sci. Technol.**, v.30, p.1805-1813, 1996.

BRAVERMAN, M.P.; DUSKY, J.A.; LOCASCIO, S.J.; HORNSBY, A.G. Sorption and degradation of thiobencarb in three Florida soils. **Weed Sci.**, v.38, p.583-588, 1990.

BRINKMAN, U.A.Th. On-line sample treatment for or via column liquid chromatography. **J. Chromatogr.**, v.665, p.217-231, 1994.

BUDDE, W.L. In: ASMS CONFERENCE ON MASS SPECTROMETRY AND ALLIED TOPICS, 42., 1994, Chicago. **Proceedings...**p.872. Apud MOLINA, C.; HONING, M.; BARCELÓ, D. Determination of organophosphorus pesticides in water by solid-phase extraction followed by liquid chromatography/high pneumatically assisted electrospray mass spectrometry. **Anal. Chem.**, v.66, p.4444-4448, 1994.

BUDDE, W.L.; BEHYMER, T.D.; BELLAR, T.A.; HO, J.S. Liquid chromatography-mass spectrometry: an emerging technology for nonvolatile compounds. **J. Am. Water Works Assoc.**, v.82, p.60-65, 1990.

- BUNCE, N.J.; CORKE, C.T.; MERRICK, R.L.; BRIGHT, J.H. 3,3',4,4'-tetrachloroazobenzene as a contaminant in commercial propanil. **Chemosphere**, v.5, p.283-384, 1979.
- CALL, D.J.; BROOKE, L.T.; KENT, R.J.; KNUTH, M.L.; ANDERSON, C.; MORIARITY, C. Toxicity, bioconcentration and metabolism of the herbicide propanil (3',4'-dichloropropionilide) in fresh-water fish. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v.12, p.175-182, 1983.
- CAPPIELLO, A.; FAMIGLINI, G.; BRUNER, F. Determination of acidic and basic/neutral pesticides in water with a new microliter flow rate LC/MS particle beam interface. **Anal. Chem.**, v.66, p.1416-1423, 1994.
- CAREY, A.E.; YANG, H.S.C.; WIERSMA, G.B.; TAI, H.; MAXEY, R.A.; DUPUY Jr., A.E. Residual concentrations of propanil, TCAB, and other pesticides in rice-growing soils in the United States, 1972. **Pest. Monitor. J.**, v.14, p.23-25, 1980.
- CARRASCO, J.M.; SABATER, C.; ALONSO, J.L.; GONZALEZ J.; BOTELLA, S.; AMOROS, I.; IBAÑEZ, M.J.; BOIRA, H.; FERRER, J. Molinate decontamination processes in effluent water from rice fields. **Sci. Tot. Environ.**, v.123/124, p.219-232, 1992.
- CARVALHO, F.P.; FOWLER, S.W.; VILLENEUVE, J.P.; HORVAT, M. The use of nuclear and related techniques for studying environmental behaviour of crop protection chemicals. **Proc. Int. Symp.**, 1995, Vienna.

CASTIN, E.M.; PABLICO, P.P.; MOODY, K. Effect of water overflowing from a herbicide-treated rice field on herbicide performance. **Trop. Pest. Manag.**, v.38, p.30-35, 1992.

CHABARIBERY, D.; MARTINS, S.S. Arroz. **Progn. Agríc.**, v.2, p.161-168, 1998.

CHIRON, S. **On-line multiresidue analysis and photolysis of priority pesticides in natural waters**. Barcelona, 1995. 194p. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidad de Barcelona.

CHIRON, S.; PAPILLOU, S.; HAERDI, W.; BARCELÓ, D. Automated on-line liquid-solid-extraction by liquid chromatography-high-flow pneumatically assisted electrospray mass spectrometry for the determination of acidic herbicides in environmental waters. **Anal. Chem.**, v.67, p.1637-1643, 1995a.

CHIRON, S.; ABIAN, J.; FERRER, M.; SANCHEZ-BAEZA, F.; MESSEGUER, A.; BARCELÓ, D. Comparative photodegradation rates of alachlor and bentazone in natural water and determination of breakdown products. **Environ. Toxicol. Chem.**, v.14, p.1287-1298, 1995b.

CORREA, I.E.; STEEN, W.C. Degradation of propanil by bacterial isolates and mixed populations from a pristine lake. **Chemosphere**, v.30, p.103-116, 1995.

CROSBY, D.G. The fate of herbicides in California rice culture. In: MIYAMOTO, J.; KEARNEY, P.C. (Ed.) **IUPAC pesticide chemistry: human welfare and the environment**. New York: Pergamon, 1983. p.339-346.

DAHCHOUR, A.; BITTON, G.; COSTE, C.M.; BASTIDE, J. Degradation of the herbicide propanil in distilled water. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v.36, p.556-562, 1986.

DAS, A.C.; CHAKRAVARTY, A.; SUKUL, P.; MUKHERJEE, D. Insecticides: their effect on microorganisms and persistence in rice soil. **Microbiol. Res.**, v.150, p.187-194, 1995.

DEUEL Jr., L.E. **Residue levels of propanil, molinate, carbofuran, carbaryl and their respective metabolites in rice paddy water**, Texas: Texas A & M University, 1975. 133p. In: Diss. Abstr. Int. B, v.36, n.5, p.1997-1998, 1975.

DEUEL Jr., L.E.; BROWN, K.W.; TURNER, F.C.; WESTFALL, D.G.; PRICE, J.D. Persistence of propanil, DCA, and TCAB in soil and water under flooded rice culture. **J. Environ. Qual.**, v.6, p.127-132, 1977.

DEUEL Jr., L.E.; TURNER, F.T.; BROWN, K.W.; PRICE, J.D. Persistence and factors affecting dissipation of molinate under flooded rice culture. **J. Environ. Qual.**, v.7, p.373-377, 1978.

DEUEL Jr., L.E.; PRICE, J.D.; TURNER, F.T.; BROWN, K.W. Persistence of carbofuran and its metabolites, 3-keto and 3-hydroxy carbofuran, under flooded rice culture. **J. Environ. Qual.**, v.8, p.23-26, 1979.

DRAPER, W.M.; CROSBY, D.G. Hydrogen peroxide and hydroxyl radical: intermediates in indirect photolysis reactions in water. **J. Agric. Food Chem.**, v.29, p.699-702, 1981.

DURAND, G. **Analysis y degradación de plaguicidas modernos en el medio acuático**. Barcelona, 1992. 258p. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidad de Barcelona.

DURAND, G.; BARCELÓ, D. Environmental degradation of atrazine, linuron and fenitrothion in soil samples. **Toxicol. Environ. Chem.**, v.36, p.225-234, 1992.

EL-DIB, M.A.; ALY, O.A. Persistence of some phenylamide pesticides in the aquatic environment – III. Biological degradation. **Water Res.**, v.10, p.1055-1059, 1976.

EMBRAPA. Principais agrotóxicos utilizados na cultura do arroz, 1999.

ESTEBAN, L. **La espectrometria de masas en imagenes**. Madrid: ACK Editores, 1993. p.161-190.

FERRER, I.; BARCELÓ, D. Stability of pesticides stored on polymeric solid-phase extraction cartridges. **J. Chromatogr. A**, v.778, p.161-170, 1997.

FERRER, I.; PICHON, V.; HENNION, M.-C.; BARCELÓ, D. Automated sample preparation with extraction columns (ASPEC) by means of anti-isoproturon immunosorbents for the determination of phenylurea herbicides in water followed by liquid chromatography with diode array detection and atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometric detection. **J. Chromatogr. A**, v.777, p.91-98, 1997.

FIELDING, M.; BARCELÓ, D.; HELWEG, A.; GALASSI, S.; TORSTENSSON, L.; VAN ZONEN, P.; WOLTER, R.; ANGELETTI, G. Pesticides in ground and drinking water. **Water pollution research**. Bruxelas: Commission of the European Communities, 1992. 136p. (Report 27)

GAN, J.; HUSSAIN, M.; RATHOR, N.M. Behavior of an alginate-kaolin based controlled-release formulation of the herbicide thiobencarb in simulated ecosystems. **Pest. Sci.**, v.42, p.265-272, 1994.

GARCÍA, J.F.; BARCELÓ, D. An overview of LC/MS interfacing systems with selected applications. **J. High Res. Chromatogr.**, v.16, p.633-641, 1993.

GERSTL, Z. Behaviour of organic agrochemicals in irrigated soils. In: RICHARDSON, M.L. (Ed.) **Chemistry, agriculture and the environment**. Cambridge: Bookcraft, 1991. p. 332-369.

GEVER, J.R.; MABURY, S.A.; CROSBY, D.G. Rice field surface microlayers: collection, composition and pesticide enrichment. **Environ. Toxicol. Chem.**, v.15, p.1676-1682, 1996.

GINN, T.M.; FISCHER Jr., F.M. Studies on the distribution and flux of pesticides in waterways associated with a ricefield-marshland ecosystem. **Pest. Monitor. J.**, v. 8, p.23-32, 1974.

GOODRICH, J.A.; LYKINS Jr., B.W.; CLARK, R.M. Drinking water from agriculturally contaminated groundwater. **J. Environ. Qual.**, v.20, p.707-717, 1991.

GRIFFITH, S.M.; SCHNITZER, M. Analytical characteristics of humic and fulvic acids extracted from tropical volcanic soils. **Soil Sci. Soc. Amer. Proc.**, v.39, p.861-867, 1975.

GUENU, S.; HENNION, M.-C. Evaluation of new polymeric sorbents with high specific surface areas using an on-line solid-phase extraction-liquid chromatographic system for the trace-level determination of polar pesticides. **J. Chromatogr. A**, v.737, p.15-24, 1996.

GUSTAFSON, D.J. Groundwater ubiquity score – a simple method for assessing pesticide leachability. **Environ. Toxicol. Chem.**, v.8, p.339-357, 1989.

- HAMMOND, P.M.; PRICE, C.P.; SCAWEN, M.D. Purification of aryl acylamidase from *Pseudomonas fluorescens* ATCC 39004. **Eur. J. Biochem.**, v.132, p.651-655, 1983.
- HAPEMAN-SOMICH, C.J. Mineralization of pesticide degradation products. In: SOMASUNDARAM, L.; COATS, J.R. (Ed.) **Pesticide transformation products.** Fate and significance in the environment. Washington: American Chemical Society, 1991. p.133-146. (ACS Symposium Series, 459)
- HAYES, M.H.B. Extraction of humic substances from soil. In: AIKEN, G.R.; McKNIGHT, D.M.; WERSHAW, R.L.; MacCARTHY, P. (Ed.) **Humic substances in soil, sediment and water**, New York: John Wiley & Sons, 1985. p.329-362.
- HELA, D.G.; SAKELLARIDES, T.M.; KONSTANTINOOU, I.K.; ALBANIS, T.A. Influence of salinity and dissolved humic acids on pesticides extraction from water using solid-phase extraction disks. **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, v.68, p.69-82, 1997.
- HELWEG, A. Degradation and adsorption of ¹⁴C-MCPA in soil - influence of concentration, temperature and moisture content on degradation. **Weed Res.**, v.27, p.287-296, 1987.
- HENNION, M.-C.; COQUART; V. Comparison of reversed-phase extraction sorbents for the on-line trace enrichment of polar organic compounds in environmental aqueous samples. **J. Chromatogr.**, v.642, p.211-224, 1993.

HENNION, M.-C.; PICHON, V. Solid-phase extraction of polar organic pollutants from water. **Environ. Sci. Technol.**, v.28, p.576A-583A, 1994.

HENNION, M.-C.; SUBRA, P.; ROSSET, R.; LAMACQ, J.; SCRIBE, P.; SALIOT, A. Off-line and on-line preconcentration techniques for the determination of phenylureas in freshwaters. **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, v.42, p.15-33, 1990.

HILL, J.E.; ROBERTS, S.R.; BAYER, D.E.; WILLIAMS, J.F. Crop response and weed control from new herbicide combinations in water-seeded rice. **Weed Technol.**, v.4, p.838-842, 1990.

HILL, R.H.; ROLLEN, Z.J.; KIMBROUGH, R.D.; GROCE, D.F.; NEEDHAM, L.L. Tetrachloroazobenzene in 3,4-dichloroaniline and its herbicidal derivatives: propanil, diuron, linuron and neburon. **Arch. Environ. Health**, v.36, p.11-14, 1981.

HIRASE, K.; MATSUNAKA, S. Purification and properties of propanil hydrolase in *Pseudomonas pickettii*. **Pest. Biochem. Physiol.**, v.39, p.302-308, 1991.

HOAGLAND, R.E.; ZABLOTOWICZ, R.M. Rhizobacteria with exceptionally high aryl acylamidase activity. **Pest. Biochem. Physiol.**, v.52, p.190-200, 1995.

HSU, T-S; BARTHA, R. Hydrolyzable and nonhydrolyzable 3,4-dichloroaniline-humus complexes and their respective rates of biodegradation. **J. Agric. Food Chem.**, v.24, p.118-122, 1976.

- HUFFMAN Jr., E.W.D.; H.A. STUBER. Analytical methodology for elemental analysis of humic substances. In: AIKEN, G.R.; McKNIGHT, D.M.; WERSHAW, R.L.; MACCARTHY, P. (Ed.) **Humic substances in soil, sediment, and water**, New York: John Wiley & Sons, 1985. p.433-456.
- HUGHES, D.N.; BOYER, M.G.; PAPSY, M.H.; FOWLE, C.D. Persistence of three organophosphorus insecticides in artificial ponds and some biological implications. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v.9, p.269-279, 1980.
- IMAI, Y.; KUWATSUKA, S. Degradation of the herbicide molinate in soils. **J. Pest. Sci.**, v.7, p.487-497, 1982.
- INTERNATIONAL LIFE SCIENCES INSTITUTE. **Relação de substâncias para uso fitossanitário e domissanitário**. São Paulo: ILSI, 1995. pag.irreg.
- INTERNATIONAL RICE RESEARCH INSTITUTE, **World rice statistics 1990**. Los Baños: IRRI, 1991. p.8.
- ISHIKAWA, K.; NAKAMURA, Y.; KUWATSUKA, S. Degradation of benthocarb herbicide in soil. **J. Pest. Sci.**, v.1, p.49-57, 1976.
- IWAKUWA, T.; SHIRAISH, H.; NOHARA, S.; TAKAMURA, K. Runnoff properties and change in concentrations of agricultural pesticides in a river system during a rice cultivation period. **Chemosphere**, v. 27, p.677-691, 1993.

JIMÉNEZ, B.; MOLTÓ, J.C.; FONT, G. Influence of dissolved humic material and ionic strength on C8 extraction of pesticides from water. **Chromatographia**, v.41, p.318-324, 1995.

JOHNSON, W.E.; FENDINGER, N.J.; PLIMMER, J.R. Solid-phase extraction of pesticides from water: possible interferences from dissolved organic material. **Anal. Chem.**, v.63, p.1510-1513, 1991.

JOHNSON, W.G.; LAVY, T.L. In-situ dissipation of benomyl, carbofuran, thiobencarb, and triclopyr at three soil depths. **J. Environ. Qual.**, v.23, p.556-562, 1994.

JOHNSON, W.G.; LAVY, T.L. Persistence of carbofuran and molinate in flooded rice culture. **J. Environ. Qual.**, v. 24, p.487-493, 1995.

JOHNSON, W.G.; LAVY, T.L.; GBUR, E.E. Persistence of triclopyr and 2,4-D in flooded and nonflooded soils. **J. Environ. Qual.**, v.24, p.493-497, 1995.

JOHNSON, W.G.; LAVY, T.L.; SENSEMAN, S.A. Stability of selected pesticides on solid-phase extraction disks. **J. Environ. Qual.**, v.23, p.1027-1031, 1994.

KISHK, F.M.; ABU-SHARA, T.M.; BAKRY, N.; ABOU-DONIA, M.B. Adsorption of methyl parathion by soils. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v.22, p.733-738, 1979.

- KØPPEN, B.; SPLIID, N.H. Determination of acidic herbicides using liquid chromatography with pneumatically assisted electrospray ionization mass spectrometric and tandem mass spectrometric detection. **J. Chromatogr. A**, v.803, p.157-168, 1998.
- KUWATSUKA, S. Fate of herbicides in flooded paddy soils. In: MIYAMOTO, J.; KEARNEY, P.C. (Ed.) **IUPAC pesticide chemistry: human welfare and the environment**. New York: Pergamon, 1983. p.347-354.
- LACORTE, S.; BARCELÓ, D. Rapid degradation of fenitrothion in estuarine waters. **Environ. Sci. Technol.**, v.28, p.1159-1163, 1994.
- LACORTE, S.; EHRESMANN, N.; BARCELÓ, D. Persistence of temephos and its transformation products in rice crop field waters. **Environ. Sci. Technol.**, v.30, p.917-923, 1996.
- LACORTE, S.; LARTIGES, S.B.; GARRIGUES, P.; BARCELÓ, D. Degradation of organophosphorus pesticides and their transformation products in estuarine waters. **Environ. Sci. Technol.**, v.29, p.431-438, 1995.
- LALAH, J.O.; WANDIGA, S.O. Distribution and dissipation of carbofuran in a paddy field in the Kano Plains of Kenya. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.** v.56, p.584-593, 1996.

LAWRENCE, J.F.; TURTON, D. High-performance liquid chromatographic data for 166 pesticides. **J. Chromatogr.**, v.159, p.207-226, 1978.

LEENHER, J.A.; WERSHAW, R.L.; REDDY, M.L. Strong-acid, carboxyl group structures in fulvic-acid from the suwannee river, Georgia. 1. Minor structures. **Environ. Sci. Technol.**, v.29, p.393-398, 1995a.

LEENHER, J.A.; WERSHAW, R.L.; REDDY, M.L. Strong-acid, carboxyl group structures in fulvic-acid from the suwannee river, Georgia. 2. Major structures. **Environ. Sci. Technol.**, v.29, p.399-405, 1995b.

LEISTRA, M.; TUINSTRA, L.G.M.Th; VAN DER BURG, A.M.M.; CRUM, S.J.H. Contribution of leaching of diazinon, parathion, tetrachlorvinphos and triazophos from glasshouse soils to their concentration in water courses. **Chemosphere**, v.13, p.403-413, 1984.

LEKEVICIUS, R.; SABALIUNAS, D.; KNABIKAS, A.; JANKAUSKAS, V. Ames mutagenicity tests of three acetanilide herbicides during their alkaline degradation. **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, v.46, p.141-147, 1992.

LEVSEN, K. Mass spectrometry in environmental organic analysis. **Org. Mass Spectrom.**, v.23, p.406-415, 1988.

LISKA, I.; BROUWER, E.R.; OSTHEIMER, A.G.L.; LINGEMAN, H.; BRINKMAN, U.A.Th. Rapid screening of a large group of polar pesticides in river water by on-

line trace enrichment and column liquid chromatography. **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, v.47, p.267-291, 1992.

LOAICIGA, H.A.; ROBINSON, T.H. Sampling of agrochemicals for environmental assessment in rice paddies: dry tropical wetlands, Costa Rica. **Summer GWMR**, p.107-118, 1995.

LORES, E.M.; MOORE, J.C.; MOODY, P.; CLARK, J.; FORESTER, J.; KNIGHT, J. Temephos residues in stagnant ponds after mosquito larvicide applications by helicopter. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v.35, p.308-313, 1985.

MABURY, S.A.; COX, J.S.; CROSBY, D.G. Environmental fate of rice pesticides in California. **Rev. Environ. Contam. Toxicol.**, v.147, p.71-117, 1996.

MacCARTHY, P.; RICE, J.A. Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances. In: AIKEN, G.R.; McKNIGHT, D.M.; WERSHAW, R.L.; MacCARTHY, P. (Ed.) **Humic substances in soil, sediment, and water**. New York: John Wiley & Sons, 1985. p.527-559.

MARTIN-NETO, L; VIEIRA, E.M.; SPOSITO, G. Mechanism of atrazine sorption by humic acid: a spectroscopic study. **Environ. Sci. Technol.**, v.28, p.1867-1873, 1994.

MARVIN, C.H.; BRINDLE, I.D.; HALL, C.D.; CHIBA, M. Automated high-performance liquid chromatography for the determination of pesticides in water using solid phase extraction. **Anal. Chem.**, v.62, p.1495-1498, 1990.

MIKAMI, M.; YSHIMURA, J.; KATAGI, T.; YAMADA, H.; MIYAMOTO, J. Metabolism of the photo-decarboxylated derivative of fenvalerate in rats. **Pest. Sci.**, v.10, p.184-273, 1985.

MILES, C.J. Determination of National Survey of Pesticides analytes in groundwater by liquid chromatography with postcolumn reaction detection. **J. Chromatogr.**, v.592, p.283-290, 1992.

MILES, J.R.W.; TU, C.M.; HARRIS, C.R. A laboratory study of the persistence of carbofuran and its 3-hydroxy- and 3 keto-metabolites in sterile and natural mineral and organic soils. **J. Environ. Sci. Health**, v.B16, p.409-417, 1981.

MOHAMAD, R.B.; ARSHAD, J.H.; RAHMAN, I.A. Movement, breakdown and persistence of carbofuran in rice field microcosm. **J. Plant Prot. Trop.**, v.7, p.27-37, 1990.

MOLINA, C.; HONING, M.; BARCELÓ, D. Determination of organophosphorus pesticides in water by solid-phase extraction followed by liquid chromatography/high pneumatically assisted electrospray mass spectrometry. **Anal. Chem.**, v.66, p.4444-4448, 1994.

- MOORE, M.T.; FARRIS, J.L. Acute and chronic toxicity of the herbicide Stam M-4 in the field and laboratory exposures. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v.33, p.199-202, 1997.
- MUCCIO, A.D.; CAMONI, I.; DOMMARCO, R. 3,3',4,4'-tetrachloroazobenzene and 3,3',4,4'-tetrachloroazoxybenzene in technical grade herbicides: propanil, diuron, linuron and neburon. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, v.8, p.511-515, 1984.
- NAMIESNIK, J.; GÓRECKI, T.; BIZIUK, M.; TORRES, L. Isolation and preconcentration of volatile organic compounds from water. **Anal. Chim. Acta**, v.237, p.1-60, 1990.
- NICOSIA, S.; CARR, N.; GONZALES, D.A.; ORR, M.K. Off-field movement and dissipation of soil-incorporated carbofuran from three commercial rice fields. **J. Environ. Qual.**, v.20, p.532-539, 1991a.
- NOBLE, A. Partition-coefficients (n-octanol water) for pesticides. **J. Chromatogr.**, v.542, p.3-14, 1993.
- OH, K.-H.; AHN, S.-K.; YOON, K.-H.; KIM, Y.-S. Biodegradation of the phenoxy herbicide MCPA by microbial consortia isolated from a rice field. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v.55, p.539-545, 1995.

OUBIÑA, A.; FERRER, I.; GASCÓN, J.; BARCELÓ, D. Dissappearance of aerially applied fenitrothion in rice crop waters. **Environ. Sci. Technol.**, v.30, p.3551-3557, 1996.

PARSONS, J.W. Isolation of humic substances from soils and sediments. In: FRIMMEL, F.H.; CHRISTMAN, R.F. (Ed.) **Humic substances and their role in the environment**. Chichester: John Wiley & Sons, 1988. p.3-14.

PENNINGTON, K.L.; HARPER, S.S.; KOSKINEN, W.C. Interactions of herbicides with water-soluble soil organic-matter. **Weed Sci.**, v.39, p.667-672, 1991.

PEÑUELA, G.A.; BARCELÓ, D. Comparative degradation kinetics of alachlor in water by photocatalysis with FeCl₃, TiO₂ and photolysis, studied by solid-phase disk extraction followed by gas chromatographic techniques. **J. Chromatogr. A**, v.754, p.187-195, 1996.

PEREIRA, W.E.; HOSTETTLER, F.D. Nonpoint source contamination of the Mississippi river and its tributaries by herbicides. **Environ. Sci. Technol.**, v.27, p.1542-1552, 1993.

PEURAVUORI, J. **Isolation, fractionation and characterization of aquatic humic substances**: does a distinct humic molecule exist? Finland, 1992. 99p. Tese (Doutorado) – University of Turku.

- PICHON, V.; COUMES, C.C.D.; CHEN, L.; HENNION, M.-C. Solid-phase extraction, clean-up and liquid chromatography for routine multiresidue analysis of neutral and acidic pesticides in natural waters in one run. **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, v.65, p.11-25, 1996a.
- PICHON, V.; COUMES, C.C.D.; CHEN, L.; GUENU, S.; HENNION, M.-C. Simple removal of humic and fulvic acid interferences using polymeric sorbents for the simultaneous solid-phase extraction of polar acidic, neutral and basic pesticides. **J. Chromatogr. A**, v.737, p.25-33, 1996b.
- PICHON, V.; HENNION, M.-C. Determination of pesticides in environmental waters by automated on-line trace-enrichment and liquid chromatography. **J. Chromatogr. A**, v.665, p.269-281, 1994.
- PONNAMPERUMA, F.N. The chemistry of submerged soils. In: NORMAN, AG. (Ed.) **Advances in agronomy**. San Diego: Academic Press, 1972. v.24, p.29-96.
- PORTE, C.; BARCELÓ, D.; ALBAIGÉS, J. Monitoring of organophosphorus and organochlorinated compounds in a rice crop field (Ebro Delta, Spain) using the mosquitofish *Gambusia affinis* as indicator organism. **Chemosphere**, v.24, p.735-743, 1992.
- POTHULURI, J.V.; HINSON, J.A.; CERNIGLIA, C.E. Propanil: toxicological characteristics, metabolism, and biodegradation potential in soil. **J. Environ. Qual.**, v.20, p.330-347, 1991.

PRITCHARD, P.H.; CRIPE, C.R.; WALKER, W.W.; SPAIN, J.S.; BOURQUIN, A.W.

Biotic and abiotic degradation rates of methyl parathion in freshwater and estuarine water and sediment samples. **Chemosphere**, v.16, p.1509-1520, 1987.

RAJAGOPAL, B.S.; PANDA, S.; SETHUNATAN, N. Accelerated degradation of

carbaryl and carbofuran in a flooded soil pretreated with hydrolysis products, 1-naphthol and carbofuran phenol. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v.36, p.827-832, 1986.

READMAN, J.W.; ALBANIS, T.A.; BARCELÓ, D.; GALASSI, S.; TRONCZYNSKI, J.;

GABRIELIDES, G.P. Herbicide contamination of mediterranean estuarine waters: results from a MED POL Pilot Survey. **Mar. Pollut. Bull.**, v.26, p.613-619, 1993.

REBER, H.; HELM, V.; KARANTH, N.G.K. Comparative studies on the metabolism of

aniline and chloroanilines by *Pseudomonas multivorans* strain An 1. **Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v.7, p.181-189, 1979.

REICHEL, H.; SISLER, H.D.; KAUFMAN, D.D. Inducers, substrates, and inhibitors of

a propanil-degrading amidase of *Fusarium oxysporum*. **Pest. Biochem. Physiol.**, v.39, p.240-250, 1991.

ROSA, A.H. **Desenvolvimento de metodologia para extração de substâncias**

húmicas de turfas utilizando-se hidróxido de potássio. Araraquara, 1998. 99p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista.

ROSS, J.L.; SAVA, R.J. Fate of thiobencarb and molinate in rice fields. **J. Environ. Qual.**, v.15, p.220-224, 1986.

SAAD, O. **A vez dos herbicidas**. São Paulo: Nobel, 1981. p.221-221.

SANTOS, T.C.R.; ROCHA, J.C.; BARCELÓ, D. Multiresidue analysis of pesticides in water from rice cultures by on-line solid phase extraction followed by LC-DAD. **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, v.70, p.19-28, 1998a.

SANTOS, T.C.R.; ROCHA, J.C.; ALONSO, R.M.; MARTÍNEZ, E.; IBAÑEZ, C.; BARCELÓ, D. Rapid degradation of propanil in rice crop fields. **Environ. Sci. Technol.**, v.32, p.3479-3484, 1998b.

SATTAR, M.A.; PAASIVIRTA, J. Fate of chlorophenoxyacetic acids in acid soil. **Chemosphere**, v.9, p.745-752, 1980.

SCHEUNERT, I.; MANSOUR, M.; ADRIAN, P. Formation of conversion products and bound residues of chlorinated anilines in soil. **Toxicol. Environ. Chem.**, v.31-32, p.107-112, 1991.

SCHÜLEIN, J.; MARTENS, D.; SPITZAUER, P.; KETTRUP, A. Comparison of different solid phase extraction materials and techniques by application of multiresidue methods for the determination of pesticides in water by high-performance liquid chromatography (HPLC). **Fresenius J. Anal. Chem.**, v.352, p.565-571, 1995.

SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M.; IMBODEN, D.M. **Environmental organic chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1993. p.255-341.

SEIBER, J.N.; CATAHAN, M.P.; BARRIL, C.R. Loss of carbofuran from rice paddy water: chemical and physical factors. **J. Environ. Sci. Health**, v.B13, p.131-148, 1978.

SEIBER, J.N.; McCHESNEY, M.M.; SANDERS, P.F.; WOODROW, J.E. Models for assessing the volatilization of herbicides applied to flooded rice fields. **Chemosphere**, v.15, p.127-138, 1986.

SENSEMAN, S.A.; LAVY, T.L.; MATTICE, J.D. Desiccation effects on stability of pesticides stored on solid-phase extraction disks. **Anal. Chem.**, v.67, p.3064-3068, 1995.

SENSEMAN, S.A.; LAVY, T.L.; MATTICE, J.D.; MYERS, B.M.; SKULMAN, B.W. Stability of various pesticides on membranous solid-phase extraction media. **Environ. Sci. Technol.**, v.27, p.516-519, 1993.

SETHUNATHAN, N. Diazinon degradation in submerged soil and rice-paddy water. In: FAUST, S.D. (Ed.) **Fate of organic pesticides in the aquatic environment**. Los Angeles: American Chemical Society, 1972. p.244-255. (Advances in Chemistry Series, 111).

- SETHUNATHAN, N.; ADHYA, T.K.; BARIK, S.; SHARMILA, M. Degradation products of commonly used insecticides in Indian rice soils. In: SOMASUNDARAM, L.; COATS, J.R. **Pesticide transformation products**, Washington: American Chemistry Society, 1991. p.43-60. (ACS Symposium Series, 459)
- SETHUNATHAN, N.; CABALLA, S.; PATHAK, M.D. Absorption and translocation of diazinon by rice plants from submerged soils and paddy water and the persistence of residues in plants tissues. **J. Econ. Entom.**, v.64, p.571-576, 1971.
- SETHUNATHAN, N.; PATHAK, M.D. Development of a diazinon-degradating bacterium in paddy water after repeated applications of diazinon. **Canadian J. Microbiol.**, v.17, p.699-702, 1971.
- SETHUNATHAN, N.; RAJARAM, K.P.; SIDDARAMAPPA, R. Persistence and microbial degradation of parathion in indian rice soils under flooded conditions. In: ORIGIN FATE CHEM. RES. FOOD AGRIC. FISH, 1973-1974, Vienna. **Proc. Rep. 2 Res...** Vienna: IAEA, 1975, p.9-18.
- SHARMILA, M.; RAMANAND, K.; ADHYA, T.K.; SETHUNATHAN, N. Temperature and the persistence of methyl parathion in a flooded soil. **Soil Biol. Biochem.**, v.20, p.399-401, 1988.

SHARMILA, M.; RAMANAND, K.; SETHUNATHAN, N. Hydrolysis of methyl parathion in a flooded soil. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v.43, p.45-51, 1989.

SINGH, J.; BINGLEY, R. Levels of 3,3',4,4'-tetrachloroazobenzene in propanil herbicide. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v.47, p.822-826, 1991.

SINGH, N.; WAHID, P.A.; MURTY, M.V.R.; SETHUNATHAN, N. Sorption-desorption of methyl parathion, fenitrothion and carbofuran in soils. **J. Environ. Sci. Health**, v.B25, p.713-728, 1990.

SLOBODNÍK, J.; GROENEWEGEN, M.G.M.; BROUWER, E.R.; LINGEMAN, H.; BRINKMAN, U.A.Th. Fully automated multi-residue method for trace level monitoring of polar pesticides by liquid chromatography. **J. Chromatogr.**, v.642, p.359-370, 1993.

SLOBODNÍK, J.; BAAR, B.L.M.; BRINKMAN, U.A.Th. Column liquid chromatography-mass spectrometry: selected techniques in environmental applications for polar pesticides and related compounds. **J. Chromatogr. A**, v.703, p.81-121, 1995.

SODERQUIST, C.J.; BOWERS, J.B.; CROSBY, D.G. Dissipation of molinate in a rice field. **J. Agric. Food. Chem.** , v.25, p.940-945, 1977.

SOLAS, G.; CODACCIONI, P.; FOURNIER, J.-C. Effect of cross-treatment on the subsequent breakdown of 2,4-D, MCPA and 2,4,5-T in the soil. Behavior of the degrading microbial populations. **Chemosphere**, v.12, p.1101-1106, 1983.

SOMASUNDARAM, L.; RACKE, K.D.; COATS, J.R. Effect of manuring on the persistence and degradation of soil insecticides. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v.39, p.579-586, 1987.

STEELINK, C. Implications of elemental characteristics of humic substances. In: AIKEN, G.R.; McKNIGHT, D.M.; WERSHAW, R.L.; MacCARTHY, P. (Ed.) **Humic substances in soil, sediment, and water**. New York: John Wiley & Sons, 1985. p.457-476.

STEEN, W.C.; VASILYEVA, G.K.; ANAN'EVA, N.D. Microbial degradation of propanil in aquatic systems. **Chemosphere**, v.15, p.917-922, 1986.

STEVENS, M.M. Insecticide treatments used against a rice blooworm, *Chironomus tepperi* (diptera: Chironomidae): toxicity and residual effects in water. **J. Econ. Entom.**, v.84, p.795-800, 1991.

STEVENSON, F.J. Geochemistry of soil humic substances. In: AIKEN, G.R.; McKNIGHT, D.M.; WERSHAW, R.L.; MacCARTHY, P. (Ed.) **Humic substances in soil, sediment, and water**. New York: John Wiley & Sons, 1985. p.13-52.

STREKOZOV, B.P.; Decomposition of propanide in water in relation to some ecological factors. In: SOKOLOV, M.S. (Ed.) **Mekh. Deistviya Gerbits. Sint. Regul. Rosta Rast. Ikh Sud'ba Biosfere, Mater. Mezhdunar. Simp. Stran-Chlenov SEV**, 10th, 1975. v.2, p.93-96. In: Chem. Abstr., v.88, 1978. (Abstract n. 165417)

SUBRA, P.; HENNION, M.-C.; ROSSET, R. Recovery of organic compounds from large-volume aqueous samples using on-line liquid chromatographic preconcentration techniques. **J. Chromatogr.**, v.456, p.121-141, 1988.

SUNSDSTRÖM, G. 3,3',4,4'-tetrachloroazobenzene and 3,3',4,4'-tetrachloroazoxybenzene, potent chloracnegens and enzyme inducers – an overview. In: HUTZINGER (Ed.) **Chlorinated dioxins and related compounds impact on the environment**. Pergamon Series on the Environmental Science, v.5, 1982. p.337-353.

SUNDSTRÖM, G.; JANSSON, B.; RENBERG, L. Determination of the toxic impurities 3,3',4,4'-tetrachloroazobenzene and 3,3',4,4'-tetrachloroazoxybenzene in commercial diuron, linuron and 3,4-dichloroaniline samples. **Chemosphere**, v.12, p.973-979, 1978.

TANAKA, F.S.; HOFFER, B.L., WIEN, R.G. Detection of halogenated biphenyls from sunlight photolysis of chlorinated herbicides in aqueous solution. **Pest. Sci.**, v.16, p.265-270, 1985.

- TEJADA, A.W. Pesticide residues in food and the environment as a consequence of crop protection. **Phillip. Agricult.**, v.78, p.63-79, 1995.
- THOMAS, V.M.; HOLT, C.L. The degradation of [¹⁴C]Molinate in soil under flooded and nonflooded conditions. **J. Environ. Sci. Health.**, v.B15, p.475-484, 1980.
- THURMAN, E.M. *et al.* Isolation of soil and aquatic humic substances. In: FRIMMEL, F.H.; CHRISTMAN, R.F. (Ed.) **Humic substances and their role in the environment**, Chichester: John Wiley & Sons, 1988. p.31-43.
- THURMAN, E.M. **Organic geochemistry of natural waters**, Dordrecht: Martinus Nijhoff, 1985. p.273-361.
- THURMAN, E.M.; MEYER, M.T. Herbicide metabolites in surface water and groundwater: introduction and overview. In: THURMAN, E.M.; MEYER, M.T. (Ed.) **Herbicide metabolites in surface water and groundwater**. Washington: American Chemical Society, 1996. p.1-15. (ACS Symposium Series, 630)
- TOMLIN, C. (Ed.) **The pesticide manual**. Cambridge: British Crop Protection Council, 1995. 1341p.
- TORSTENSSON, N.T.L.; STARK, J.; GÖRANSSON, B. The effect of repeated applications of 2,4-D and MCPA on their breakdown in soil. **Weed Res.**, v.15, p.159-164, 1975.

TOSCANO, I.A.S. **Influência das substâncias húmicas aquáticas na determinação de atrazina por imunoensaio.** Araraquara, 1999. 107p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista.

TRAINA, S.J.; NOVAK, J.; SMECK, N.E. An ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content of humic acids. **J. Environ. Qual.**, v.19, p.151-153, 1990.

TREVISAN, M.; MONTEPIANI, C.; GHEBBIONI, C., DEL RE, A.A.M. Evaluation of potential hazard of propanil to groundwater. **Chemosphere**, v.22, p.637-643, 1991.

TUCKER, C.S. Short-term effects of propanil on oxygen production by plankton communities from catfish ponds. **Bull. Environ. Toxicol.**, v.39, p.245-250, 1987.

USGS – National Water Quality Assessment Pesticide National Synthesis Project. National totals by crop and compound (ranked by pounds active ingredient applied). Available from World Wide Web:

<URL:Erro! Indicador não definido. > [16 dec.1998].

VÖLKEL, W.; CHONÉ, Th.; ANDREUX, F.; MANSOUR, M.; KORTE, F. Influence of temperature on the degradation and formation of bound residues of 3,4-dichloroaniline in soil. **Soil Biol. Biochem.**, v.26, p.1673-1679, 1994.

- VOLMER, D.; LEVSEN, K. Thermospray liquid chromatographic-mass spectrometric multi-residue determination of 128 polar pesticides in aqueous environmental samples. **J. Chromatogr. A**, v.660, p.231-248, 1994.
- VOLMER, D.A.; VOLLMER, D.L.; WILKES, J.G. Multiresidue analysis of pesticides by electrospray LC-MS and LC-MS-MS. **LC-GC**, v.14, p.216-224, 1996.
- WALKER, W.W.; CRIPE, C.R.; PRITCHARD, P.H.; BOURQUIN, A.W. Biological and abiotic degradation of xenobiotic compounds in *in vitro* estuarine water and sediment/water systems. **Chemosphere**, v.17, p.2255-2270, 1988.
- WAUCHOPE, R.D. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields - a review. **J. Environ. Qual.**, v.7, p.459-472, 1978.
- WERKHOVEN-GOEWLE, C.E.; BRINKMAN, U.A.Th.; FREI, R.W. Trace enrichment of polar compounds on chemically bonded and carbonaceous sorbents and application to chlorophenols. **Anal. Chem.**, v.23, p.2072-2080, 1981.
- WERSHAW, R.L. A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil-water or sediment-water systems. **J. Contam. Hydrol.**, v.1, p.29-45, 1986.
- WOROBAY, B.L.; Fate of 3,3',4,4'-tetrachloroazobenzene in soybean plants grown in treated soils. **Chemosphere**, v.13, p.1103-1111, 1984.

XU, Y.; ZHANG, Y.; OXYNOS, K.; SCHMITZER, J.; KETTRUP, A. Hexachloro-cyclohexane (HCH) residues in Ya-Er Lake area, China. **Int. J. Environ. Anal. Chem.**, v.57, p.53-61, 1994.

YAGER, J.E.; YUE, C.D. Evaluation of the xenon arc lamp as a light source for aquatic degradation studies: comparison with natural sunlight. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 7, p. 1003-1011, 1988.

YUYAMA, T.; ACKERSON, R.C.; TAKEDA, S.; WATANABE, Y. Soil and water relationships on the behavior of bensulfuron methyl (DPX-F 5384) under the paddy field condition. **Weed Res. Jpn.**, v.32, p.282-291, 1987b.

YUYAMA, T.; ACKERSON, R.C.; TAKEDA, S. Uptake and distribution of bensulfuron methyl (DPX F5384) in rice. **Weed Res. Jpn.**, v.32, p.173-179, 1987a.

ZHONGLIANG, Z.; HUAXIN, W.; DAZHI, G.; ZHIYU, C.; SUQUIONG, W. Study on residues of ¹⁴C-fenitrothion in model rice-fish ecosystem and field rice-fish ecosystem. **Nucl. Sci. Techn.**, v.5, p.46-50, 1994.

Apêndice 1- Pesticidas utilizados em campos de cultivo de arroz e suas propriedades físico-químicas*.

Pesticidas	Tipo	Classe	Solubilidade em água a 20-25°C (mg L ⁻¹)	Pressão de Vapor a 20-25°C (mPa)	K _{oc} (cm ³ g ⁻¹)	log K _{ow} a 20-30°C	Tempo de meia-vida (dias)
Ácido oxolínico	Bac		3,2	< 0,147			
Azimfos etílico	I/Ac	Organofosforado	44	0,32	1465	3,18	
Azimfos metílico	I	Organofosforado	28	18	1465	2,96	11-270(a)
Benazolina	H		500	1 x 10 ⁻⁴	22,1	1,34	7,6(a) 3,5(s)
Benfuracarb	I	Carbamato	8	26,6 x 10 ⁻³		4,30	0,2-1,2(s)
Benomil	F	Benzimidazol	4	< 4,9 x 10 ⁻³	1900	2,12	0,08(a) 0,8(s)
Bensulfuron	H	Sulfonilureia	3	2,8 x 10 ⁻⁹		0,62	28-140(s) 4-6(a) ⁹
Bensulide	H	Organofosforado	25	0,133		4,20	120-180(s)
Bentazon	H		570	0,46	34	5,8(pH5)	12(s) ⁹
Benzofenap	H	Pirazol	0,13	0,13			38(s) ⁹
Bifenox	H	Éter difenílico	0,35	0,32	2414	3,48	5-7(s)
Blasticidina-S	F		> 30.000				
Brodifacum	Rod	Cumarina	< 10	0,04			
Bromobutide	H		3,54	74		8,5	
Bromuconazol	F	Azol	50	0,004		3,24	18(a)
Buprofenzin	I/Ac		0,9	1,25		4,30	
Butacloro	H	Cloroacetanilida	20	0,6			
Butamifos	H	Organofosforado	6,19	84		4,62	
Butenacloro	H	Cloroacetanilida	29	0,93		3,51	2-5(s)
Butralin	H	Dinitroanilina	1	1,7			
Captafol	F	Trihalometiltio	1,4	neg.			
Carbaril	F	Carbamato	8	9 x 10 ⁻²	124	1,59	>350(a) 7-28(s)

Apêndice 1 (Cont.)

Carbendazim	F	Benzimidazol	8	0,15	129	1,50	8-32(s)
Carbofuran	I	Carbamato	320	$3,1 \times 10^{-2}$	22	1,52	121(a) 30-60(s)
Carbosulfan	I	Carbamato	0,3	$4,1 \times 10^{-2}$		3,30	14,2(a) 2-3(s)
Carboxin	F	Fenilamida	199	$2,5 \times 10^{-2}$	260	2,17	<0,1(a) 1(s)
Cartap	I		2×10^5	neg.			3(s)
CH-900	H		2,5	$2,99 \times 10^{-6}$			
Cicloxidim	H	Oxima ciclohexanediona	40	< 0,01	<10-183	1,36	0.5-12(s)
Cinmetilin	H		63	10,1		3,84	23-75(s)
Cinosulfuron	H	Sulfonilureia	4.000	< 0,01			3(s) ⁹
Cloetocarb	I/Nem	Carbamato	1,300	0.01			
Clomeprop	H	Ácido ariloxialcanóico	0,032	$< 1,33 \times 10^{-2}$			3-7(s) ⁹
Clometoxifen	H	Éter difenílico	0,3				
Clorato de sódio	H		$7,9 \times 10^5$	neg.			
Clorfenvinfos	I/Ac	Organofosforado	145	1		3,1-3,8	<16(a)
Clornitrofen	H	Éter difenílico	0,25	3,2		5,09	
Clorotalonil	F		0,9	0,076	8551	2,89	5-36(s)
Clorpirifos	I	Organofosforado	1,4	2,7	4981	4,96-5,27	1,5(a) 60-120(s)
Clorpirifos metílico	I/Ac	Organofosforado	4	5,6		4,3-4,32	1,5-33(s)
Clorprofan	H	Carbamato	89	1,3	400		30(s)
Coumafos	I	Organofosforado	1,5	0,013	5,6 - 21×10^3	4,13	23,8(s)
Cypermctrina	I	Piretróide	0.004	2.3×10^{-4}	1×10^5	4,47	5(a)
2,4-D	H	Ácido ariloxialcanóico	311(pH 1)	11	39(pH 5)	2,80	< 7(s)
Daimuron	H	Uréia	1,7	$4,53 \times 10^{-4}$			50(s) ⁹
Diazinon	I/Ac	Organofosforado	60	0,12	272	3,11-3,81	11-21(s)

Apêndice 1 (Cont.)

Diclorvos	I/Ac	Organofosforado	8×10^3	$2,1 \times 10^3$		1,90	2,9(a) <1(s) ⁹
Diclomezine	F		0,74	$<1,3 \times 10^{-2}$			
Dicrotophos	I/Ac	Organofosforado	sol.	9,3			
Dimepiperate	H	Tiocarbamato	20	0,53			< 7(s) ⁹
Dimetametrin	H	Triazina	50	0,186		3,85	140(s)
Dimetipin	H		4.600	0,051	3,27		104-149(s)
Diquat	H	Bipiridílio	700.000	< 0,013	1×10^6	-4,60	
Edifenfos	F	Éster organofosfato	56	13			
Endosulfan	I/Ac	Organoclorado	0,32	0,83	12.400	4,79(β)	30-70(s)
Endotal	H	Ácido carboxílico	100.000	neg.			
Esprocarb	H	Tiocarbamato	4,9	10,1		4,60	21(a) 30-70(s)
Etofenprox	I	Piretróide	0,001	32		7,05	6(s)
Fenbuconazole	F	Azol	0,2	5×10^{-3}	$2,1-9 \times 10^3$	3,23	
Fenclorim	H	Pirimidina	2,5	12		4,17	17-35(s)
Fenilmercúrio acetato	F		$4,37 \times 10^3$	1,2			
Fenitroton	I	Organofosforado	21	18		3,43	75-84,3(a) 4-20(s) ⁹
Fenobucarb	I	Carbamato	420	1,6		2,79	6-30(s) ⁹
Fentin	F/Alg/Mol		9	1,9↑		3,43	140(s)
Fention	I	Organofosforado	4,2	0,74	1.500	4,84	1(s)
Fentoato	I/Ac	Organofosforado	11	5,3←		3,69	10
Ferimzone	F			$4,12 \times 10^{-3}$		2,98(37°C)	
Fipronil	I/Ac	Fenil pirazol	2	$3,7 \times 10^{-4}$		4,0	
Flocoumafen	Rod	Cumarina	1,1	$1,33 \times 10^{-7}$		4,7	
Fludioxonil	F	Cianopirrol	1,8	$3,9 \times 10^{-4}$		4,12	
Flurenol	H		36,5	0,13		2,48	4(1-w)

							1,5(s)
Apêndice 1 (Cont.)							
Fluroglicofen	H	Éter difenílico	0,6	$<1,33 \times 10^5$		3,65	0,15-15(a) 0,5(s)
Forato	I/Ac/Nem	Organofosforado	50	85	543	3,92	2-14(s)
Formotion	I/Ac	Organofosforado	$2,6 \times 10^3$	0,113			≤ 1 (a) < 1 (s)
Fosdifen	F	Éster organofosfato	0,7	66			
Fosfamidon	I/Ac	Organofosforado	misc.	2,2		0,79	54(a)
Fosfina	I/Rod						
Fosmet	I/Ac	Organofosforado	25	0,065		2,95	$< 0,2$
Ftalide	F		2,5	3×10^{-3}		3,01	
Glifosato	H		12000	neg.	167		3(s)
Guazatine	F	Guanidina	$> 3 \times 10^6$	$< 8 \times 10^{-4}$		0	
Halosulfuron	H	Sulfonilureia	1.650	$< 0,01$		-0,0186	
Himexazol	F		0,085	< 133			2-25(s)
ICIA5504	F		10	$< 0,01$		2,64	
Imazosulfuron	H	Sulfonilureia	308	45		1,12	
Imidacloprid	I		0,51	$0,2 \times 10^{-3}$		0,57	
Inabenfide	Reg			0,063		3,13	120(s) ⁹
Ipconazole	F	Azol	6,93	$3,58 \times 10^{-3}$		4,21	
Iprobenfos	F	Organofosfato éster	430	0,247		3,21	
Isazofós	I/Nem	Organofosforado	168	7,45		2,99	10(s)
Isoprocab	I	Carbamato	265	2,8		2,30	3-20(s) ⁹
Isoprotilane	F		48	18,7			
Isoxapirifop	H	Ácid 2-(4-ariloxifenoxi) propanóico	9,8			3,36	1-4(a) 30-90(s)
Isoxation	I	Organofosforado	1,9	$< 0,133$		3,88	9-40(s)
Kasugamicin	F/Bac		$1,25 \times 10^5$	$1,3 \times 10^{-5}$		$< 1,95$	
KIH 2023	H	Pirimidiniloxibenzóico	$7,33 \times 10^5$	$5,05 \times 10^{-6}$			

KIH 6127	H		11.8				
Apêndice 1 (Cont.)							
Lactofen	H	Éter difenílico	< 1				
Linuron	H	Uréia	81	0,051	396	3,00	38-67(s)
Malation	I/Ac	Organofosforado	145	5,3	1800	2,75	1(a)
Mancozeb	F	Alquilenebis (ditiocarbamato)	26	neg.	> 2000		6-15(s)
Maneb	F	Alquilenebis (ditiocarbamato)	insol.	neg.	479		25(s)
MCPA	H	Ácido ariloxialcanóico	734	$2,3 \times 10^{-2}$	50	0,46(pH5)	< 7(s)
MCPA-tioetil	H	Ácido ariloxialcanóico	2,3	21			2-22(a)
MCPB	H	Ácido ariloxialcanóico	44	$5,77 \times 10^{-2}$	20	2,79	
MCPP	H	Ácido ariloxialcanóico	734	0,31	127	1,26	7-13(s)
Mecarbam	I/Ac	Organofosforado	< 1.000	neg.			28-42(s)
Mefosfolan	I/Ac	Organofosforado	57			11,1	
Mepronil	F	Fenilamida	12,7	0,056		3,66	
Metamidofos	I	Organofosforado	$> 2 \times 10^5$	2,3	1,7	-0,80	3-5(a)
Metasulfocarb	F		480				
Metiocarb	Mol	Carbamato	27	$1,5 \times 10^{-2}$	564	3,34	6-16(a)
Metolcarb	I	Carbamato	2.600 [←]	145			
Metomil	I/Ac	Oxima carbamato	$5,8 \times 10^4$	6,65	72	1,24	<0,2(a)
MK-243	H						
Molinato	H	Tiocarbamato	88	746	190	2,88	21(s)
Monocrotofos	I/Ac	Organofosforado	sol.	0,29	1	0,60	1-5(s)
Myclobutanil	F	Azol	142	0,213		2,94	66(s)
Nabam	F/Alg	Alquilenebis (ditiocarbamato)	2×10^5	neg.			
Naled	I/Ac	Organofosforado	insol.	266	180		
Naproanilide	H	Ariloxialcanamida	0,75				2-7(s)
Niquel bis (dimetil ditiocarbamato)	F/Bac	Ditiocarbamato	Insol.				

Niclosamida	Mol		1.6	< 1		10(pH9,6)	1,1-2,9
Apêndice 1 (Cont.)							
Nitenpiram	I						
Ometoato	I/Ac	Organofosforado	sol.	3,3		0,176	
Oxadiazon	H		1	< 0,1	3200	4,80	90-180(s)
Oxifluorfem	H	Éter difenílico	0,116	0,0267	2891	4,47	3(a) 5-55(s)
Paclobutrazol	Reg	Azol	26	1×10^{-3}		3,2	>140(s)
Paraquat	H	Bipiridílio	7×10^5	< 0,1	$< 1 \times 10^6$		
Paration	I/Ac	Organofosforado	11	0,89		3,83	
Paration metílico	I	Organofosforado	55	0,2	236	3,0	33-40(a)
Pefurazoato	F	Azol	443	0,648		3,0	7-16(s) ⁹
Pencycuron	F		0,3	5×10^{-7}		4,68	
Pendimetalina	H	Dinitroanilina	0,3	4,0		5,18	90-120(s)
Picloram	H	Ácido piridinacarboxílico	430	$0,082^{\leftarrow}$	16		30-330(s)
Piperofos	H	Organofosforado	25	0,032		4,30	70(s)
Pirazolinato	H	Pirazol	0,056	$< 1,3 \times 10^{-6}$			10-20(s)
Pirazosulfuron	H	Sulfonilureia	14,5	0,0147		1,3	
Pirazoxifen	H	Pirazol	900	0,048			4-15(s)
Piributicarb	H	Tiocarbamato	0,32	0,269			13-18(s) ⁹
Piridafention	I/Ac	Organofosforado	74	$1,47 \times 10^{-3}$		3,2	11-24(s)
Piridato	H		1,5	$1,3 \times 10^{-4}$		< 3	7(s)
Pirimifos etílico	I	Organofosforado	2,3	0,68		5,0	21-70(s)
Pirimifos metílico	I/Ac	Organofosforado	9,9	2	1.000	4,2	1(a) <30(s)
Piroquilon	F		4×10^3	0,16		1,57	
Polioxin D	F		< 200				
Pretilacloro	H	Cloroacetanilida	50	0,133		4,08	>200(a) 20-50(s)
Probenazole	F		150				<1(s)

Prochloraz	F	Azol	34,4	0,15		4,38	5-37(s) ⁹
Apêndice 1 (Cont.)							
Prohexadiona	Reg	Ciclohexanediona					
Propafos	I	Organofosforado	125	0,12		3,67	
Propanil	H	Propioanilida	130	0,062	149	3,3	1-2(a) ⁹ 2(s)
Propineb	F	Alquilenebis (ditiocarbamato)	10	< 1		0,55	1-2(a)
Propoxur	I	Carbamato	1,9 x 10 ³	1,3	30	1,56	5-10(a)
Quinalfos	I/Ac	Organofosforado	17,8	0,346		4,44	21(s)
Quinclorac	H	Ácido Quinolinacarboxílico	0,065	< 0,01		0,07	
Quinoclamine	H/Alg			0,06		30	
Quintozene	F	Der. Hidrocarb. Aromático	0,1	12,7	2.966- 6.030	5-6	120-300(s)
Simetrina	H	Triazina	450				
Sulfato de cobre	F/Alg		230.500	n-vol.			
TCA-sódio	H		1,2 x 10 ⁶	< 0,1 ⁻			
Tebufenozide	I		< 1	3 x 10 ⁻³		4,25	30(a) 179 ⁹
Tecloftalam	Bac		14	< 0,013 [↑]			4-10(s)
Temefos	I	Organofosforado	0,03			4,91	
Tenilcloro	H	Cloroacetanilida	11	2,8 x 10 ⁻²	480-2.846		
Terbumeton	H	Triazina	130	0,27		3,04	300(s)
Tetraclorvinfos	I/Ac	Organofosforado	11	5,6 x 10 ⁻³			3-44(a)
Thiabendazólio	F	Benzimidazol	< 50	neg.	2.500		
Thiobencarb	H	Tiocarbamato	30	2,2 x 10 ⁻³	900	3,42	180-240 ⁹
Tifluzamide	F		1,6				
Tiocarbazil	H	Tiocarbamato	2,5	93		4,40	8-15(a) ⁹
Tiociclam	I	2-dimetilaminopropano-	16,3 x 10 ³	0,545		0,85	1(s)

Tiofanato metílico	F	1,3-diol Benzimidazol	neg.	$9,5 \times 10^{-3}$		1,50	1(a)
Apêndice 1 (Cont.)							
Tralometrin	I	Piretróide	70	$1,7 \times 10^{-8}$	1×10^5	5,0	64-84(s)
Triazofos	I/Ac/Nem	Organofosforado	30	0,39		3,34	
Triciclazol	F		$1,6 \times 10^3$	0,027		25	
Triclopyr	H	Ácido ariloxialcanóico	$8,1 \times 10^3$	0,2	59	0,42	46(s)
Triclorfon	I	Organofosforado	$1,2 \times 10^5$	0,21	29	0,43	
Triflumizole	F	Azol	$1,25 \times 10^4$	0,186	1.083- 1.663	1,4	1,2(a) 14(s)
Uniconazole	Reg	Azol	8,41	8,9		3,67	
Validamicin	F		sol.	neg.			0,2(s)
Vamidotion	I/Ac	Organofosforado	sol.	neg.			1-1,5(s)
XDE 537	H	Ácido 2-(4-ariloxifenoxi) propiônico	0,7	$1,2 \times 10^{-3}$		3,31	
XMC	I	Carbamato	470				
Xililcarb	I	Carbamato	580	70			

*Adaptado de TOMLIN (1995) e BARCELÓ & HENNION (1997b).

- Os nomes foram traduzidos segundo INTERNATIONAL LIFE SCIENCES INSTITUTE, 1995.

F: fungicida; H: herbicida; I: insecticida; Ac: acaricida; Alg: algicida; Bac: bactericida; Mol: mollusquicida; Nem: nematocida; Reg: regulador do crescimento da planta; Rod: rodenticida.

n-vol.: não-volátil; neg.: negligível; insol.: insolúvel; sol.: solúvel; misc.: miscível.

(a) água; (s) solo; ← a 30-40 °C; ↑ a 60 °C; → a 70 °C; 9 campos de arroz

Apêndice 2- Nomes comerciais e da IUPAC para pesticidas utilizados em cultivo de arroz.

Pesticidas	Nomes comerciais	Nome IUPAC
Ácido Oxolínico	Starner	5-ethyl-5,8-dihydro-8-oxo[1,3]dioxolo[4,5-g]quinoline-7-carboxylic acid
Azimfos etílico	Gusathion A	S-(3,4-dihydro-4-oxobenzo[d]-[1,2,3]-triazin-3-ylmethyl) O,O-diethyl phosphorodithioate
Azimfos metílico	Gusathion M	S-(3,4-dihydro-4-oxobenzo[d]-[1,2,3]-triazin-3-ylmethyl) O,O-dimethyl phosphorodithioate
Benazolin	Keropur	4-chloro-2-oxobenzothiazolin-3-ylacetic acid; 4-chloro-2,3-dihydro-2-oxobenzothiazol-3-ylacetic acid
Benfuracarb	Oncol, Furacon	ethyl N-[2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yloxycarbonyl(methyl)aminothio]-N-isopropyl-β-alaninate
Benomil	Benlate, Fundazol	methyl 1-(butylcarbamoyl)benzimidazol-2-ylcarbamate
Bensulfuron	Londax	α-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-o-toluic acid
Bensulide	Prefar, Bensumec	S-2-benzenesulfonamidoethyl O,O-di-isopropyl phosphorodithioate
Bentazon	Basagran	3-isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-one 2,2-dioxide
Benzofenap		2-[[4-(2,4-dichloro-3-methylbenzoyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-yl]oxy]-1-(4-methylphenyl)ethanone
Bifenox	Modown, Tolkam Fox	methyl 5-(2,4-dichlorophenoxy)-2-nitrobenzoate
Blasticidina-S	Bla-S	1-(4-amino-1,2-dihydro-2-oxopyrimidin-1-yl)-4-[(S)-3-amino-5-(1-methylguanidino)valeramido]-1,2,3,4-tetradeoxy-β-D-erythro-hex-2-enopyranuronic acid
Brodifacum	Klerat, Talon	3-[3-(4'-bromobiphenyl-4-yl)-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthyl]-4-hydroxy-2-H-1-benzopyran-2-one
Bromobutide	Sumiherb	2-bromo-3,3-dimethyl-N-(1-methyl-1-phenylethyl)butyramide
Bromuconazol	Granit, Vectra	1-[(2RS,4RS:2RS,4SR)-4-bromo-2-(2,4-dichlorophenyl)tetrahydrofurfuryl]-1H-1,2,4-triazole
Buprofezin	Applaud	2-tert-butylimino-3-isopropyl-5-phenyl-1,3,5-thiadiazinan-4-one
Butacloro	Machete, Butanex	N-butoxymethyl-2-chloro-2',6'-diethylacetanilide

Apêndice 2 (Cont.)

Butamifos	Cremart	<i>O</i> -ethyl <i>O</i> -6-nitro- <i>m</i> -tolyl <i>sec</i> -butylphosphoramidothioate
Butenacloro		(<i>Z</i>)- <i>N</i> -but-2-enyloxymethyl-2-chloro-2',6'-diethylacetanilide
Butralin	Amexine, Tamex	<i>N</i> - <i>sec</i> -butyl-4- <i>tert</i> -butyl-2,6-dinitroaniline
Captafol		<i>N</i> -(1,1,2,2-tetrachloroethylthio)cyclohex-4-ene-1,2-dicarboximide
Carbaril	Sevin, Cekubaryl	1-naphthyl methylcarbamate
Carbendazim	Bavistin, Carbate	methyl benzimidazol-2-ylcarbamate
Carbofuran	Furadan, Carbodan	2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl methylcarbamate
Carbosulfan	Marshal	2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl(dibutylaminothio)methylcarbamate
Carboxin	Vitavax, Oxatin	5,6-dihydro-2-methyl-1,4-oxathi-ine-3-carboxanilide
Cartap	Padan	<i>S,S'</i> -[2-(dimethylamino)-1,3-propanediyl] dicarbamothioate
CH-900		<i>N,N</i> -diethyl-3-mesitylsulfonyl-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole-1-carboxamide
Cicloxidim	Focus	(±)-2-[1-(ethoxyimino)butyl]-3-hydroxy-5-thian-3-ylcyclohex-2-enone
Cinmetilin	Argold	(1- <i>RS</i> ,2- <i>SR</i> ,4- <i>SR</i>)-1,4-epoxy- <i>p</i> -menth-2-yl 2-methylbenzyl ether
Cinosulfuron	Setoff	1-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-3-[2-(2-methoxyethoxy)phenylsulfonyl] urea
Cloetocarb	Lance	2-(2-chloro-1-methoxyethoxy)phenyl methylcarbamate
Clomeprop		(<i>RS</i>)-2-(2,4-dichloro- <i>m</i> -tolylloxy)propioanilide
Clometoxifen	Ekkusugoni	5-(2,4-dichlorophenoxy)-2-nitroanisole
Clorato de sódio	Dervan, Sochlor	sodium chlorate
Clorfenvinfos	Birlane, Apachlor	2-chloro-1-(2,4-dichlorophenyl)vinyl diethyl phosphate
Clornitrofen	Mo	4-nitrophenyl 2,4,6-trichlorophenyl ether
Clorotalonil	Bravo, Bombardier	Tetrachloroisophthalonitrile
Clorpirifos	Dursban, Piridane	<i>O,O</i> -diethyl <i>O</i> -3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioate
Clorpirifos metílico	Reldan	<i>O,O</i> -dimethyl <i>O</i> -3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioate
Clorprofan	Atlas Indigo, Prevenol	Isopropyl 3-chlorocarbanilate
Coumafos	Asuntol, Perizin	<i>O</i> -3-chloro-4-methyl-2-oxo-2 <i>H</i> -chromen-7-yl <i>O,O</i> -diethyl phosphorothioate
Cypermotrina	Chinmix, Cyperil	(<i>RS</i>)- α -cyano-3-phenoxybenzyl (1- <i>RS</i> ,3- <i>RS</i> :1- <i>RS</i> ,3- <i>SR</i>)-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethyl cyclopropanecarboxylate
2,4-D	Agricorn D, Desormone	(2,4-dichlorophenoxy)acetic acid
Daimuron	Showrone	1-(1-methyl-1-phenylethyl)-3- <i>p</i> -tolylurea

Apêndice 2 (Cont.)

Diazinon	Basudin, Dianon	O,O-diethyl O-2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-yl phosphorothioate
Diclorvos	Nogos, Dedevap	2,2-dichlorovinyl dimethyl phosphate
Diclomezine	Monguard	6-(3,5-dichlorophenyl- <i>p</i> -tolyl)pyridazin-3(2 <i>H</i>)-one
Dicrotophos	Bidrin	(<i>E</i>)-2-dimethylcarbamoyl-1-methylvinyl dimethyl phosphate
Dimepiperate	Yukamate	S-1-methyl-1-phenylethyl piperidine-1-carbothioate
Dimetametrin	Dimepax	<i>N</i> ² -(1,2-dimethylpropyl)- <i>N</i> ⁴ -ethyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazine-2,4-diamine
Dimetipin	Harvade	2,3-dihydro-5,6-dimethyl-1,4-dithi-ine 1,1,4,4-tetraoxide
Diquat	Reglone, Reglex	9,10-dihydro-8 ^a ,10 ^a -diazoniaphenanthrene
Edifenfos	Hinosan	O-ethyl S,S-diphenyl phosphorodithioate
Endosulfan	Fan, Thiodan	(1,4,5,6,7,7-hexaclaro-8,9,10-trinorborn-5-en-2,3-ylenebismethylene) sulfite
Endotal	Accelerate	7-oxabicyclo[2.2.1]heptane-2,3-dicarboxylic acid
Esprocarb	Fuji-grass	S-benzyl 1,2-dimethylpropyl(ethyl)thiocarbamate
Etofenprox	Trebon	2-(4-ethoxyphenyl)-2-methylpropyl 3-phenoxybenzyl ether
Fenbuconazole	Indar	4-(4-chlorophenyl)-2-phenyl-2-(1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-ylmethyl)butyronitrile
Fenclorim	Sofit	4,6-dichloro-2-phenylpyrimidine
Fenilmercúrio acetato	Unisan	phenylmercury acetate
Fenitrotion	Folithion, Sumithion	O,O-dimethyl O-4-nitro- <i>m</i> -tolyl phosphorothioate
Fenobucarb	Bassa, Osbac	2- <i>sec</i> -butylphenyl methylcarbamate
Fentin	Brestan Flow, Tubotin	Triphenyltin
Fention	Lebaycid	O,O-dimethyl O-4-methylthio- <i>m</i> -tolyl phosphorothioate
Fentoato	Cidial, Paphion	S- α -ethoxycarbonylbenzyl O,O-dimethyl phosphorodithioate
Ferimzone		(<i>Z</i>)-2'-methylacetophenone 4,6-dimethylpyrimidin-2-ylhydrazone
Fipronil	Regent	(\pm)-5-amino-1-(2,6-dichloro- α,α,α -trifluoro- <i>p</i> -tolyl)-4-trifluoromethyl-sulfinylpyrazole-3-carbonitrile
Flocoumafen	Storm	4-hydroxy-3-[1,2,3,4-tetrahydro-3-[4-(4-trifluoromethylbenzyloxy)phenyl]-1-naphthyl]coumarin
Fludioxonil	Celest	4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-4-yl)pyrrole-3-carbonitrile
Flurenol	Anten	9-hydroxyfluorene-9-carboxylic acid
Fluroglicofen	Compete	O-[5-(2-chloro- α,α,α -trifluoro- <i>p</i> -tolylloxy)-2-nitrobenzoyl]glycolic acid

Apêndice 2 (Cont.)

Forato	Thimet	<i>O,O</i> -diethyl <i>S</i> -ethylthiomethyl phosphorodithioate
Formotion	Krenite, Anthio	<i>S</i> -[formyl(methyl)carbamoylmethyl] <i>O,O</i> -dimethyl phosphorothioate
Fosdifen		bis(2,4-dichlorophenyl) ethyl phosphate
Fosfamidon	Dimecron	2-chloro-2-diethylcarbamoyl-1-methylvinyl dimethyl phosphate
Fosfina	Celphos, Phostoxin	phosphine
Fosmet	Imidan, Inovat	<i>O,O</i> -dimethyl <i>S</i> -phthalimidomethyl phosphorodithioate
Ftalide	Rabcide	4,5,6,7-tetrachlorophthalide
Glifosato	Roundup, Rodeo, Sting	<i>N</i> -(phosphonomethyl)glycine
Guazatine	Kenopel, Panoctine	Mistura da reação de poliaminas (principalmente octamethylenediamine, iminodi(octamethylene)diamine e octamethylenebis(imino-octamethyl ene) diamine, e carbamonitrile)
Halosulfuron	Permit	3-chloro-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methylpyrazole-4-carboxylic acid
Himexazol	Tachigaren	5-methylisoxazol-3-ol
ICIA5504		Methyl (<i>E</i>)-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxy acrylate
Imazosulfuron	Sibatito, Takeoff	1-(2-chloroimidazo[1,2- α]pyridin-3-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyridin-2-yl) urea
Imidacloprid	Admire, Confidor	1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)- <i>N</i> -nitroimidazolidin-2-ylideneamine
Inabenfide	Seritard	4'-chloro-2-(α -hydroxybenzyl)isonicotinanilide
Ipconazole	Techlead	(1- <i>RS</i> ,2 <i>SR</i> ,5 <i>RS</i> ;1 <i>RS</i> ,2 <i>SR</i> ,5 <i>SR</i>)-2-(4-chlorobenzyl)-5-isopropyl-1-(1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-ylmethyl)cyclopentanol
Iprobenfos	Kitazin P	<i>S</i> -benzyl <i>O,O</i> -di-isopropyl phosphorothioate
Isazofós	Miral	<i>O</i> -5-chloro-1-isopropyl-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-yl <i>O,O</i> -diethyl phosphorothioate
Isoprocarb	Etrofolan	<i>o</i> -cumenyl methylcarbamate
Isoprotiolane	Fuji-one	di-isopropyl 1,3-dithiolan-2-ylidenemalonate
Isoxapirifop		(<i>RS</i>)-2-[2-(4-(3,5-dichloro-2-pyridinyl)oxy)phenoxy]-1-oxopropyl]isoxazoli dine
Isoxation	Karphos	<i>O,O</i> -diethyl <i>O</i> -5-phenylisoxazol-3-yl phosphorothioate

Apêndice 2 (Cont.)

Kasugamicin	Kasumin	1L-1,3,4/2,5,6-1-deoxy-2,3,4,5,6-pentahydroxycyclohexy 2-amino-2,3,4,6-tetradecy-4-(α -iminoglycino)- α -D- <i>arabino</i> -hexopyranoside hydroxychloride hydrate
KIH 2023		sodium 2,6-bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxy]benzoate
KIH 6127		Methyl 2-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxy]-6-[1-(methoxyimino)ethyl]benzoate
Lactofen	Cobra	ethyl O-[5-(2-chloro- α,α,α -trifluoro- <i>p</i> -tolyl)oxy]-2-nitrobenzoyl]-DL-lactate
Linuron	Lorox, Linurex	3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea
Malation	Celthion, Fyfanon	diethyl (dimethoxythiophosphorylthio)succinate
Mancozeb	Dithane M-45, Manzate	Manganese ethylenebis(dithiocarbamate)(polymeric) complex with zinc salt
Maneb	Dithane M-22, Mazin	Manganese ethylenebis(dithiocarbamate)(polymeric)
MCPA	Agroxone, Agricorn	(4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid
MCPA-tioetil	Herbit, Zero One	S-ethyl 4-chloro- <i>o</i> -tolylthioacetate
MCPB	Bellmac, Straight	4-(4-chloro- <i>o</i> -tolyl)butyric acid
MCPP	Actril M, Compitox	(<i>RS</i>)-2-(4-chloro- <i>o</i> -tolyl) propionic acid
Mecarbam	Murfotox	S-(<i>N</i> -ethoxycarbonyl- <i>N</i> -methylcarbamoylmethyl) O,O-diethyl phosphorodithioate
Mefosfolan	Cytrolane	diethyl 4-methyl-1,3-dithiolan-2-ylidenephosphoramidate
Mepronil	Basitac	3'-isopropoxy- <i>o</i> -toluanilide
Metamidofos	Monitor, Tamaron	O,S-dimethyl phosphoramidothioate
Metasulfocarb	Kayabest	S-4-methylsulfonyloxyphenyl methylthiocarbamate
Metiocarb	Mesuroil	4-methylthio-3,5-xylol methylcarbamate
Metolcarb	Metacrate	<i>m</i> -tolyl methylcarbamate
Metomil	Lannate, Mathavin	S-methyl <i>N</i> -(methylcarbamoyloxy)thioacetimidate
MK-243		In development
Molinato	Ordram, Sakkimol	S-ethyl azepane-1-carbothioate
Monocrotofos	Azodrin, Nuvacron	dimethyl (<i>E</i>)-1-methyl-2-(methylcarbamoyl)vinyl phosphate
Myclobutanil	Systhane	2- <i>p</i> -chlorophenyl-2-(1- <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-ylmethyl)hexanenitrile
Nabam		disodium ethylenebis(dithiocarbamate)
Naled	Dibrom, Bromex	1,2-dibromo-2,2-dichloroethyl dimethyl phosphate

Apêndice 2 (Cont.)

Naproanilide	Uribest	<i>N</i> -phenyl-2-(2-naphthyloxy)propionamide
Niquel bis(dimetil ditiocarbamato)		Nickel bis(dimethyldithiocarbamate)
Niclosamida	Bayluscide	2',5-dichloro-4'-nitrosalicylanilide
Nitenpiram		(<i>E</i>)- <i>N</i> -(6-chloro-3-pyridylmethyl)- <i>N</i> -ethyl- <i>N</i> '-methyl-2-nitrovinylidenediamine
Ometoato	Folimat	<i>O,O</i> -dimethyl <i>S</i> -methylcarbamoylmethyl phosphorothioate
Oxadiazon	Ronstar	5- <i>tert</i> -butyl-3-(2,4-dichloro-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3 <i>H</i>)-one
Oxifluorfem	Goal	2-chloro- α,α,α -trifluoro- <i>p</i> -tolyl 3-ethoxy-4-nitrophenyl ether
Paclobutrazol	Bonzi, Clipper, Parlay	(2 <i>RS</i> ,3 <i>RS</i>)-1-(4-chlorophenyl)-4,4-dimethyl-2-(1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-yl)pentan-3-ol
Paraquat	Gramoxone, Cekuquat	1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium
Paration	E605, Fostox E	<i>O,O</i> -diethyl <i>O</i> -4-nitrophenyl phosphorothioate
Paration metílico	Folidol-M, Metacide	<i>O,O</i> -dimethyl <i>O</i> -4-nitrophenyl phosphorothioate
Pefurazoato	Healthied	pent-4-enyl <i>N</i> -furfuryl- <i>N</i> -imidazol-1-ylcarbonyl-DL-homoalaninate
Pencycuron	Monceren	1-(4-chlorobenzyl)-1-cyclopentyl-3-phenylurea
Pendimetalina	Herbadox, Stomp	<i>N</i> -(1-ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidine
Picloram	Tordon	4-amino-3,5,6-trichloropyridine-2-carboxylic acid
Piperofos	Rilof	<i>S</i> -2-methylpiperidinocarbonylmethyl <i>O,O</i> -dipropyl phosphorodithioate
Pirazolinato	Sanbird	4-(2,4-dichlorobenzoyl)-1,3-dimethylpyrazol-5-yl toluene-4-sulfonate
Pirazosulfuron	Agreen, Sirius	5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methylpyrazole-4-carboxylic acid
Pirazoxifen	Paicer, Mondaris	2-[4-(2,4-dichlorobenzoyl)-1,3-dimethylpyrazol-5-yloxy]acetophenone
Piributicarb		<i>O</i> -3- <i>tert</i> -butylphenyl 6-methoxy-2-pyridyl(methyl)thiocarbamate
Piridafention	Ofunack	<i>O</i> -(1,6-dihydro-6-oxo-1-phenylpyridazin-3-yl) <i>O,O</i> -diethyl phosphorothioate
Piridato	Lentagran	6-chloro-3-phenylpyridazin-4-yl <i>S</i> -octyl thiocarbonate
Pirimifos etílico	Primicid	<i>O</i> -2-diethylamino-6-methylpyrimidin-4-yl <i>O,O</i> -diethyl phosphorothioate
Pirimifos metílico	Actellic	<i>O</i> -2-diethylamino-6-methylpyrimidin-4-yl <i>O,O</i> -dimethyl phosphorothioate
Piroquilon	Coratop, Fongarene	1,2,5,6-tetrahydropyrrolo[3,2,1- <i>ij</i>]quinolin 4-one
Polioxin D	Polyoxin Z	5-(2-amino-5- <i>O</i> -carbamoyl-2-deoxy-L-xylonamido)-1-(5-carboxy-1,2,3,4-tetrahydro-2,4-dioxypyrimidin-1-yl)-1,5-dideoxy- β -D- allofuranuronic acid

Apêndice 2 (Cont.)

Polioxin D	Polyoxin Z	5-(2-amino-5-O-carbamoyl-2-deoxy-L-xylonamido)-1-(5-carboxy-1,2,3,4-tetrahydro-2,4-dioxypyrimidin-1-yl)-1,5-dideoxy-β-D- allofuranuronic acid
Pretilacloro	Rifit	2-chloro-2',6'-diethyl-N-(2-propoxyethyl)acetanilide
Probenazole	Oryzemat	3-allyloxy-1,2-benz[d]isothiazole 1,1-dioxide
Prochloraz	Sportak, Mirage	N-propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorophenoxy)ethyl]imidazole-1-carboxamide
Prohexadiona		3,5-dioxo-4-propionylcyclohexanecarboxylic acid
Propafos	Kayaphos	4-(methylthio)phenyl dipropyl phosphate
Propanil	Stam, Riselect	3',4'-dichloropropionanilide
Propineb	Antracol	polymeric zinc propylenebis(dithiocarbamate)
Propoxur	Baygon, Uden	2-isopropoxyphenyl methylcarbamate
Quinalfos	Ekalux	O,O-diethyl O-quinoxalin-2-yl phosphorothioate
Quinclorac	Facet	3,7-dichloroquinoline-8-carboxylic acid
Quinoclamine	Mogeton	2-amino-3-chloro-1,4-naphthoquinone
Quintozene	Folosan, Terraclor, RTU	pentachloronitrobenzene
Simetrina	Gy-bon	N,N'-diethyl-6-methylthio-1,3,5-triazine-2,4-diamine
Sulfato de cobre		copper sulfate
TCA-sódio	Erbitor T95G	sodium trichloroacetate
Tebufenozide	Mimic	N-tert-butyl-N'-(4-ethylbenzoyl)-3,5-dimethylbenzohydrazide
Tecloftalam	Shiragen	3,4,5,6-tetrachloro-N-(2,3-dichlorophenyl)phthalamic acid
Temefos	Abate	O,O,O',O'-tetramethyl O,O'-thiodi-p-phenylene bis(phosphorothioate)
Tenilcloro	Kusamets, Onebest	2-chloro-N-(3-methoxy-2-thenyl)-2',6'-dimethylacetanilide
Terbumeton	Caragard	N ² -tert-butyl-N ¹ -ethyl-6-methoxy-1,3,5-triazine-2,4-diamine
Tetraclorvinfos	Rabon, Debantic	(Z)-2-chloro-1-(2,4,5-trichlorophenyl)vinyl dimethyl phosphate
Thiabendazólio	Mertect, Tecto, Decco	2-(thiazol-4-yl)benzimidazole
Thiobencarb	Saturn	S-4-chlorobenzyl diethylthiocarbamate
Tifluzamide		2',6'-dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4-trifluoromethyl-1,3-thiazole-5-carboxanilide
Tiocarbazil	Drepamon	S-benzyl di-sec-butylthiocarbamate
Tiociclam	Evisect	N,N-dimethyl-1,2,3-trithian-5-ylamine

Apêndice 2 (Cont.)

Thiofanato metílico	Topsin M, Cycosin	dimethyl 4,4'-(<i>o</i> -phenylene)bis(3-thioallophanate)
Tralometrin	Saga, Tralox, Tralate	(<i>S</i>)- α -cyano-3-phenoxybenzyl (1 <i>R</i> ,3 <i>S</i>)-2,2-dimethyl-3-[(<i>RS</i>)-1,2,2,2-tetrabromoethyl]cyclo propanecarboxylate
Triazofos	Hostathion	<i>O,O</i> -diethyl <i>O</i> -1-phenyl-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-yl phosphorothioate
Triciclazol	Beam	5-methyl-1,2,4-triazolo[3,4- <i>b</i>][1,3]benzothiazole
Triclopyr	Garlon	3,5,6-trichloro-2-pyridyloxyacetic acid
Triclorfon	Dipterex, Cekufon	dimethyl 2,2,2-trichloro-1-hydroxyethylphosphonate
Triflumizole	Trifmine, Procure	(<i>E</i>)-4-chloro- α,α,α -trifluoro- <i>N</i> -(1-imidazol-1-yl-2-propoxyethylidene)- <i>o</i> -toluidine
Uniconazole		(<i>E</i>)-(1 <i>RS</i>)-1-(4-chlorophenyl)-4,4-dimethyl-2-(1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-yl)-pent-1-en-3-ol
Validamicin	Validacin	1 <i>L</i> -(1,3,4/2,6)-2,3-dihydroxy-6-hydroxymethyl-4-[(1 <i>S</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>S</i> ,6 <i>S</i>)-4,5,6-trihydroxy-3-hydroxymethylcyclohex-2-enylamino]cyclohexyl β - <i>D</i> -glucopyranoside
Vamidotion	Kilval	<i>O,O</i> -dimethyl <i>S</i> -2-(1-methylcarbamoylthio)ethyl phosphorothioate
XDE 537		butyl (<i>R</i>)-2-[4-(4-cyano-2-fluorophenoxy)phenoxy]propionate
XMC	Macbal	3,5-xylyl methylcarbamate
Xililcarb	Meobal	3,4-xylyl methylcarbamate

Apêndice 3- Lista dos principais pesticidas utilizados em cultivos de arroz*.

Herbicidas	Principal alvo^a	CAM	EBR	PO	Toxicidade
Molinato	<i>Echinochloa</i>	X	X	X	
Propanil	" , <i>Digitaria</i>	X	X	X	A, B
Quinclorac	<i>Echinochloa</i>	X	X	X	A
Bentazona	Dicotiledôneas	X	X	O	A, B
Triclopyr	<i>Rubus, Rumex</i>	X		X	A
Bensulfuron	<i>Cyperus, Dicotiled.</i>	X	X	X	E
MCPA	<i>Cyperus, Alisma</i>	X	X	X	C
MCPP	<i>Cyperus</i>			X	n.c.
Piridato	<i>Cyperus</i>		X	X	E
2,4-D	<i>Cyperus</i>			X	A, B
Pretilacloro	Arroz selvagem	X		X	E
Dimepiperate	<i>Echinochloa</i>		X	X	A, B
Thiobencarb	<i>Echinochloa</i>		X	X	A
Tiocarbazil	<i>Echinochloa</i>		O	X	n.c.
Flurenol	<i>Cyperus, Dic.</i>		O	X	n.c.
Glifosato	Arroz selvagem	O	O	X	A, C
TCA – sódio	Dicotiledôneas			X	n.c.
Oxadiazon	Dicotiled, Ar. Selv.	X	n.c.	X	A
Cicloxdim	Arroz selvagem		X		E
Linuron	Dicotiledôneas			X	E
Pendimetalina	Dicotiledôneas			X	A+
Subst. ativa	Principal alvo^a	CAM	EBR	PO	Toxicidade
CuSO ₄	Algas	X	X	X	E
Endotal	Algas		X		A, B
Nabam	Algas			X	n.c.
Maneb	Algas, Fungos		X	X	C
Mancozeb	Algas, Fungos	X	X	X	C
Kasugamicin	Fungos		X		A
Triciclazol	Fungos		X	X	A, B
Quinoclamine	Algas		O		n.c.

Apêndice 3 (Cont.)

Himexazol	Fungos		X		n.c.
Carboxin	Fungos		X		n.c.
Carbendazim	Fungos		X		n.c.
Tiofanato metílico	Fungos		X		n.c.
Subst. ativa	Principal alvo^a	CAM	EBR	PO	Toxicidade
Paration metílico	Insetos, crustáceos	O	O	X	A+, B+
Malation	Insetos, crustáceos		X		A+, B+
Fenitrothion	Insetos, crustáceos	X	X		A, B
Tetraclorvinfos	Insetos, crustáceos		X		A
Piridafention	Lepidoptera		X		E
Temefós	Diptera		X		D
Endosulfan	Insetos				A, B
Thiabendazólio	Insetos, crustáceos	X			n.c.
Clorpirifos	Insetos			X	A, B
Diazinon	Insetos			X	n.c.
Forato	Insetos			X	A, B
Carbaril	Insetos		X		A, B
Triclorfon	Insetos	X	X		A, B

*:Dados fornecidos pela SEO (Sociedad Española de Ornitología – Delta do Ebro)

CAM: região de Camarga (França); EBR: Delta do Ebro (Espanha); PO: Vale do Pó (Itália).

a: nome científico (em itálico) ou família.

X: produto autorizado e em uso; O: produto em uso; n.c.: não conhecido.

A: perigoso para fauna aquática; A+: muito perigoso para fauna aquática; B: perigoso para fauna terrestre; B+: muito perigoso para fauna terrestre C: perigoso para peixes; D: perigoso para abelhas e vegetação aquática; E: pouco tóxico.

Apêndice 4- Principais pesticidas utilizados em cultura de arroz no Brasil.

Produto	Tipo	Finalidade	A.I.	A.T.
Fongorene	F	Trat. de semente	X	X
Vitavax-Thiram	F	Trat. de semente	X	X
Furadan	I/N	Trat. de semente	-	X
Semevin	I	Trat. de semente	X	X
Herbadox(pendimetilina)	H (pré-emergente)	Plantas daninhas	X	X
Premerlin (dinosame)	H (pré-emergente)	Plantas daninhas	-	X
Goal	H (pré-emergente)	Plantas daninhas	X	-
2,4 D (várias marcas)	H (pós-emergente)	Plantas daninhas	X	X
Propanil (várias marcas)	H (pós-emergente)	Plantas daninhas	X	-
Whipp S (fenoxaprop)	H (pós-emergente)	Plantas daninhas	-	X
Ally (metsulfuron)	H (pós-emergente)	Plantas daninhas	X	X
Mancozeb	F	Doenças da parte aérea	X	X
Benlate	F	Doenças da parte aérea	X	X
Bim	F	Doenças da parte aérea	X	X
Sevin	I	Pragas da parte aérea	X	X
Azodrin 400	I	Pragas da parte aérea	X	X
Karatê	I	Pragas da parte aérea	X	X

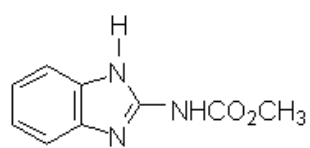
*: Lista fornecida pela EMBRAPA (relação segundo a maior demanda de informações).

quando não tem a observação “várias marcas”, o nome constante é a marca comercial; quando tem a citada observação, o nome constante é o nome comum do produto

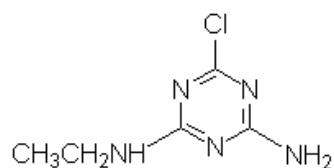
A.I.: arroz irrigado; A.T.: arroz de terras altas

F: fungicida; I: inseticida; N: nematicida

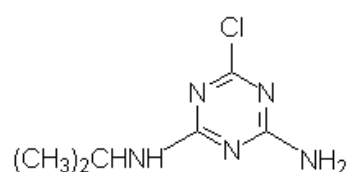
Apêndice 5- Estrutura molecular dos compostos citados no trabalho.



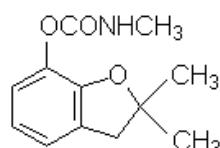
Carbendazim



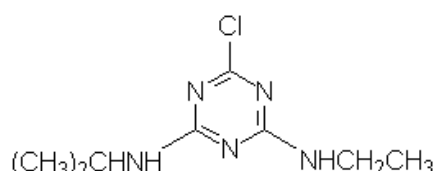
Deisopropilatrazina



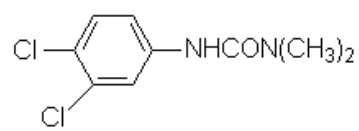
Deetilatrazina



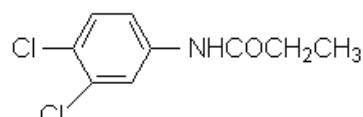
Carbofuran



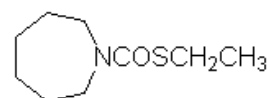
Atrazina



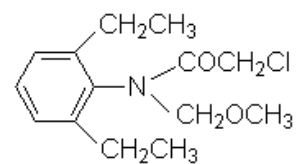
Diuron



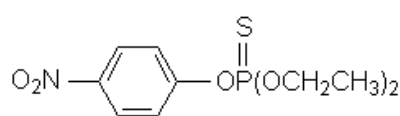
Propanil



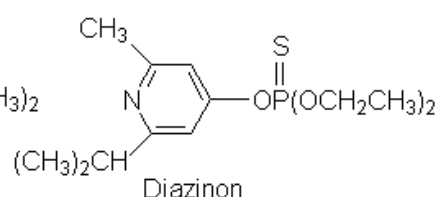
Molinato



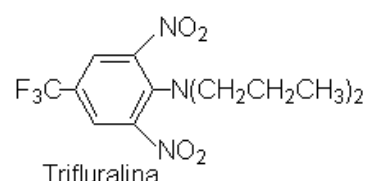
Alaclor



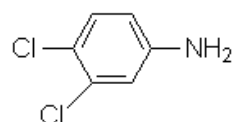
Paration (etilico)



Diazinon



Trifluralina



3,4-Dicloroanilina