

OS PESTICIDAS NO ECOSISTEMA DO SOLO

LANGENBACH, T. & PAIM, S.

Resumo:

Apesar das críticas aos pesticidas e da introdução gradativa da agricultura orgânica, estes produtos são usados ainda hoje e provavelmente continuarão a sê-lo no futuro. Neste artigo, discutiremos a pesquisa que se faz necessária para conhecer as possibilidades de contaminação dos lençóis d'água pelos pesticidas, sua absorção, translocação e bioacumulação nas plantas podendo contaminar os alimentos, a permanência de resíduos no ambiente por longos períodos e as alterações nos processos microbiológicos importantes para a fertilidade do solo. Estas são algumas das informações científicas essenciais para definir um controle eficiente com o fim de evitar problema de contaminação com pesticidas.

Abstract:

"Pesticides in the soil ecosystem"

In spite of criticism of pesticides and of the gradual introduction of organic agricultural methods, pesticides remain in use and will probably continue to be used in the future. In this article, we will discuss the research which is necessary to examine the possibilities of contamination of groundwater by pesticides; the absorption, translocation and bioacumalation of pesticides in plants with potential for contamination of foodstuffs; permanency of pesticide residues in the environment for long periods; and pesticide-caused changes in microbiological processes which are important in soil fertility. This is some of the scientific information which is essential to determine efficient controls in order to avoid problems of pesticide contamination.

Introdução

A produção de alimentos no campo com o uso de pesticidas, suscita preocupações relevantes tanto na população como entre os cientistas. A primeira questão é saber se a agricultura prescinde destes produtos. No passado remoto, não existiam pesticidas nem os problemas oriundos de seu uso. A produtividade agrícola era muito menor, incompatível com o aumento populacional e a forte urbanização ocorridas no último século. Hoje, a maior parte da população mundial concentra-se nas grandes cidades, dependendo de alimentos produzidos por um contingente menor, residente no campo. Para garantir a alta produtividade, o controle das pragas é fundamental pois, há registro de períodos de fome no passado decorrentes de pragas que reduziram drasticamente a produção agrícola.

A partir da década de 1940 houve uma euforia com o DDT, que se entendia como uma panacéia no combate a insetos predadores, que por isso mesmo, foi seguido pelo desenvolvimento de muitos outros produtos que não só combatiam insetos mas também fungos, bactérias patogênicas, nematóides e ervas daninhas.

Em 1962 foi publicado o livro "Primavera Silenciosa", primeiro alerta público para os problemas ambientais decorrentes do emprego intenso e indiscriminado dos pesticidas. A partir daí, este assunto passou a ser objeto de intensa pesquisa, que resultou em restrição de uso, utilização de quantidades menores e proibição de muitos produtos.

A tendência atual é de que a tecnologia agrícola sofra grandes transformações, determinadas pela introdução da agricultura orgânica, que procura reduzir o uso de insumos químicos, e da moderna biotecnologia no sentido amplo. A reunião da Rio 92 apontou tendências compatíveis e também contraditórias destas duas estratégias. Por exemplo, a agricultura orgânica é perfeitamente compatível com a potencialização dos processos naturais de fixação biológica de nitrogênio, a introdução de micorrizas ou as práticas agrícolas de combate biológico. No entanto, o desenvolvimento de sementes de alta produtividade capazes de sobreviver a herbicidas específicos, por parte de algumas empresas multinacionais, é contrário à concepção da agricultura orgânica.

É claro que estas questões fazem parte de um palco de interesses múltiplos, cuja resultante será definida pelo embate das diferentes forças sociais envolvidas. Neste contexto, fica difícil uma previsão segura dos rumos que a agricultura seguirá no futuro.

Hoje, enquanto o desenvolvimento tecnológico de uma agricultura orgânica com boa produtividade está em seu início, os pesticidas ainda são indispensáveis para que não haja quebra na produção. Haverá possivelmente uma redução ainda maior do uso destes produtos no futuro, mas é pouco provável sua completa eliminação.

Considerando-se que o uso de pesticidas será mantido no futuro, a segunda questão que se coloca é de como evitar os problemas daí decorrentes.

Na agricultura a aplicação de pesticidas se dá em grande superfícies territoriais, ocasionando uma poluição dispersa, enquanto que na indústria a poluição é concentrada em efluentes líquidos ou chaminés que permitem seu controle mediante o emprego de tecnologias adequadas. A dificuldade da despoluição após o emprego dos pesticidas na agricultura, implica na necessidade de medidas preventivas, bem como na restrição ao emprego de produtos altamente danosos ao ambiente.

A política de controle dos pesticidas faz uso de dois instrumentos principais: o processo de registro e o receituário agrônomo.

O processo de registro, respaldado em informações científicas, permite restringir ou proibir o uso de certos pesticidas no ambiente.

O uso e manuseio inadequado destes produtos no Brasil, vem acarretando não só a presença de resíduos nos alimentos acima dos limites recomendados pela Organização Mundial de Saúde, como também um número crescente de sérios acidentes de trabalho, desde casos crônicos até intoxicações agudas com morte subsequente. Para controlar a escolha e aplicação adequada do pesticida introduziu-se no Brasil a obrigatoriedade do receituário agrônomo. O progresso obtido com esta política até o momento são modestos, além de que esta medida não protege fisicamente o aplicador. Outras possibilidades ainda são pouco discutidas e talvez uma delas é vir a realizar este tipo de serviços por profissionais especializados.

A degradação dos pesticidas, a contaminação dos corpos d'água, a adsorção dos resíduos ao solo, a translocação destes pela planta contaminando os alimentos, as possíveis alterações nos processos microbiológicos importantes para a fertilidade do solo, são fenômenos, entre outros, que ocorrem devido à passagem dos pesticidas no solo e cuja pesquisa é exigida para o processo de registro. Nos capítulos seguintes será acompanhada a trajetória destes produtos no solo, sua degradação e seus efeitos sobre os microrganismos (Fig. 1).

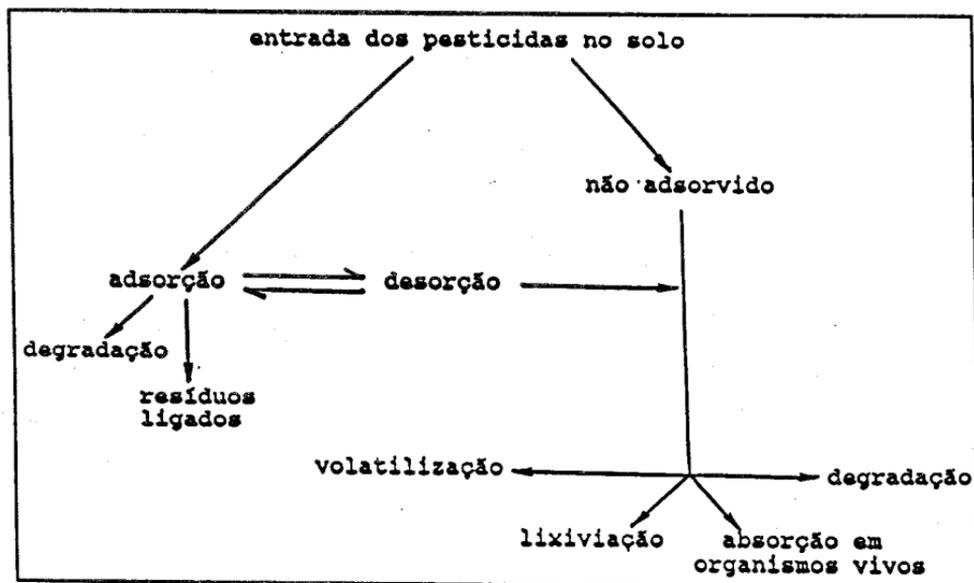


Figura 1 - O destino dos pesticidas no solo.

Movimento dos Pesticidas no Solo

Os pesticidas podem atingir o solo diretamente, através da aplicação na superfície, pela fumigação, ou indiretamente, quando aplicados sobre as plantas. No solo, adsorção, lixiviação, volatilização e degradação biótica e abiótica, são processos que afetam diretamente o comportamento e a distribuição destes produtos (SHEUNERT, 1992). Pesticidas podem ser adsorvidos e translocados na planta, assunto que não será abordado neste trabalho (SCHROLL *et al.*, 1992) (Fig. 2).

Adsorção

Entre os processos que afetam a distribuição e a degradação dos pesticidas no solo, a adsorção, que é a ligação às partículas do solo, é o mais significativo (SCHNITZER, 1978). O grau de adsorção depende do tipo e teor de matéria orgânica, assim como da argila no solo (PERDUE, 1983). A adsorção dos pesticidas ao solo pode ocorrer através da formação de ligações iônicas, pontes de hidrogênio e ligações covalentes (SENESI & TESTINI, 1982). Na matéria orgânica encontramos grupos funcionais altamente reativos como as carboxilas e as hidroxilas fenólicas, que podem formar ligações estáveis com os pesticidas, aumentando grandemente sua permanência no solo (STEVENSON, 1982). Em

solos com teores elevados de matéria orgânica (>8%) e argila, a adsorção será maior na fração orgânica (STEVENSON, 1982). No entanto, as argilas devido a sua grande área de superfície com cargas negativas, estabelecem ligações iônicas particularmente importantes na adsorção de pesticidas catiônicos, podendo ocorrer também outros tipos de interações (HAYES, 1970).

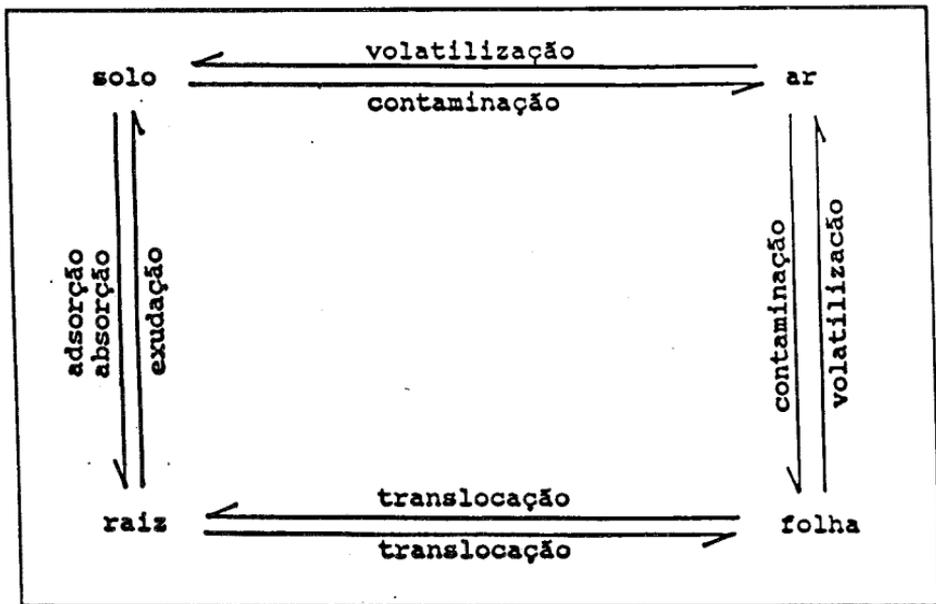


Figura 2 - Movimento dos pesticidas no sistema ar-solo-planta.

A adsorção é determinada por experimentos feitos com pesticidas radioativos, nos quais se mede a radioatividade residual no solo após a extração do produto, geralmente feita com metanol ou outros solventes orgânicos. Uma outra metodologia utilizada são as isotermas de adsorção, que não utilizam extrações com solventes orgânicos. Ambos os métodos, não permitem discriminar se a molécula está apenas ligada ou alterada por reações químicas, tendo desta forma se incorporado à matéria orgânica ou à fração mineral do solo. A adsorção para determinados pesticidas aumenta a degradação enquanto que diminui para a maioria dos produtos. De qualquer forma, observa-se que os resíduos que estão na fração solúvel do solo são biodegradáveis enquanto que uma parcela dos pesticidas adsorvidos tem sua persistência muito prolongada. A relação adsorção/desorção é determinada por fatores bióticos e abióticos.

A fórmula química é de importância crucial na solubilidade do produto na sua capacidade de adsorção (BURNS, 1975). Entre os herbicidas do grupo das triazinas, a atrazina é facilmente lixiviável, enquanto a Terbutilazina, por ter mais um carbono em uma de suas cadeias laterais, fica fortemente adsorvida quase não lixiviando. Desta forma, evita-se a poluição dos lençóis freáticos pela lixiviação. Estas características são muito consideradas no processo de registro, no qual determinados produtos são preteridos em favor de outros. Hoje discute-se a importância relativa da lixiviação pela camada de solo com os fluxos preferenciais constituídos por rachaduras no solo, caminhos de formigas e minhocas, run-off e erosão. Estes outros caminhos permitem a passagem de grande quantidade de água arrastando os pesticidas que assim se distribuem de forma irregular no solo.

Volatilização

A volatilização é um importante caminho de dissipação dos pesticidas para o ar, podendo chegar após 10 dias a 54%, no caso do nematicida Dibromocloropropano (DBCP), assim como ficar abaixo de 0,1% no caso de outros produtos (JURY *et al.*, 1983). Portanto, a taxa de volatilização pode assumir desde dimensões muito importantes até quantidades consideradas desprezíveis. A perda por volatilização pode ser determinada pelas características do produto, como sua pressão de vapor, e influenciada pelas características químicas e físicas do solo e pelas condições climáticas como temperatura e vento, no momento e logo após a sua aplicação. A adsorção química aos colóides do solo, principalmente à matéria orgânica, diminui grandemente a perda por volatilização (HELLING *et al.*, 1971). Na superfície de solos secos a volatilização é menor do que na superfície de solos úmidos (GLOTFELTY *et al.*, 1971). Nestes, o produto tende a permanecer na solução solo, podendo ser conduzido por capilaridade para a superfície e então, ser volatilizado.

Lixiviação

Os pesticidas no solo podem ser deslocados pela chuva tanto no sentido horizontal, "run off", ou pela erosão, como no sentido vertical, por lixiviação (HELLING *et al.*, 1971). Em solos de regiões temperadas, a perda por erosão é inferior a 5% na maioria dos casos (GREEN *et al.*, 1977). Nos trópicos, devido a chuvas torrenciais, ao relevo frequentemente acidentado e a pequena ou nenhuma cobertura vegetal, a erosão parece ser uma das principais causas da contaminação das águas superficiais, rios e lagos. A lixiviação depende da permeabilidade do solo e da quantidade de chuva (HELLING *et al.*, 1971). Simulações em

30 cm de determinado solo mostraram após 100 dias, que o bromouracil lixivia em 82%, a atrazina em 38% e outros produtos até 0% (JURY *et al.*, 1987). A lixiviação é reduzida pela adsorção. O herbicida terbutylazina, adsorve em grande quantidade nas camadas superficiais do solo, lixiviando pouco (BOWMAN, 1983).

Degradação

A degradação dos pesticidas pode ser física - através da fotodecomposição pelo sol, química - decorrente das múltiplas reações que ocorrem no ambiente, e biológica - quando promovida por animais, plantas ou microrganismos. O processo de degradação pode ser parcial, levando à formação de metabólitos eventualmente ainda tóxicos ou total, quando são mineralizados a CO_2 e H_2O (SHEUNERT, 1991).

Degradação Física

Os pesticidas quando ativados pela luz solar em solução aquosa, são capazes de sofrer reações de oxidação, redução ou hidrólise (MATSUMURA, 1982). Nestes processos estão freqüentemente envolvidas reações de deslocamento nucleofílico como a dechlorinação (PELIZZETTI, 1990). Condições que favorecem a fotodecomposição reduzem a atividade do produto, o que na prática pode significar o uso de maior quantidade, com conseqüente encarecimento. Às vezes, as empresas protegem seus produtos contra a fotodecomposição utilizando determinadas substâncias no solvente, consideradas segredo industrial. No Brasil, pela insolação mais intensa durante o verão, supõe-se que este efeito seja maior do que nos países de clima temperado, porém, até hoje não existem trabalhos publicados nesta área.

Degradação Química

Nos solos minerais, a fração orgânica encontra-se intimamente associada com argilas, formando o complexo argila/humus. A adsorção a estes complexos promove ou catalisa a degradação não biológica de muitos pesticidas (SENESI & TESTINI, 1982). A hidrólise química do herbicida atrazina em seu metabólito não fitotóxico hidróxi-atrazina após a adsorção com a matéria orgânica, é considerado o primeiro passo da sua degradação no solo (SKIPPER & VOLK,

1972). No entanto, foi demonstrado que bactérias do gênero *Pseudomonas* sp foram capazes de hidrolisar a atrazina (BEHKI & KHAN, 1986).

Biodegradação

Entre os processos de degradação, os biológicos são geralmente os mais importantes, e nestes os microrganismos têm um papel de destaque em função de algumas características que serão discutidas a seguir.

Os microrganismos estão presentes em todos os ecossistemas, podendo ser encontrados em ambientes muito adversos a qualquer forma de vida, como nos desertos, águas profundas e ambientes altamente poluídos. Todas as múltiplas vias metabólicas de degradação conhecidas nos animais e nas plantas são encontradas em microrganismos. O curto tempo de geração possibilita o aumento do número de mutantes o que permite a adaptação a ambientes em alteração. Os microrganismos são usados em situações de poluição industrial, assim como são propícios a serem manipulados geneticamente.

Freqüentemente, são isolados microrganismos com grande capacidade de degradação de xenobiontes, mas não adaptados aos ambientes onde se encontram estas substâncias. Nestes casos, a engenharia genética possibilita a transferência dos gens responsáveis pelas enzimas de degradação para outros microrganismos melhor adaptados àqueles ambientes. A manipulação genética dos microrganismos e a dispersão destes gens manipulados no ambiente, são objetos de cuidadosa pesquisa, cujo objetivo principal é evitar eventuais problemas futuros.

A biodegradação determina a maior ou menor persistência dos pesticidas no solo e este é um divisor de águas na ecotoxicologia. Substâncias degradadas rapidamente não suscitam tanta preocupação como aquelas que degradam mais lentamente. São estas substâncias que, por lixiviação ou fluxo preferencial, podem contaminar os lençóis d'água, rios e lagos, podendo ser bioacumuladas em peixes, plantas ou outras formas de vida.

Hoje encontramos os maiores teores de resíduos de organoclorados em óleos vegetais e de animais. Devido a grande bioacumulação e persistência, produtos organoclorados, como o DDT e alguns outros, não são mais registrados e desta forma são banidos em quase todo o mundo.

Ação dos Pesticidas sobre Microrganismos e suas Atividades no Solo

A possibilidade de que microrganismos responsáveis nos ciclos fundamentais para a fertilidade do solo como os do carbono, nitrogênio e fósforo, sejam suscetíveis aos pesticidas, gerou muita pesquisa. Abordaremos agora as alterações introduzidas pelos pesticidas nas populações e nos processos microbiológicos do solo. Por fim, discutiremos a forma de atuação de um organoclorado sobre os microrganismos e os mecanismos de proteção que estes dispõem.

Populações

As alterações na população introduzidas pela aplicação dos pesticidas, são geralmente temporárias (Fig. 3). Considera-se problemático quando estas alterações permanecem após 2 meses. A aplicação dos pesticidas possivelmente resulta na redução da biodiversidade da população, porém os métodos utilizados para se obter estas medidas não nos permitem dar uma resposta boa e precisa a esta questão. Em solos de clima temperado alguns pesticidas reduzem a população bacteriana em favor da fúngica, revertendo após certo tempo ao normal. No entanto, em inúmeros casos não foram observadas alterações significativas.

Processos microbiológicos

Os processos microbiológicos são medidos através das transformações químicas que os diversos elementos (carbono, nitrogênio e outros) sofrem no solo. No ciclo de carbono, a mineralização da matéria orgânica é medida pela respiração ou seja, pela liberação de CO_2 . A atividade bioquímica do solo pode também ser medida por outros métodos, como a dehidrogenase ou ATPase, cujos resultados freqüentemente não são coincidentes. A discussão acerca de qual o melhor método desenvolvido até hoje não recebeu uma resposta conclusiva, e por isto muitas vezes se utilizam concomitantemente as diferentes metodologias. Processos microbiológicos promovidos por poucas espécies de microrganismos, como a nitrificação, são mais vulneráveis aos pesticidas do que aqueles em que há maior biodiversidade, como a amonificação.

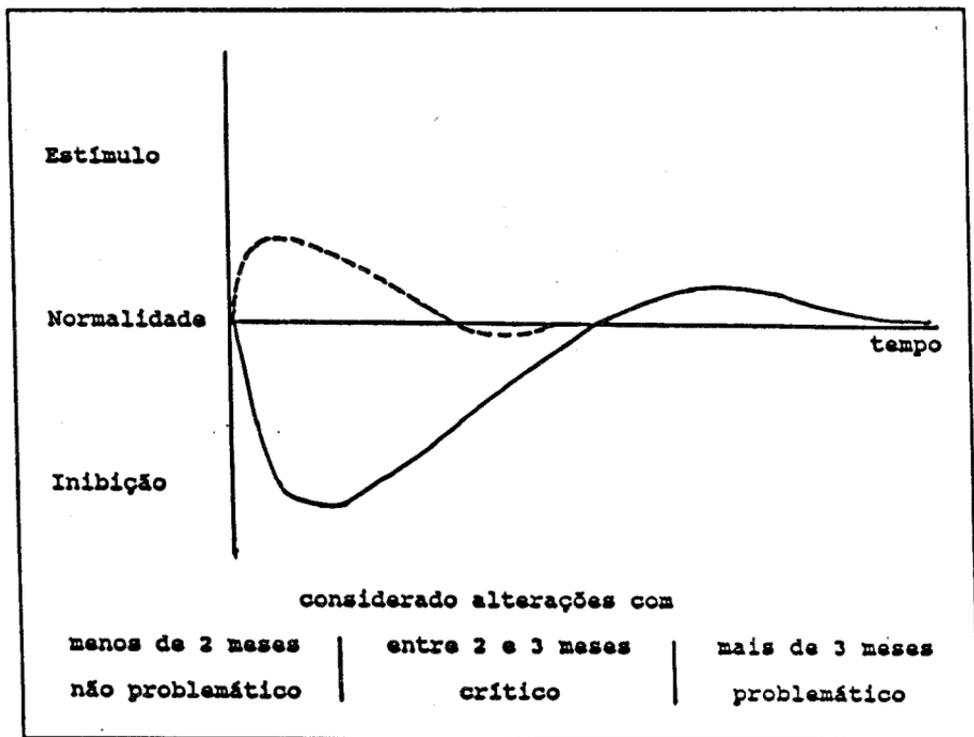


Figura 3 - Efeito dos pesticidas nas populações microbianas do solo.

As alterações nos processos microbiológicos causadas pelos pesticidas são influenciadas pelas características do próprio produto, assim como pelos diferentes tipos de solos e condições climáticas. De uma forma muito genérica os resultados mostram que somente altas concentrações de determinados produtos têm alguma influência sobre estes processos (SOMERVILLE and GREAVES, 1987).

Ação dos Pesticidas sobre Microrganismos a Nível Celular

Uma vasta literatura acerca da sobrevivência e dos efeitos celulares e bioquímicos decorrentes da ação dos pesticidas demonstra que estes produtos têm toxicidade sobre os microrganismos (TRIPATHI, 1988).

O fato de que as concentrações que surtem efeito nos microrganismos mantidos em cultura pura, são geralmente bem menores do que aquelas necessárias para alterar a população ou os processos microbiológicos no solo, é decorrente da exclusão dos fatores do solo, que modificam a sua biodisponibilidade. Por isto, fica difícil extrapolar resultados de experimentos com cultura pura para o campo. Por outro lado, conhecer o que se passa a nível celular só é possível com experimentos feitos em meio de cultura, que excluem as variáveis do solo.

Nesta pesquisa escolhemos como modelo de estudo, uma bactéria gram negativa, fixadora de nitrogênio, o *Azospirillum lipoferum*. Entre os produtos de alta persistência no ambiente, foram escolhidos os acaricidas organoclorados Dicofol e Endosulfan. Os resultados revelaram uma inibição do crescimento e da atividade da nitrogenase somente em concentrações relativamente altas (MANO *et al.*, 1988; LANGENBACH *et al.*, 1990).

Examinando a hipótese da célula ser capaz de sobreviver em concentrações de dicofol subcríticas protegendo-se através da degradação (detoxificação), foram feitos experimentos de biodegradação. Os resultados mostraram que nas amostras contendo meio de cultura, Difocol e células, o resíduo de Difocol recuperado foi de 37%, sendo que destes, 97% ficaram retidos nas células, configurando uma bioacumulação. Em amostras mantidas em condições idênticas de cultura e dicofol, porém sem células, a recuperação do dicofol foi de 7%, sendo que os 93% restantes foram degradados quimicamente. Desta forma a bioacumulação do produto na célula exerceu um efeito protetor sobre a degradação por hidrólise (LANGENBACH *et al.*, 1990). Estes resultados refutam a hipótese da detoxificação como mecanismo de proteção celular aos pesticidas neste sistema.

Em seguida, foi estudada a permeabilidade celular ao Dicofol. Experimentos com Dicofol-C14 a 20°C e 30°C, revelaram que somente 20% chegam ao citosol, enquanto que os 80% restantes ficam retidos no envólucro celular constituído pela membrana externa, parede e membrana interna. Observações com microscopia ótica e eletrônica revelaram após 48 a 72 horas de incubação com Dicofol e com outros pesticidas o aparecimento de formações císticas (MANO *et al.*, 1988). Estas formações são constituídas por um agrupamento de células a partir das quais, se formam corpos celulares, envolvidos em seu conjunto por uma camada de intina e exina. A formação destas camadas ocorre a partir de vesículas da membrana externa (HITCHINS & SADOFF, 1970).

A formação de cistos é referida na literatura como mecanismo de proteção celular a situações de estresse, como por exemplo, a dessecação (SOCOLOFSKY & WISS, 1962). Supondo que estes cistos são uma forma de resistência, como estas células sobrevivem a ação tóxica do produto, até a sua formação? Talvez a membrana externa funcione como primeiro anteparo aos pesticidas que, depois, seriam deslocados por vesiculação na formação da íntina e exina (BUFF *et al.*, 1992).

A ação da maioria dos pesticidas, mas particularmente dos organoclorados, não demonstra especificidades quanto ao seu efeito sobre diferentes funções metabólicas (TRIPATHI, 1988). Experimentos com Endosulfan realizados em nosso laboratório mostraram que este acaricida se liga indistintamente a qualquer proteína (BUFF *et al.*, 1992). Observações feitas com PCBs em células de mamífero "Chang" mostraram resultados idênticos nas proteínas, revelando também ligações indistintas aos diferentes lipídios (BRUNDL & BUFF, 1988). As ligações indiscriminadas dos pesticidas às diferentes proteínas podem significar uma ação direta sobre as enzimas inseridas na membrana, enquanto que as ligações não específicas a determinados lipídios podem influir sobre os microdomínios das membranas adjacentes a estas enzimas, alterando sua atividade. Esta pode ser a causa da ação pouco específica dos organoclorados sobre diferentes funções metabólicas. No entanto, muita pesquisa ainda é necessária para elucidar as questões concernentes aos mecanismos de defesa dos microrganismos contra os pesticidas.

Considerações Finais

Muito já é conhecido acerca dos pesticidas no ambiente, em particular no solo. Não obstante, ressaltam duas áreas ainda carentes de muita pesquisa. Uma delas se refere aos múltiplos aspectos da biodegradação, necessárias para evitar uma progressiva contaminação de xenobiontes no ambiente. A outra se refere ao conhecimento da distribuição, degradação e efeitos dos pesticidas sobre os microrganismos do solo no ambiente tropical, pois a informação científica na atualidade se refere sobretudo a ambiente de clima temperado. Somente estudos comparativos permitirão determinar quais os dados científicos obtidos em solos de região temperada passíveis de serem transpostos para o nosso ambiente e quais aqueles que necessariamente devem ser pesquisados no Brasil. Estes subsídios são essenciais para o aperfeiçoamento do processo de registro em nosso país.

Bibliografia

- BEHKI, R.M., KHAN, S.U. 1986. Degradation of atrazine by *Pseudomonas*: N-dealkylation and dehalogenation of atrazine metabolites. J. Agric. Food Chem. **34**:746-749.
- BOWMAN, B.T. 1989. Mobility and persistence of the herbicide atrazine, metholachlor and terbutylazine in plain field sand determined using field lysimeters. Environ. Toxicol. Chem., **8**:485-491.
- BRUNDL, A., BUFF, K. 1988. Photo-induced binding of 2,2,4,4,5,5-hexachlorobiphenyl to cultured human cells. Biochem. Pharmacol., **37**:1601-1608.
- BUFF, K., MANO, D.M.S, LANGENBACH, T. 1992. Effect of endosulfan on *Azospirillum lipoferrum* growth, morfology, nitrogenase activity and protein binding. Appl. and Environ. Microbiol. **58**:3173-3176.
- BURNS, F.G. 1975. Factors affecting pesticides loss from soil. In: PAUL, E.D., MACLAREN, A.D. (eds). Soil Biochemistry. New York. Marcel Dekker, Inc. V.14.
- GLOTFELTY, D.E., LEACH, M.M., JERSEY, J., TAYLOR, W. 1971. Volatization and wind erosion of soil surface applied atrazine, simazine, alachlor and toxaphene. J. Agric. Food Chem., **37**:546-551.
- GREEN, R.E., GOSWANI, K.P., MUKTAR, M., YOUNG, H.Y. 1977. Herbicides from cropped watershed in stream and estuarine sediments. J. Environ. Qual. **6**:145-150.
- HAYES, M.H.B. 1970. Adsorption of triazine herbicides on soil organic matter, including a short review on soil organic chemistry. Residue Rev. **32**:131-168.
- HELLING, C.S., KEARNEY, P.C., ALEXANDER, M. 1971. Behavior of pesticides in soils. Adv. Agron. p. 147-240.
- HITCHINS, V.M., SADOFF, H.L. 1970. Morphogenesis of Systs in *Azotobacter vinelandii*. J. Bacteriol., **104**:492-498.
- JURY, W.A., WINER, A.M., SPENCER, W.F., FOCHT, D.D. 1983. Transport and transformation of organic chemicals in the soil air-water ecosystem. Rev. Env. Contam. and Toxic., **99**:119-175.
- LANGENBACH, T., MANO, D.M.S., DE SOUZA, W., HAGLER, A.N. 1990. Influence of insecticides on growth, nitrogenase and morfology of *Azospirillum lipoferrum*. Cienc. Cult. (São Paulo), **49**:207-211.

- LANGENBACH, T., CLAUSEN, E., MANO, D.M.S. 1991. Bioaccumulation of the acaricide Keltane (Dicofol) by *Azospirillum lipoferrum*. In: POLSINELLI, M., MATERASI, R., VICENZINE, M. (eds). International Symposium on Nitrogen Fixation with Non-legumes, 5. Florence, 10-14, September 1990. Proceedings... p. 73-74.
- MANO, D.M.S., MATOS, A.C., LANGENBACH, T. 1988. The effect of Dicofol on morphology and nitrogenase activity of *Azospirillum lipoferrum*. In: KLINGMILLER (ed.). Azospirillum IV - genetics, physiology, ecology. Berlin, Springer Verlag. p. 159-165.
- MATSUMURA, F. 1982. Degradation of pesticides in the environment and sunlight. In: MATSUMURA, F., KRISHNA MUTI, C.R. (eds). Biodegradation of Pesticides. New York, Plenum Press, p. 67-87.
- PELIZZETTI, E., CARLIN, V., MAURINO, V., DOLCI, C., MARCHENISE, A. 1990. Degradation of atrazine in soil through induced photocatalytic processes. Soil Sci., 150:523-536.
- PERDUE, E.M., WOLF, N.L. 1983. Predictions of buffer catalysis in field and laboratory studies of pollutant hydrolysis reactions. Environ. Sci. Technol. 17:635-642.
- SCHROLL, R., LANGENBACH, T., CAO, G., DÖRFLER, U., SCHENEIDER & SHEUNERT, I. 1992. Fate of [C₁₄] Terbutylazine in soil-plant systems. The Science of Total Environment., 123/124:377-389.
- SHEUNERT, I. 1991. Transformation and degradation of pesticides in soil. In: EBING, W. (ed). Chemistry Plant Protection. p. 75-102.
- _____. 1992. Physical and physico-chemical process governing the residue behavior of pesticides in terrestrial ecosystem. In: EBING, W. ed). Chemistry Plant Protection. p. 1-22.
- SCHNITZER, M. 1978. Humic substances: Chemistry and reaction. In: SCHNITZER, M., KHAN, S.U. (eds). Soil Organic Matter. Amsterdam, Elsevier. p.1-64.
- SENESI, TESTINI. 1982. Physical - chemical investigation of interaction between s-triazine herbicides and soil humic acids. Geoderma, 28:129-146.
- SKIPPER, H.D., VOLK, V.V. 1972. Biological and chemical degradation of atrazine in three Oregon soils. Weed Sci., 20:344-347.
- SOCOLOFSKY, M.D., WISS, O. 1962. Resistance of the *Azotobacter* cyst. J. Bacteriol., 84:119-124.
- SOMERVILLE, L., GREAVES, M.P. (ed). 1987. Pesticide effects on soil microflora. London, Taylor and Francis.

STEVENSON, F.J. 1982. Humus chemistry. Genesis, composition, reaction.
New York, John Wiley & Sons.

TRIPATHI, A.K. 1988. The cytology and biochemistry of pesticide microbiology.
Crit. Rev. Microbiol., 15:223-246.

Agradecimentos

Agradecimentos à Fundação José Bonifácio e ao CNPq.

Endereços:

LANGENBACH, T. & PAIM, S.
Instituto de Microbiologia da UFRJ.
Bloco I, CCS, Tel 590-3093 - Ilha do Fundão
Cidade Universitária - CEP 21941-540 - Rio de Janeiro - RJ.