

COMPARAÇÃO ENTRE HIDRÓXIDO DE SÓDIO E PÍROFOSFATO DE SÓDIO NA EXTRAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DO RESÍDUO LIGADO DE ¹⁴C-ATRAZINA, NAS FRAÇÕES HÚMICAS DE DOIS SOLOS

ARQUIMEDES LAVORENTI *
MARIA DE FÁTIMA DA S.P. PEIXOTO **
PETER BURAUER ***
ANDREAS WAIS ***
FRITZ FÜHR ***

O ensaio foi conduzido nas dependências do Instituto de Radioagronomia (IRA), Alemanha. Utilizou-se dois solos não perturbados (loamy soil orthic luvisol - MER e sandy soil gleyc cambisol - OHF), originados de dois lisímetros de 1 m² e 0,5 m² de superfície, ambos a 1,10 m de profundidade. A ¹⁴C-atrazina foi aplicada dentro dos lisímetros na concentração de 1,05 kg i.a ha para o solo MER e 1,02 kg i.a ha no solo OHF. Procedeu-se os estudos da extração e distribuição dos resíduos ligados da atrazina na matéria orgânica dos solos citados, utilizando-se pirofosfato de sódio e hidróxido de sódio como extratores. Concluiu-se que houve maior eficiência do hidróxido de sódio em relação ao pirofosfato de sódio, quanto à sua atuação na extração da matéria orgânica e no posterior fracionamento das substâncias húmicas, nos solos OHF e MER.

1 INTRODUÇÃO

Cada molécula de herbicida, em virtude dos átomos que a compõe e da maneira como são arranjados em sua estrutura, apresenta uma série específica de propriedades físico-químicas e biológicas. Estas propriedades interagem com diferentes processos como volatilização,

- * Professor, Doutor do Departamento de Química, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" (ESALQ), Universidade de São Paulo (USP), Piracicaba, SP, Brasil.
- ** Aluna de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da ESALQ/USP, Piracicaba, SP, Brasil.
- *** Professores, Doutores do Institut für Radioagronomie (IRA), Forschungszentrum Jülich GmbH 52425 Jülich, Germany.

adsorção, lixiviação, ou absorção, dando origem a diferentes padrões de comportamento e resultando em destino final que pode se manifestar como resíduo ligado. Segundo a Comissão de Química de Pesticidas da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) resíduo ligado é definido como resíduos não passíveis de extração (também chamado de "resíduo não extraído") em plantas e solos, ou espécies químicas originadas de pesticidas, usados de acordo com boas práticas agrícolas, que não podem ser extraídos sem modificar significativamente a natureza química destes resíduos (13). Tais resíduos podem se tornar um problema ambiental pois sua natureza e/ou identidade é desconhecida e pouco se sabe sobre sua biodisponibilidade, toxicidade e natureza cumulativa. Os métodos convencionais podem não detectar estes tipos de resíduos, correndo-se o risco de subestimar a carga total do pesticida no solo ou planta. Além disso, o destino dos resíduos ligados no ambiente é pouco conhecido (9).

A atrazina é um herbicida registrado no Brasil para diversas culturas anuais e perenes (milho, cana-de-açúcar, sorgo, café, cacau, bananeira, chá, abacaxi, etc), utilizado em pré ou pós-emergência das plantas daninhas, sendo mais eficiente em pré-emergência (2).

A distribuição de resíduos ligados de pesticidas em ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina é tema de vários estudos (3, 5, 9). Segundo SCHIAVON et al. (14), BERTIN e SCHIAVON (3) os ácidos fúlvicos têm função ativa na imobilização inicial rápida de resíduos ligados, no entanto, com o passar do tempo esta proporção diminui e os resíduos ligados passam a estar mais associados aos ácidos húmicos e à humina.

A fração húmus da matéria orgânica do solo apresenta estrutura química complexa, que embora ainda não completamente elucidada, consiste em grande quantidade de polímeros de unidades aromáticas, açúcares e seus derivados, e amino ácidos (12). Ligações com minerais de argila podem ocorrer, e, devido a complexidade de sua estrutura proporcionam reações com cátions polivalentes, tornando o húmus relativamente insolúvel em água, o que dificulta sua separação da fração mineral do solo. Todavia, a extração e subsequente fracionamento da matéria orgânica é essencial para se estudar satisfatoriamente sua composição química (6) e o comportamento dos pesticidas no solo. Desta forma, é necessário que se utilize métodos que proporcionem máxima percentagem de extração com o mínimo de modificação química. De acordo com SWIFT & POSNER (16) e ADAMS (1) álcalis aquosos causam hidrólise da matéria orgânica, quando usados como extratores. Íons metálicos neutros tais como pirofosfato e EDTA são agentes complexantes moderados, porém de baixa eficiência (4). WHITEHEAD e TINSLEY (18) afirmam que as propriedades solventes que tornam a extração da matéria orgânica eficiente são: alta constante dielétrica e alto momento dipolar (para assim reduzir as forças eletrostáticas entre a superfície mineral e

os polímeros orgânicos), pequeno tamanho molecular e habilidade para imobilizar ou complexar cátions metálicos polivalentes.

KONONOVA (10) cita diversos trabalhos envolvendo vários tipos de solo, nos quais testou-se a eficiência de diferentes solventes orgânicos e inorgânicos no fracionamento da matéria orgânica, tais como, os sais neutros de ácidos minerais e em particular o pirofosfato de sódio. Estes autores ressaltam que, a ação do pirofosfato e de alguns sais neutros de ácidos orgânicos (sais de sódio dos ácidos oxálico, tartárico cítrico) em isolar as substâncias húmicas relacionam-se diretamente com sua habilidade de formar precipitados insolúveis ou complexos solúveis com cálcio, ferro, alumínio e outros cátions polivalentes, aos quais as substâncias húmicas estão ligadas. No entanto, pode-se afirmar que estes sais neutros de ácidos orgânicos extraem pequenas quantidades de substâncias orgânicas, da maioria dos solos em que as substâncias húmicas ocorrem, em formas complexas com a parte mineral do solo. Este problema porém não ocorre quando se usa pirofosfato de sódio e hidróxido de sódio.

Kononova & Bel'chikova citados por KONONOVA (10) testaram a eficiência do $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1 N (pH 7,4 e 8,3); $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1 N + NaOH 0,1 N (pH 13) e NaOH 0,1 N, em quatro tipos de solo, no fracionamento da matéria orgânica. Estes afirmaram que quantidades similares de substâncias húmicas são extraídas usando-se tanto os tratamentos da mistura pirofosfato de sódio + hidróxido de sódio, quanto hidróxido de sódio. As menores quantidades extraídas corresponderam ao tratamento utilizando somente o pirofosfato de sódio.

Atualmente, a maioria dos trabalhos que pretendem estudar o comportamento dos herbicidas no solo, mais especificamente relacionados com adsorção e formação de resíduos ligados, utilizam a técnica de extração da matéria orgânica com solventes orgânicos (ácido cítrico, ácido ascórbico) e o fracionamento, baseados em procedimentos de centrifugação e nas solubilidades em ácido e base destas frações. A separação normalmente é feita com hidróxido de sódio ou pirofosfato de sódio e ácido clorídrico concentrado (8, 11, 17).

A existência de poucos trabalhos relacionando o fracionamento da matéria orgânica contendo resíduos ligados de pesticidas e a importância da técnica de fracionamento da matéria orgânica, para avaliar a presença de resíduos ligados de pesticidas no solo, motivaram a presente investigação. Teve-se por objetivo comparar a eficiência de duas técnicas de extração da matéria orgânica, utilizando hidróxido de sódio e pirofosfato de sódio, na distribuição do resíduo ligado de ^{14}C -atrazina, em substâncias húmicas de dois solos da Alemanha.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 LOCALIZAÇÃO DO ENSAIO

O ensaio foi conduzido nas dependências do Instituto de Radioagronomia (IRA), no Forschungszentrum Jülich GmbH (KFA) Jülich, Alemanha.

2.2 SOLOS

Utilizou-se dois solos não perturbados, originados de dois lisímetros de 1 m² e 0,5 m² de superfície, ambos a 1,10 m de profundidade (15). Estes representam solos comuns da Alemanha, usados para fins agrícolas, sendo ambos originários da região norte do Rhine-Westphalia, próximo a Jülich. Classificados como loamy soil orthic luvisol (Parabraunerde) de Merzenhausen (MER) e sandy soil gleyic cambisol (Pseudogley Braunerde) de Overhetfeld (OHF), suas características físicas e químicas são apresentadas na Tabela 1.

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS SOLOS MER E OHF

Solos	pH (CaCl ₂)	C. org. (%) ⁽¹⁾	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Capacidade de campo (mL/100 g)
MER	7,2	1,2	6,4	78,2	15,4	45,8
OHF	6,9	0,9	74,1	21,7	4,2	30,9

⁽¹⁾ C. org (%) = teor de carbono orgânico no solo em porcentagem.

2.3 ATRAZINA

De nome químico: 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina, pertence ao grupo das triazinas. Apresenta solubilidade em água em torno de 33×10^{-6} g cm⁻³ a 20°C, pressão de vapor de $3,0 \times 10^{-7}$ mm Hg (volatilidade baixa) a 20°C e densidade de 1,187 g/cm³ (7). É solúvel em solventes orgânicos como tolueno, acetona e ácido acético. Sua estrutura química encontra-se na Figura 1.

FIGURA 1 - FÓRMULA ESTRUTURAL DA ATRAZINA



A ¹⁴C-atrazina foi aplicada dentro dos lisímetros na concentração de 1,05 kg i.a./ha para o solo MER e 1,02 kg i.a./ha no solo OHF. A radioatividade específica em cada lisímetro foi 546,5 kBq/mg e 564,34 kBq/mg, respectivamente para MER e OHF.

Os lisímetros permaneceram na estação experimental por dois anos e durante este período o manejo da sucessão de culturas, milho x trigo x cevada, foi feito de acordo com as boas práticas agrícolas. A precipitação natural foi suplementada até 800 mm/ano, de acordo com as normas alemãs para estudos de lisímetros.

Antes do início do estudo retirou-se amostras de solo das camadas de 0-10 cm e 10 - 20 cm, de cada lisímetro. Mediu-se a radioatividade da atrazina, para o controle da quantidade inicial aplicada e acumulada e, também para produzir os cálculos da extração e fracionamento das substâncias húmicas (Tabela 2).

TABELA 2 - VALORES DA RADIOATIVIDADE NOS SOLOS MER E OHF DOS LISÍMETROS

Solos dos lisímetros	Profundidade (cm)	Radioatividade (dpm*/25 g solo)
MER	0-10	82119,8
	10-20	91060,2
OHF	0-10	85291,8
	10-20	86333,7

* Desintegrações por minuto.

2.4 EXTRAÇÃO DA ATRAZINA

Ao final do cultivo das culturas mencionadas procedeu-se o estudo da extração do princípio ativo da atrazina nos solos citados.

Em frascos de aço inoxidável de 250 mL de capacidade foram adicionadas 25 gramas de cada amostra de solo, nas duas profundidades, com quatro repetições cada. A seguir acrescentou-se 75 mL da solução de acetoneitrila/água (8:2) e agitou-se por 1 hora a 220 rpm (agitador horizontal). Centrifugou-se por 30 minutos a 2000 rpm (20°C). Logo após, transferiu-se a fase líquida para outro frasco. Repetiu-se o procedimento anterior com a fase sólida e, no final juntou-se o líquido sobrenadante ao primeiro extrato. Na terceira extração realizou-se a mesma operação e no final, juntou-se o líquido sobrenadante ao primeiro e segundo extratos.

Mediu-se o volume total dos extratos e retirou-se alíquota para contagem em cintilação líquida (LSC). Secou-se a fase sólida a 30°C e pesou-se o solo remanescente deste processo de extração da atrazina.

Após a extração da ¹⁴C-atrazina e seus produtos de degradação, as moléculas que permaneceram na fase sólida do solo foram consideradas como resíduo ligado. Desta forma, à partir dos procedimentos metodológicos seguintes considerou-se que a ¹⁴C-atrazina está ligada aos componentes do solo.

2.5 FRACIONAMENTO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

Comparou-se o hidróxido de sódio (NaOH) e o pirofosfato de sódio (Na₄P₂O₇) na extração e fracionamento das substâncias húmicas do solo seco, obtido no final da etapa anterior, subdividindo as 4 repetições anteriores em duas partes iguais, isto é, dois frascos de aço inoxidável de 250 mL de capacidade, com solução de Na₄P₂O₇ e dois com solução de NaOH.

Separação da matéria orgânica do solo - Na primeira extração homogeneizou-se as amostras de solo seco e adicionou-se 60 mL de uma solução 0,5 M de NaOH ou 0,1 M de Na₄P₂O₇. Agitou-se por 16 horas a 200 rpm em agitador horizontal e, em seguida centrifugou-se por 40 minutos a 14000 rpm. Transferiu-se a fase líquida para outro frasco. Esta mesma metodologia foi utilizada para a segunda e terceira extrações, juntando-se o líquido sobrenadante do final destas ao primeiro extrato.

Mediu-se o volume total dos extratos e retirou-se uma alíquota para contagem no cintilador líquido (LSC). Em seguida, secou-se e pesou-se o solo remanescente. A fase líquida representava as frações ácidos fúlvicos e ácidos húmicos e a fase sólida a fração húmica, não solúvel.

Para separar ácidos fúlvicos de ácidos húmicos acrescentou-se 10 mL de HCl concentrado na fase líquida, agitou-se com as mãos e, em seguida centrifugou-se por 20 minutos a 7000 rpm. Separou-se o sobrenadante, correspondente aos ácidos fúlvicos, mediu-se o volume e retirou-se uma alíquota para contagem em LSC. O precipitado foi redissolvido com 15 mL de uma solução 0,25 N de NaOH. Mediu-se o volume e retirou-se uma alíquota para medir a radioatividade por cintilação líquida (fração correspondente aos ácidos húmicos).

O resíduo de solo após total fracionamento foi oxidado em um Oxidizer 306 da Packard para determinação da radioatividade no solo (fração húmica).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com as análises físicas e químicas dos solos estudados (Tabela 1) nota-se que o solo MER é mais argiloso, apresenta teor mais elevado de %C orgânico e pH ligeiramente superior. Em função destas características apresenta maior capacidade de retenção de água.

A eficiência do solvente utilizado no fracionamento da matéria orgânica refletiu-se na alta capacidade de extração, com mínimo de modificação química. Partindo-se deste princípio e analisando a Tabela 3 verifica-se que o hidróxido de sódio foi mais eficiente do que o pirofosfato de sódio para extrair a matéria orgânica dos dois solos, nas duas profundidades. Os valores que representam as frações de ácidos fúlvicos e húmicos na fase líquida da matéria orgânica, antes de se efetuar suas separações, variaram de 29,51% a 38,34% e de 42,93% a 63,78% para o pirofosfato e hidróxido de sódio, respectivamente. Ao comparar a eficiência do hidróxido de sódio nos solos MER e OHF verificou-se atuação mais marcante no OHF, apesar do MER apresentar teor um pouco mais elevado de carbono orgânico.

Nas Figuras 2 e 3 encontram-se os resultados referentes à extração da atrazina e o fracionamento das substâncias húmicas dos solos OHF e MER, respectivamente.

TABELA 3 - PERCENTAGEM* DE EXTRAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA COM RESÍDUOS LIGADOS DE ¹⁴C-ATRAZINA, EM DOIS SOLOS E DUAS PROFUNDIDADES, UTILIZANDO-SE HIDRÓXIDO DE SÓDIO E PIROFOSFATO DE SÓDIO COMO EXTRATORES

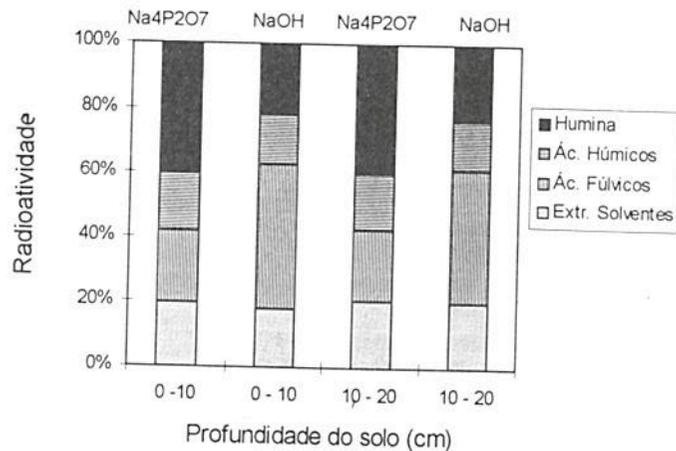
Solos de lisímetros	Profundidade do solo(cm)	Extração da matéria orgânica (%)
Pirofosfato de sódio (Na ₄ P ₂ O ₇)		
OHF	0-10	38,34
	10-20	37,26
MER	0-10	30,66
	10-20	29,51
Hidróxido de sódio (NaOH)		
OHF	0-10	63,78
	10-20	58,40
MER	0-10	46,85
	10-20	42,93

* A % de extração foi baseada na radioatividade encontrada após oxidação das amostras.

Quanto a extração do princípio ativo nos dois tipos de solo e nas duas profundidades (Figuras 2 e 3) verificou-se que as variações de extração foram mínimas no que diz respeito às profundidades dos dois solos. De modo geral, foram levemente maiores no solo MER, evidenciando que a capacidade de extração do princípio ativo depende do tipo de solo utilizado.

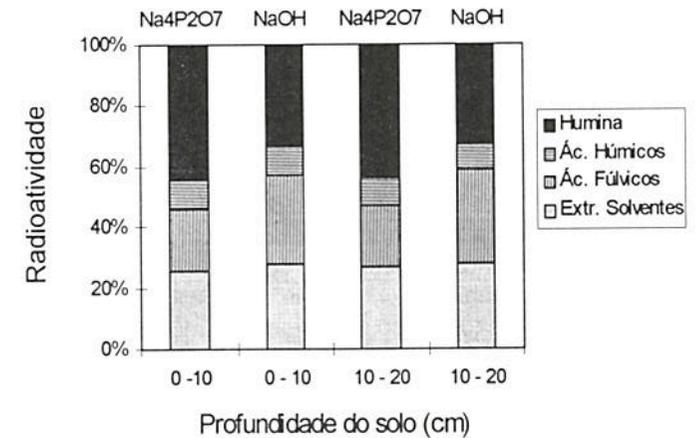
No fracionamento da matéria orgânica do solo OHF (Figura 2) para obtenção dos ácidos fúlvicos, o hidróxido de sódio foi muito superior ao pirofosfato de sódio, nas duas profundidades estudadas (praticamente o dobro). O mesmo ocorreu com o solo MER (Figura 3), porém a amplitude de variação do teor fracionado foi menor. Tal resultado pode ser devido a maior eficiência do extrator usado (NaOH), associado a pequeno diferencial inerente aos solos testados. Para os ácidos húmicos as variações foram mínimas para os dois solos em questão, nas duas profundidades, porém, quando se comparou apenas os dois solos verificou-se maiores teores de ácidos húmicos no solo OHF, em ambas as profundidades e nos dois sistemas de extração utilizados.

FIGURA 2 - DISTRIBUIÇÃO DE RESÍDUOS LIGADOS DE ¹⁴C-ATRAZINA EM SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DE SOLO ORTHIC LUVISOL (OHF) DA ALEMANHA, EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, EM FUNÇÃO DA EXTRAÇÃO COM PIROFOSFATO E HIDRÓXIDO DE SÓDIO



Pode-se afirmar que ambos os solventes tiveram praticamente o mesmo comportamento e é possível dizer ainda que, solos diferentes também podem fornecer quantidades diferentes de ácidos húmicos, independentemente de se usar hidróxido ou pirofosfato de sódio como extratores. Já na fração húmica ocorreu maior distribuição de resíduo de atrazina ligado nos dois solos e nas duas profundidades, onde havia sido utilizado anteriormente solução de pirofosfato de sódio como extrator.

FIGURA 3 - DISTRIBUIÇÃO DE RESÍDUOS LIGADOS DE ¹⁴C-ATRAZINA EM SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DE SOLO GLEYIC CAMBISOL (MER) DA ALEMANHA, EM DIFERENTES PROFUNDIDADES, EM FUNÇÃO DA EXTRAÇÃO COM PIROFOSFATO E HIDRÓXIDO DE SÓDIO



Nas condições estudadas e para a molécula em questão houve maior eficiência do hidróxido de sódio em relação ao pirofosfato de sódio quanto a sua atuação na extração da matéria orgânica e no fracionamento de substâncias húmicas dos solos MER e OHF. Tais resultados estão de acordo com os obtidos por SWIFT e POSNER (16), ADAMS (1) e Kononova & Bel'chikova citados por KONONOVA (10), em outros tipos de solos.

Outro aspecto de importância que deve ser verificado é a distribuição da atrazina ligada nas diferentes substâncias húmicas, nos dois tipos de solo, utilizando-se o mesmo tipo de solvente. Quando se usou o pirofosfato de sódio não houve diferença nesta proporção, ou seja

a atrazina ligada seguiu ordem decrescente de distribuição para os solos OHF e MER (humina > ácidos fúlvicos > ácidos húmicos). Com o hidróxido de sódio para o solo OHF a ordem foi: ácidos fúlvicos > humina > ácidos húmicos e para o solo MER: humina > ácidos fúlvicos > ácidos húmicos. Este resultado denota variação no comportamento do hidróxido de sódio nos dois solos, no caso da humina. No entanto, considerando apenas os ácidos fúlvicos e ácidos húmicos, os dois tipos de solventes tiveram o mesmo comportamento nos dois solos. Sempre foram obtidas maiores frações de ácidos fúlvicos, do que de ácidos húmicos, independentemente de se usar um ou outro solvente para fracionamento, demonstrando que há maior quantidade da primeira fração, quando comparada com a segunda.

Para o caso do solo OHF, quando se utilizou o hidróxido de sódio, a distribuição da atrazina nas três frações corrobora os resultados de SCHIAVON et al. (14). Segundo estes autores os ácidos fúlvicos têm função ativa na imobilização inicial rápida de resíduos ligados de pesticidas.

5 CONCLUSÃO

Nas condições estudadas e para a molécula em questão houve maior eficiência do hidróxido de sódio em relação ao pirofosfato de sódio, quanto a sua atuação na extração da matéria orgânica e no posterior fracionamento das substâncias húmicas nos solos OHF e MER.

Quando se deseja obter maiores quantidades da fração de ácidos fúlvicos deve-se usar preferencialmente, hidróxido de sódio na extração e fracionamento da matéria orgânica.

Sob o ponto de vista agrônômico e ambiental é importante conhecer a distribuição de resíduo ligado de pesticida, nas diferentes frações das substâncias húmicas, para poder prever o comportamento do mesmo.

Abstract

The experiment was carried out in the Lysimeter Station at the Institute of Radioagronomy of the Research Center Jülich GmbH (KFA), Germany. Two undisturbed soil monoliths (loamy orthic luvisol soil - MER and sandy gley cambisol soil - OHF) from two lysimeters of effective area of 1 m² and 0,5 m² and both at depth of 1.10 m were used for this study. ¹⁴C-atrazine was applied into the lysimeters at 1.05 kg a.i. ha⁻¹ for MER soil and 1.02 kg a.i. ha⁻¹ for OHF soil. The bound atrazine residue distribution into humic substances of both soils was studied by comparison of sodium pyrophosphate and sodium hydroxide as extractor agents. A higher efficiency of sodium hydroxide as extractor agent was observed in comparison to the sodium pyrophosphate performance, when organic matter was extracted and further fractionation was carried out on MER and OHF soils.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ADAMS, W.A. The effect of pH on the incorporation of amino acids into humic acid extracted from soil. **Journal of Soil Science**, v. 24, p. 18-25, 1973.
- 2 ALMEIDA, F. S. de, RODRIGUES, B. N. **Guia de herbicidas**. 3.ed. Londrina, 1995. 675 p.
- 3 BERTIN, G., SCHIAVON, M. Les résidues non extractibilis de produits phytosanitaires dans le sol. **Agronomie**, v. 9, p. 117-124, 1989.
- 4 BORGGAARD, O. K. Experimental conditions concerning the potentiometric titration of humic acid. **Journal of Soil Science**, v. 25, p. 189-195, 1974.
- 5 CAPRIEL, P., HAISCH, A., KHAN, S.U. Distribution and nature of bound (non-extractable) residues of atrazine in a mineral soil nine years after herbicide application. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 33, p. 567-569, 1985.
- 6 EVANS, L. T., RUSSEL, E. W. The adsorption of humic and fulvic acids by clays. **Journal of Soil Science**, v. 10, p. 119-132, 1959.
- 7 HELLING, C.S., KRIVONACK, A.E. Physicochemical characteristics of bound dinitroaniline herbicides in soil. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 26, n. 1156, 1978.
- 8 KLOSKOWSKI, R., FÜHR, F., MITTELSTAEDT, W. Plant availability of bound anilazine residues in a degraded loess soil. **Journal Environmental Science and Health**, B21, p. 487-505, 1986.
- 9 KHAN, S.U. Bound pesticide residues and soil and plants. **Residues Review**, v. 84, p. 1-25, 1982.
- 10 KONONOVA, M.M. **Soil organic matter**. 2.ed. New York : Pergamon Press, 1966. 555 p.
- 11 MITTELSTAEDT, W., FÜHR, F., KLOSKOWSKY, R. Anilazine-formation of bound residues in a degraded loess soil. **Journal Environmental Science and Health**, B22, n. 5, p. 491-507, 1987.
- 12 PERSONS, J.W., TINSLEY, J. Chemical studies of polysaccharide material in soils and composts based on extraction with anhydrous formic acid. **Soil Science**, v. 92, p. 46-53, 1961.

- 13 ROBERTS, T.R. Non-extractable pesticide residues in soils and plants. **Pure and Applied Chemistry**, v. 56, n. 7, p. 945-956, 1984.
- 14 SCHIAVON, M., JACQUIN, F., GOUSSAULT, C. Blocage de molécules s-triaziniques par la matière organique. In: SOIL organic matter studies. Vienne : I.A.E.A., 1977. p. 327-332.
- 15 STEFFENS, W., MITTELSTRAEDT, W., STORK, A., FÜHR, F. Experimental approaches to lysimeters studies: descriptions of systems. **British Crop Protection Council**, n. 53, p. 21-34, 1992.
- 16 SWIFT R.S., POSNER, A.M. Autooxidation of humic acid under alkaline conditions. **Journal of Soil Science**, v. 23, p. 381-393, 1972.
- 17 WAIS, A., HAIDER, K., SPITELLER, M., GRAAF, A. A., BURAUDEL, P., FÜHR, F. Using ¹³C-NMR spectroscopy to evaluate the binding mechanism of bound pesticide residues in soils. **Journal Environmental Science and Health**, B22, n. 1, p. 1-25, 1995.
- 18 WHITEHEAD, D.C., TINSLEY, J. Extraction of soil organic matter with dimehtyl formamide. **Soil Science**, v. 97, p. 34-42, 1964.

AGRADECIMENTOS

Arquimedes Lavorenti agradece o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro recebido (Bolsa de pós-doutorado na Alemanha).