

UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL – UFFS
CAMPUS CERRO LARGO
CURSO DE AGRONOMIA

**ASPECTOS DO COMPORTAMENTO DA ATRAZINA
NO SOLO E POTENCIAIS EFEITOS AMBIENTAIS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

GUILHERME WELTER DE OLIVEIRA

CERRO LARGO – RS

2015

GUILHERME WELTER DE OLIVEIRA

**ASPECTOS DO COMPORTAMENTO DA ATRAZINA NO SOLO E
POTENCIAIS EFEITOS AMBIENTAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Federal da
Fronteira Sul, como parte das exigências
do Curso de Graduação em Agronomia.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Joner Daroit

CERRO LARGO - RS

2015

DGI/DGCI - Divisão de Gestão de Conhecimento e Inovação

Oliveira, Guilherme Welter de
Aspectos do comportamento da atrazina no solo e
potenciais efeitos ambientais: Trabalho de conclusão de
curso/ Guilherme Welter de Oliveira. -- 2015.
f.:il.

Orientador: Daniel Joner Daroit.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de , Cerro
Largo, RS, 2015.

1. Introdução. 2. Herbicidas triazinicos. 3.
Destinação da atrazina no solo. 4. Efeitos ambientais.
5. Considerações finais. I. Daroit, Daniel Joner,
orient. II. Universidade Federal da Fronteira Sul. III.
Titulo.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	6
2. OBJETIVOS	8
2.1 Objetivo geral	8
2.2 Objetivos específicos	8
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	9
4. HERBICIDAS TRIAZÍNICOS.....	10
4.1 Atrazina	11
4.1.1 Estrutura e propriedades da molécula	11
4.1.2 Números de uso e dosagens recomendadas	12
5. DESTINAÇÃO DA ATRAZINA NO SOLO	14
5.1 Retenção	16
5.2 Transporte	19
5.3 Transformações da atrazina.....	23
5.3.1 Fotodegradação.....	23
5.3.2 Hidrólise química.....	24
5.3.3 Degradação biológica.....	25
5.3.3.1. Variáveis ambientais e degradação microbiana.....	30
6. EFEITOS AMBIENTAIS.....	32
6.1 Efeitos agronômicos.....	32
6.2 Efeitos ambientais.....	35
6.2.1 Efeitos em organismos do solo.....	36
6.2.2 Atrazina em águas.....	42
6.2.2.1 Efeito em organismos aquáticos.....	44
6.3 Efeito em humanos.....	48
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	52
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

RESUMO

DE OLIVEIRA; G. W. **Aspectos do comportamento da atrazina no solo e potenciais efeitos ambientais.**

A atrazina é um dos principais herbicidas utilizados no controle de plantas daninhas de folhas largas, especialmente em culturas de milho, cana-de-açúcar e sorgo, que apresentam elevada relevância no cenário econômico brasileiro. O mecanismo de ação deste herbicida baseia-se na inibição do fotossistema II em plantas suscetíveis. O objetivo deste trabalho, apresentado na forma de revisão bibliográfica, foi abordar aspectos do comportamento da atrazina no solo e seus potenciais efeitos ambientais. A atrazina apresenta dinâmica complexa no solo, controlada por fenômenos de retenção, transporte e transformação. O principal sorvente deste herbicida é a matéria orgânica do solo, sendo observada relação direta e positiva com a quantidade, hidrofobicidade e aromaticidade da matéria orgânica. O transporte da atrazina por escoamento superficial e lixiviação são os mais importantes, sendo o processo de lixiviação relacionado inversamente ao processo de sorção, e vinculado à presença do herbicida em águas subterrâneas. A transformação no solo ocorre principalmente pela ação microbiana, sendo que a degradação pode diminuir tanto o potencial de contaminação de águas, quanto o efeito no controle de plantas daninhas. Este herbicida parece não afetar significativamente a biota do solo, mas sua presença em ambientes aquáticos tem provocado preocupações por potenciais efeitos ecossistêmicos devido a sua alta mobilidade. Os efeitos da atrazina em humanos ainda não são descritos de forma convincente, mas o potencial carcinogênico da atrazina está aparentemente descartado. O amplo uso da atrazina e investigações com resultados contraditórios reforçam a necessidade de pesquisas contínuas sobre sua dinâmica e potenciais efeitos ambientais, visto que de tais investigações depende o uso consciente e mesmo a continuação da utilização deste herbicida na prática agrícola.

Palavras-chave: Herbicida; Atrazina; Solo; Comportamento ambiental; Efeitos ambientais.

ABSTRACT

DE OLIVEIRA; G. W. **Aspects of the atrazine behavior in soil and potential environmental effects.**

Atrazine is one of the most used herbicide to control broadleaf weeds, especially in maize, sugarcane and sorghum crops, of which present high relevance in Brazilian economic scenario. The herbicide mechanism of action is based on inhibiting the photosystem II on susceptible plants. This study presented as literature review aimed to address atrazine behavior aspects in the soil and its potential environmental effects. Atrazine presents complex dynamics on the ground, controlled by retention, transport and transformation phenomena. The main sorbent of this herbicide is the soil organic matter, suggesting close and positive relationship with organic matter quantity, hydrophobicity and aromaticity. The runoff and leaching are the most important transport process; the leaching process is inversely related to the sorption and linked to the presence of the herbicide in groundwater. The transformation in soil occurs primarily by microbial action, and the degradation can reduce both water contamination potential as the effect on weed control. This herbicide does not seem to affect significantly the soil biota, but its presence in aquatic environments has provoked concern on ecosystemic potential effects due its high mobility. The effects of atrazine in humans are not convincingly described yet, but the carcinogenic potential of atrazine is apparently out of possibility. The atrazine widespread use and investigations with contradictory results reinforce the need for continuous research into the dynamics and potential environmental effects, since from those investigations depend the conscious use and even the continued use of this herbicide in agricultural practice.

Keywords: Herbicide; Atrazine; Soil; Environmental behavior; Environmental effects.

1. INTRODUÇÃO

Pesticidas são largamente utilizados nos padrões atuais de agricultura, como uma estratégia que visa reduzir danos originados pela atuação de insetos, microrganismos, plantas daninhas, dentre outros agentes. No Brasil houve grande expansão no uso de agroquímicos de origem sintética com a partir da Revolução Verde em meados do século passado, quando estes produtos, em sua maioria importados, tiveram sua utilização amplamente incentivada e impulsionada por políticas públicas (BALSAN, 2006; TAVELLA et al., 2011; CASSAL et al., 2014). Em 2009, o Brasil movimentou cerca de US\$ 6 bilhões no mercado de agroquímicos, e no ano de 2014 foram comercializadas 963,2 mil toneladas de defensivos agrícolas (ABIQUIM, 2014).

O manejo das plantas consideradas nocivas à cultura de interesse tem sido um dos maiores desafios por parte dos agricultores desde os primórdios da atividade, tendo em vista a complexidade dos fatores envolvidos. Planta espontânea refere-se a toda planta não-cultivada que se estabelece em local onde há cultivo de alguma planta de interesse, não necessariamente interferindo no desenvolvimento desta. Já planta daninha refere-se a toda planta que causa algum tipo de interferência negativa na cultura de interesse por meio da liberação de compostos prejudiciais (alelopatia), ou por meio da competição por recursos do meio, como luminosidade, nutrientes, entre outros (VASCONCELOS et al., 2012).

Estes efeitos têm sido significativamente minimizados, e em muitos casos totalmente controlados, através da aplicação de herbicidas. De fato, os herbicidas representam a maior parcela dos agroquímicos utilizados tanto no âmbito mundial quanto no Brasil (CASSAL et al., 2014). Na safra 2010/2011, os herbicidas corresponderam a aproximadamente 45% do total de agrotóxicos comercializados em nosso país na forma de produtos formulados (ANVISA/UFPR, 2012). No ano de 2012 foram comercializadas mais de 477 mil toneladas de ingredientes ativos (também denominados princípios ativos) no Brasil, em que se incluem agentes químicos, físicos e biológicos que visam propiciar condições que potencializem grandes produções agrícolas. Destes, os herbicidas corresponderam a 62% dos ingredientes ativos comercializados (IBAMA, 2012).

O controle químico por meio de herbicidas potencializa o manejo integrado de plantas daninhas/espontâneas de maneira a reduzir os custos de produção e aumentar a

produtividade por área. Porém, são relativamente recentes os dilemas que tratam dos benefícios deste tipo de controle em relação aos potenciais problemas de contaminação ambiental que estes princípios ativos podem acarretar (TAVELLA et al., 2011). Uma vez que um destes produtos é lançado ao meio ambiente, seja por aplicação direta, deriva ou até acidentalmente, este pode se tornar uma fonte potencial de impactos negativos ao meio. Assim, tanto o uso abusivo quanto a inadequada disposição final destes produtos têm enfatizado a necessidade de estudos criteriosos sobre seu comportamento nos (agro)ecossistemas (CARVALHO & PIVOTO, 2011).

Estima-se que, das aplicações de pesticidas, grande parte (até 99%) tem potencial para se mover em diferentes compartimentos ambientais tais como o solo e águas subterrâneas (DEAN et al., 1996; UETA et al., 1999). O destino destes agroquímicos no meio depende primordialmente de fatores como as características próprias do solo, propriedades físico-químicas do produto aplicado, condições climáticas, cobertura vegetal, dose e época de aplicação, entre outros (VASCONCELOS et al., 2008; CARVALHO & PIVOTO, 2011; ARANTES et al., 2012). Logo, os números de uso de herbicidas têm se tornado um sinal de alerta com referência à manutenção das condições sanitárias, físicas, químicas e biológicas tanto do solo, quanto de seus dependentes, como corpos d'água, produção vegetal a ser consumida, biodiversidade e a própria saúde da população (MARIN-MORALES et al., 2013).

Um dos herbicidas mais utilizados, por sua eficiência no controle de plantas daninhas em grandes culturas, é a atrazina. Pertencente ao grupo das triazinas, este herbicida inibidor do fotossistema II é especialmente empregado na cultura do milho, aplicado na pré e/ou pós-emergência. Investigações têm avaliado os efeitos do uso da atrazina tanto do ponto de vista agrícola quanto sob uma perspectiva ambiental e, idealmente, pesquisas sobre estratégias apropriadas de manejo deste herbicida necessitam abordar estes aspectos (agrícolas e ambientais) de forma integrada (HANG et al., 2007a). Considerando a ampla utilização da atrazina, destaca-se neste contexto a importância do conhecimento sobre a dinâmica deste composto no solo, bem como os efeitos que a atrazina pode ocasionar no solo e em outros compartimentos ambientais.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Revisar aspectos do comportamento da atrazina no solo e seus potenciais efeitos no ambiente.

2.2. Específicos

- Analisar os processos básicos que determinam o destino da atrazina após aplicação no solo;
- Abordar potenciais efeitos agronômicos e ambientais da atrazina em organismos não alvo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho consistiu de uma revisão bibliográfica acerca do comportamento e potenciais efeitos da atrazina no ambiente. Foi realizado estudo exploratório da literatura científica sobre o tema, apresentado sob a forma de revisão narrativa não exaustiva (GIL, 2008).

Para tanto, foram consultados artigos originais e artigos de revisão, disponíveis em bases e bibliotecas eletrônicas de textos científicos, tais como *Pubmed* (www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed), *Scopus* (www.scopus.com), *Web of Science* (www.isiknowledge.com) e *Scielo* (www.scielo.br), de forma a abordar aspectos moleculares da atrazina, sua dinâmica no solo, efeitos agrônômicos e ambientais, contaminação e toxicidade.

Ainda, foram consultados livros e capítulos de livros disponíveis que abordam o tema, bases de dados e boletins de órgãos nacionais e agências vinculadas, como o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), além de trabalhos acadêmicos e estudos apresentados em eventos.

Os resultados deste trabalho são apresentados na forma de capítulos, onde cada um é dedicado a diferentes aspectos do tema abordado.

4. HERBICIDAS TRIAZÍNICOS

Estes herbicidas vêm sendo utilizados há cinco décadas no controle de plantas daninhas em mais de 50 culturas a nível mundial, no intuito de auxiliar agricultores a potencializar os rendimentos e viabilizar a produção de alimentos em quantidade suficiente para abastecer a crescente população. Este grupo é dividido, basicamente, em quatro diferentes classes estruturais: as cloroatrazinas, que constituem a principal classe e que incluem a atrazina, simazina, propazina e cianazina; as metiltiotriazinas, que incluem a ametrina, prometrina, terbutrina; as metoxitriazinas; e as chamadas triazinas assimétricas que incluem a hexazinona e metribuzin. As triazinas (especialmente a atrazina) são um dos grupos de herbicidas mais pesquisados, sendo abordados aspectos de sua segurança aos seres humanos e ao meio ambiente (SIMONEAUX e GOULD, 2008).

Herbicidas deste grupo são conhecidos e bastante valorizados por proverem efeito residual pré-emergência para o controle de plantas daninhas. São utilizados para o controle de plantas de folha larga, especialmente nas culturas de milho, cana-de-açúcar e sorgo (LEBARON et al., 2008). A Tabela 1 apresenta os principais herbicidas triazínicos e as culturas nas quais são utilizados.

O conhecimento do modo de ação de um herbicida é fundamental para utilizá-lo de maneira eficiente e consciente, representando elemento de grande importância, tanto na seletividade de herbicidas quanto na resistência de plantas daninhas. O mecanismo de ação deste grupo de agroquímicos, que são utilizados tanto na pré quanto na pós-emergência, consiste no bloqueio do processo fotossintético da planta a ser controlada, através da interferência no fluxo fisiológico normal de elétrons do fotossistema II para o fotossistema I nos cloroplastos. Além da inibição da fotossíntese, como a captação de energia solar é contínua e não há transferência de elétrons, as clorofilas atingem uma carga energética elevada, resultando na produção de radicais livres que atuam desencadeando a peroxidação de lipídios de membrana. Como consequência destes processos, ocorre clorose e subsequente necrose de tecidos. Nas espécies tolerantes às triazinas, como é o caso do milho, o herbicida é eficientemente metabolizado em formas não tóxicas (MARCHI et al., 2008).

Tabela 1. Principais aplicações de alguns herbicidas triazínicos

Herbicida triazínico	Controle de plantas daninhas nas seguintes culturas:
Ametrina	Cana-de-açúcar, milho e abacaxi
Atrazina	Milho, sorgo e cana-de-açúcar
Hexazinona	Alfafa, cana-de-açúcar, silvicultura
Metribuzina	Cana-de-açúcar, batata e soja
Prometrina	Algodão e aipo
Simazina	Milho, citros, uva, maçã, amendoim, nozes, pêssego, avelã e pera
Terbutilazina	Milho, sorgo e uva
Terbutrina	Cana-de-açúcar e cereais

Fonte: LEBARON et al. (2008). Adaptada.

4.1. Atrazina

4.1.1. Estrutura e propriedades da molécula

Principal representante do grupo das triazinas, o foco deste trabalho está voltado para a atrazina, cuja denominação química é 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s triazina, de fórmula bruta $C_8H_{14}ClN_5$. Sua molécula contém um anel aromático simétrico constituído por três átomos de carbono e três átomos de nitrogênio em posições alternadas. Devido à presença do átomo de cloro, a atrazina é incluída no grupo das clorotriazinas (Figura 1).

A atrazina possui massa molecular de 215,7 g/mol, sendo considerada uma base fraca ($pK_a \sim 1,7$), com grau de volatilização, expresso em pressão de vapor, igual a 4×10^{-5} Pa (a 20 °C). Apresenta solubilidade em água de 33 mg/L (a 20 °C), que está vinculada à sua baixa polaridade ($\log K_{ow}$ de 2,2-2,7). As propriedades da atrazina resultam em moderada mobilidade e elevada persistência, contribuindo para a acumulação a níveis contaminantes tanto na superfície como em profundidade nos solos e potencialmente atingindo águas superficiais e subterrâneas (PROSEN, 2012).

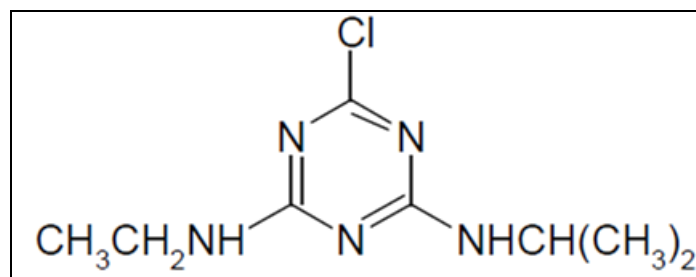


Figura 1. Estrutura química da atrazina. (Fonte: Lebaron et al., 2008. Adaptada.)

4.1.2. Números de uso e dosagens recomendadas

No Brasil, a área plantada com milho no plantio de verão na safra 2013/2014 atingiu aproximadamente 15,7 milhões de hectares, sendo aproximadamente 6,1 milhões na safra e 9,6 milhões no plantio safrinha (CONAB, 2015). Em culturas de milho, a interferência de plantas daninhas pode diminuir significativamente a produtividade, sendo relatadas perdas na ordem de 10% a até aproximadamente 100% (KOZLOWSKI et al., 2009; GALON et al., 2010). Tendo em vista a importância desta cultura, a atrazina tem sido amplamente indicada para o controle de plantas daninhas como o caruru (*Amaranthus viridis*), papuã (*Brachiaria plantaginea*), capim amoroso (*Cenchrus echinatus*), capim colchão (*Digitaria horizontalis*), capim pé-de-galinha (*Elusine indica*), beldroega (*Portulaca oleracea*), guanxuma (*Sida rhombifolia*), picão preto (*Bidens pilosa*) e malva (*Sida cordifolia*) (AGROFIT, 2015). A atrazina também vem sendo utilizada na cultura de cana-de-açúcar, cuja área de plantio ocupa cerca de 9 milhões de hectares no Brasil (CONAB, 2015). O emprego da atrazina ainda pode ser destacado nas culturas de sorgo (AGROFIT, 2015), que possui área plantada de 0,7 milhões de hectares (CONAB, 2015).

De acordo com Mudhoo e Garg (2011), a atrazina é aplicada como solução aquosa em concentrações de 2,2 a 4,5 kg de princípio ativo por hectare. O Sistema AGROFIT, banco de informações sobre produtos agrotóxicos e afins registrados no Ministério da Agricultura, registra 38 produtos comerciais que contêm atrazina como princípio ativo (AGROFIT, 2015).

A Tabela 2 apresenta alguns produtos comercializados no Brasil, juntamente com a dosagem recomendada, e suas classificações toxicológicas e de risco ambiental. Os acréscimos de rendimento, oriundos do eficiente controle de plantas daninhas por

meio do uso da atrazina, variam de acordo com o sistema de cultivo sendo que, segundo Carlson (1998), o impacto parece ser maior em sistema de plantio direto do que no plantio convencional. Além do sistema de cultivo, a dosagem e a época de aplicação da atrazina também devem considerar o tipo de solo, conteúdos de matéria orgânica e argila, e o clima (PIKE et al., 2008).

Tabela 2. Alguns produtos comercializados no Brasil que possuem a atrazina como ingrediente ativo

Nome comercial	Dosagem recomendada*	Classificação toxicológica**	Classificação de risco ambiental***
Atrazina Nortox 500 SC®	1,5 a 4 kg/ha	III - Medianamente tóxico	II - Produto muito perigoso ao meio ambiente
Proof®	2 a 2,5 kg/ha	IV - Pouco tóxico	II - Produto muito perigoso ao meio ambiente
Atrazina Atanor 50 SC®	2 a 3 kg/ha	III - Medianamente tóxico	III - Produto perigoso ao meio ambiente

* As doses podem variar de acordo com o tipo de solo e cultivar.

** Os produtos são classificados em ordem decrescente de toxicidade, de I (extremamente tóxico) a IV (pouco tóxico).

*** Os produtos são classificados em ordem decrescente de risco, de I (produto altamente perigoso) a IV (produto pouco perigoso).

Fonte: AGROFIT (2015).

A aplicação de atrazina (e outras triazinas) é usualmente realizada na pré-emergência. A prática de aplicação em pós-emergência na cultura do milho iniciou durante a década de 1990, devido à dificuldade de se obter um período seco logo após a semeadura, levando os agricultores a aplicarem sobre as plantas em estágio inicial de desenvolvimento, ou seja, de maneira mais tardia que o previamente recomendado. Ao observar que o milho não era afetado, esta prática se popularizou, sendo a atrazina indicada como herbicida pós-emergente precoce. Contudo, embora o uso em pós-emergência possa sugerir que estes herbicidas apresentam pouca persistência e efeito residual reduzido, há riscos de prejuízo ao desenvolvimento de culturas subsequentes (BLANCO et al., 2013).

Considerando o incremento das fronteiras agrícolas, o aumento da produção de alimentos e o fato da atrazina ser eficiente no controle de plantas daninhas em grandes culturas, tem-se observado grande aumento no seu uso a cada ano. Relatório da ANVISA-UFPR (2012) apontou que a atrazina correspondeu a 8% dos herbicidas formulados comercializados na safra 2010/2011. A atrazina ocupou o 4º posto considerando ingredientes ativos de agrotóxicos mais comercializados no Brasil em 2012. Os valores chegaram a mais de 27 mil toneladas, correspondendo a 5,6% do total de princípios ativos comercializados no país neste ano (IBAMA, 2012). Os dados de toxicidade apresentados na Tabela 2 e a ampla utilização da atrazina indicam a necessidade de conhecimento acerca de sua dinâmica e precauções ambientais.

5. DESTINOS DA ATRAZINA NO SOLO

O destino de herbicidas no solo, incluindo a atrazina, é regido por três processos básicos, quais sejam, transformação, retenção e transporte, que ocorrem de maneira dinâmica e simultânea. Tais processos, que controlam a dissipação e persistência de herbicidas, são por sua vez governados por características da própria molécula, clima, além de fatores bióticos e abióticos do solo (LAIRD & KOSKINEN, 2008; DÍEZ et al., 2011). A Figura 2 apresenta os processos básicos da destinação de herbicidas após sua aplicação que, neste trabalho, serão explorados para a atrazina.

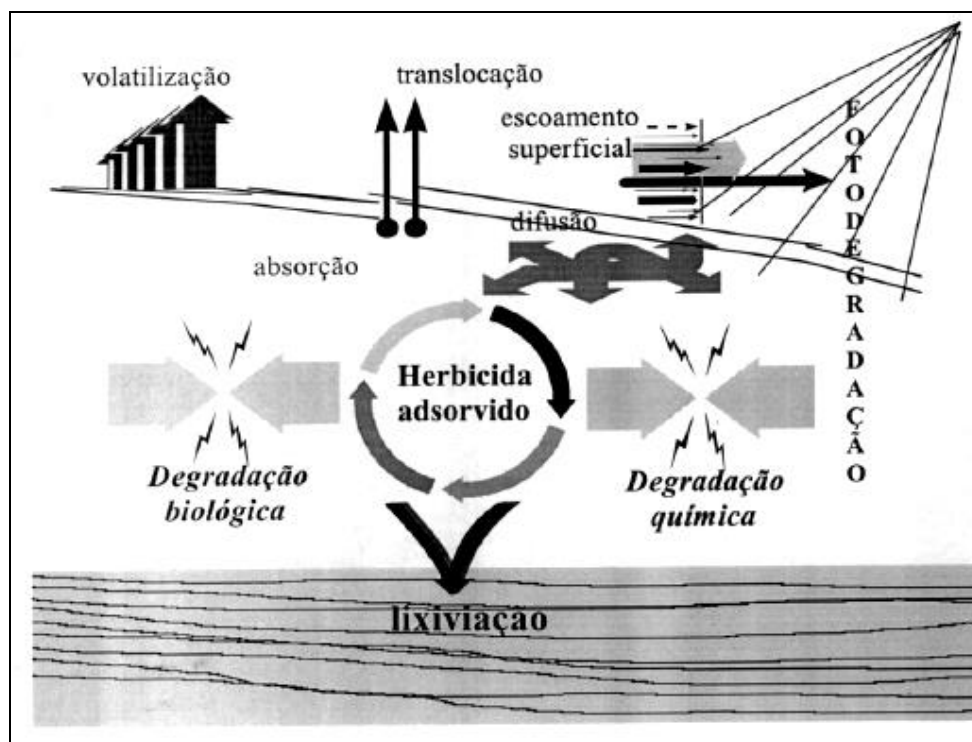


Figura 2. Esquematisação dos processos característicos gerais de herbicidas pós-aplicação no solo. (Fonte: Javaroni et al., 1999).

Os herbicidas, por serem comumente compostos orgânicos sintetizados (xenobióticos), podem passar por diversas modificações químicas, físicas e biológicas no sistema heterogêneo que é o solo. Assim, o comportamento de um composto refere-se à resposta deste nas condições ambientais às quais está submetido. No solo, a quantidade do composto que persiste ou que é transportada pode variar, dependendo da composição granulométrica, o tipo de argila predominante, o teor de matéria orgânica, a

capacidade de troca de cátions (CTC), a textura e o pH. Quanto aos atributos químicos do herbicida que influenciam seu comportamento no solo, podem-se destacar a pressão de vapor (tendência de uma substância química mudar da fase líquida para a fase gasosa), a solubilidade em água, a constante de ionização pKa, e a meia-vida (tempo necessário para que 50% das moléculas sejam dissipadas) (BLANCO et al., 2013).

De maneira geral, a solubilidade em água é um fator a se destacar, tendo em vista que herbicidas que apresentam baixa solubilidade tendem a sorver mais e dessorver menos à fração sólida do solo. Desta maneira há menor mobilidade, menor lixiviação e menor degradação, implicando em maior persistência e bioacumulação. Já herbicidas com alta solubilidade em água tendem a sorver menos e dessorver mais, apresentando, portanto, maior mobilidade e potencial de lixiviação, com maior degradação e menor persistência e bioacumulação (OLIVEIRA Jr. et al., 2001).

5.1. Retenção

A retenção de um herbicida depende de sua sorção à fração sólida do solo. Este processo caracteriza-se por ser usualmente reversível, sendo que as moléculas sorvidas podem retornar à solução do solo através da dessorção ou permanecerem retidas de forma indisponível, sob a forma de resíduo ligado. A sorção é o processo com maior influência no comportamento e destino de herbicidas, visto que afeta sua biodisponibilidade, transformação e transporte. Por exemplo, a retenção determina a eficácia do herbicida, a disponibilidade para absorção por parte das plantas a serem controladas por meio do efeito residual, além da possibilidade de acarretar impactos negativos no ponto de vista agrônomo e ambiental, como causar efeitos prejudiciais no desenvolvimento das culturas subsequentes em caso de rotação, impactos na biota do solo, entre outros (JAVARONI et al., 1999). Assim, o entendimento de como ocorre a sorção de um determinado herbicida é fundamental para avaliar possíveis processos de lixiviação e também a ocorrência e eficiência da decomposição microbiana do xenobiótico, além de influenciar na dosagem recomendada do herbicida (BLANCO et al., 2013).

As propriedades das triazinas e do solo, como a quantidade e qualidade da matéria orgânica, a constituição mineral e o pH, estão entre os principais responsáveis pelos processos de sorção. A sorção da atrazina é favorecida em valores baixos de pH, bem como em solos com elevado teor, hidrofobicidade e aromaticidade das substâncias

húmicas presentes na matéria orgânica, diminuindo a mobilidade da atrazina e riscos de contaminação ambiental (DANIEL et al., 2002; CELANO et al., 2008; MARTINAZZO et al., 2011).

O pH do solo pode afetar a sorção através de seus efeitos nas cargas da matéria orgânica, argilas e do próprio composto químico. A atrazina, por ser uma base fraca ($pK_a \sim 1,7$), encontra-se na forma neutra em ambientes com valores relevantes de pH (MUDHOO & GARG, 2011). Solos com pH elevado, embora tendam a apresentar maior capacidade de troca de cátions (CTC), também provocam diminuição das cargas positivas da atrazina, usualmente resultando em menor sorção (SOUZA et al., 1997). As argilas são os minerais do solo com a maior capacidade de sorção devido às cargas líquidas negativas. Entretanto, como a protonação da atrazina em $pH \geq 4,0$ pode ser desconsiderada, a sorção de formas protonadas no solo apresenta pouca importância. No entanto, a superfície das argilas pode apresentar valores de pH menores (0,5 a 4,0 unidades) do que o pH da solução do solo, o que pode aumentar o potencial de sorção da atrazina por estes minerais (VONBERG et al., 2014).

Mesmo considerando a sorção da atrazina como processo complexo e afetado por diversos fatores, sabe-se que a matéria orgânica do solo é crucial para a sorção, embora os mecanismos permaneçam em debate (MUDHOO & GARG, 2011). De maneira geral, solos com maior quantidade de matéria orgânica costumam resultar em maior sorção de alguns herbicidas, dentre eles a atrazina (SCHWAB et al., 2006; KASOZI et al., 2012). Em diferentes solos brasileiros, tal comportamento é comumente observado (QUEIROZ e LANÇAS, 1997; ALBUQUERQUE et al., 2001; OLIVEIRA Jr. et al., 2001).

Particularmente, estudo em Latossolo Vermelho distrófico (Sete Lagoas/MG) indicou relação positiva e significativa entre a sorção de atrazina e o teor de carbono orgânico (ARCHANGELO et al., 2005), e resultados similares foram obtidos em Cambissolo húmico (Bom Jesus/RS); GOMES et al., 2002). No entanto, investigação realizada em Argissolo Vermelho Distrófico típico e Vertissolo Ebânico Órtico chernossólico demonstrou que aproximadamente 70% da atrazina aplicada ($15 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$) foi sorvida, independentemente da classe do solo e teor de carbono orgânico (KLEINSCHMITT et al., 2006). Schmidt et al. (2015) não observaram correlações significativas entre os valores de sorção e dessorção da atrazina e a variação de atributos do solo (pH, matéria orgânica e teor de argila) em diferentes sistemas de manejo.

Solos do Rio Grande do Sul foram avaliados por Martinazzo et al. (2011), como Latossolo Vermelho distrófico (André da Rocha; 38,3 g.kg⁻¹ C), Latossolo Vermelho aluminoférrico (Erechim; 31,9 g.kg⁻¹ C); Latossolo Vermelho distrófico (Passo Fundo; 27,5 g.kg⁻¹ C); Latossolo Vermelho distroférrico (Santo Ângelo; 21,5 g.kg⁻¹ C) e Latossolo Bruno aluminoférrico (Vacaria; 37,5 g.kg⁻¹ C). Estes autores observaram que a sorção de atrazina demonstrou ser maior em solos que apresentaram maior teor de carbono.

Dick et al. (2010), em avaliação dos fatores responsáveis pela sorção de atrazina em quatro diferentes solos do Rio Grande do Sul, observaram maiores coeficientes de sorção na seguinte ordem: Vertissolo Ebânico (Aceguá) > Latossolo Vermelho (Ijuí) > Argissolo Vermelho (Eldorado do Sul) ~ Planossolo Háptico (Pelotas), o que foi parcialmente atribuído ao conteúdo de matéria orgânica, que tendeu a decrescer na mesma ordem. De fato, a matéria orgânica foi o principal sorvente, contribuindo com 56-85% da sorção, enquanto que a contribuição da fração inorgânica do solo foi menor (8-44%). Quando os coeficientes de sorção foram normalizados para o teor de matéria orgânica, os índices decresceram na ordem: Vertissolo Ebânico > Planossolo Háptico > Argissolo Vermelho > Latossolo Vermelho, sugerindo que as características químicas e estruturais da matéria orgânica também interferem na sorção, sendo este processo favorecido pelo maior grau de decomposição e menor carboxilação em cadeias alifáticas (DICK et al., 2010).

Em análises realizadas com Latossolo Vermelho-Amarelo (Rio de Janeiro/RJ), maior sorção de atrazina foi observada nos primeiros 3 cm de uma coluna com este solo, adsorvidas preferencialmente aos ácidos fúlvicos e humina (LANGENBACH et al., 2000). Estudo de Traghetta et al. (1996) demonstrou adsorção da atrazina aos ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) através de pontes de hidrogênio, também relatando a importância de interações hidrofóbicas. De acordo, a relação do herbicida com a matéria orgânica se deve à alta densidade de sítios hidrofóbicos nos quais a atrazina tende a se ligar. Assim, a sorção da atrazina é favorecida em valores baixos de pH, bem como em solos com elevado teor, hidrofobicidade e aromaticidade das substâncias húmicas presentes na matéria orgânica, diminuindo a mobilidade da atrazina e riscos de contaminação ambiental (CELANO et al., 2008; MARTINAZZO et al., 2011). Uma investigação realizada por Procópio et al. (2001) demonstrou que os AH possuem potencial de sorção nove vezes maior do que caulinita, goethita e ferridrita, e cinco vezes maior do que as misturas AH-caulinita, AH-goethita e AH-ferridrita. A

baixa capacidade de sorção destes minerais e a redução na capacidade de sorção dos AH em complexos organominerais podem representar, em termos técnico-práticos, a superestimação da quantidade de atrazina a ser aplicada ao solo, visto que os teores de argila e matéria orgânica são usualmente utilizados separadamente para recomendação de dose.

Portanto, os estudos reforçam a importância da fração orgânica como principal sorvente da atrazina nos solos, favorecida pelo seu caráter hidrofóbico. Desta forma, o papel não somente do conteúdo de matéria orgânica, mas também da qualidade da matéria orgânica, devem ser considerados no estudo das interações solo-herbicida (JAVARONI et al., 1999; SCHMIDT et al., 2015).

5.2. Transporte

O transporte envolve fenômenos como a absorção pelos vegetais e translocação, volatilização, deriva, lixiviação e escoamento superficial (*runoff*) (MANCUSO et al., 2011). A lixiviação e escoamento superficial são os que ocorrem de maneira mais relevante.

De maneira geral, a absorção de herbicidas pelas plantas aumenta de acordo com a concentração destes no solo, assim como o seu fluxo respiratório, sendo afetados por fatores do solo como a umidade, temperatura, porosidade e densidade (MEROTTO Jr. et al. 2004). A absorção de herbicidas pelos vegetais pode ocorrer pelas folhas, no caso de herbicidas de contato, ou através do sistema radicular, no caso de herbicidas sistêmicos como a atrazina, que é rapidamente transportada via xilema (no floema o movimento é restrito, ou até nulo segundo alguns autores) e acumulada nos meristemas (BLANCO et al., 2013).

A lixiviação corresponde ao transporte de um composto através do perfil do solo, podendo contaminar lençóis freáticos, sendo que a quantidade do herbicida sorvido é fator decisivo para que isto ocorra (REBELO e CALDAS, 2014). O mesmo é válido para a atrazina, ou seja, a sorção é determinante para o potencial de lixiviação da atrazina nos solos. Pelo fato de a sorção da atrazina às frações sólidas do solo ocorrer geralmente por interações fracas, este processo é reversível (ou parcialmente reversível), sendo que a dessorção comumente ocorre em taxas mais lentas do que a sorção (adsorção) (QUEIROZ e LANÇAS, 1997; ARCHANGELO et al., 2005).

A maior parte dos estudos acerca do comportamento da atrazina é realizada em solos temperados, enquanto que informações limitadas estão disponíveis para solos tropicais. Estes últimos são mais intemperizados em comparação com solos de clima temperado, há predominância de caulinita em relação à montmorilonita, bem como menores valores de CTC, pH e matéria orgânica, que podem afetar a dinâmica e lixiviação da atrazina no solo (LANGENBACH et al., 2000). De fato, solos com predominância de caulinita e baixos teores de matéria orgânica, típicos do Brasil, vêm sendo caracterizados por possuir potencial de lixiviação de atrazina para águas subterrâneas (ALBUQUERQUE et al., 2001; OLIVEIRA Jr. et al., 2001; GOMES et al., 2002; PROCÓPIO et al., 2001; HERNÁNDEZ et al., 2008).

Estudo no RS demonstrou, para diferentes solos, potencial de lixiviação da atrazina, sugerindo a possibilidade de contaminação de águas subterrâneas (MARTINAZZO et al., 2011). De forma similar, investigação com solos de São Paulo e Minas Gerais indicou que a atrazina pode ser classificada como lixiviável (ARCHANGELO et al., 2005). Pinheiro et al. (2011) detectaram presença de atrazina a até 100 cm de profundidade em Cambissolo húmico no município de Ituporanga (SC), em área com rotações de cultura abrangendo milho, cebola, batata, feijão e beterraba. Em experimentos em microcosmos com Argissolo não perturbado, Correia et al. (2007a) observaram lixiviação de atrazina que correspondeu a aproximadamente 7% do total de herbicida aplicado ($3 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$); em estudos de campo, estes autores constataram presença de atrazina a 50 cm de profundidade no solo, indicando lixiviação. Resultados similares foram reportados por Correia e Langenbach (2006). Contudo, em investigações com colunas contendo Latossolo Vermelho, não foi quantificada mobilidade da atrazina ($3 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) além dos 25 cm de profundidade, evidenciando a capacidade de sorção nas camadas superficiais (VASCONCELOS et al., 2008).

Considerando que os teores de matéria orgânica diminuem com a profundidade no perfil do solo, e também o baixo potencial de sorção da atrazina pela fração mineral, quanto maior a profundidade no solo maior também tende a ser a mobilidade do herbicida e, com isso, eleva-se o potencial de lixiviação (DANIEL et al., 2002; ARCHANGELO et al., 2005; MARTINAZZO et al., 2011). Como exposto, a lixiviação da atrazina às camadas inferiores do solo e lençóis freáticos está geralmente relacionada aos parâmetros de sorção. Ainda, resíduos da degradação da atrazina, como desetilatraxina (DEA) e deisopropilatraxina (DIA) apresentam mobilidade similar ou superior do que a atrazina nos solos, enquanto que hidroxiatraxina (HA) apresenta

menor mobilidade (KRUGER et al., 1996; KRUTZ et al., 2003; MUDHOO & GARG, 2011). As estruturas da DEA, DIA e HA podem ser observadas na Figura 3.

Algumas pesquisas também avaliam o potencial de lixiviação da atrazina em diferentes sistemas de manejo. Correia et al. (2007b) observaram lixiviação da atrazina em Latossolo Vermelho-Escuro distroférico sob plantio direto (PD) e plantio convencional (PC). Embora o PD tenha apresentado fluxo contínuo de água no perfil do solo, foi observado menor deslocamento vertical da atrazina em comparação ao PC. Tal comportamento pode ser devido à maior adsorção e menor dessorção do herbicida no PD em comparação ao PC, particularmente devido ao maior teor e à qualidade da matéria orgânica no solo sob PD (CORREIA et al., 2007c). A partir destes trabalhos, os autores concluíram que o PD pode contribuir para reduzir a lixiviação da atrazina e, com isso, a contaminação e potenciais impactos provocados ao ambiente.

De forma contrária, experimentos com Latossolo Vermelho distroférico demonstraram não haver diferença entre PD e PC quanto à sorção da atrazina; contudo, maior potencial de lixiviação foi observado no PD em relação ao PC (ARANTES et al., 2012). O movimento da atrazina nos solos, além de envolver o transporte lento através da matriz do solo, que é controlado pela cinética de sorção e reações de degradação, também pode ocorrer rapidamente através de macroporos, resultando em fluxo preferencial que pode aumentar o potencial de lixiviação (SOUZA et al., 1997; LANGENBACH et al., 2000; MUDHOO & GARG, 2011). Assim, pelo fato de o PD conservar a estrutura do solo, sugere-se que a maior lixiviação observada pode ter originado a partir do fluxo preferencial pelos macroporos do solo (CORREIA et al., 2010).

Estratégias como calagem e fosfatagem podem afetar o comportamento da atrazina nos solos. A calagem, por provocar aumento no pH do solo, diminui potenciais cargas positivas na atrazina, resultando em menor sorção e aumentando o potencial de lixiviação (SOUZA et al., 1997). No entanto, Vasconcelos et al. (2008) indicaram que as práticas de calagem e adubação, individualmente ou em conjunto, atuaram na redução da mobilidade da atrazina em colunas de solo.

A adição de materiais orgânicos ao solo também pode afetar o movimento de herbicidas. Diversos autores relatam maior sorção de triazinas, e conseqüentemente menores potenciais para lixiviação, vinculada à aplicação de materiais orgânicos ao solo (GUO et al., 1991; DELGADO-MORENO et al., 2007; GHOSH & SINGH, 2013; AHMAD et al., 2014). Além disso, menor mobilidade pode ser resultado de

modificações estruturais na porosidade do solo, induzidas pela maior conteúdo de carbono orgânico (BRICEÑO et al., 2007). Por outro lado a aplicação de material rico em carbono orgânico dissolvido (esterco líquido bovino, 300.000 L/ha) resultou em menor sorção à matéria orgânica do solo, provavelmente através de competição. Contudo, este fenômeno não foi observado com menores taxas de aplicação (100.000-200.000 L/ha) (BRICEÑO et al., 2008). Assim, a formação de complexos entre a atrazina e a matéria orgânica dissolvida pode aumentar a solubilidade do herbicida, potencialmente resultando em maior mobilidade nos solos (MUDHOO & GARG, 2011). Esta maior mobilidade pode resultar em menor eficácia no controle de plantas daninhas, sendo necessário aumento da aplicação de atrazina para obter o efeito herbicida e, com isso, elevam-se as chances de contaminação de águas subterrâneas (BRICEÑO et al., 2010). Desta forma, o efeito da adição de materiais orgânicos depende do tipo de material e quantidade aplicados, além das propriedades físico-químicas do solo (BRICEÑO et al., 2007; KOSKINEN & BANKS, 2008).

O transporte de herbicidas por escoamento superficial também vem sendo avaliado, especialmente como mecanismo de contaminação de águas superficiais. Investigação de Martinazzo et al. (2011) indicou que a atrazina possui potencial elevado de contaminação de águas superficiais e subterrâneas em diversos solos. A atrazina pode ser transportada na forma solúvel e/ou associada ao material particulado (REBELO & CALDAS, 2014). A simulação de precipitações em clima tropical resultou na perda de 2,1% da atrazina aplicada ao solo (3 kg/ha) por escoamento superficial, sendo que 0,5% das moléculas de atrazina foram encontradas adsorvidas às partículas do solo e 1,6% em solução. As perdas foram maiores nos dois primeiros dias após aplicação da atrazina (CORREIA et al., 2007a). Correia et al. (2006) apresentaram resultados similares. Outros estudos relatam perdas por escoamento menores que 4%, com as maiores concentrações em águas superficiais detectadas nos primeiros dois meses após aplicação (KOSKINEN & BANKS, 2008). Segundo Correia et al. (2007b), as perdas por escoamento superficial podem ser intensificadas sob sistema PC. Neste sentido, a importância de faixas-filtro e matas ciliares naturais ou manejadas vem sendo descrita quanto à sua eficiência na retenção da atrazina transportada por escoamento superficial (LUDOVICE et al., 2003; LIN et al., 2008a; MATOS et al., 2008).

A atrazina pode ainda chegar à atmosfera através de deriva durante ou logo após a aplicação, erosão pelo vento, e volatilização, processos que são pouco estudados. A volatilização da atrazina parece possuir pouca relevância, sendo demonstradas perdas

mínimas em diferentes condições (BACCI et al., 1989; HENDERSON et al., 2007; VRYZAS et al., 2012). Particularmente, Correia et al. (2007a) observaram volatilização de aproximadamente 0,33% da atrazina aplicada a Argissolo Vermelho-amarelo (3 kg/ha), enquanto que Langenbach et al. (2000) relataram 1% de volatilização em Latossolo Vermelho-amarelo (3 kg/ha de atrazina aplicada).

A atrazina pode dispersar-se na atmosfera e retornar ao solo através de deposição seca ou úmida. Particularmente, este herbicida vem sendo detectado em água de chuva, indicando que o uso intensivo da atrazina pode afetar ecossistemas terrestres e aquáticos distantes (NOGUEIRA et al., 2012). Triazinas adsorvidas a materiais particulados podem ser transportadas por massas de ar e depositadas em condições atmosféricas mais frias, principalmente via deposição úmida (PROSEN, 2012).

5.3. Transformações da atrazina

A transformação pode ocorrer através de degradação biológica e/ou química (fotodegradação e hidrólise). A degradação de um herbicida é resultante da quebra da molécula em compostos menores, eventualmente CO₂ e água. Os produtos secundários podem apresentar características físico-químicas distintas dos produtos principais, inclusive demonstrando maior fitotoxicidade para as culturas (KARAM, 2007).

5.3.1. Fotodegradação

Na fotodegradação, a radiação solar pode iniciar rotas de transformação na atmosfera e na superfície dos solos e águas através de processos diretos ou indiretos. Como a radiação solar que atravessa a camada de ozônio usualmente possui comprimentos de onda maiores que 290 nm, e o fato das triazinas absorverem fracamente a luz acima deste valor, isto indica que a fotólise direta é restrita (CESSNA, 2008). Caso ocorra, usualmente resulta em dechlorinação e hidroxilação, originando como principal produto a hidroxiatrazina (Figura 3; PACÁKOVÁ et al., 1996). Na fotólise indireta, outra molécula que não a atrazina (nitrato e substâncias húmicas, por exemplo) absorve a luz solar e se torna excitada, podendo transferir energia diretamente à atrazina, transferir elétrons e/ou hidrogênio, ou provocar a formação de oxidantes, sendo que todos esses processos podem ocasionar a transformação da atrazina, usualmente em taxas mais rápidas do que na fotólise direta, resultando em metabólitos,

ou seja, diversas variantes da molécula original (TORRENTS et al., 1997). Em condições de campo, os processos de fotodegradação parecem apresentar pouca significância (TCHOUNWOUL et al., 2000). Embora esta significância seja aumentada em águas superficiais, a fotodegradação usualmente não resulta em mineralização (CESSNA, 2008).

5.3.2. Hidrólise química

A degradação química usualmente ocorre pela descloração da molécula e substituição por uma hidroxila, originando hidroxiatrazina (HA). Alternativamente, a *N*-desalquilação química pode dar origem à desetilatrazina (DEA) e deisopropilatrazina (DIA) (Fig. 3). A hidrólise química é acelerada em baixos valores de pH, pela presença de substâncias húmicas (QIAO et al., 1996; PROSEN & ZUPANČIČ-KRALJ, 2005; KRUTZ et al., 2010), e por maiores temperaturas (ANDRÉA et al., 1997). De qualquer forma, os processos abióticos (fotólise e hidrólise química) podem ser considerados, usualmente, como rotas minoritárias de degradação da atrazina quando comparados aos processos bióticos (PROSEN, 2012).

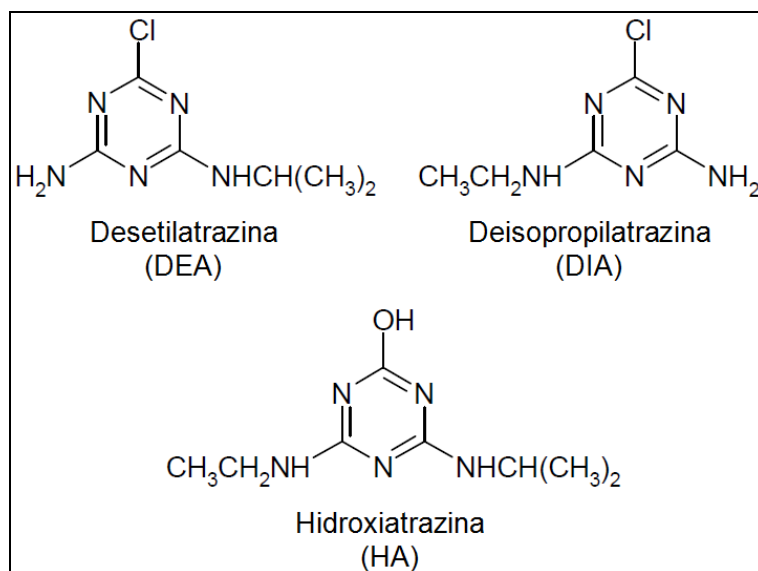


Figura 3. Principais produtos da degradação química da atrazina. (Fonte: Sene et al., 2010. Adaptada).

5.3.3. Degradação biológica

A transformação da atrazina, assim como de outros xenobióticos, resulta principalmente da atuação de microrganismos. Especialmente, a partir de meados da década de 1990, bactérias capazes de degradar a atrazina parcial ou completamente como fonte de nitrogênio (ou como fonte de nitrogênio, carbono, energia) vêm sendo identificadas, entre estes *Arthrobacter* sp., *Agrobacterium* sp., *Nocardioides* sp., *Pseudomonas* sp. (STRONG et al., 2002; KRUTZ et al., 2010; VIEGAS et al., 2011; UDIKOVIĆ-KOLIĆ et al., 2012).

A principal rota catabólica elucidada é apresentada na Figura 4. A primeira etapa da mineralização da atrazina é usualmente a descloração hidrolítica da molécula, realizada pelas enzimas atrazina clorohidrolase (AtzA) ou triazina clorohidrolase (TrzN), resultando em hidroxiatrazina. Na sequência, a enzima hidroxiatrazina N-etilaminohidrolase (AtzB) converte a hidroxiatrazina em N-isopropilamelida, que então é convertida em ácido cianúrico pela enzima N-isopropilaminohidrolase (AtzC). Subsequentemente ocorre a quebra do anel triazínico pela enzima ácido cianúrico amidohidrolase (AtzD ou TrzD), liberando biureto que é convertido pela enzima biureto amidohidrolase (AtzE) em alofanato. Finalmente, a partir do alofanato são liberados 2 NH₃ e 2 CO₂ pela ação da enzima alofanato hidrolase (AtzF ou TrzF) (WACKETT et al., 2002; UDIKOVIC-KOLIC et al., 2012).

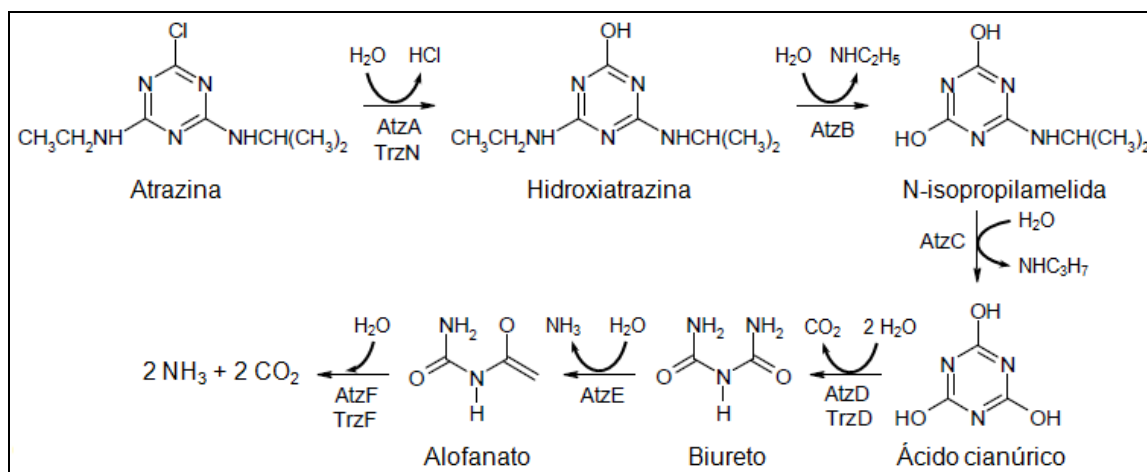


Figura 4. Principal rota catabólica descrita para a mineralização da atrazina. (Fonte: Adaptada a partir de Wackett et al., 2002 e Udikovic-Kolic et al., 2012).

Em alguns casos, há descrição da formação de ureia a partir de biureto ou alofanato, que pode ser clivada pela enzima urease, liberando CO₂ e 2 NH₃ (CHENG et al., 2005; WANG et al., 2014). Além disso, a formação de outros intermediários, como desetilatrizona, deisopropilatrizona e N-etilamelida, também são relatados como produtos de degradação da atrizona, dependendo da capacidade metabólica do microrganismo ou consórcio microbiano avaliado (FAZLURRAHMAN et al., 2009; NGIGI et al., 2012; SOLOMON et al., 2013; KOLEKAR et al., 2014; FANG et al., 2015). Por exemplo, Mahía e Díaz-Raviña (2007) postularam que diversas rotas podem ocorrer simultaneamente no solo, sendo que a rota dominante de degradação da atrizona em dois solos ácidos (pH 5,60-5,88) seria através de dealquilação, resultando em deisopropilatrizona e, na sequência, formação de 2,4-dihidroxi-6(N-etil)amino-1,3,5-triazina e, finalmente, ácido cianúrico que, foi então mineralizado.

A bactéria *Pseudomonas* sp. ADP, por exemplo, é capaz de mineralizar completamente a atrizona (MANDELBAUM et al., 1995), apresentando todos os genes (*atzABCDEF*) para produção das enzimas da via catabólica em um plasmídeo denominado pADP-1 (MARTINEZ et al., 2001). A partir de solos da França, Rousseaux et al. (2001) isolaram 25 bactérias capazes de atuar sobre a atrizona, sendo os isolados Gram-negativos relacionados a *Chelatobacter heintzii*, *Aminobacter aminovorans* e *Stenotrophomonas maltophilia*, e os isolados Gram-positivos relacionados a *Arthrobacter crystallopoietes*. A maioria das bactérias Gram-negativas foi capaz de mineralizar a atrizona, possuindo os genes *atzA*, *atzB*, *atzC* e *trzD*; enquanto que as bactérias Gram-positivas foram capazes de converter a atrizona a ácido cianúrico, carregando os genes *atzB* e *atzC*. Em *Chelatobacter* e *Arthrobacter*, estudos adicionais demonstraram a localização plasmidial dos genes (ROUSSEAU et al., 2002).

A bactéria *Arthrobacter* sp. MCM B-436 foi isolada a partir de solo na Índia, sendo capaz de utilizar atrizona como única fonte de nitrogênio, possuindo os genes *trzN* e *atzBCD* no DNA cromossomal (VAISHAMPAYAN et al., 2007). *Arthrobacter nicotinovorans* HIM, isolada de solo da Nova Zelândia, degradou atrizona até ácido cianúrico (genes *atzABC* em plasmídeo), mas não foi capaz de mineralizar o anel triazínico (AISLABIE et al., 2005). De forma similar, as bactérias *Arthrobacter* sp. DAT1 e *Arthrobacter* sp. AD26, isoladas de solos da China, e *Arthrobacter* sp. TES6, isolada de solo do Egito, apresentaram os genes *trzN* e *atzBC*, demonstrando habilidade de converter atrizona a ácido cianúrico (LI et al., 2008a; EL SEBAÏ et al., 2011; WANG

& XIE, 2012). Entretanto, a bactéria *Arthrobacter* sp. GZK-1, isolada de solo do Quênia, foi capaz de mineralizar atrazina (GETENGA et al., 2009). Ngigi et al. (2012) identificou as bactérias *Enterobacter* sp. e *Burkholderia* sp. como sendo degradadoras de atrazina, e Wang et al. (2014) isolaram linhagem de *Bacillus* sp. capaz de mineralizar este herbicida.

Microrganismos comumente não se apresentam na forma de culturas puras nos ambientes. Assim, abordagens recentes ressaltam a importância de investigações acerca do potencial de comunidades e/ou consórcios microbianos na degradação da atrazina. Desta forma, tanto a heterogeneidade quanto a redundância funcional dos genes na comunidade podem contribuir para o processo de biodegradação (ZHANG et al., 2012). Omotayo et al. (2011) identificaram os genes *trzN*, *atzB*, *atzC* e *trzD* em consórcio bacteriano obtido de solo contaminado com atrazina (Nigéria) através de estratégias de enriquecimento *in situ*.

Em amostras de solo de local com histórico de contaminação por atrazina (Croácia), três comunidades bacterianas foram obtidas por técnicas de enriquecimento, e a composição de genes catabólicos apresentou diferentes combinações para cada comunidade (*trzN-atzBC-trzD*, *trzN-atzBCDEF-trzD*, *trzN-atzABC-trzD*), sendo os genes localizados em plasmídeo(s) (UDIKOVIC-KOLIC et al., 2010). Comunidade bacteriana isolada de solo, capaz de mineralizar atrazina foi identificada como sendo composta por *Arthrobacter* sp. ATZ1 (genes *trzN* a *atzC*), *Arthrobacter* sp. ATZ2 (genes *trzN*, *atzBC*), *Ochrobactrum* sp. CA1 e *Pseudomonas* sp. CA2 (gene *trzD*) (UDIKOVIC-KOLIC et al., 2007).

Um consórcio bacteriano capaz de degradar atrazina foi isolado a partir de solo cultivado com milho na China (ZHANG et al., 2012). Investigações sobre este consórcio, composto por quatro bactérias, indicaram que *Arthrobacter* sp. DNS10 é a única capaz de converter atrazina em ácido cianúrico (genes *trzN*, *atzB* e *atzC*), *Bacillus subtilis* DNS4 e *Variovorax* sp. DNS12 foram capazes de utilizar o ácido cianúrico durante o processo de degradação, enquanto que *Arthrobacter* sp. DNS9 utilizou isopropilamina, metabólito inibitório para *Arthrobacter* sp. DNS10 (ZHANG et al., 2011, 2012). Em microcosmo construído com sedimento e água de rio do Japão, Satsuma (2009) isolou duas bactérias a partir de comunidade microbiana degradadora de atrazina. Segundo este autor, enquanto a linhagem *Nocardioides* sp. atuou primariamente na conversão da atrazina a ácido cianúrico, a bactéria *Pedomicrobium* sp. 47 apresentou capacidade de mineralização do ácido cianúrico.

Consórcio isolado utilizando técnicas de enriquecimento a partir de solo com histórico de aplicação de atrazina (Estados Unidos), demonstrou ser composto por quatro ou mais linhagens bacterianas, identificadas como *Clavibacter michiganense* ATZ1, capaz de converter a atrazina em N-etilamelida, e *Pseudomonas* sp. CN1, que apresentou habilidade de utilizar N-etilamelida, convertendo-a em ácido cianúrico com posterior clivagem do anel triazínico (SOUZA et al., 1998). A partir da mesma área, consórcio bacteriano que incluía *Agrobacterium tumefaciens*, *Caulobacter crescentus*, *Pseudomonas putida*, *Sphingomonas yanikuyae*, *Nocardia* sp., *Rhizobium* sp., *Flavobacterium oryzihabitans* e *Variovorax paradoxus* foi caracterizado (SMITH et al., 2005). A descloração da atrazina neste consórcio, obrigatória para a completa mineralização, foi realizada somente por *Nocardia* sp. (gene *trzN*), enquanto que produto (hidroxiatrazina) foi metabolizado por duas vias distintas: na primeira, *Nocardia* sp. converteu a hidroxiatrazina em N-etilamelida e provavelmente *Rhizobium* sp. transformou este substrato em ácido cianúrico; na segunda via, a hidroxiatrazina foi hidrolisada a N-isopropilamelida por *Rhizobium* sp. (gene *atzB*) que pôde ser convertida a ácido cianúrico por todos os membros do consórcio (gene *atzC*). A partir deste ponto, como a maioria dos membros apresentou o gene *tzrD* e/ou gene para urease, o ácido cianúrico possivelmente foi mineralizado através do intermediário biureto. Monard et al. (2013) observaram correlação positiva entre a abundância de cópias do gene *atzD* em solos (França) e a cinética de mineralização da atrazina.

Através de análises filogenéticas, os genes para a degradação da atrazina parecem ser amplamente distribuídos e altamente conservados em diferentes grupos bacterianos de locais distintos do planeta (SOUZA et al., 1998; KRUTZ et al., 2010; UDIKOVIC-KOLIC et al., 2010). O fato de grande parte dos estudos descrever a presença destes genes em plasmídeos indica que processos de transferência gênica horizontal, especialmente conjugação, são responsáveis pela dispersão dos genes entre diferentes grupos bacterianos (DEVERS et al., 2005; UDIKOVIC-KOLIC et al., 2012). Além disso, o processo de transdução pode estar envolvido na transferência de genes catabólicos para atrazina entre bactérias (GHOSH et al., 2008).

O potencial de fungos na degradação da atrazina também vem sendo descrito, embora os mecanismos envolvidos não sejam claros (BENDING et al., 2002; SINGH et al., 2008; BASTOS & MAGAN, 2009; SENE et al., 2010). A supressão da atuação de bactérias ou fungos resultou em inibição similar da degradação da atrazina em amostras de solo, indicando a contribuição de ambos os grupos no processo de mineralização

(OSTROFSKY et al., 2002). Investigação de Huang et al. (2009) indicou a participação de fungo micorrízico arbuscular (em milho) na estimulação da atividade microbiana e dissipação da atrazina.

5.3.3.1. Variáveis ambientais e degradação microbiana da atrazina

Embora a biodegradação da atrazina no solo dependa da presença de microbiota capaz de realizar este processo e o catabolismo microbiano seja, por si só, intrinsecamente diverso e complexo, a degradação da atrazina é influenciada por diferentes fatores abióticos e bióticos que atuam tanto sobre a molécula quanto sobre a microbiota (MUDHOO & GARG, 2011). Usualmente, temperaturas ambientais mais elevadas resultam em degradação mais rápida devido ao efeito sobre a atividade e os sistemas enzimáticos microbianos (KOOKANA et al., 2010). A quantidade de atrazina degradada/mineralizada tende a ser maior em solos com pH mais elevado. Por exemplo, Mueller et al. (2010) observaram que em valores de pH menores que 5,5, a degradação da atrazina foi reduzida em comparação com solos com pH maior que 5,5, possivelmente pelo efeito negativo do ambiente mais ácido sobre o crescimento da comunidade microbiana responsável pela degradação.

A sorção da atrazina à fração sólida do solo, por exemplo, afeta a disponibilidade deste composto à degradação. Kleinschmitt et al. (2006) relataram, após 55 dias de experimento, degradação de 10% e 14% da atrazina aplicada a Argissolo Vermelho Distrófico típico e a Vertissolo Ebânico Órtico chernossólico, respectivamente, valores estes que representaram parte da fração lábil (disponível para degradação) da atrazina nos solos. No Vertissolo, a degradação da atrazina diminuiu com a profundidade, sendo 14% mineralizada na profundidade de 0-30 cm, e 9% de 35-45 cm (KLEINSCHMITT et al., 2006). Reduzida mineralização da atrazina (menor que 1%) foi observada após 60 dias em experimentos utilizando Latossolo Roxo. Neste solo, a mineralização foi maior sob sistema PD em comparação com PC e, em ambos os sistemas, a mineralização decaiu com a maior profundidade do solo (ALBUQUERQUE et al., 2001). Segundo estes autores, o maior conteúdo de matéria orgânica no PD pode ter sustentado maior atividade microbiana e, conseqüentemente, maior mineralização.

Tanto o teor de matéria orgânica quanto a aeração do solo diminuem com a maior profundidade, indicando também tendência de diminuição da biomassa e atividade microbianas, potencialmente resultando na redução da taxa de mineralização

da atrazina (ALBUQUERQUE et al., 2001; KLEINSCHMITT et al., 2006; VRYZAS et al., 2012). A degradação aeróbia da atrazina, neste sentido, tende a ser mais rápida e eficiente do que a observada em condições anaeróbias (ACCINELLI et al., 2001; VERCELLINO & GÓMEZ, 2013; TUOVINEN et al., 2015). O regime hídrico afeta a quantidade de água disponível no solo que, se por um lado é fundamental para processos de difusão e disponibilização da atrazina aos microrganismos, em excesso origina a redução da quantidade de oxigênio no solo (ODUKKATHIL & VASUDEVAN, 2013).

Peixoto et al. (2000) observaram, após 63 dias, mineralização de 7,3% e 0,1% da atrazina em solo Latossolo Vermelho Escuro e solo Gleia Húmico, respectivamente. Esta diferença entre o Latossolo e o solo Gleia Húmico pode ter origem no teor de matéria orgânica e pH dos solos; a maior quantidade de matéria orgânica e menor pH do solo Gleia Húmico pode ter resultando em maior sorção da atrazina e, com isso, menor disponibilidade à degradação (PEIXOTO et al., 2000). Em Argissolo Vermelho-Amarelo, Correia e Langenbach (2006) e Correia et al. (2007a) reportaram que 0,25-0,35% da atrazina (3 kg/ha de atrazina aplicada) foi mineralizada após 60 dias, sugerindo que estes baixos valores podem ter resultado da presença de outras fontes preferenciais de nutrientes, tornando a atrazina dispensável aos microrganismos. Por exemplo, a presença de formas minerais de nitrogênio pode diminuir as taxas de mineralização da atrazina (MASAPHY & MANDELBAUM, 1997; GEBENDINGER & RADOSEVICH, 1999; ABDELHAFID et al., 2000; RHINE et al., 2003).

A adição de materiais orgânicos ao solo também pode afetar a taxa de degradação/mineralização da atrazina. A aplicação de água residuária de suinocultura, embora não tenha proporcionado efeito significativo da dissipação da atrazina, favoreceu o aumento da formação de resíduos ligados, que pode incrementar a persistência do herbicida no ambiente e reduzir sua disponibilidade para plantas e para degradação biológica (GONÇALVES et al., 2012). Cheyns et al. (2012) observaram que, em solo superficial (0-10 cm), a aplicação de esterco suíno provocou a diminuição da mineralização da atrazina, efeito atribuído à maior sorção do herbicida. No entanto, a aplicação de esterco suíno incrementou a mineralização da atrazina na profundidade de 35-45 cm. A adição de esterco bovino maturado resultou em maior mineralização da atrazina em comparação ao solo não adicionado (MOORMAN et al., 2001), e resultados similares são reportados quanto à adição de composto orgânico (GETENGA, 2003), entre outros materiais (KADIAN et al., 2008). É importante notar que embora a adição

de diferentes materiais orgânicos tenda a ocasionar aumento da atividade microbiana nos solos pela adição de nutrientes, este incremento nem sempre é acompanhado, proporcionalmente, por maior degradação/mineralização da atrazina (HOUOT et al., 1998; ABDELHAFID et al., 2000). Para esterco suíno, por exemplo, isto sugere que a presença e tamanho da população microbiana apta a degradar a atrazina sejam mais importantes do que a adição de nutrientes na forma de esterco suíno (CHEYNS et al., 2012).

De fato, resultados contraditórios são reportados na literatura quanto à adição de materiais orgânicos ao solo e sua relação com o destino de pesticidas. Diferenças nos tipos de solo, características do pesticida, a qualidade e quantidade do material orgânico adicionado, bem como a introdução de microrganismos juntamente com o material orgânico, estão entre os principais fatores complicadores (BRICEÑO et al., 2007).

Outros fatores bióticos, além da própria microbiota do solo, também podem afetar a biodegradação. Li et al. (2008b) observaram que a degradação da atrazina foi maior em solo rizosférico quando comparado ao solo não-rizosférico. Particularmente, estudos vêm sendo realizados com minhocas, uma vez que estes organismos influenciam tanto as comunidades microbianas quanto propriedades físico-químicas do solo e, portanto, podem atuar na dinâmica da atrazina através de mudanças na mobilidade, sorção e biodegradação. Binet et al. (2006), utilizando microcosmos, observaram que a presença de minhocas (*Lumbricus terrestris* e *Aporrectodea caliginosa*) aumentou a atividade microbiana, embora a mineralização da atrazina tenha sido reduzida (11,7%) em comparação aos experimentos sem minhocas (15,3%) após 86 dias a 12 °C. De fato, o efeito das minhocas na mineralização foi dependente do tempo, sendo levemente incrementada em períodos menores que quatro semanas, mas subsequentemente reduzida em períodos maiores que quatro semanas. As minhocas facilitaram a sorção da atrazina nos microssítios ricos em carbono criados durante as atividades de escavação e ingestão de matéria orgânica (conteúdo intestinal > coprólitos > paredes internas dos túneis escavados), diminuindo a disponibilidade da atrazina à degradação microbiana. Além disso, as minhocas promoveram a distribuição da atrazina a maiores profundidades no solo (10-15 cm) em comparação ao solo sem minhocas, tendendo a resultar em maiores perdas por lixiviação (3% e 0,003%, respectivamente) (BINET et al., 2006).

A redução da taxa de mineralização da atrazina em solos contendo minhocas (*Lumbricus terrestris*) também foi reportada por Farenhorst et al. (2000), sendo o principal mecanismo associado à aceleração da formação de resíduos não-extraíveis de atrazina na presença das minhocas. Resultados similares foram observados por Kersanté et al. (2006). Ainda, folhas de milho pulverizadas com atrazina e dispostas sobre o solo foram transportadas da superfície para o interior do solo através das atividades alimentares das minhocas, influenciando a distribuição vertical do herbicida (FARENHORST et al., 2000). Assim, as minhocas podem alterar o destino da atrazina, ingerindo e transportando seus resíduos da superfície do solo a camadas mais profundas, aumentando a formação de resíduos ligados ao solo, contribuindo para a diminuição do potencial de lixiviação (VIEGAS et al., 2012). A bioturbação promovida por minhocas no solo vem sendo demonstrada como fator que pode influenciar a diversidade e atividade microbianas relacionadas à degradação de atrazina (KERSANTÉ et al., 2006; MONARD et al., 2008, 2011).

6. ATRAZINA: EFEITOS AGRONÔMICOS E AMBIENTAIS

6.1 Efeitos agronômicos

O objetivo da aplicação da atrazina é o controle de plantas daninhas. De forma geral, o uso racional do controle químico acarreta benefícios no que se refere à agilidade no controle de plantas daninhas, economia em relação a outros métodos de controle, menor demanda por mão-de-obra, e redução de perdas na produtividade (NUNES et al., 2007). Do ponto de vista agronômico, investigações sobre a atrazina têm focado primariamente na eficácia do herbicida e na persistência de formas ativas no solo, em termos de cultivares suscetíveis e controle de plantas daninhas (GIANESSI, 1998; BRIDGES, 2008). Na prática agrícola, cabe salientar que há aspectos tanto positivos quanto negativos quando se trata da persistência de um herbicida no solo. Os aspectos positivos referem-se ao maior o período de controle de plantas daninhas sensíveis; já os negativos incluem, por exemplo, os efeitos do período residual do herbicida sobre culturas sucessoras sensíveis, podendo prejudicar seu desenvolvimento, crescimento e produtividade (HANG et al., 2007a; MARCHESAN et al., 2011).

Brighenti et al. (2002) relataram redução na produtividade do girassol semeado 60 dias após a aplicação (DAA) de atrazina (3 e 6 kg.ha⁻¹) na cultura do milho, enquanto que a semeadura 90 e 120 DAA do herbicida não resultou em efeitos na produtividade desta cultura. O efeito residual de atrazina+alachlor aplicada no milho resultou em efeitos negativos na cultura de canola semeada até 60 DAA, mas não apresentou este efeito sobre a germinação e crescimento da canola partir de 90 DAA (OLIVEIRA Jr., 2001). Produtos comerciais contendo o princípio ativo atrazina resultaram em fitotoxicidade à canola semeada aos 7, 14 e 28 DAA dos herbicidas (VARGAS et al., 2011). Caratti et al. (2014) indicaram necessidade de intervalo superior a 18 dias entre a aplicação de atrazina e a semeadura de cultivar de soja para evitar prejuízos da produtividade de grãos e qualidade fisiológica das sementes.

Para as culturas de feijão, pepino e girassol, Carvalho et al. (2010) observaram que a semeadura pode ocorrer 30 DAA de atrazina+nicosulfuron. Estes mesmos autores indicaram que a semeadura de soja, algodão e arroz podem ser realizadas 15, 60 e 60 DAA, respectivamente. Nunes et al. (2007) testaram a tolerância de espécies de inverno a herbicidas residuais, e concluíram que trigo, aveia branca e nabo forrageiro sofreram

efeitos fitotóxicos aos 21 DAA da atrazina, diferentemente da cevada, que apresentou tolerância. Em pesquisa para selecionar espécies cultivadas com potencial para serem utilizadas como bioindicadoras da presença de atrazina, Marchesan et al. (2011) avaliaram através de ensaios de persistência e lixiviação, em solo argiloso, a sensibilidade da aveia branca, trigo, quiabo, tomate, ervilha e rabanete. Os resultados evidenciaram que quiabo e ervilha apresentam pequena sensibilidade, aveia e trigo apresentam nível intermediário, enquanto que o tomate e o rabanete mostraram um nível mais alto de sensibilidade. A atrazina afetou negativamente a sobrevivência de mucuna-preta e mucuna-anã, leguminosas utilizadas como adubação verde e alimentação de animais; no entanto, os efeitos foram parcialmente revertidos quando as plantas foram inoculadas com *Rhizobium* sp. (CAMARGO et al., 2011).

A persistência da atrazina é influenciada por diversos fatores vinculados aos processos de retenção, transporte e transformação nos solos. Dentre os processos que determinam a persistência dos herbicidas no solo, a degradação microbiana é um dos mais importantes. Diversos estudos têm observado que, em solos com histórico de aplicação de atrazina, a degradação deste herbicida é mais rápida que em solos sem histórico de aplicação (ZABLOTOWICZ et al., 2006; KRUTZ et al., 2008, 2009; GETENGA et al., 2009; JABLONOWSKI et al., 2010). Este fenômeno, denominado de “degradação acelerada”, indica que repetidas aplicações selecionam microrganismos capazes de degradar eficientemente a atrazina, utilizando-a como fonte de energia e/ou nutrientes. Por esta abordagem, a frequência de aplicações de atrazina e o pH do solo são os fatores determinantes para a adaptação, sendo que a degradação acelerada pode ocorrer em qualquer sistema de cultivo se a atrazina for aplicada mais de uma vez a cada 3-4 anos, e se o pH do solo for superior a cerca de 5,4 (KRUTZ et al., 2010).

Zablotowicz et al. (2008) reportaram que a aplicação de nitrogênio mineral e glufosinato (outro herbicida) reduziram a mineralização e, logo, aumentaram a persistência da atrazina em solos adaptados, estendendo o efeito residual da atrazina no controle de plantas neste solo. Em solo da Argentina, embora aplicações prévias de atrazina tenham incrementado a mineralização da atrazina, a forma de manejo do solo influenciou a persistência do herbicida no ambiente (HANG et al., 2007b). No entanto, o fenômeno de degradação acelerada nem sempre é observado, como reportado por estudo em solos temperados com e sem histórico de exposição prévia à atrazina (GLÆSNER et al., 2010).

No que se refere à degradação da atrazina, se por um lado a redução da persistência da atrazina pode diminuir o risco potencial de contaminação de solo e água, por outro pode reduzir a eficiência deste herbicida no controle de plantas daninhas, resultando em perdas econômicas aos agricultores e no possível aumento da frequência de aplicações deste herbicida (MARTINAZZO et al., 2010; VIEGAS et al., 2012).

6.2 Efeitos ambientais

As abordagens ambientais no estudo da atrazina visam avaliar o risco ambiental do herbicida, seus resíduos e sua acumulação na água e em solos (HANG et al., 2007a). Ressalta-se, novamente, que os fatores bióticos e abióticos, bem como características climáticas influenciam o comportamento da atrazina nos ambientes. A sorção, solubilidade em água e a meia-vida são os principais aspectos utilizados na caracterização de herbicidas como prováveis contaminantes, por exemplo, de lençóis freáticos. Usualmente, quanto maior o tempo de meia-vida no solo, maior tende a ser o potencial de contaminação das águas (REBELO & CALDAS, 2014). Tradicionalmente, o tempo de meia-vida da atrazina no solo, ou seja, o tempo necessário para que 50% do herbicida aplicado sejam dissipados, é considerado como sendo 60 dias. Valores menores de meia-vida estão usualmente relacionados a solos com elevada degradação da atrazina e, mesmo em solos não adaptados, o tempo de meia-vida comumente é menor que 60 dias (KRUTZ et al., 2010).

No entanto, os valores de meia-vida podem variar de alguns dias até anos, dependendo das condições e fatores do meio (GRAYMORE et al., 2001; KRUTZ et al., 2010). Problemáticas surgem pelo fato de muitos estudos de persistência serem realizados em laboratório e/ou em condições de campo, com o tempo de meia-vida sendo estimado a partir de experimentos de curta duração. Neste sentido, a persistência da atrazina no solo pode ser subestimada. Jablonowski et al. (2010) indicaram que a atrazina recentemente aplicada é que está principalmente acessível à degradação microbiana, mas que o herbicida aplicado não foi completamente mineralizado e permaneceu associado ao solo na forma extraível. Esta cinética de biotransformação bifásica da atrazina (mais rápida inicialmente, mas decrescendo com o tempo), também foi observada por Vryzas et al. (2012). Estudo em microcosmo adicionado de consórcio microbiano capaz de degradar atrazina não resultou na completa mineralização do herbicida após 160 dias (CHIRNSIDE et al., 2009).

Em estudos na Alemanha, atrazina e seus resíduos foram extraídos de solos mesmo depois de mais de duas décadas após a última aplicação deste herbicida (JABLONOWSKI et al., 2009; VONBERG et al., 2014). Assim, quando aplicada por muitos anos, solos agrícolas potencialmente acumulam atrazina e seus resíduos, que podem ser mobilizados, por exemplo, através de ciclos entre períodos secos e úmidos, e então ser lixiviados e contaminar águas subterrâneas (JABLONOWSKI et al., 2009). Portanto, considerando as elevadas quantidades aplicadas anualmente, juntamente com pesquisas que demonstram sua elevada persistência nos solos, a atrazina representa potencial ameaça ao ambiente (JABLONOWSKI et al., 2011).

6.2.1 Efeitos da atrazina em organismos do solo

Pesticidas, por usualmente serem compostos xenobióticos e, portanto desconhecidos aos organismos e sistemas biológicos do solo, podem afetar adversamente, por exemplo, a benéfica proliferação da microbiota, a diversidade microbiana e os processos de biotransformação mediados por microrganismos, inativação ou significativa redução de bactérias fixadoras de nitrogênio e solubilizadoras de fosfato, além de influenciar diretamente nas reações bioquímicas como a mineralização da matéria orgânica, nitrificação, desnitrificação, amonificação, entre outras (HUSSAIN et al., 2009).

O impacto da atrazina em ambientes terrestres apresenta, aparentemente, menor significância do que em ambientes aquáticos. Os organismos mais suscetíveis seriam vegetais não-alvo, próximos às áreas agrícolas, que podem ser afetados pela atrazina transportada por deriva, e mesmo por acidente (VIEGAS et al., 2012). Ainda, a atrazina pode apresentar efeitos mutagênicos em plantas utilizadas como modelos vegetais (MARIN-MORALES et al., 2013).

Embora potenciais efeitos nocivos possam ser observados em animais (in)vertebrados, as doses empregadas em experimentos são usualmente muito superiores àquelas recomendadas para aplicação a campo (SOLOMON & COOPER, 2008; VIEGAS et al., 2012). Em avaliação de microartrópodes do solo, o tamanho das populações em áreas tratadas com atrazina (2, 4 e 6 kg/ha) não foi significativamente diferente em comparação com áreas sem tratamento. A presença de diplópodes foi verificada somente antes da aplicação do herbicida; no entanto, a área de estudo possuía histórico de aplicação de atrazina (SABATINI et al., 1979).

A aplicação de atrazina em solos na dosagem recomendada (~2,2 mg/kg de solo), e em 10 e 20 vezes a dosagem recomendada, não afetaram taxas reprodutivas de minhocas (*Eisenia andrei*), avaliadas 42 DAA (CHELINHO et al., 2010). Kolekar et al. (2014) observaram, em minhocas (*Eisinia foetida*), que atrazina (10 mg/kg solo) induziu a produção de enzimas relacionadas a estresse oxidativo, e também aumentou a peroxidação lipídica, indicadora de dano oxidativo. Em microcosmos com aplicação de atrazina equivalente a 1 kg/ha, foi observada absorção do herbicida na epiderme de minhocas e redução na biomassa destes animais (máximo 12%) em comparação aos experimentos sem aplicação de atrazina, indicando potencial efeito tóxico. No entanto, o consumo de liteira e produção de excrementos pelas minhocas não foram diferentes entre tratamentos (BINET et al., 2006).

Wang et al. (2012) observaram a ocorrência de danos ao DNA em minhocas (*E. foetida*), em solo artificial tratado com atrazina (0,5 e 2,5 mg/kg de solo), sendo que os danos aumentaram juntamente com o tempo de exposição ao tratamento (0-28 dias) e, para a maioria das exposições, o efeito danoso ao DNA foi relacionado com a concentração do herbicida no interior do corpo da minhoca. No entanto, não foi observada mortalidade de minhocas durante os experimentos. A atrazina demonstrou ser altamente tóxica para o enquitreídeo *Enchytraeus albidus*, sendo obtidos os valores LC₅₀ (concentração letal para 50% da população avaliada) e EC₅₀ (concentração resultando na redução de 50% nas taxas de reprodução) de 12 mg/kg de solo e 2 mg/kg de solo, respectivamente, em experimentos de seis semanas (NOVAIS et al., 2010). Frampton et al. (2006) calcularam, para atrazina, que 5,3 mg/kg poderiam afetar negativamente até 5% das espécies de invertebrados do solo; especificamente, atrazina apresentou LC₅₀ de 15 mg/kg solo seco para *Eisenia fetida*.

Quanto ao efeito sobre a microbiota do solo, a presença de atrazina (178 mg/kg solo) não afetou a contagem de bactérias, atividade de dehidrogenase e respiração do solo, avaliadas durante 182 DAA em comparação com controles sem aplicação de atrazina; Similarmente, a aplicação de 200 mg/kg de atrazina não resultou em redução significativa das populações de microrganismos em avaliação realizada 63 DAA (MOORMAN et al., 2001). Em dois tipos de solo com aplicação de atrazina (15 kg/ha), não foram observados efeitos significativos na respiração do solo, avaliada por 77 dias, em relação aos solos sem aplicação do herbicida (KLEINSCHMITT et al., 2006). Aguilera et al. (2009) não observaram diferenças na respiração e atividade de enzimas hidrolíticas em solos expostos ou não à atrazina (1 mg/kg de solo), durante 60 dias.

Briceño et al. (2010) observaram aumento transiente na respiração do solo com a aplicação de 1-3 mg/kg de atrazina em relação ao controle. Em solos com ou sem aplicação de atrazina (2 mg/kg), incubados por até 126 dias, a biomassa microbiana não foi afetada pelos tratamentos, embora tenha sido observado aumento significativo da biomassa somente no 14º dia de incubação no tratamento contendo o herbicida (VRYZAS et al., 2012). Nigigi et al. (2013) não observaram diferença significativa na liberação cumulativa de CO₂ (durante 60 dias) e biomassa microbiana (aos 62 dias) em experimentos com solo tratado (25 mg/kg) ou não tratado com atrazina.

Os efeitos da aplicação de atrazina (0, 1, 10, 100 e 1000 mg/kg de solo) sobre o número de bactérias cultiváveis, perfis fisiológicos e diversidade microbiana foram avaliados por Ros et al. (2006) em experimentos de laboratório realizados por 45 dias. A partir deste estudo, o número de bactérias sofreu efeito significativo (incremento), em relação ao controle, somente nas duas mais altas concentrações de atrazina. Além disso, nas concentrações mais altas de atrazina – 10-1000 mg/kg de solo, que não refletem situações de campo –, houve indicação de diferenças na estrutura da comunidade microbiana em relação ao controle e, especialmente nas concentrações de 100 e 1000 mg/kg, a comunidade microbiana demonstrou menor capacidade de utilizar diferentes fontes de carbono.

Em área com monocultura de milho e histórico de aplicação de atrazina e metolaclor por 20 anos, a maior parte dos grupos microbianos avaliados (por exemplo, bactérias, oxidantes de amônio e actinomicetos) não foi afetada de forma relevante em termos de estrutura e riqueza destas comunidades quando comparadas a solo sem aplicação de atrazina. Exceção foi observada para um grupo de bactérias metanotróficas (tipo I) que, mesmo com o decréscimo dos índices, não afetou esta comunidade em sua funcionalidade (oxidação do metano), provavelmente devido à manutenção de outras bactérias metanotróficas (tipo II) no solo (SEGHERS et al., 2003).

Huang et al. (2009), em experimentos de 8 semanas em laboratório, utilizando solo sem aplicação e com aplicação de atrazina (5 e 50 mg/kg de solo), observaram tendência de aumento da atividade de fosfatase e diminuição da atividade de dehidrogenase no solo tratado em relação ao controle sem atrazina. Após 8 semanas, embora a biomassa microbiana tenha sido afetada pela aplicação de atrazina, não foi possível indicar uma tendência entre a concentração de atrazina aplicada e a biomassa.

Em experimento utilizando biomistura de solo superficial, turfa e palha de trigo (proporção 1:1:2) e aplicação de atrazina (40 mg/kg) em três doses sucessivas (0, 30 e

60 dias), Tortella et al. (2013) observaram apenas efeitos transitórios nas atividades enzimáticas avaliadas (fosfatases ácida e alcalina, fenoloxidase e dehidrogenase). De forma similar, a atividade fisiológica microbiana na biomistura com aplicações de atrazina demonstrou leve declínio, seguido de recuperação. Após cada aplicação de atrazina, a riqueza da população microbiana não foi afetada em relação ao controle, no entanto, após 90 dias, o índice de riqueza foi maior nos solos tratados com atrazina. Ainda, a homogeneidade da comunidade microbiana e a população de bactérias e actinomicetos cultiváveis não foram afetadas pelo tratamento; entretanto, a população de fungos foi diminuída após a aplicação de atrazina, demonstrando tendência de recuperação após 90 dias. A estrutura da comunidade microbiana permaneceu relativamente estável durante os 90 dias de experimento (TORTELLA et al., 2013). A avaliação da atividade de urease (relacionada ao ciclo do nitrogênio) e β -glicosidase (relacionada ao ciclo do carbono) no solo, em relação à aplicação de atrazina, não apresentou resultados consistentes (MAHÍA et al., 2007).

Fang et al. (2015) observaram efeito transiente da atrazina em diferentes doses (3, 6 e 15 mg/kg de solo, sendo cada uma das doses aplicada consecutivamente a cada 50 dias) sobre o perfil de utilização de carbono da microbiota utilizado como indicador de atividade microbiana ao final de 150 dias. Logo após cada aplicação, tanto o perfil de utilização de carbono e índices de diversidade e uniformidade da microbiota foram inibidos; este grau de inibição demonstrou correlação positiva com a concentração de atrazina aplicada, o que pode indicar a inibição de grupos bacterianos dominantes no solo sensíveis a altas concentrações do herbicida. Contudo, nos estágios mais tardios após a aplicação, a diversidade microbiana e sua uniformidade não foram afetadas significativamente pelos tratamentos em relação ao controle sem aplicação de atrazina. De forma pertinente, os autores então relataram tendência temporal de supressão-recuperação-estimulação dos parâmetros microbianos avaliados a cada tratamento.

Também em experimentos de laboratório, atrazina foi aplicada a solo semi-árido em diferentes quantidades (0,2 a 1.000 mg/kg de solo) e a atividade microbiana foi mensurada por até 45 dias. Em concentrações próximas à máxima, os índices de atividade microbiana aumentaram como forma de adaptação ao estresse causado pelas altas concentrações do xenobiótico. Em concentrações próximas às utilizadas a campo, o carbono da biomassa microbiana tendeu a ser maior aos 45 DAA em comparação ao solo sem aplicação de atrazina, indicando que a atrazina pode representar fonte de carbono e nitrogênio para o crescimento de parte da população microbiana; a respiração

microbiana apresentou tendência de manutenção em relação aos controles sem atrazina, assim como o quociente metabólico, e as atividades de urease e dehidrogenase do solo (MORENO et al., 2007). Chen et al. (2015) avaliaram o efeito de duas concentrações de atrazina – dose recomendada (2 mg/kg de solo) e cinco vezes a dose recomendada (10 mg/kg de solo) – sobre índices relacionados à comunidade bacteriana do solo, em microcosmos, durante 28 dias. Os resultados indicaram tendência de pequena redução na diversidade microbiana comparada aos controles sem atrazina, e fenômenos semelhantes ocorreram para a riqueza e equitabilidade de espécies no período; no entanto, o efeito do tempo de incubação foi maior do que os tratamentos com atrazina. Estes mesmos autores relataram que nos solos tratados com atrazina ocorreram aumentos cumulativos maiores (aos 28 dias) tanto na mineralização de nitrogênio quanto na nitrificação em comparação com os controles (sem aplicação de atrazina). Em estudo anterior, utilizando as mesmas concentrações de atrazina (2 e 10 mg/kg de solo), Chen et al. (2014) observaram aumento da respiração basal do solo, efeitos transientes quanto à mineralização líquida de nitrogênio e atividades enzimáticas do solo (urease, invertase e catalase), durante 28 dias.

Bonfleur et al. (2015) relataram que a aplicação de atrazina (3 kg/ha de solo) tendeu a reduzir temporariamente a biomassa microbiana (21 DAA) e aumentar a mineralização de carbono do solo e o quociente metabólico da microbiota, indicando situação de estresse causada pela toxicidade da atrazina. A aplicação conjunta de atrazina + glifosato reduziu os potenciais efeitos tóxicos da atrazina sobre a microbiota. Análise de solo com aplicação de atrazina (1,5 mg/kg de solo) não indicou efeito do tratamento na biomassa microbiana; além disso, através de análises genômicas, populações bacterianas aumentaram, e populações fúngicas diminuíram, de forma transiente no solo (MARTIN-LAURENT et al., 2003). A aplicação de atrazina (3 kg/ha de solo) a solo sem histórico de aplicação de herbicidas resultou na diminuição das populações de bactérias, actinomicetos e fungos, bem como na atividade de dehidrogenase, em experimentos realizados por seis semanas, quando comparados ao controle sem aplicação do herbicida (SEBIOMO et al., 2011).

Em estudo realizado em área com aplicação anual de atrazina (4 kg/ha de solo), por Voets et al. (1974) observaram que o número total de bactérias e fungos cultiváveis não foi alterado em relação a área sem histórico de aplicação de atrazina. No entanto, foi reportada (i) redução permanente de bactérias anaeróbicas, bactérias formadoras de esporos e microrganismos celulolíticos, (ii) redução temporária de populações de

microrganismos nitrificantes, amilolíticos e desnitrificantes, (ii) aumento temporário do número de microrganismos amonificantes e proteolíticos, e (iv) aumento permanente de *Azotobacter* nas áreas com histórico de aplicação em relação às áreas sem histórico. Ainda, os autores observaram diminuição de atividades enzimáticas (fosfatase, sacarase, β -glicosidase e urease) nos solos tratados (VOETS et al., 1974). A aplicação de uma mistura de cinco herbicidas (cada um a 10 mg/kg de solo), incluindo atrazina, induziu aumento no número de proteobactérias autotróficas oxidantes de amônia, não apresentando efeitos tóxicos sobre a população ou processo de nitrificação. Contudo, maiores níveis de aplicação da mistura (100 e 1.000 mg/kg) provocaram diminuição na população avaliada e acúmulo de amônio no solo (CHANG et al., 2001).

Efeitos adversos da atrazina são reportados para a bactéria fixadora de nitrogênio *Bradyrhizobium* sp., e concentrações de 0,2 e 0,4 mg/kg solo diminuíram o número e massa seca de nódulos nas raízes de feijão-mungo-verde (*Vigna radiata*) (KHAN et al., 2006). A resistência de rizóbios à atrazina e sua capacidade em utilizar a atrazina como nutriente foram avaliadas em meios de cultura, sendo que os resultados foram dependentes da linhagem microbiana, destacando que alguns representantes do gênero *Bradyrhizobium* foram capazes de utilizar o herbicida para seu crescimento (VERCELLINO & GÓMEZ, 2013).

Experimento avaliou o efeito de três doses de atrazina (0,5x, 1x e 2x a dose recomenda) sobre *Trichoderma atroviride* (UEL 257), fungo que vem sendo utilizado no biocontrole de fitopatógenos. As doses de herbicida não afetaram a germinação dos esporos do fungo, mas reduziram o número de unidades formadoras de colônia do fungo, indicando o herbicida é tóxico ao fungo durante o estágio de crescimento vegetativo; analogamente, a atrazina reduziu o crescimento radial e a produção de esporos pelo fungo (SANTORO et al., 2014). Cupul et al. (2014) avaliaram o efeito da atrazina (468-3.750 mg/L) sobre oito fungos ligninolíticos em meios de cultura sólidos, constatando inibição do crescimento micelial de seis fungos expostos à atrazina. O crescimento do fungo *Daedalea elegans* foi inibido em concentrações de 937-3.750 mg/L, enquanto *Pleurotus* sp. linhagem 1 foi inibido em concentrações de 1.875-3.750 mg/L. Quanto à taxa de crescimento diário, enquanto que a maioria dos fungos foi afetada negativamente pela atrazina, *Pleurotus* sp. linhagem 1 somente apresentou menor taxa de crescimento na concentração de 3.750 mg/L de atrazina. Marin-Morales et al. (2013) apresentam estudos em que fungos podem sofrer danos genéticos após exposição à atrazina.

Nota-se, assim, que a aplicação de atrazina no solo pode apresentar efeitos diversos, dependendo do tipo e histórico de uso do solo, da quantidade de herbicida aplicada, do sistema e método utilizado para condução dos experimentos.

6.2.2 Atrazina em águas

O herbicida e/ou os produtos de sua transformação podem vir a se tornar um potencial contaminante para solos e águas, tendo em vista fatores como a solubilidade, mobilidade e toxicidade (BLANCO et al., 2013). A mobilidade da atrazina e seu intenso uso têm contribuído para que este herbicida seja frequentemente detectado em águas superficiais e subterrâneas, provocando preocupação em nível mundial (DELLAMATRICE & MONTEIRO, 2014). Mesmo em países da União Europeia, onde a atrazina foi banida no início da década de 1990 exatamente pela presença em concentrações acima do permitido em águas para consumo humano (0,1 µg/L), este herbicida continua sendo detectado em águas (JABLONOWSKI et al., 2008, 2009; VONBERG et al., 2014). Em compilação de dados nos Estados Unidos, atrazina foi detectada com frequência (78,1%) em amostras de águas superficiais, com valores médios de 2,4 µg/L e com concentração máxima de 201 µg/L (ELIAS & BERNOT, 2014).

No Brasil, a Portaria nº 2.914/2011, do Ministério da Saúde, dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, estabelecendo limite máximo de 2 µg/L para a atrazina (BRASIL, 2011). Padrões para águas subterrâneas, a Resolução nº 396/2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece limites máximos de 2 µg/L, 5 µg/L e 10 µg/L para águas com uso preponderante para consumo humano, dessedentação de animais e irrigação, respectivamente (BRASIL, 2008). A Resolução nº 357/2005 do CONAMA estabelece, para águas doces, valores máximos para atrazina de 2 µg/L (BRASIL, 2005).

O monitoramento de pesticidas em águas não é prática corrente no Brasil, em grande parte devido à ausência de estrutura laboratorial e aos elevados custos das análises (PINHEIRO et al., 2010). No entanto, alguns estudos demonstram a presença de atrazina em águas superficiais e subterrâneas, conforme mostra a tabela 3.

Tabela 3. Detecção de concentrações de atrazina em águas no Brasil

LOCALIDADE	TIPO DE FONTE	CONCENTRAÇÃO	REFERÊNCIA
Primavera do leste (MT)	Lençol freático em área agrícola e poços tubulares	0,21 a 0,07 µg/L	DORES et al. (2004)
Campo Verde e Lucas do Rio Verde (MT)	Águas superficiais e subterrâneas	0,25 a 9,3 µg/L; 18,9 µg/L	NOGUEIRA et al. (2012)
Sub-bacia do Rio Corumbataí (SP)	Águas superficiais	>0,3 a 2,7 µg/L	ARMAS et al. (2007)
Bacia hidrográfica do espraiado (SP)	Águas superficiais e subterrâneas	0,02-0,09 0,07 µg/L e sem detecção	CERDEIRA et al. (2004)
Tianguá (CE)	Águas subterrâneas	25 de 51 amostras com >2 µg/L	ARRAES et al.(2008)

Outros estudos, como o realizado em uma microbacia hidrográfica de Agudo (RS), Bortoluzzi et al. (2006) observaram presença de atrazina (0,19 a 0,63 µg/L) em águas superficiais próximas a áreas de uso intensivo do solo com lavouras próximas a cursos d'água e sem proteção das nascentes. Atrazina não foi detectada por Sequinato et al. (2013) em águas superficiais de pequena bacia hidrográfica com predominância da cultura de fumo; no entanto, dependendo da época do ano, foi observada concentração de atrazina de até 0,29 µg/L. Bortoluzzi et al. (2007), em avaliação de águas em três bacias hidrográficas com cultura de fumo no RS, verificaram, para águas superficiais, desde a não detecção a até 0,82 µg/L de atrazina. Para água de poços, destinada ao consumo humano, os autores observaram desde a não detecção da atrazina a até 0,69 µg/L. A detecção da atrazina em águas pode estar relacionada à época de aplicação do herbicida na cultura do fumo (BORTOLUZZI et al., 2007). Na bacia do Itajaí (SC), atrazina não foi detectada em águas superficiais e subterrâneas (PINHEIRO et al., 2010).

O transporte de atrazina para águas vem sendo relacionado com chuvas intensas e irrigação logo após sua aplicação. De fato, quanto mais curto o período entre aplicação e chuvas/irrigação, maiores as perdas por lixiviação (BOTELHO et al., 2012). Embora a taxa de degradação da atrazina em águas superficiais e sedimentos de corpos d'água seja, aparentemente, similar àquela observada em solos, a atrazina apresenta maior persistência em águas subterrâneas (VIEGAS et al., 2012; BLANCO et al., 2013).

6.2.2.1. Implicações da presença de atrazina em águas

No ambiente aquático, herbicidas podem ocasionar estresses e mesmo alterar a estrutura das comunidades nestes ambientes. Da mesma maneira que ocorre com organismos de solo, na água os efeitos de resíduos de agroquímicos nos organismos não são bem explorados (DeLORENZO et al., 2001). No entanto, como esperado por seu mecanismo de ação, a atrazina usualmente apresenta maior relevância toxicológica para organismos fotossintetizantes (RAMAKRISHNAN et al., 2010). Além disso, os metabólitos desetilatrazina (DEA) e deisopropilatrazina (DIA) também são fitotóxicos e, especialmente, a DEA é facilmente transportada em fase aquosa (GRAYMORE et al., 2001). Os efeitos diretos da atrazina em organismos fotossintetizantes podem apresentar grande importância no que se refere à produtividade primária dos ecossistemas aquáticos e balanço ecológico. Assim, a atrazina pode ocasionar efeitos indiretos nestes ambientes, como modificações em populações de organismos herbívoros (SOLOMON et al., 1996). Logo, efeitos negativos em populações de algas podem afetar negativamente populações da fauna (como o zooplâncton) através da diminuição de fontes de alimento (GRAYMORE et al., 2001).

Testes de toxicidade usualmente empregam algas/cianobactérias e microcrustáceos para avaliar o risco de contaminantes em ambientes aquáticos, visto que estes organismos formam a base das cadeias alimentares nestes ambientes. Desta forma, efeitos tóxicos sobre estes organismos podem afetar o todo um ecossistema (CLEMENTE et al., 2013). As respostas de algas e cianobactérias à atrazina é bastante variável, dependendo da espécie testada, das concentrações de atrazina utilizadas e da duração da exposição do organismo ao herbicida (DeLORENZO et al., 2001; Tabela 4).

O potencial efeito negativo da atrazina foi observado em alga verde, diatomácea, e duas linhagens de cianobactérias, sendo que, com exceção da diatomácea, o efeito tóxico foi mais elevado quando estes microrganismos foram aclimatizados em

temperaturas menores (CHALIFOUR & JUNEAU, 2011). Com relação à taxa de crescimento das algas, Stratton et al. (1984) relatou a supressão deste processo em cinco tipos diferentes de algas em concentrações variando de 100 a 5.000 µg/L de atrazina.

TABELA 4: Efeitos da atrazina em alguns organismos aquáticos fotossintetizantes.

Espécie	[Atrazina]	Efeito
<i>Phaeodactylum tricornutum</i> (diatomácea)	50 µg/L	Não observado.
<i>Nannochloris oculata</i> (alga verde)	50 µg/L	~35% de inibição da taxa de crescimento.
<i>Chlorella vulgaris</i> e <i>Stigeoclonium ténue</i> (algas verdes), <i>Oscillatoria lutea</i> (cianobactéria)	1 µg/L	Redução no teor de clorofila (41-67%), avaliado após 7 dias de exposição.
<i>Skeletonema costatum</i> (diatomácea)	13-22 µg/L	Redução no crescimento e fluorescência da cultura, avaliado após 5 dias de exposição.
<i>Chlamydomonas</i> sp., <i>Chlorella</i> sp., <i>Pediastrum</i> sp. e <i>Scenedesmus quadricauda</i> (algas verdes)	28,6-110,6 µg/L	EC ₅₀ * para taxa de crescimento, após 28 dias de exposição.
<i>Cyclotella gamma</i> , <i>Cyclotella meneghiniana</i> , <i>Synedra acus</i> e <i>Synedra radians</i> (diatomáceas)	88,9-429,7 µg/L	EC ₅₀ para taxa de crescimento, após 28 dias de exposição.
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> (alga verde)	0.23 mM	Crescimento inibido em cerca de 85%.
<i>Scenedesmus quadricauda</i> (alga verde)	0.23 mM	Crescimento inibido em cerca de 60%.

Fonte: Adaptado de Delorenzo et al. (2001).

* EC₅₀: concentração de atrazina que induziu metade do efeito máximo.

Clemente et al. (2013) observaram EC₅₀ para a atrazina de 97,06 µg/L no crescimento de algas (*Pseudokirchneriella subcapitata*) avaliado após 96 h; para microcrustáceos (*Daphnia similis*), avaliados às 24 e 48 h de exposição, a atrazina não apresentou efeito significativo na máxima concentração testada (28 mg/L). Concentrações de atrazina de 250 µg/L e 100 µg/L foram determinadas como não apresentando efeito observável microcrustáceos e algas verdes, respectivamente (ELIAS & BERNOT, 2014).

Extratos aquosos (eluatos e lixiviados) obtidos de solo aplicado com a dose recomendada de atrazina (~2,2 mg/kg de solo) apresentaram elevada toxicidade sobre o crescimento de alga (*Pseudokirchneriella subcapitata*) e taxa de reprodução de microcrustáceo (*Daphnia magna*), indicando que a aplicação agrícola da atrazina pode

afetar sistemas aquáticos (CHELINHO et al., 2010). A exposição de microcrustáceos *Daphnia magna* a 500 µg/L de atrazina por 21 dias induziu redução de 46% na produção de prole (PALMA et al., 2009a). Atrazina apresentou EC₅₀ (concentração resultando em 50% do efeito avaliado) de 420 µg/L para o desenvolvimento embrionário anormal destes microcrustáceos (PALMA et al., 2009b). Testes de toxicidade aguda da atrazina sobre três espécies de microcrustáceos revelaram valores de EC₅₀ (48 h) de 12,37 mg/L para *Macrothrix flabelligera*, 14,30 mg/L para *Ceriodaphnia silvestrii*, e de 51,41 mg/L para *Daphnia magna*. Cabe ressaltar que as duas primeiras espécies ocorrem naturalmente em corpos d'água no Brasil (MOREIRA et al., 2014).

O gastrópode *Potamopyrgus antipodarum*, exposto por 5 semanas a tratamentos com atrazina (10 e 50 µg/L), apresentou decréscimo na atividade locomotora, mas atributos como sobrevivência, crescimento e fecundidade não foram afetados (GERARD & POULLAIN, 2005). No entanto, os autores relatam que podem ocorrer efeitos tóxicos e de bioacumulação da atrazina em moluscos pulmonados e caracóis. Santos e Martinez (2014) demonstraram potenciais efeitos tóxicos da atrazina (2 e 10 µg/L) no bivalve de água doce *Corbicula fluminea*, sendo que o herbicida interferiu especialmente em processos de biotransformação e detoxificação. Bouilly et al. (2004) observaram danos genéticos no bivalve *Crassostrea gigas* em experimentos que avaliaram a exposição à atrazina (10 e 100 µg/L) por três meses e meio. Em outros bivalves, os potenciais efeitos deletérios da atrazina (mortalidade e genotoxicidade, por exemplo) são descritos, embora sejam usualmente observados em concentrações de atrazina superiores àquelas em condições ambientais reais. A grande variabilidade de respostas indica que a avaliação do efeito de poluentes, como a atrazina, não é tarefa simples (RENAULT, 2011).

Estudos compilados por Botelho et al. (2012) indicaram, para peixes, LC₅₀ (concentração resultando em morte de 50% da população) maiores que 2 mg/L de atrazina. Estes dados são corroborados por Solomon e Cooper (2008). Steinberg et al. (1995) concluíram que concentração de atrazina de 5 µg/L foi suficiente para afetar parâmetros comportamentais do peixe-zebra *Brachydanio rerio*. Xing et al. (2015) avaliaram que concentrações crescentes de atrazina (4,28; 42,8 e 428 µg/L) causaram estresse à carpa comum (*Cyprinus carpio*), e que metabólitos da atrazina foram detectados nos peixes 40 dias após o contato com o herbicida. A atrazina apresentou

efeitos mutagênico e genotóxico em tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) nas concentrações de 6,25, 12,5 e 25 µg/L (VENTURA et al., 2008).

Estudos vêm sugerindo que a atrazina, em concentrações encontradas nos ambientes, pode resultar em efeitos nocivos a anfíbios, relacionados especialmente a aspectos hormonais e reprodutivos, como retardamento do desenvolvimento, hermafroditismo e feminilização de sapos, que no longo prazo podem ocasionar declínio nas populações (MARIN-MORALES et al., 2013); no entanto, outros estudos refutam esta possibilidade de forma crítica (GAMMON et al., 2005; SOLOMON & COOPER, 2008). Estudo analítico realizado por Solomon et al. (2008) concluiu que efeitos na reprodução e/ou no desenvolvimento reprodutivo de anfíbios, peixes e répteis aquáticos não são suportados pela maior parte das observações que utilizaram concentrações ambientalmente relevantes de atrazina. Rohr e McCoy (2010), também em análise da literatura, não observaram efeito consistente da atrazina na mortalidade de peixes e anfíbios, mas encontraram evidências que o herbicida pode apresentar efeitos indiretos e subletais nestes organismos; além disso, indicam que há incertezas quanto ao potencial efeito da atrazina no sucesso reprodutivo, razão sexual, populações e comunidades de peixes e anfíbios. Na fase de vida terrestre, embora anfíbios possam absorver atrazina por via cutânea, avaliações toxicológicas associadas a este fenômeno não são claras (BRÜHL et al., 2011).

Atrazina em concentração de 102 µg/L não afetou a densidade de protozoários em microcosmos montados com água de rio; contudo, o herbicida pode ter atuado na diminuição de bactérias que poderiam competir com patógenos bacterianos, indicando efeito indireto do herbicida na diminuição deste serviço ecossistêmico (STALEY et al., 2014). Elias e Bernot (2014) demonstraram que a atrazina, em concentração de até 200 µg/L, não causou efeito sobre microrganismos bentônicos. Estes autores reportam que a atrazina, por sua solubilidade em água, pode ser mais prevalente na coluna d'água do que nos sedimentos; ainda, o modo de atuação da atrazina pode explicar a falta de efeito, visto que a microbiota bentônica é dominada por organismos heterotróficos. Ghosh e Philip (2004) não observaram efeito inibitório significativo da atrazina sobre consórcio microbiano anaeróbico em concentração de 15 mg/L, não afetando a atividade metanogênica.

Em termos de sensibilidade, o fitoplâncton parece ser mais sensível à atrazina, seguido por macrófitas, invertebrados bentônicos, zooplâncton, e peixes (SOLOMON et al., 1996). O efeito tóxico agudo da atrazina em algas e macrófitas pode ser comumente

observado em concentrações de 20-200 µg/L, enquanto que a toxicidade crônica pode ocorrer em concentrações dez vezes menores. Já para invertebrados aquáticos e peixes, toxicidade aguda ocorre a 1.000 e 200.000 µg/L (GIDDINGS & HALL JR., 1998).

Aparentemente, a atrazina não resulta em mortalidade ou danos celulares permanentes a organismos aquáticos no curto prazo. Por exemplo, o fitoplâncton usualmente apresenta recuperação após exposição à atrazina (5-20 µg/L), e embora tanto populações do fitoplâncton e de macrófitas possam ser reduzidas por este herbicida (> 20 µg/L), estas normalmente recuperam-se, mesmo com a persistência de resíduos da atrazina na água. Estudos revelam não ocorrer efeitos negativos na estrutura e função dos ecossistemas expostos a concentrações de atrazina tipicamente encontradas nos ambientes (≤ 5 µg/L) (SOLOMON et al., 1996). Efeitos ecologicamente significantes em ecossistemas aquáticos são possíveis se as comunidades de algas e plantas forem severamente danificadas pela exposição prolongada a altas concentrações de atrazina (GIDDINGS & HALL JR., 1998). Os efeitos deletérios observados tendem a ocorrer em pequenos cursos d'água e a ser transitórios; contudo, pequenos reservatórios de água em áreas com intenso uso de atrazina podem estar à mercê de maiores riscos ambientais. Ainda, em organismos aquáticos, a bioconcentração da atrazina parece não ser significativa, bem como o fenômeno de biomagnificação nas cadeias alimentares (SOLOMON et al., 1996).

A concentração de atrazina e o risco ecológico de sua presença de águas podem correlacionar-se com a intensidade e tipo de uso do solo (RAMAKRISHNAN et al., 2010). No entanto, mesmo que a atrazina seja um dos herbicidas mais utilizados, pesquisas aprofundadas dos efeitos diretos e indiretos deste composto permanecem como desafios no intuito de conhecer e entender seus potenciais impactos nos ecossistemas aquáticos e na função das comunidades biológicas nestes ambientes (GRAYMORE et al., 2001).

6.3 Efeitos da atrazina em humanos

Embora a grande maioria dos produtos comercializados no mercado passe por uma meticulosa bateria de testes com relação à sua toxicologia e efeitos adversos a humanos e à biota em geral, ainda é bastante controversa e fomenta sérios debates entre quem defende a agricultura em larga escala, baseada no intenso uso de insumos agrícolas sintéticos; e quem defende uma agricultura mais sustentável no ponto de vista

socioambiental. Debates realizados tanto pelo público em geral como pela comunidade científica têm surgido sobre os efeitos prejudiciais da atrazina no meio ambiente, juntamente com alguns de seus produtos, levando até ao completo banimento do produto em determinadas regiões do globo, como na União Europeia (PROSEN, 2012).

A atrazina apresenta toxicidade e risco ambiental moderados (MARIN-MORALES et al., 2013). A toxicidade dos agroquímicos é comumente representada pelo valor da dose média letal (DL_{50}) por via oral. Esta é determinada pela concentração média de uma substância necessária para matar 50% da população do animal modelo. A DL_{50} da atrazina é de 1,9 a 3,0 g/kg para ratos, 0,75 g/kg para coelhos, 0,9-4,0 g/kg para aves (PROSEN, 2012; CARMO et al., 2013).

A exposição de humanos a herbicidas triazínicos através da dieta é mínima, provavelmente não oferecendo risco à saúde da população humana (BRAY et al., 2008). Para exposições agudas à atrazina, o valor sem efeito observável foi considerado como sendo de 5 mg/kg de peso corpóreo/dia, e a exposição através da dieta (incluindo água) calculada para 95% dos casos variou de 0,234 a 0,957 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso corpóreo/dia. Para exposições crônicas (anuais), a quantidade sem efeito observável foi considerada como 0,5 mg/kg de peso corpóreo/dia, enquanto que os valores de exposição calculados para 95% dos casos variaram de 0,046 a 0,286 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso corpóreo/dia (GAMMON et al., 2005). No Brasil, o limite para resíduos atrazina em milho, sorgo, abacaxi, cana-de-açúcar, abacate, banana, manga, pêsego, maçã, frutas cítricas, entre outros alimentos de origem vegetal, é de 2 mg/kg (IARC, 1999).

Estudo de avaliação de risco quantitativo, realizado com base na população dos Estados Unidos, indicou que a exposição ocupacional ou ambiental à atrazina provavelmente não resulte em consequências adversas à saúde da população norte-americana, tendo em vista as doses de atrazina necessárias para a produção de efeitos adversos em experimentos realizados com animais (SIELKEN JR., et al., 2008). Considerando cultura de milho nos Estados Unidos, uma pessoa envolvida na mistura-carregamento-aplicação de atrazina, desde que utilizando equipamentos de proteção e instrumentos/maquinário adequados, estaria exposta a 2,8 mg de atrazina em um dia de trabalho, e que 5,6% desta quantidade seria absorvida via dérmica (GAMMON et al., 2005). De qualquer forma, isto ressalta a importância do uso de equipamentos adequados para proteção.

A avaliação de perfis de perigo dos herbicidas triazínicos revela que estes são, em geral, não tóxicos em exposição aguda, bem tolerados quando administrados a

animais por longos períodos de tempo, também não afetando a reprodução ou defeitos ao nascimento (BRECKENRIDGE et al., 2008). No entanto, em modelos animais adultos, a atrazina pode induzir o acúmulo de lipídios em hepatócitos, peroxidação de lipídios, e doses elevadas podem induzir hepatotoxicidade (CAMPOS-PEREIRA et al., 2012); em testículos de ratos e aves, a atrazina pode provocar desde efeitos não perceptíveis até modificações morfológicas, dependendo da dose utilizada e tempo de exposição. Em ovários e glândulas adrenais de ratos, altas concentrações de atrazina podem provocar modificações morfológicas (SEVERI-AGUIAR & SILVA-ZACARIN, 2012). Potenciais efeitos tóxicos da atrazina, não relacionados a neoplasias, foram identificados em estudos em cães, ratos e camundongos, como diminuição do consumo de alimentos e peso corporal, anormalidades hematológicas, bem como modificações degenerativas ou inflamatórias em glândulas mamárias, coração, rins, músculos esqueléticos, próstata e olhos. Assim, os impactos da atrazina residem em potenciais efeitos reprodutivos e de desenvolvimento, sendo que a exposição de modelos animais a altas doses de atrazina parece resultar, especialmente, em perda de peso corporal e menor ganho de peso (GAMMON et al., 2005).

Estudos sobre efeitos nocivos da atrazina usualmente reportam sua potencial capacidade de interferência sobre os sistemas endócrino e reprodutivo (CARMO et al., 2013), particularmente a interação da atrazina nas vias estrogênicas e estrogênicas em mamíferos e outros animais (USEPA, 2015), bem como o controle neuroendócrino das funções dos ovários (COOPER et al., 2007). A atrazina tem sido relatada como um desregulador endócrino que altera a homeostase de hormônios esteroidais, que pode acarretar prejuízos à diferenciação sexual e ao sistema reprodutivo. Especificamente, a atrazina pode aumentar a atividade da enzima aromatase, que converte testosterona em estrógeno, aumentando os níveis de estrógeno e diminuindo os níveis de testosterona, com consequente feminilização (MORAES et al., 2008). Evidências de que a atrazina pode atuar como desregulador hormonal de representantes da fauna são preocupantes, sendo necessária a reavaliação de seu uso em larga escala. De maneira geral, a presença deste composto no ambiente mesmo que em baixas concentrações corresponde a um risco para o ecossistema. Assim, esforços conjuntos são requeridos para obter dados conclusivos sobre este efeito na fauna e em humanos, para finalmente reconsiderar o uso deste herbicida (JABLONOWSKI et al., 2011).

Diversos estudos focam na genotoxicidade e mutagenicidade da atrazina, no entanto, este herbicida usualmente não apresenta estes efeitos em modelos celulares e

animais (BRUSICK, 1994; MARIN-MORALES et al., 2013). No entanto, Clemente et al. (2013) observaram efeito citogenético da atrazina através de reduções do índice mitótico em culturas de linfócitos humanos, indicando dano celular. Em linfócitos humanos, a atrazina não foi capaz de induzir efeitos genotóxicos, apoptose ou necrose celular; contudo, o adjuvante usado no produto formulado e o próprio produto formulado apresentaram efeitos tóxicos (ZELJEZIC et al., 2006).

A atrazina pode ser convertida por microrganismos e plantas em composto *N*-nitroso, potencialmente genotóxico e mutagênico, indicando que este produto possa ser oncogênico. Este fator pode ser problemático, visto que *N*-nitrosoatrazinas não são mensuradas em águas e culturas e, portanto, a potencial exposição humana a estes componentes não é conhecida. A demonstração da atrazina como agente de quebra de cromossomos apresenta-se pouco convincente (GAMMON et al., 2005); contudo, como não parece haver consenso quanto à genotoxicidade, mais pesquisas são demandadas (SEVERI-AGUIAR & SILVA-ZACARIN, 2012).

Controvérsias também ocorrem quanto ao potencial carcinogênico da atrazina, especialmente pelo fato deste herbicida estar relacionado à ocorrência de tumores mamários em fêmeas de ratos Sprague-Dawley. Contudo, tais tumores não ocorrem em machos da mesma linhagem e em outros modelos experimentais de ambos os sexos (ratos e camundongos), indicando que a resposta carcinogênica não é considerada relevante para humanos (BRECKENRIDGE et al., 2008). Estudos epidemiológicos geralmente são inconclusivos quanto à demonstração da relação entre exposição à atrazina e risco de câncer (GAMMON et al., 2005; ALAVANJA & BONNER, 2012). Sathiakumar et al. (2011), através da revisão de estudos epidemiológicos, concluíram que não há evidência científica convincente que comprove uma relação causal entre a exposição à atrazina e ocorrência de câncer em seres humanos. Segundo a Agência Internacional para Pesquisa em Câncer (IARC), há evidências inadequadas para a carcinogenicidade da atrazina em humanos, embora haja evidência suficiente em experimentos animais. Desta forma, a atrazina enquadra-se como não classificável quanto à sua carcinogenicidade para humanos (IARC, 1999, 2010).

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A atrazina, herbicida que atua bloqueando o fotossistema II em plantas suscetíveis, é um dos mais utilizados mundialmente na culturas do milho. Após sua aplicação, a atrazina apresenta dinâmica complexa no solo que é controlada por fenômenos de retenção, transporte e transformação.

A sorção deste herbicida ocorre majoritariamente na matéria orgânica do solo, sendo usualmente observada maior sorção em solos com elevado teor, hidrofobicidade e aromaticidade das substâncias húmicas na matéria orgânica. Portanto, a quantidade e qualidade da matéria orgânica afetam a retenção deste herbicida no solo.

O transporte da atrazina ocorre principalmente através de escoamento superficial e lixiviação, sendo que este último está especialmente atrelado ao processo de sorção da atrazina. Através da lixiviação e escoamento superficial, a atrazina pode alcançar águas subterrâneas e superficiais e, de forma importante, a ocorrência de chuvas logo após a aplicação deste herbicida tende a resultar em maior transporte para águas.

A transformação da atrazina ocorre, principalmente, através de degradação microbiana, que pode resultar em mineralização da molécula. Este processo, embora possa diminuir o potencial de contaminação de corpos d'água, também pode afetar negativamente o efeito desejado da atrazina no controle de plantas daninhas.

A atrazina parece não apresentar efeito de maneira significativa sobre a biota do solo, exceção feita a vegetais não-alvo. Nos ambientes aquáticos residem os principais problemas relacionados à presença de atrazina, especialmente sobre organismos fotossintetizantes e cadeias alimentares relacionadas, bem como o efeito de desregulação hormonal em vertebrados aquáticos. Em humanos, os efeitos da atrazina ainda são inconclusivos, embora seu efeito carcinogênico já tenha sido aparentemente descartado.

Acidentes, derramamentos e o uso abusivo da atrazina aumentam as chances de efeitos negativos sobre os ecossistemas e o homem. Neste sentido, diversas pesquisas vêm tratando deste tema através da remediação de solos e águas, utilizando estratégias como bioestimulação, bioaugmentação, fitorremediação e estratégias conjugadas (HENDERSON et al., 2007; KADIAN et al., 2008; LIN et al., 2008b; CHELINHO et al., 2012; WANG et al., 2013; SAGARKAR et al., 2014; ZHANG et al., 2014), além de processos físico-químicos de degradação e/ou remoção de atrazina (IKEHATA & EL-DIN, 2006; SATAPANAJARU et al., 2008; JI et al., 2015a, 2015b).

Mesmo tendo ciência da possível necessidade de restrição e controle do uso de herbicidas por parte das autoridades reguladoras e dos indivíduos atuantes no meio agrícola, o contexto atual da aplicação pode não ser adequado no que convém a uma eficiente proteção aos ambientes e seres vivos. Torna-se importante, neste sentido, a existência de limites flexíveis e localmente adequados. O amplo uso deste herbicida reforça a demanda por investigações que visem contribuir para o conhecimento de seu comportamento ambiental e efeitos potenciais nos ambientes, visto que de tais pesquisas depende a continuação da utilização e o uso consciente da atrazina na prática agrícola.

Tendo em vista a importância e o volume aplicado da atrazina em grandes culturas e partindo do pressuposto que muito pouco do produto aplicado realmente atinge o alvo, buscou-se caracterizar criteriosamente e imparcialmente o que implica seus resíduos em seus mais variados destinos finais com o intuito de manter a produtividade de uma unidade de produção e agroecossistema, tanto para assegurar a sustentabilidade ambiental.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELHAFID, R.; HOUOT, S.; BARRIUSO, E. Dependence of atrazine degradation on C and N availability in adapted and non-adapted soils. **Soil Biology & Biochemistry** 32, 389-401, 2000.
- ABIQUIM. **O desempenho da indústria química 2014**. São Paulo: ABIQUIM, 2014.
- ACCINELLI, C.; DINELLI, G.; VICARI, A.; CATIZONE, P. Atrazine and metolachlor degradation in subsoils. **Biology and Fertility of Soils** 33, 495-500, 2001.
- AGROFIT. Ministério da Agricultura. **Sistema de agrotóxicos fitossanitários**. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 10 out. 2015.
- AGUILERA, O.; BRICEÑO G.; CANDIA, M.; MORA, M. L.; DEMANET, R.; PALMA, G. Effect of dairy manure rate and the stabilization time of amended soils on atrazine degradation. **Chemosphere** 77, 785-790, 2009.
- AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S. S.; OK, Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere** 99, 19-33, 2014.
- AISLABIE, J.; BEJ, A. K.; RYBURN, J.; LLOYD, N.; WILKINS, A. Characterization of *Arthrobacter nicotinovorans* HIM, an atrazine-degrading bacterium, from agricultural soil New Zealand. **FEMS Microbiology Ecology** 52, 279-286, 2005.
- ALAVANJA, M. C. R.; BONNER, M. R. Occupational pesticide exposures and cancer risk: a review. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B** 15, 238-263, 2012.
- ALBUQUERQUE, M. A.; SCHAEFER, C. E. G. R.; FOLONI, J. M.; KER, J. C.; FONTES, L. E. F. Mineralização e sorção de atrazina em latossolo roxo sob cultivo convencional e plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 25, 179-188, 2001.
- ANDRÉA, M. M.; MATALLO, M. B.; TOMITA, R. Y.; LUCHINI, L. C. Effect of temperature on dissipation of [¹⁴C]-atrazine in a Brazilian soil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira** 32, 95-100, 1997.
- ANVISA/UFPR. **Relatório ANVISA - UFPR sobre Mercado e Regulação de Agrotóxicos 2012**. ANVISA-UFPR, 2012.
- ARANTES, S. A. C. M.; LIMA, J. M.; LIMA, L. A.; JESUS, E. A.; JULIÃO, L. G. F.; ARANTES, K. R. Influência do sistema de manejo na retenção e mobilidade da atrazina em amostras de solos. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias** 7, 167-173, 2012.
- ARCHANGELO, E. R.; PRATES, H. T.; FERREIRA, F. A.; KARAM, D.; FERREIRA, L. R.; CARDOSO, A. A. Sorção, dessorção e potencial de lixiviação de atrazina em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo** 4, 14-27, 2005.
- ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; SANTOS, M. A. P. F.; CAMARGO, P. B.; ABAKERLI, R. B. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova** 30, 1119-1127, 2007.
- ARRAES, A. A.; BARRETO, F. M. S.; ARAÚJO, J. C. **Use of atrazine and groundwater availability in Brazil: case study Tianguá**. In: 13th IWRA World Water Congress, 2008.
- AZEVEDO, D. A.; GERCHON, E.; REIS, E. O. Monitoring of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in water from Paraíba do Sul River, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society** 15, 292-299, 2004.
- BACCI, E.; RENZONI, A.; GAGGI, C.; CALAMARI, D.; FRANCHI, A.; VIGHI, M.; SEVERI, A. Models, field studies, laboratory experiments: An integrated approach to

- evaluate the environmental fate of atrazine (*s*-triazine herbicide). **Agriculture, Ecosystems and Environment** 27, 513-522, 1989.
- BALSAN, S. Impactos decorrentes da modernização da agricultura brasileira. **Campo-Território: Revista de Geografia Agrária** 1, 123-151, 2006.
- BARRETO, F. M. S.; ARAÚJO, J. C.; NASCIMENTO, R. F. **Caracterização preliminar da carga de agrotóxico presente na água subterrânea em Tianguá-Ceará (Brasil)**. XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas In: XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2004.
- BASTOS, A. C.; MAGAN, N. *Trametes versicolor*: potential for atrazine bioremediation in calcareous clay soil, under low water availability conditions. **International Biodeterioration & Biodegradation** 63, 389-394, 2009.
- BENDING, G. D.; FRILOUX, M.; WALKER, A. Degradation of contrasting pesticides by white rot fungi and its relationship with ligninolytic potential. **FEMS Microbiology Letters** 212, 59-63, 2002.
- BINET, F.; KERSANTÉ, A.; MUNIER-LAMY, C.; LE BAYON, R. C.; BELGY, M. J.; SHIPITALO, M. J. Lumbricid macrofauna alter atrazine mineralization and sorption in a silt loam soil. **Soil Biology & Biochemistry** 38, 1255-1263, 2006.
- BLANCO, F. M. G.; ALMEIDA, S. D. B.; MATALLO, M. B. Herbicide-soil interactions applied to maize crop under Brazilian conditions (Cap. 3). In: PRICE, A. J.; KELTON, J. A. (Eds.). **Herbicides – Current research and case studies in use**. Rijeka: Intech, 2013. p. 47-73.
- BONFLEUR, E. J.; TORNISIELO, V. L.; REGITANO, J. B.; LAVORENTI, A. The effects of glyphosate and atrazine mixture on soil microbial population and subsequent impacts on their fate in a tropical soil. **Water, Air, & Soil Pollution** 226: article 21, 10 p., 2015.
- BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R.; ZANELLA, R.; COPETTI, A. C. C. Contaminação de águas superficiais por agrotóxicos em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de Agudo, RS. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** 10, 881-887, 2006.
- BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B. R.; MARONEZE, A. M.; KURZ, M. H. S.; BACAR, N. M.; ZANELLA, R. Investigation of the occurrence of pesticide residues in rural wells and surface water following application to tobacco. **Química Nova** 30, 1872-1876, 2007.
- BOTELHO, R. G.; CURY, J. P.; TORNISIELO, V. L.; SANTOS, J. B. Herbicides and the aquatic environment (Cap. 9). In: HASANEEN, M. N. A. E. (Ed.). **Herbicides – Properties, Synthesis and Control of Weeds**. Rijeka: Intech, 2012. p. 149-164.
- BOUILLY, K.; MCCOMBIE, H.; LEITÃO, A.; LAPÈGUE, S. Persistence of atrazine impact on aneuploidy in Pacific oysters, *Crassostrea gigas*. **Marine Biology** 145, 699-705, 2004.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357/2005**. Brasília, DF, 2005.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 396/2008**. Brasília, DF, 2008.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2914**. Brasília, DF, 2011.
- BRAY, L. D.; SZARKA, A. Z.; HEARD, N. E.; HACKETT, D. S.; KAHRS, R. A. Dietary exposure assessment of the triazine herbicides (Cap. 27). In: LEBARON, H. M.; McFARLAND, J. E.; BURNSIDE, O. C. (Eds.). **The triazine herbicides**. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 413-423.
- BRECKENRIDGE, C. B.; WERNER, C.; STEVENS, J. T.; SUMNER, D. D. Hazard assessment for selected symmetrical and asymmetrical triazine herbicides (Cap. 25). In:

- LEBARON, H. M.; McFARLAND, J. E.; BURNSIDE, O. C. (Eds.). **The triazine herbicides**. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 387-398.
- BRICEÑO, G.; PALMA, G.; DURÁN, N. Influence of organic amendment on the biodegradation and movement of pesticides. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology** 37, 233-271, 2007.
- BRICEÑO, G.; DEMANET, R.; MORA M. L.; PALMA, G. Effect of liquid cow manure on andisol properties and atrazine adsorption. **Journal of Environmental Quality** 37, 1519-1526, 2008.
- BRICEÑO, G.; JORQUERA, M. A.; DEMANET, R.; MORA, M. L.; DURÁN, N.; PALMA, G. Effect of cow slurry amendment on atrazine dissipation and bacterial community structure in an agricultural Andisol. **Science of the Total Environment** 408, 2833-2839, 2010.
- BRIDGES, D. C. Benefits of Triazine Herbicides in Corn and Sorghum Production (Cap. 13). In: LEBARON, H. M.; McFARLAND, J. E.; BURNSIDE, O. C. (Eds.). **The triazine herbicides**. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 163-174.
- BRIGHENTI, A. M.; MORAES, V. J.; OLIVEIRA Jr., R. S.; GAZZIERO, D. L. P.; VOLL, E.; GOMES, J. A. Persistência e fitotoxicidade do herbicida atrazine aplicado na cultura do milho sobre a cultura do girassol em sucessão. **Planta Daninha** 20, 291-297, 2002.
- BRÜHL, C. A.; PIEPER, S.; WEBER, B. Amphibians at risk? Susceptibility of terrestrial amphibian life stages to pesticides. **Environmental Toxicology and Chemistry** 30, 2465-2472, 2011.
- BRUSICK, D. J. An assessment of the genetic toxicity of atrazine: relevance to human health and environmental effects. **Mutation Research** 317, 133-144, 1994.
- CAMARGO, D.; BISPO, K. L.; SENE, L. Associação de *Rhizobium* sp. a duas leguminosas na tolerância à atrazina. **Revista Ceres** 58, 425-431, 2011.
- CAMPOS-PEREIRA, F. D.; OLIVEIRA, C. A.; PIGOSO, A. A.; SILVA-ZACARIN, E. C. M.; BARBIERI, R.; SPATTI, E. F.; MARIN-MORALES, M. A.; SEVERI-AGUIAR, G. D. C. Early cytotoxic and genotoxic effects of atrazine on Wistar rat liver: a morphological, immune-histochemical, biochemical, and molecular study. **Ecotoxicology and Environmental Safety** 78, 170-177, 2012.
- CARATTI, F. C.; REINEHR, M.; FABIANI, M. F.; TURRA, M. A.; BASSO, C. J.; LAMEGO, F. P. **Efeito residual de atrazina na cultura da soja**. In: Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas. Londrina: SBCPD, 2014.
- CARLSON, G. A. Costs impacts if atrazine or triazines were not available to growers (Cap. 4). In: BALLANTINE, L. G.; McFARLAND, J. E.; HACKETT, D. S. (Eds.). **Triazine herbicides: risk assessment**. ACS Symposium Series 683. Washington: American Chemical Society, 1998. p. 35-48.
- CARMO, D. A., CARMO, A. P. B.; PIRES, J. M. B.; OLIVEIRA, J. L. M. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. **Revista Ambiente & Água** 8, 133-143, 2013.
- CARVALHO, F. T.; MORETTI, T. B.; SOUZA, P. A. Efeito do residual no solo de nicosulfuron isolado e em mistura com atrazine sobre culturas agrícolas subsequentes. **Revista Brasileira de Herbicidas** 9, 26-34, 2010
- CARVALHO, N. L.; PIVOTO, T. S. Ecotoxicologia: conceitos, abrangência e importância agronômica. **Monografias Ambientais** 2, 176-192, 2011.
- CASSAL, V. B.; AZEVEDO, L. F.; FERREIRA, R. P.; SILVA, D. G.; SIMÃO, R. S. Agrotóxicos: uma revisão de suas consequências para a saúde pública. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental** 18, 437-445, 2014.

- CELANO, G.; ŠMEJKALOVÁ, D.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Interactions of three s-triazines with humic acids of different structure. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** 56, 7360-7366, 2008.
- CERDEIRA, A. L.; SANTOS, N. A. G.; UETA, J.; SHUHAMA, I. K.; PESSOA, M. C. P. Y.; SMITH JR., S.; LANCHOTE, V. L. Atrazine in water and biodegradation in a recharge area of Guarany Aquifer in Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology** 73, 117-124, 2004.
- CESSNA, A. J. Nonbiological degradation of triazine herbicides: photolysis and hydrolysis (Cap. 23). In: LEBARON, H. M.; McFARLAND, J. E.; BURNSIDE, O. C. (Eds.). **The triazine herbicides**. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 329-353.
- CHALIFOUR, A.; JUNEAU, P. Temperature-dependent sensitivity of growth and photosynthesis of *Scenedesmus obliquus*, *Navicula pelliculosa* and two strains of *Microcystis aeruginosa* to the herbicide atrazine. **Aquatic Toxicology** 103, 9-17, 2011.
- CHAN, K. H.; CHU, W. Atrazine removal by catalytic oxidation processes with or without UV irradiation Part II: an analysis of the reaction mechanisms using LC/ESI-tandem mass spectrometry. **Applied Catalysis B: Environmental** 58, 165-174, 2005.
- CHANG, Y. J.; HUSSAIN, A. K.M. A.; STEPHEN, J. R.; MULLEN, M. D.; WHITE, D. C.; PEACOCK, A. impact of herbicides on the abundance and structure of indigenous β -subgroup ammonia-oxidizer communities in soil microcosms. **Environmental Toxicology and Chemistry** 20, 2462-2468, 2001.
- CHELINHO, S.; MOREIRA-SANTOS, M.; LIMA, D.; SILVA, C.; VIANA, P.; ANDRÉ, S.; LOPES, I.; RIBEIRO, R.; FIALHO, A. M.; VIEGAS, C. A.; SOUSA, J. P. Cleanup of atrazine-contaminated soils: ecotoxicological study on the efficacy of a bioremediation tool with *Pseudomonas* sp. ADP. **Journal of Soils and Sediments** 10, 568-578, 2010.
- CHELINHO, S.; MOREIRA-SANTOS, M.; SILVA, C.; COSTA, C.; VIANA, P.; VIEGAS, C. A.; FIALHO, A. M.; RIBEIRO, R.; SOUSA, J. P. Semifield testing of a bioremediation tool for atrazine-contaminated soils: evaluating the efficacy on soil and aquatic compartments. **Environmental Toxicology and Chemistry** 31, 1564-1572, 2012.
- CHEN, Q.; WANG, H.; YANG, B.; HE, F. The combined effects of atrazine and lead (Pb): Relative microbial activities and herbicide dissipation. **Ecotoxicology and Environmental Safety** 102, 93-99, 2014.
- CHEN, Q.; YANG, B.; WANG, H.; HE, F.; GAO, Y.; SCHEEL, R. A. Soil microbial community toxic response to atrazine and its residues under atrazine and lead contamination. **Environmental Science and Pollution Research** 22, 996-1007, 2015.
- CHENG, G.; SHAPIR, N.; SADOWSKY, M. J.; WACKETT, L. P. Allophanate hydrolase, not urease, functions in bacterial cyanuric acid metabolism. **Applied and Environmental Microbiology** 71, 4437-4445, 2005.
- CHEYNS, K.; MARTIN-LAURENT, F.; BRU, D.; AAMAND, J.; VANHAECKE, L.; DIELS, J.; MERCKX, R.; SMOLDERS, E.; SPRINGAEL, D. Long-term dynamics of the atrazine mineralization potential in surface and subsurface soil in an agricultural field as a response to atrazine applications. **Chemosphere** 86, 1028-1034, 2012.
- CHIRNSIDE, A. E. M.; RITTER, W. F.; RADOSEVICH, M. Biodegradation of aged residues of atrazine and alachlor in a mix-load site soil. **Soil Biology & Biochemistry** 41, 2484-2492, 2009.
- CLEMENTE, Z.; GRILLO, R.; JONSSON, M.; SANTOS, N. Z. P.; FEITOSA, L. O.; LIMA, R.; FRACETO, L. F. Ecotoxicological evaluation of poly(epsilon-caprolactone) nanocapsules containing triazine herbicides. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology** 13, 1-7, 2013.

- CONAB. **Séries históricas de área plantada, produtividade e produção**. 2015. Disponível em < <http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1252&t=2>>. Acesso em: 10 out. 2015.
- COOPER, R. L.; LAWS, S. C.; DAS, P. C.; NAROTSKY, M. G.; GOLDMAN, J. M.; TYREY, E. L.; STOKER, T. E. Atrazine and reproductive function: mode and mechanism of action studies. **Birth Defects Research (Part B)** 80, 98-112, 2007.
- CORREIA, F. V.; LANGENBACH, T. Dinâmica da distribuição e degradação de atrazina em argissolo vermelho-amarelo sob condições de clima tropical úmido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 30, 183-192, 2006.
- CORREIA, F. V.; MACRAE, A.; GUILHERME, L. R. G.; LANGENBACH, T. Atrazine sorption and fate in a Ultisol from humid tropical Brazil. **Chemosphere** 67, 847-854, 2007a.
- CORREIA, F. V.; MERCANTE, F. M.; FABRÍCIO, A. C.; CAMPOS, T. M. P.; VARGAS Jr., E. A.; LANGENBACH, T. Infiltração de atrazina em Latossolo submetido aos sistemas de plantio direto e convencional. **Pesquisa Agropecuária Brasileira** 42, 1617-1625, 2007b.
- CORREIA, F. V.; MERCANTE, F. M.; FABRÍCIO, A. C.; CAMPOS, T. M. P.; VARGAS Jr., E.; LANGENBACH, T. Adsorção de atrazina em solo tropical sob plantio direto e convencional. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente** 17, 37-46, 2007c.
- CORREIA, F. V.; LANGENBACH, T.; CAMPOS, T. M. Avaliação do transporte de atrazina em solos sob diferentes condições de manejo agrícola. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 34, 525-534, 2010.
- CUPUL, W. C.; ABARCA, G. H.; VÁZQUEZ, R. R.; SALMONES, D.; HERNÁNDEZ, R. G.; GUTIÉRREZ, E. A. Response of ligninolytic macrofungi to the herbicide atrazine: dose-response bioassays. **Revista Argentina de Microbiología** 46, 348-357, 2014.
- DANIEL, P. E.; BEDMAR, F.; COSTA, J. L.; APARICIO, V. C. Atrazine and metribuzin sorption in soils of the Argentinean Humid Pampas. **Environmental Toxicology and Chemistry** 21, 2567-2572, 2002.
- DEAN, J. R.; WADE, G.; BARNABAS, I. J. Determination of triazine herbicides in environmental samples. **Journal of Chromatography A**, 733, 295-335, 1996.
- DELGADO-MORENO, L.; SÁNCHEZ-MORENO, L.; PEÑA, A. Assessment of olive cake as soil amendment for the controlled release of triazine herbicides. **Science of the Total Environment** 378, 119-123, 2007.
- DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. T. R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** 18, 1296-1301, 2014.
- DELORENZO, M. E.; SCOTT, G. I.; ROSS, P. E. toxicity of pesticides to aquatic microorganisms: a review. **Environmental Toxicology and Chemistry** 20, 84-98, 2001.
- DEVERS, M.; HENRY, S.; HARTMANN, A.; MARTIN-LAURENT, F. Horizontal gene transfer of atrazine-degrading genes (*atz*) from *Agrobacterium tumefaciens* St96-4 pADP1::Tn5 to bacteria of maizecultivated soil. **Pest Management Science** 61, 870-880, 2005.
- DICK, D. P.; MARTINAZZO, R.; KNICKER, H.; ALMEIDA, P. S. G. Matéria orgânica em quatro tipos de solos brasileiros: composição química e sorção de atrazina. **Química Nova** 33, 14-19, 2010.
- DÍEZ, C.; BARRADO, E.; CASTRILLEJO, Y. Soil-dissipation kinetics of neutral (pendimethalin), basic (terburyn) and acidic (2,4-dichlorophenoxyacetic acid) herbicides used on a rain-fed barley crop in Spain (Cap. 8). In: PIOTROWSKI, K. D. (Ed.). **Herbicides: Properties, Crop Protection and Environmental Hazards**. New York: Nova Science Publishers, 2011. p. 245-262.

- DORES, E. F. G. C.; RIBEIRO, M. L.; PINTO, A. A.; CUNHA, M. L. F.; CARBO, L.; SANTOS, D. G. G.; SOUZA, L. **Herbicidas em águas superficiais e subterrâneas em áreas agrícolas em Primavera do Leste, Mato Grosso**. In: Anais da 56^a Reunião Anual da SBPC, 2004.
- DORES, E. F. G. C.; NAVICKIENE, S.; CUNHA, M. L. F.; CARBO, L.; RIBEIRO, M. L.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Multiresidue determination of herbicides in environmental waters from Primavera do Leste Region (Middle West of Brazil) by SPE-GC-NPD. **Journal of the Brazilian Chemical Society** 17, 866-873, 2006.
- DORES, E. F. G. C.; CARBO, L.; RIBEIRO, M. L.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Pesticide levels in ground and surfacewaters of Primavera do Leste Region, Mato Grosso, Brazil. **Journal of Chromatographic Science** 46, 585-590, 2008.
- EL SEBAÏ, T.; DEVERS-LAMRANI, M.; CHANGEY, F.; ROUARD, N.; MARTIN-LAURENT, F. Evidence of atrazine mineralization in a soil from the Nile Delta: Isolation of *Arthrobacter* sp. TES6, an atrazine-degrading strain. **International Biodeterioration & Biodegradation** 65, 1249-1255, 2011.
- ELIAS, D.; BERNOT, M. J. Effects of atrazine, metolachlor, carbaryl and chlorothalonil on benthic microbes and their nutrient dynamics. **PLOS ONE** 9, article e109190, 7 pp., 2014.
- FANG, H.; LIAN, J.; WANG, H.; CAI, L.; YU, Y. Exploring bacterial community structure and function associated with atrazine biodegradation in repeatedly treated soils. **Journal of Hazardous Materials** 286, 457-465, 2015.
- FARENHORST, A.; TOPP, E.; BOWMAN, B. T.; TOMLIN, A. D. Earthworms and the dissipation and distribution of atrazine in the soil profile. **Soil Biology & Biochemistry** 32, 23-33, 2000.
- FAZLURRAHMAN, BATRA, M.; PANDEY, J.; SURI, C. R.; JAIN, R. K. Isolation and characterization of an atrazine-degrading *Rhodococcus* sp. strain MB-P1 from contaminated soil. **Letters in Applied Microbiology** 49, 721-729, 2009.
- FRAMPTON, G. K.; JÄNSCH, S.; SCOTT-FORDSMAND, J. J.; RÖMBKE, J.; VAN DEN BRINK, P. J. Effects of pesticides on soil invertebrates in laboratory studies: a review and analysis using species sensitivity distributions. **Environmental Toxicology and Chemistry** 25, 2480-2489, 2006.
- GALON, L.; TIRONI, S. P.; FERREIRA, E. A.; ASPIAZU, I.; PINTO, J. J. O. Avaliação do método químico de controle de papuã (*Brachiaria plantaginea*) sobre a produtividade do milho. **Pesquisa Agropecuária Tropical** 40, p. 414-421, 2010.
- GAMMON, D. W.; ALDOUS, C. N.; CARR JR., L. C.; SANBORN, J. R.; PFEIFER, K. F. A risk assessment of atrazine use in California: human health and ecological aspects. **Pest Management Science** 61, 331-355, 2005.
- GEBENDINGER, N.; RADOSEVICH, M. Inhibition of atrazine degradation by cyanazine and exogenous nitrogen in bacterial isolate M91-3. **Applied Microbiology and Biotechnology** 51, 375-381, 1999.
- GERARD, C.; POUILLAIN, V. Variation in the response of the invasive species *Potamopyrgus antipodarum* (Smith) to natural (cyanobacterial toxin) and anthropogenic (herbicide atrazine) stressors. **Environmental Pollution** 138, 28-33, 2005.
- GETENGA, Z. M. Enhanced mineralization of atrazine in compost-amended soil in laboratory studies. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology** 71, 933-941, 2003.
- GETENGA, Z.; DÖRFLER, U.; IWABI, A.; SCHMID, M.; SCHROLL, R. Atrazine and terbuthylazine mineralization by an *Arthrobacter* sp. isolated from a sugarcane-cultivated soil in Kenya. **Chemosphere** 77, 534-539, 2009.

- GHOSH, P. K.; PHILIP, L. Atrazine degradation in anaerobic environment by a mixed microbial consortium. **Water Research** 38, 2277-2284, 2004.
- GHOSH, D.; ROY, K.; WILLIAMSON, K. E.; WHITE, D. C.; WOMMACK, K. E.; SUBLETTE, K. L.; RADOSEVICH, M. prevalence of lysogeny among soil bacteria and presence of 16S rRNA and *trzN* genes in viral-community DNA. **Applied and Environmental Microbiology** 74, 495-502, 2008.
- GHOSH, R. K.; SINGH, N. Adsorption-desorption of metolachlor and atrazine in Indian soils: effect of fly ash amendment. **Environmental Monitoring and Assessment** 185, 1833-1845, 2013.
- GIANESSI, L. P. Benefits of triazine herbicides (Cap. 1). In: BALLANTINE, L. G.; McFARLAND, J. E.; HACKETT, D. S. (Eds.). **Triazine herbicides: risk assessment**. ACS Symposium Series 683. Washington: American Chemical Society, 1998. p. 1-8.
- GIDDINGS, J. M.; HALL JR., L. W. The aquatic ecotoxicology of triazine herbicides (Cap. 27). In: BALLANTINE, L. G.; McFARLAND, J. E.; HACKETT, D. S. (Eds.). **Triazine herbicides: risk assessment**. ACS Symposium Series 683. Washington: American Chemical Society, 1998. p. 347-356.
- GIL, A. C. **Métodos e técnicas de pesquisa social**. 6. ed. São Paulo: Atlas, 2008. 200 p.
- GLÆSNER, N.; BÆLUM, J.; STROBEL, B. W.; JACOBSEN, C. S. Atrazine is not readily mineralised in 24 temperate soils regardless of pre-exposure to triazine herbicides. **Environmental Pollution** 158, 3670-3674, 2010.
- GOMES, J.; DICK, D. P.; SOUZA, R. F. Sorção de atrazina em cambissolo húmico do Rio Grande do Sul sob vegetação nativa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 26, 521-528, 2002.
- GONÇALVES, M. S.; SAMPAIO, S. C.; COELHO, S. R. M.; SUSZEK, F. L.; CORDOVIL, C. M. S. Atrazine bound residues formation and dissipation in subtropical soil under swine wastewater application. **Engenharia Agrícola** 32, 1156-1164, 2012.
- GRAYMORE, M.; STAGNITTIF.; ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. **Environment International** 26, 482-495, 2001.
- GUO, L.; BICKI, T. J.; HINESLY, T. D.; FELSOT, A. Effect of carbon-rich waste materials on movement and sorption of atrazine in a sandy, coarse-textured soil. **Environmental Toxicology and Chemistry** 10, 1273-1282, 1991.
- HANG, S.; NASSETTA, M.; CAÑAS, A. I.; RAMPOLDI, E. A.; FERNÁNDEZ-CANIGIA, M. V.; DÍAZ-ZORITA, M. Changes in the atrazine extractable residues in no-tilled Mollisols. **Soil & Tillage Research** 96, 243-249, 2007a.
- HANG, S.; HOUOT, S.; BARRIUSO, E. Mineralization of ¹⁴C-atrazine in an entic haplustoll as affected by selected winter weed control strategies. **Soil & Tillage Research** 96, 234-242, 2007b.
- HENDERSON, K. L.; BELDEN, J. B.; COATS, J. R. Fate of atrazine in a grassed phytoremediation system. **Environmental Toxicology and Chemistry** 26, 1836-1842, 2007.
- HERNÁNDEZ, M.; MORGANTE, V.; FLORES, C.; VILLALOBOS, P.; GONZÁLEZ, M.; MIRALLES, P.; DINAMARCA, A.; SEEGER, M. Modern approaches for the study of s-triazine herbicide bioremediation in agricultural soils. **Revista de la Ciencia del Suelo y Nutrición Vegetal** 8, 19-30, 2008.
- HOUOT, S.; BARRIUSO, E.; BERGHEAUD, V. Modifications to atrazine degradation pathways in a loamy soil after addition of organic amendments. **Soil Biology & Biochemistry** 30, 2147-2157, 1998.

- HUANG, H.; ZHANG, S.; WU, N.; LUO, L.; CHRISTIE, P. Influence of *Glomus etunicatum/Zea mays* mycorrhiza on atrazine degradation, soil phosphatase and dehydrogenase activities, and soil microbial community structure. **Soil Biology & Biochemistry** 41, 726-734, 2009.
- HUSSAIN, S.; SIDDIQUE, T.; SALEEM, M.; ARSHAD, M.; KHALID, A. Impact of pesticides on soil microbial diversity, enzymes, and biochemical reactions (Cap. 5). **Advances in Agronomy** 102, 159-200, 2009.
- IARC. **IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 73**. Lyon: IARC, 1999. Atrazine; p. 59-113.
- IARC. **Identification of research needs to resolve the carcinogenicity of high priority IARC carcinogens, technical publication n° 42**. Lyon: IARC, 2010.
- IBAMA. **Boletim de Comercialização de Agrotóxicos e Afins. Histórico de vendas 2000-2012**. Brasília: IBAMA, 2012.
- IKEHATA, K.; EL-DIN, M. G.. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. **Journal of Environmental and Engineering Science** 5, 81-135, 2006.
- JABLONOWSKI, N. D.; KOEPPCHEN, S.; HOFMANN, D.; SCHAEFFER, A.; BURAUDEL, P. Spatial distribution and characterization of long-term aged ¹⁴C-labeled atrazine residues in soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** 56, 9548-9554, 2008.
- JABLONOWSKI, N. D.; KÖPPCHEN, S.; HOFMANN, D.; SCHÄFFER, A.; BURAUDEL, P. Persistence of ¹⁴C-labeled atrazine and its residues in a field lysimeter soil after 22 years. **Environmental Pollution** 157, 2126-2131, 2009.
- JABLONOWSKI, N. D.; HAMACHER, G.; MARTINAZZO, R.; LANGEN, U.; KÖPPCHEN, S.; HOFMANN, D.; BURAUDEL, P. Metabolism and persistence of atrazine in several field soils with different atrazine application histories. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** 58, 12869-12877, 2010.
- JABLONOWSKI, N. D.; SCHÄFFER, A.; BURAUDEL, P. Still present after all these years: persistence plus potential toxicity raise questions about the use of atrazine. **Environmental Science and Pollution Research** 18, 328-331, 2011.
- JAVARONI, R. C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova** 22, 58-64, 1999.
- Jl, Y.; DONG, C.; KONG, D.; LU, J. New insights into atrazine degradation by cobalt catalyzed peroxymonosulfate oxidation: kinetics, reaction products and transformation mechanisms. **Journal of Hazardous Materials** 285, 491-500, 2015a.
- Jl, Y.; DONG, C.; KONG, D.; LU, J.; ZHOU, Q. Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides. **Chemical Engineering Journal** 263, 45-54, 2015b.
- KADIAN, N.; GUPTA, A.; SATYA, S.; MEHTA, R. K.; MALIK, A. Biodegradation of herbicide (atrazine) in contaminated soil using various bioprocessed materials. **Bioresource Technology** 99, 4642-4647, 2008.
- KARAM, D. Efeito residual dos herbicidas aplicados na cultura da soja no milho safrinha em sucessão. In: **VIII Seminário Nacional de Milho Safrinha**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2007. p. 175-180.
- KASOZI, G. N.; NKEDI-KIZZA, P.; LI, Y.; ZIMMERMAN, A. R. Sorption of atrazine and ametryn by carbonatic and non-carbonatic soils of varied origin. **Environmental Pollution** 169, 12-19, 2012.

- KERSANTÉ, A.; MARTIN-LAURENT, F.; SOULAS, G.; BINET, F. Interactions of earthworms with atrazine-degrading bacteria in an agricultural soil. **FEMS Microbiology Ecology** 57, 192-205, 2006.
- KHAN, M. S.; CHAUDHRY, P.; WANI, P. A.; ZAIDI, A. Biotoxic effects of the herbicides on growth, seed yield, and grain protein of greengram. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management** 10, 141-146, 2006.
- KLEINSCHMITT, A. R. B.; DICK, D. P.; SELBACH, P. A.; SANTOS, M. Dessorção do herbicida atrazina e atividade microbiana em duas classes de solos do Estado do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural** 36, 1794-1798, 2006.
- KOLEKAR, P. D.; PHUGARE, S. S.; JADHAV, J. P. Biodegradation of atrazine by *Rhodococcus* sp. BCH2 to *N*-isopropylammelide with subsequent assessment of toxicity of biodegraded metabolites. **Environmental Science and Pollution Research** 21, 2334-2345, 2014.
- KOOKANA, R.; HOLZ, G.; BARNES, C.; BUBB, K.; FREMLIN, R.; BOARDMAN, B. Impact of climatic and soil conditions on environmental fate of atrazine used under plantation forestry in Australia. **Journal of Environmental Management** 91, 2649-2656, 2010.
- KOSKINEN, W. C.; BANKS, P. A. Soil movement and persistence of triazine herbicides (Cap. 24). In: LEBARON, H. M.; McFARLAND, J. E.; BURNSIDE, O. C. (Eds.). **The triazine herbicides**. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 355-385.
- KOZLOWSKI, L. A.; KOEHLER, H. S.; PITELLI, R. A. Épocas e extensões do período de convivência das plantas daninhas interferindo na produtividade da cultura do milho (*Zea mays*). **Planta Daninha** 27, 481-490, 2009.
- KRUGER, E. L.; ZHU, B.; COATS, J. R. Relative mobilities of atrazina, five atrazine degradates, metolachlor, and simazine in soils of Iowa. **Environmental Toxicology and Chemistry** 15, 691-695, 1996.
- KRUTZ, L. J.; SENSEMAN, S. A.; MCINNES, K. J.; ZUBERER, D. A.; TIERNEY, D. P. Adsorption and desorption of atrazine, desethylatrazine, deisopropylatrazine, and hydroxyatrazine in vegetated filter strip and cultivated soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** 51, 7379-7384, 2003.
- KRUTZ, L. J.; BURKE, I. C.; REDDY, K. N.; ZABLOTOWICZ, R. N. Evidence for cross-adaptation between *s*-triazine herbicides resulting in reduced efficacy under field conditions. **Pest Management Science** 64, 1024-1030, 2008.
- KRUTZ, L. J.; BURKE, I. C.; REDDY, K. N.; ZABLOTOWICZ, R. M.; PRICE, A. J. Enhanced atrazine degradation: evidence for reduced residual weed control and a method for identifying adapted soils and predicting herbicide persistence. **Weed Science** 57, 427-434, 2009.
- KRUTZ, L. J.; SHANER, D. L.; WEAVER, M. A.; WEBB, R. M. T.; ZABLOTOWICZ, R. M.; REDDY, K. N.; HUANG, Y.; THOMSON, S. J. Agronomic and environmental implications of enhanced *s*-triazine degradation. **Pest Management Science** 66, 461-481, 2010.
- LAIRD, D. A.; KOSKINEN, W. C. Triazine soil interactions (Cap. 21). In: LEBARON, H. M.; McFARLAND, J. E.; BURNSIDE, O. C. (Eds.). **The triazine herbicides**. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 275-299.
- LANCHOTE, V. L.; BONATO, P. S.; CERDEIRA, A. L.; SANTOS, N. A. G.; CARVALHO, D.; GOMES, M. A. HPLC screening and GC-MS confirmation of triazine herbicides residues in drinking water from sugar cane area in Brazil. **Water, Air, & Soil Pollution** 118, 329-337, 2000.

- LANGENBACH, T.; SCHROLL, R.; PAIM, S. Fate and distribution of ^{14}C -atrazine in a tropical oxisol. **Chemosphere** 40, 449-455, 2000.
- LEBARON, H. M.; McFARLAND, J. E.; BURNSIDE, O. C. The Triazine Herbicides: A Milestone in the Development of Weed Control Technology (Cap. 1). In: LEBARON, H. M.; McFARLAND, J. E.; BURNSIDE, O. C. (Eds.). **The triazine herbicides**. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 1-12.
- LI, Q.; LI, Y.; ZHU, X.; CAI, B. Isolation and characterization of atrazine-degrading *Arthrobacter* sp. AD26 and use of this strain in bioremediation of contaminated soil. **Journal of Environmental Sciences** 20, 1226-1230, 2008a.
- LI, K. B.; CHENG, J. T.; WANG, X. F.; ZHOU, Y.; LIU, W. P. Degradation of herbicides atrazine and bentazone applied alone and in combination in soils. **Pedosphere** 18, 265-272, 2008b.
- LIN, T.; WEN, Y.; JIANG, L.; LI, J.; YANG, S.; ZHOU, Q. Study of atrazine degradation in subsurface flow constructed wetland under different salinity. **Chemosphere** 72, 122-128, 2008a.
- LIN, C. H.; LERCH, R. N.; GARRETT, H. E.; GEORGE, M. F. Bioremediation of atrazine-contaminated soil by forage grasses: transformation, uptake, and detoxification. **Journal of Environmental Quality** 37, 196-206, 2008b.
- LUDOVICE, M. T. F.; ROSTON, D. M.; TEIXEIRA FILHO, J. Efeito da faixa-filtro na retenção de atrazina em escoamento superficial. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** 7, 323-328, 2003.
- MAHÍA, J.; DÍAZ-RAVIÑA, M. Atrazine degradation and residues distribution in two acid soils from temperate humid zone. **Journal of Environmental Quality** 36, 826-831, 2007.
- MAHÍA, J.; MARTÍN, A.; CARBALLAS, T.; DÍAZ-RAVIÑA, M. Atrazine degradation and enzyme activities in an agricultural soil under two tillage systems. **Science of the Total Environment** 378, 187-194, 2007.
- MANCUSO, M. A. C.; NEGRISOLI, E.; PERIM, L. Efeito residual de herbicidas no solo ("Carryover"). **Revista Brasileira de Herbicidas** 10, 151-164, 2011.
- MANDELBAUM, R. T.; ALLAN, D. L.; WACKETT, L. P. Isolation and characterization of a *Pseudomonas* sp. that mineralizes the s-triazine herbicide atrazine. **Applied and Environmental Microbiology** 61, 1451-1457, 1995.
- MARCHESAN, E. D.; DEDORDI, G.; TREZZI, M. M.; VIDAL, R. A.; DICK, D. P. Seleção de espécies bioindicadoras para uso em bioensaios de lixiviação e persistência de atrazina no solo. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente** 21, 47-54, 2011.
- MARCHI, G.; MARCHI, E. C. S.; GUIMARÃES, T. G. **Herbicidas: mecanismos de ação e uso**. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2008. 36 p.
- MARIN-MORALES, M. A.; VENTURA-CAMARGO, B. C.; HOSHINA, M. M. Toxicity of herbicides: Impact on aquatic and soil biota and human health (Cap. 16). In: PRICE, A. J.; KELTON, J. A. (Eds.). **Herbicides – Current Research and case studies in use**. Rijeka: Intech, 2013. p. 399-443.
- MARTINAZZO, R.; JABLONOWSKI, N. D.; HAMACHER, G.; DICK, D. P.; BURAUDEL, P. Accelerated Degradation of ^{14}C -atrazine in Brazilian soils from different regions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** 58, 7864-7870, 2010.
- MARTINAZZO, R.; DICK, D. P.; HIRSCH, M. M.; LEITE, S. B.; PERALBA, M. C. R. Sorção de atrazina e de mesotriona em latossolos e estimativa do potencial de contaminação. **Química Nova** 34, 1378-1384, 2011.

- MARTINEZ, B.; TOMKINS, J.; WACKETT, L. P.; WING, R.; SADOWSKY, M. J. Complete nucleotide sequence and organization of the atrazine catabolic plasmid pADP-1 from *Pseudomonas* sp. strain ADP. **Journal of Bacteriology** 183, 5684-5697, 2001.
- MARTIN-LAURENT, F.; PIUTTI, S.; HALLET, S.; WAGSCHAL, I.; PHILIPPOT, L.; CATROUX, G.; SOULAS, G. Monitoring of atrazine treatment on soil bacterial, fungal and atrazine-degrading communities by quantitative competitive PCR. **Pest Management Science** 59, 259-268, 2003.
- MARTINS, C. X.; SALVADOR, P. M.; JESUS, J. D.; FERREIRA, L. F. R.; AMÉRICO, J. H. P.; TORRES, N. H. Análise de atrazina em amostras de água e solo por cromatografia gasosa (GC-ECD). **Bioenergia em Revista: Diálogos** 3, 128-138, 2014.
- MASAPHY, S.; MANDELBAUM, R. T. Atrazine mineralization in slurries from soils irrigated with treated waste water. **Applied Soil Ecology** 6, 283-291, 1997.
- MATOS, A. T.; PINHO, A. P.; COSTA, L. M.; MORRIS, L. A. Streamside management zone (SMZ) efficiency in herbicide retention from simulated surface flow. **Planta Daninha** 26, 131-142, 2008.
- MEROTTO Jr., A.; FISCHER, A. J. Absorção e translocação de herbicidas nas plantas. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. (Eds.). **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2004. p. 89-104.
- MONARD, C.; MARTIN-LAURENT, F.; VECCHIATO, C.; FRANCEZ, A. J.; VANDENKOORNHUYSE, P.; BINET, F. Combined effect of bioaugmentation and bioturbation on atrazine degradation in soil. **Soil Biology & Biochemistry** 40, 2253-2259, 2008.
- MONARD, C.; VANDENKOORNHUYSE, P.; LE BOT, B.; BINET, F. Relationship between bacterial diversity and function under biotic control: the soil pesticide degraders as a case study. **The ISME Journal** 5, 1048-1056, 2011.
- MONARD, C.; MARTIN-LAURENT, F.; LIMA, O.; DEVERS-LAMRANI, M.; BINET, F. Estimating the biodegradation of pesticide in soils by monitoring pesticide-degrading gene expression. **Biodegradation** 24, 203-213, 2013.
- MOORMAN, T. B.; COWAN, J. K.; ARTHUR, E. L.; COATS, J. R. Organic amendments to enhance herbicide biodegradation in contaminated soils. **Biology and Fertility of Soils** 33, 541-545, 2001.
- MORAES, N. V.; GRANDO, M. D.; VALERIO, D. A. R.; OLIVEIRA, D. P. Exposição ambiental a desreguladores endócrinos: alterações na homeostase dos hormônios esteroidais e tireoideanos. **Revista Brasileira de Toxicologia** 21, 1-8, 2008.
- MOREIRA, R. A.; MANSANO, A. S.; SILVA, L. C.; ROCHA, O. A comparative study of the acute toxicity of the herbicide atrazine to cladocerans *Daphnia magna*, *Ceriodaphnia silvestrii* and *Macrothrix flabelligera*. **Acta Limnologica Brasiliensia** 26, 1-8, 2014.
- MORENO, J. L.; ALIAGA, A.; NAVARRO, S.; HERNÁNDEZ, T.; GARCÍA, C. Effects of atrazine on microbial activity in semiarid soil. **Applied Soil Ecology** 35, 120-127, 2007.
- MUDHOO, A.; GARG, V. K. Sorption, transport and transformation of atrazine in soils, minerals and composts: a review. **Pedosphere** 21, 11-25, 2011.
- MUELLER, T. C.; STECKEL, L. E.; RADOSEVICH, M. Effect of soil pH and previous atrazine use history on atrazine degradation in a Tennessee field soil. **Weed Science** 58, 478-483, 2010.
- NAKAGAWA, L. E.; ANDRÉA, M. M. Degradação e formação de resíduos não-extraíveis ou ligados do herbicida atrazina em solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira** 35, 1509-1515, 2000.

- NGIGI, A. N.; GETENGA, Z. M.; BOGA, H. I.; NDALUT, P. K. Biodegradation of *s*-triazine herbicide atrazine by *Enterobacter cloacae* and *Burkholderia cepacia* sp. from long-term treated sugarcane-cultivated soils in Kenya. **Journal of Environmental Science and Health, Part B** 47, 769-778, 2012.
- NGIGI, A. N.; GETENGA, Z. M.; DÖRFLER, U.; BOGA, H. I.; KURIA, B.; NDALUT, P.; SCHROLL, R. Effects of carbon amendment on in situ atrazine degradation and total microbial biomass. **Journal of Environmental Science and Health, Part B** 48, 40-48, 2013.
- NOGUEIRA, E. N.; DORES, E. F. G. C.; PINTO, A. A.; AMORIM, R. S. S.; RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI C. Currently used pesticides in water matrices in Central-Western Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society** 23, 1476-1487, 2012.
- NOVAIS, S. C.; SOARES, A. M. V. M.; AMORIM, M. J. B. Can avoidance in *Enchytraeus albidus* be used as a screening parameter for pesticides testing? **Chemosphere** 79, 233-237, 2010.
- NUNES, A. L.; VIDAL, R. A.; GOULART, I. C. G. R.; KALSING, A. Tolerância de espécies de inverno a herbicidas residuais. **Scientia Agraria** 8, 443-448, 2007.
- ODUKKATHIL, G.; VASUDEVAN, N. Toxicity and bioremediation of pesticides in agricultural soil. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology** 12, 421-444, 2013.
- OLIVEIRA Jr., R. S.; KOSKINEN, W. C.; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Research** 41, 97-110, 2001.
- OLIVEIRA Jr., R. S. Atividade residual de imazaquin e alachlor+atrazine para plantio seqüencial de canola. **Ciência Rural** 31, 219-224, 2001.
- OMOTAYO, A. E.; ILORI, M. O.; AMUND, O. O.; GHOSH, D.; ROY, K.; RADOSEVICH, M. Establishment and characterization of atrazine degrading cultures from Nigerian agricultural soil using traditional and Bio-Sep bead enrichment techniques. **Applied Soil Ecology** 48, 63-70, 2011.
- OSTROFSKY, E. B.; ROBINSON, J. B.; TRAINA, S. J.; TUOVINEN, O. H. Analysis of atrazine-degrading microbial communities in soils using most-probable-number enumeration, DNA hybridization, and inhibitors. **Soil Biology & Biochemistry** 34, 1449-1459, 2002.
- PACÁKOVÁ, V.; ŠTULÍK, K.; JISKRA, J. High-performance separations in the determination of triazine herbicides and their residues. **Journal of Chromatography A** 754, 17-31, 1996.
- PALMA, P.; PALMA, V. L.; MATOS, C.; FERNANDES, R. M.; BOHN, A.; SOARES, A. M. V. M.; BARBOSA, I. R. Assessment of the pesticides atrazine, endosulfan sulphate and chlorpyrifos for juvenoid-related endocrine activity using *Daphnia magna*. **Chemosphere** 76, 335-340, 2009a.
- PALMA, P.; PALMA, V. L.; MATOS, C.; FERNANDES, R. M.; BOHN, A.; SOARES, A. M. V. M.; BARBOSA, I. R. Effects of atrazine and endosulfan sulphate on the ecdysteroid system of *Daphnia magna*. **Chemosphere** 74, 676-681, 2009b.
- PEIXOTO, M. F. S. P.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L. Degradação e formação de resíduos ligados de ¹⁴C-atrazina em Latossolo Vermelho Escuro e Glei Húmico. **Scientia Agricola** 57, 147-151, 2000.
- PIKE, D. R.; KNAKE, E. L.; McGLAMERY, M. D. Weed control trends and practices in North America (Cap 4). In: LEBARON, H. M.; McFARLAND, J. E.; BURNSIDE, O. C. (Eds.). **The triazine herbicides**. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 45-56.

- PINHEIRO, A.; SILVA, M. R.; KRAISCH, R. Presença de pesticidas em águas superficiais e subterrâneas na bacia do Itajaí, SC. **Revista de Gestão de Água da América Latina** 7, 17-26, 2010.
- PINHEIRO, A.; MORAES, J. C. S.; SILVA, M. R. Pesticidas no perfil de solos em áreas de plantação de cebolas em Ituporanga, SC. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** 15, 533-538, 2011.
- PROCÓPIO, S. O.; PIRES, F. R.; WERLANG, R. C.; SILVA, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; MENDONÇA, E. S.; SANTOS, J. B.; EGREJA FILHO, F. B. Sorção do herbicida atrazine em complexos organominerais. **Planta Daninha** 19, 391-400, 2001.
- PROSEN, H.; ZUPANČIČ-KRALJ, L. Evaluation of photolysis and hydrolysis of atrazine and its first degradation products in the presence of humic acids. **Environmental Pollution** 133, 517-529, 2005.
- PROSEN, H. Fate and determination of triazine herbicides in soil (Cap. 3). In: HASANEEN, M. N. A. E. (Ed.). **Herbicides – Properties, Synthesis and Control of Weeds**. Rijeka: Intech, 2012. p. 43-58.
- QUEIROZ, M. E. C.; LANÇAS, F. M. HRGC study of sorption and desorption of atrazine, ametryn and metolachlor on Brazilian soils. **Journal of the Brazilian Chemical Society** 8, 1-6, 1997.
- QIAO, X.; MA, L.; HUMMEL, H. E. Persistence of atrazine and occurrence of its primary metabolites in three soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** 44, 2846-2848, 1996.
- RAMAKRISHNAN, B.; MEGHARAJ, M.; VENKATESWARLU, K.; NAIDU, R.; SETHUNATHAN, N. The impacts of environmental pollutants on microalgae and cyanobacteria. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology** 40 699-821, 2010.
- REBELO, R. M.; CALDAS, E. D. Avaliação de risco ambiental de ambientes aquáticos afetados pelo uso de agrotóxicos. **Química Nova** 37, 1199-1208, 2014.
- RENAULT, T. Effects of pesticides on marine bivalves: what do we know and what do we need to know? (Cap. 12). In: STOYTCHIEVA, M. (Ed.) **Pesticides in the modern world - Risks and benefits**. Rijeka: Intech, 2011. p. 227-240.
- RHINE, E. D.; FUHRMANN, J. J.; RADOSEVICH, M. Microbial community responses to atrazine exposure and nutrient availability: linking degradation capacity to community structure. **Microbial Ecology** 46, 145-160, 2003.
- ROHR, J. R.; MCCOY, K. A. A qualitative meta-analysis reveals consistent effects of atrazine on freshwater fish and amphibians. **Environmental Health Perspectives** 118, 20-32, 2010.
- ROS, M.; GOBERNA, M.; MORENO, J. L.; HERNANDEZ, T.; GARCÍA, C.; INSAM, H.; PASCUAL, J. A. Molecular and physiological bacterial diversity of a semi-arid soil contaminated with different levels of formulated atrazine. **Applied Soil Ecology** 34, 93-102, 2006.
- ROUSSEAUX, S.; HARTMANN, A.; SOULAS, G. Isolation and characterisation of new Gram-negative and Gram-positive atrazine degrading bacteria from different French soils. **FEMS Microbiology Ecology** 36, 211-222, 2001.
- ROUSSEAUX, S.; SOULAS, G.; HARTMANN, A. Plasmid localisation of atrazine-degrading genes in newly described *Chelatobacter* and *Arthrobacter* strains. **FEMS Microbiology Ecology** 41, 69-75, 2002.
- SABATINI, M. A.; PEDERZOLI, A.; FRATELLO, B.; BERTOLANI, R. Microarthropod communities in soil treated with atrazine. **Bolletino di Zoologia** 46, 333-341, 1979.

- SANTORO, P. H.; CAVAGUCHI, S. A.; ALEXANDRE, T. M.; ZORZETTI, J.; NEVES, P. M. O. J. *In vitro* sensitivity of antagonistic *Trichoderma atroviride* to herbicides. **Brazilian Archives of Biology and Technology** 57, 238-243, 2014.
- SANTOS, K. C.; MARTINEZ, C. B. R. Genotoxic and biochemical effects of atrazine and Roundup®, alone and in combination, on the Asian clam *Corbicula fluminea*. **Ecotoxicology and Environmental Safety** 100, 7-14, 2014.
- SAGARKAR, S.; NOUSIAINEN, A.; SHALIGRAM, S.; BJÖRKLÖF, K.; LINDSTRÖM, K.; JØRGENSEN, K. S.; KAPLEY, A. Soil mesocosm studies on atrazine bioremediation. **Journal of Environmental Management** 139, 208-216, 2014.
- SATAPANAJARU, T.; ANURAKPONGSATORN, P.; PENGTHAMKEERATI, P.; BOPARAI, H. Remediation of atrazine-contaminated soil and water by nano zerovalent iron. **Water, Air, & Soil Pollution** 192, 349-359, 2008.
- SATHIAKUMAR, N.; MACLENNAN, P. A.; MANDEL, J.; DELZELL, E. A review of epidemiologic studies of triazine herbicides and cancer. **Critical Reviews in Toxicology** 41(S1), 1-34, 2011.
- SATSUMA, K. Complete biodegradation of atrazine by a microbial community isolated from a naturally derived river ecosystem (microcosm). **Chemosphere** 77, 590-596, 2009.
- SCHMIDT, T. D.; SALTON, J. C.; SCORZA Jr., R. P. Sorção e desorção de tiametoxam e atrazina em solo sob diferentes sistemas de manejo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** 19, 613-618, 2015.
- SCHWAB, A. P.; SPLICHAL, P. A.; BANKS, M. K. Adsorption of atrazine and alachlor to aquifer material and soil. **Water, Air, and Soil Pollution** 177, 119-134, 2006.
- SEBIOMO, A.; OGUNDERO, V. W.; BANKOLE, S. A. Effect of four herbicides on microbial population, soil organic matter and dehydrogenase activity. **African Journal of Biotechnology** 10, 770-778, 2011.
- SEGHERS, D.; VERTHE, K.; REHEUL, D.; BULCKE, R.; SICILIANO, S. D.; VERSTRAETE, W.; TOP, E. M. Effect of long-term herbicide applications on the bacterial community structure and function in an agricultural soil. **FEMS Microbiology Ecology** 46, 139-146, 2003.
- SENE, L.; CONVERTI, A.; SECCHI, G. A. R.; SIMÃO, R. C. G. New aspects on atrazine biodegradation. **Brazilian Archives of Biology and Technology** 53, 487-496, 2010.
- SEQUINATTO, L.; REICHERT, J. M.; SANTOS, D. R.; REINERT, D. J.; COPETTI, A. C. C. Occurrence of agrochemicals in surface waters of shallow soils and steep slopes cropped to tobacco. **Química Nova** 36, 768-772, 2013.
- SEVERI-AGUIAR, G. D. C.; SILVA-ZACARIN, E. C. M. Effects of herbicide atrazine in experimental animal models (Cap. 15). In: HASANEEN, M. N. A. E. (Ed.). **Herbicides – Properties, Synthesis and Control of Weeds**. Rijeka: Intech, 2012. p. 285-296.
- SIELKEN JR., R. L.; BRETZLAFF, R. S.; VALDEZ-FLORES, C. Probabilistic Risk Assessment Using Atrazine and Simazine as a Model (Cap. 31). In: LEBARON, H. M.; McFARLAND, J. E.; BURNSIDE, O. C. (Eds.). **The triazine herbicides**. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 477-499.
- SIMONEAUX, B. J.; GOULD, T. J. Plant uptake and metabolism of triazine herbicides (Cap. 7). In: LEBARON, H. M.; McFARLAND, J. E.; BURNSIDE, O. C. (Eds.). **The triazine herbicides**. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 73-99.
- SINGH, S. B.; LAL, S. P.; PANT, S.; KULSHRESTHA, G. Degradation of atrazine by an acclimatized soil fungal isolate. **Journal of Environmental Science and Health Part B** 43, 27-33, 2008.

- SINKKONEN, A.; KAUPPI, S.; PUKKILA, V.; NAN, H.; PŁOCINICZAK, T.; KONTRO, M.; STRÖMMER, R.; ROMANTSCHUK, M. Previous exposure advances the degradation of an anthropogenic s-triazine regardless of soil origin. **Journal of Soils and Sediments** 13, 1430-1438, 2013.
- SMITH, D.; ALVEY, S.; CROWLEY, D. E. Cooperative catabolic pathways within an atrazine-degrading enrichment culture isolated from soil. **FEMS Microbiology Ecology** 53, 265-273, 2005.
- SOLOMON, K. R.; BAKER, D. B.; RICHARDS, R. P.; DIXON, K. R.; KLAINE, S. J.; LA POINT, T. W.; KENDALL, R. J.; WEISSKOPF, C. P.; GIDDINGS, J. M.; GIESY, J. P.; HALL JR., L. W.; WILLIAMS, W. M. Ecological risk assessment of atrazine in North American surface waters. **Environmental Toxicology and Chemistry** 15, 31-76, 1996.
- SOLOMON, K. R.; COOPER, D. Probabilistic assessment of laboratory-derived acute toxicity data for the triazine herbicides to aquatic organisms (Cap. 28). In: LEBARON, H. M.; McFARLAND, J. E.; BURNSIDE, O. C. (Eds.). **The triazine herbicides**. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 425-438.
- SOLOMON, K. R.; CARR, J. A.; DU PREEZ, L. H.; GIESY, J. P.; KENDALL, R. J.; SMITH, E. E.; VAN DER KRAAK, G. J. Effects of atrazine on fish, amphibians, and aquatic reptiles: a critical review. **Critical Reviews in Toxicology** 38, 721-772, 2008.
- SOLOMON, R. D. J.; KUMAR, A.; SANTHI, V. S. Atrazine biodegradation efficiency, metabolite detection, and *trzD* gene expression by enrichment bacterial cultures from agricultural soil. **Journal of Zhejiang University - Science B (Biomedicine & Biotechnology)** 14, 1162-1172, 2013.
- SOUZA, M. D.; BASSOI, L. H.; BACCHI, O. O. S.; REICHARDT, K.; HERMES, L. C.; ABAKERLI, R. B.; PILOTTO, J. E. Atrazine movement in a dark red latosol of the tropics. **Scientia Agricola** 54 (nº especial), 116-120, 1997.
- SOUZA, M. L.; NEWCOMBE, D.; ALVEY, S.; CROWLEY, D. E.; HAY, A.; SADOWSKY, M. J.; WACKETT, L. P. Molecular basis of a bacterial consortium: interspecies catabolism of atrazine. **Applied and Environmental Microbiology** 64, 178-184, 1998.
- SOUZA, V.; CARBO, L.; DORES, E. F. G. C.; RIBEIRO, M. L.; VECCHIATO, A. B.; WEBER, O. L. S.; PINTO, A. A.; SPADOTTO, C. A.; CUNHA, M. L. F. **Determinação de pesticidas em água de poços tubulares em áreas de cultura de algodão na microrregião de Primavera do Leste, Mato Grosso**. In: XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2004.
- STALEY, Z. R.; ROHR, J. R.; SENKBEIL, J. K.; HARWOOD, V. J. Agrochemicals indirectly increase survival of *E. coli* O157:H7 and indicator bacteria by reducing ecosystem services. **Ecological Applications** 24, 1945-1953, 2014.
- STEINBERG, C. E. W.; LORENZ, R.; SPIESER, O. H. Effects of atrazine on swimming behavior of zebrafish, *Brachydanio rerio*. **Water Research** 29, 981-985, 1995.
- STRONG, L. C.; ROSENDAHL, C.; JOHNSON, G.; SADOWSKY, M. J.; WACKETT, L. P. *Arthrobacter aurescens* TC1 metabolizes diverse s-triazine ring compounds. **Applied and Environmental Microbiology** 68, 5973-5980, 2002.
- TAVELLA, L. B.; SILVA, I. N.; FONTES, L. O.; DIAS, J. R. M.; SILVA, M. I. L. O uso de agrotóxicos na agricultura e suas consequências toxicológicas e ambientais. **Agropecuária Científica no Semi-Árido** 7, 6-12, 2011.
- TCHOUNWOUL, P. B.; WILSON, B.; ISHAQUE, A.; RANSOME, R.; HUANG, M.-J.; LESZCZYNSKI, J. Toxicity assessment of atrazine and related triazine compounds in the microtox assay, and computational modeling for their structure-activity relationship. **International Journal of Molecular Sciences** 1, 63-74, 2000.

- TORRENTS, A.; ANDERSON, B. G.; BILBOULIAN, S.; JOHNSON, W. E.; HAPEMAN, C. J. Atrazine photolysis: Mechanistic investigations of direct and nitrate-mediated hydroxy radical processes and the influence of dissolved organic carbon from the Chesapeake Bay. **Environmental Science and Toxicology** 31, 1476-1482, 1997.
- TORTELLA, G. R.; MELLA-HERRERA, R. A.; SOUSA, D. Z.; RUBILAR, O.; ACUÑA, J. J.; BRICEÑO, G.; DIEZ, M. C. Atrazine dissipation and its impact on the microbial communities and community level physiological profiles in a microcosm simulating the biomixture of on-farm biopurification system. **Journal of Hazardous Materials** 260, 459-467, 2013.
- TRAGHETTA, D. G.; VAZ, C. M. P.; MACHADO, S. A. S.; CRESTANA, S.; VIEIRA, E. M.; MARTIN-NETO, L. Mecanismos de sorção da atrazina em solos: estudos espectroscópicos e polarográficos. **Comunicado Técnico EMBRAPA** 14, 1-7, 1996.
- TUOVINEN, O. H.; DESHMUKH, V.; ÖZKAYA, B.; RADOSEVICH, M. Kinetics of aerobic and anaerobic biomineralization of atrazine in surface and subsurface agricultural soils in Ohio. **Journal of Environmental Science and Health, Part B** 50, 718-726, 2015.
- UDIKOVIĆ-KOLIĆ, N.; HRŠAK, D.; KOLAR, A. B.; PETRIĆ, I.; STIPIČEVIC, S.; SOULAS, G.; MARTIN-LAURENT, F. Combined metabolic activity within an atrazine-mineralizing community enriched from agrochemical factory soil. **International Biodeterioration & Biodegradation** 60, 299-307, 2007.
- UDIKOVIĆ-KOLIĆ, N.; HRŠAK, D.; DEVERS, M.; KLEPAC-CERAJ, V.; PETRIĆ, I.; MARTIN-LAURENT, F. Taxonomic and functional diversity of atrazine-degrading bacterial communities enriched from agrochemical factory soil. **Journal of Applied Microbiology** 109, 355-367, 2010.
- UDIKOVIĆ-KOLIĆ, N.; SCOTT, C.; MARTIN-LAURENT, F. Evolution of atrazine-degrading capabilities in the environment. **Applied Microbiology and Biotechnology** 96, 1175-1189, 2012.
- UETA, J.; PEREIRA, N. L.; SHUHAMA, I. K.; CERDEIRA, A. L. Biodegradação de herbicidas e biorremediação. **Biociência** 10, 10-13, 1999.
- USEPA. Endocrine Disruptor Screening Program. **Weight of evidence analysis of potential interaction with the estrogen, androgen or thyroid pathways. Chemical: atrazine.** Washington: USEPA, 2015. 167 pp.
- VAISHAMPAYAN, P. A.; KANEKAR, P. P.; DHAKEPHALKAR, P. K. Isolation and characterization of *Arthrobacter* sp. strain MCM B-436, an atrazine-degrading bacterium, from rhizospheric soil. **International Biodeterioration & Biodegradation** 60, 273-278, 2007.
- VARGAS, L.; TOMM, G. O.; RUCHEL, Q.; KASPARY, T. E. Seletividade de herbicidas para a canola PFB-2. **Documentos online** 130. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2011. 14 p.
- VASCONCELOS, F. C. W.; NÓBREGA, J. C. A.; GUERREIRO, M. C.; JESUS, E. A.; JULIÃO, L. G. F.; CURI, N. Mobilidade do herbicida atrazina em amostras de latossolos vermelhos sob calagem e adubação fosfatada. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente** 18, 133-146, 2008.
- VASCONCELOS, M. C. C.; SILVA, A. F. A.; LIMA, R. S. Interferência de plantas daninhas sobre plantas cultivadas. **Agropecuária Científica no Semiárido** 8, 1-6, 2012.
- VENTURA, B. C.; ANGELIS, D. F.; MARIN-MORALES, M. A. Mutagenic and genotoxic effects of the atrazine herbicide in *Oreochromis niloticus* (Perciformes, Cichlidae) detected by the micronuclei test and the comet assay. **Pesticide Biochemistry and Physiology** 90, 42-51, 2008.

- VERCELLINO, M.; GÓMEZ, M. A. Denitrifying capacity of rhizobial strains of Argentine soils and herbicide sensitivity. **Annals of Microbiology** 63, 1563-1570, 2013.
- VIEGAS, C. A.; CHELINHO, S.; MOREIRA-SANTOS, M.; COSTA, C.; GIL, F. N.; SILVA, C.; LIMA, D.; RIBEIRO, R.; SOUSA, J. P. FIALHO, A. M. Bioremediation of soils contaminated with atrazine and other s-triazine herbicides: current state and prospects (Cap. 1). In: DANIELS, J. A. (Ed.) **Advances in Environmental Research**. v. 6. New York: Nova Science Publishers, 2012. p. 1-49.
- VOETS, J. P.; MEERSCHMAN, P.; VERSTRAETE, W. Soil microbiological and biochemical effects of long-term atrazine applications. **Soil Biology & Biochemistry** 6, 149-152, 1974.
- VONBERG, D.; HOFMANN, D.; VANDERBORGHT, J.; LELICKENS, A.; KÖPPCHEN, S.; PÜTZ, T.; BURAUER, P.; VERECKEN, H. Atrazine soil core residue analysis from an agricultural field 21 years after its ban. **Journal of Environmental Quality** 43, 1450-1459, 2014.
- VRYZAS, Z.; PAPADAKIS, E. N.; ORIAKLI, K.; MOYSIADIS, T. P.; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E. Biotransformation of atrazine and metolachlor within soil profile and changes in microbial communities. **Chemosphere** 89, 1330-1338, 2012.
- WACKETT, L. P.; SADOWSKY, M. J.; MARTINEZ, B.; SHAPIR, N. Biodegradation of atrazine and related s-triazine compounds: from enzymes to field studies. **Applied Microbiology and Biotechnology** 58, 39-45, 2002.
- WANG, Q.; XIE, S. Isolation and characterization of a high-efficiency soil atrazine-degrading *Arthrobacter* sp. strain. **International Biodeterioration & Biodegradation** 71, 61-66, 2012.
- WANG, J. H.; ZHU, L. S.; MENG, Y.; WANG, J.; XIE, H.; ZHANG, Q. M. the combined stress effects of atrazine and cadmium on the earthworm *Eisenia fetida*. **Environmental Toxicology and Chemistry** 31, 2035-2040, 2012.
- WANG, Q.; XIE, S.; HU, R. Bioaugmentation with *Arthrobacter* sp. strain DAT1 for remediation of heavily atrazine-contaminated soil. **International Biodeterioration & Biodegradation** 77, 63-67, 2013.
- WANG, J.; ZHU, L.; WANG, Q.; WANG, J.; XIE, H. Isolation and characterization of atrazine mineralizing *Bacillus subtilis* strain HB-6. **PLoS ONE** 9, e107270, 9 pp., 2014.
- XING, H.; WANG, Z.; WU, H.; ZHAO, X.; LIU, T.; LI, S.; XU, S. Assessment of pesticide residues and gene expression in common carp exposed to atrazine and chlorpyrifos: health risk assessments. **Ecotoxicology and Environmental Safety** 113, 491-498, 2015.
- ZABLOTOWICZ, R. M.; WEAVER, M. A.; LOCKE, M. A. Microbial adaptation for accelerated atrazine mineralization/degradation in Mississippi Delta soils. **Weed Science** 54, 538-547, 2006.
- ZABLOTOWICZ, R. M.; KRUTZ, L. J.; WEAVER, M. A.; ACCINELLI, C.; REDDY, K. N. Glufosinate and ammonium sulfate inhibit atrazine degradation in adapted soils. **Biology and Fertility of Soils** 45, 19-26, 2008.
- ZHANG, Y.; JIANG, Z.; CAO, B.; HU, M.; WANG, Z.; DONG, X. Metabolic ability and gene characteristics of *Arthrobacter* sp. strain DNS10, the sole atrazine-degrading strain in a consortium isolated from black soil. **International Biodeterioration & Biodegradation** 65, 1140-1144, 2011.
- ZHANG, Y.; CAO, B.; JIANG, Z.; DONG, X.; HU, M.; WANG, Z. Metabolic ability and individual characteristics of an atrazine-degrading consortium DNC5. **Journal of Hazardous Materials** 237-238, 376-381, 2012.
- ZHANG, Y.; GE, S.; JIANG, M.; JIANG, Z.; WANG, Z.; MA, B. Combined bioremediation of atrazine-contaminated soil by *Pennisetum* and *Arthrobacter* sp. strain DNS10. **Environmental Science and Pollution Research** 21, 6234-6238, 2014.

ZELJEZIC, D.; GARAJ-VRHOVAC, V.; PERKOVIC, P. Evaluation of DNA damage induced by atrazine and atrazine-based herbicide in human lymphocytes in vitro using a comet and DNA diffusion assay. **Toxicology in Vitro** 20, 923-935, 2006.