UFSM

Artigo

AVALIAÇÃO DE PESTICIDAS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SANTA MARIA, RIO GRANDE DO SUL, BRASIL

FÁBIO FERREIRA GONÇALVES

PPGEC

Santa Maria – RS

2004

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Tecnologia
Programa de Pós - Graduação em Engenharia Civil

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Artigo.

AVALIAÇÃO DE PESTICIDAS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SANTA MARIA, RIO GRANDE DO SUL, BRASIL

elaborado por:
FÁBIO FERREIRA GONAÇALVES

Como requisito parcial para obtenção do grau de:
Especialização em Gestores Regionais de Recursos Hídricos

COMISSÃO ORGANIZADORA:

_____
Prof. Dr. José Luis Silvério da Silva
(Presidente / Orientador)

_____
Carlos Ernando da Silva
(Professor Dr.)

_____
Maria do Carmo Cauduru Gastaldini
(Professora Dra.)

Santa Maria, agosto de 2004.

RESUMO

A agricultura irrigada visando a produção de alimentos é a que mais contribui para o redirecionamento das águas de seus percursos naturais. No Brasil metade da água consumida é utilizada para irrigação sendo que o estado do Rio Grande do Sul consome 34% do total.

Na Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria, uma das principais atividades econômicas é a cultura de arroz irrigado. Nesta cultura são utilizados diversos pesticidas com diferentes tempos de persistência e também com potencial de contaminação não só das águas superficiais mas também das águas subterrâneas em suas zonas de recarga, pois podem infiltrar nos reservatórios subterrâneos com contaminantes químicos.

Neste trabalho procurou-se avaliar a possível contaminação das águas superficiais nesta Bacia Hidrográfica por ser uma das mais utilizadas na cultura do arroz irrigado no estado, e também por servir de projeto piloto de estudos para outorga dos recursos hídricos, além de dispor-se sobre áreas de afloramento do Sistema Aqüífero Guarani.

INTRODUÇÃO

A água é um recurso essencial para a sustentação da vida, do meio ambiente e do conjunto de atividades que movem a economia de um país, com destaque para a agricultura. A agricultura irrigada visando a prática da produção de alimentos é a que mais contribui para o redirecionamento das águas de seus percursos naturais. Atualmente, a irrigação é utilizada em 17% das áreas aráveis do planeta, sendo responsável por 40% da produção mundial de alimentos. Aproximadamente 70% do total das águas retiradas do sistema global de rios, lagos e mananciais subterrâneos são utilizados para irrigação. Os 30% restantes são utilizados para outros fins (industrial, geração de energia, recreação)[1].

Apesar do Brasil ser detentor de aproximadamente 10% das águas doces do planeta, a maior parte dessa água, aproximadamente 70%, está localizado na bacia Amazônica, região de menor índice demográfico do país. Em relação a água consumida no Brasil, metade ocorre na agricultura irrigada, a qual está vinculada a aproximadamente 5% da área cultivada[1-3]. A prática da irrigação se constitui no maior usuário de águas no país. A região Sul demanda cerca de 41% (o Rio Grande do Sul, RS, demanda 34% do total usado no Brasil) da água usada na irrigação[2]. A água é um dos mais importantes fatores na produção do arroz, pois influencia nas características da planta, nas condições nutricionais do solo, no controle da temperatura e das plantas daninhas[4].

Depois da aplicação de um pesticida, vários processos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos determinam seu comportamento. O destino de pesticidas no ambiente é governado por processos de retenção (adsorção, absorção), de transformação (degradação) e de transporte (deriva, volatilização, lixiviação, escoamento superficial), e por interações desses processos como mostra a Figura 1. Além da variedade de processos envolvidos na determinação do destino ambiental de pesticidas, diferenças nas estruturas e propriedades das substâncias químicas, e nas características e condições ambientais, podem afetar esses processos[5].

As maiores rotas de transferência de pesticidas para sistemas aquáticos são o escoamento superficial e a drenagem. O tipo de planta e a topografia do terreno têm decisiva importância na maioria desses processos[6]. Assim, a dinâmica dos agroquímicos no solo está relacionada com a precipitação pluvial e a irrigação[7].

Devido ao fato dos mananciais de água serem fontes de água potável, muitas agências ambientais têm imposto legislações rigorosas a respeito da qualidade dessas águas.

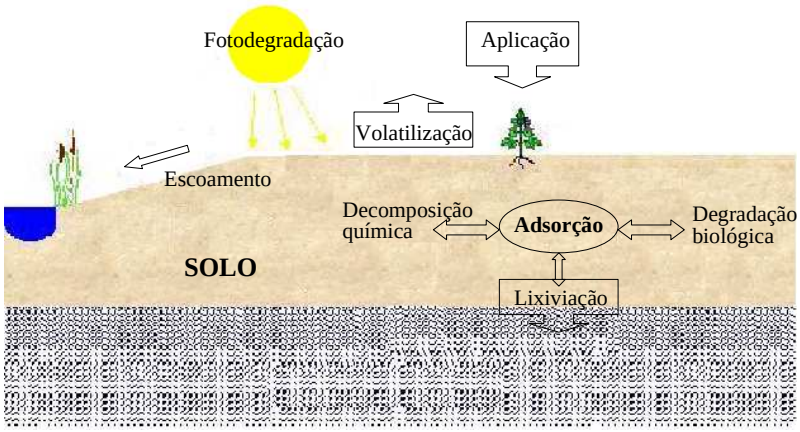

Figura 1: Diagrama esquemático das vias de poluição por pesticidas.

A União Européia estabelece os limites mais rígidos. Para água potável, a concentração máxima permitida é de 0,1 μg L^{-1} para pesticidas individuais e de 0,5 μg L^{-1} para a soma de pesticidas, incluindo produtos de transformação tóxicos[8-10]. Para águas superficiais, o limite máximo permitido é da ordem de 1 a 3 μg L^{-1} [11-12]. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), na Resolução nº 20, de julho de 1986 e a Portaria nº 518 de março de 2004, do Ministério da Saúde, estabelecem níveis de qualidade, avaliados por parâmetros e indicadores específicos, de modo a assegurar o uso das águas[13-14].

Alguns dos pesticidas mais recomendados e empregados na cultura de arroz no estado do Rio Grande do Sul são demonstrados na Tabela 1[15], sendo os herbicidas clomazone, metsulfuron metílico, quinclorac e propanil alguns dos mais empregados na cultura de arroz irrigado na Região central do estado, segundo informações do Departamento de Fitotecnia da UFSM e do Instituto Riograndense do Arroz (IRGA).

Tabela 1. Pesticidas freqüentemente empregados na cultura do arroz no estado do RS [18].

Ingrediente Ativo	Nome Comercial	Grupo Químico	Classe Toxicológica	Ação
Bentazone	Basagran®	Bentiadiazole	II	Pós-emergente
Clomazone	Gamit®	Isoxazolidinona	II	Pré e pós-emergente
Glifosato	Roundup®	Derivado da Glicina	IV	Sistêmico, total
Metsulfuron metílico	Ally®	Sulfoniluréia	III	Sistêmico, seletivo, pós-emergente
Pendimetalin	Herbadox®	Dinitroanilina	II	Seletivo, pré-emergente
Propanil	Stam®,outros	Cloroanilida	II	Contato, pós-emergente
Quinclorac	Facet®	Quinolina	III	Seletivo, pós-emergente

onde: Classe I – extremamente tóxico; Classe II – altamente tóxico; Classe III – mediamente tóxico, e Classe IV – pouco tóxico.

A Tabela 2 relaciona as propriedades físico-químicas de alguns pesticidas, considerados importantes para avaliar os riscos de contaminação para águas[16-17].

As propriedades físico-químicas dos pesticidas usados nos critérios de avaliação de seu potencial de risco para ambientes aquáticos são: constante da lei de Henry (K_H), solubilidade em água, coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (K_{oc}), constante de ionização ácida (pK_a), tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) na água[16-18]. Segundo Barceló e Hennion[16] pesticidas ácidos são os com pK_a <3-4, básicos pK_a >10; polares tem log K_{ow}< 1-1,5, não polar log K_{ow}<4-5; entre os dois valores são considerados moderadamente polares. Os pesticidas com log K_{ow} >3,0 sofrem bioacumulação.

Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos pesticidas que indicam seu potencial de risco para ambientes aquáticos[16-18].

Herbicidas	Solubilidade em água (mg L^{-1})	K_{oc} (cm^3g^{-1})	Log K_{ow}	PV (mPa) (20 °C)	pK_a	K_H (Pa m^3mol^{-1})	$t_{1/2}$ água (dias)
Quinclorac	0,065 (20 °C)		-1,15	< 0,01	4,34	< $3,72x10^{-2}$	
Metsulfuron metílico	2790 (25 °C)	35	-1,74	$3,3 \times 10^{-7}$	3,3	$2,3 \times 10^{-10}$	22
Clomazone	1100 (25 °C)	150-562	2,54	19,2		$4,19x10^{-3}$	> 30
Propanil	130 (25 °C)	239-800	3,3	0,026		$3,6x10^{-3}$	1 - 2

onde: K_H = constante da lei de Henry, K_{ow} = coeficiente de partição octanol-água, K_{oc} = coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo, pKa = constante de ionização ácida ou básica, $t_{1/2}$ = tempo de meia-vida na água; PV= pressão de vapor.

O comportamento dos pesticidas no ambiente deve ser, em princípio, diferente entre condições de clima temperado e tropical. Segundo Castillo *et al*.[19], alguns dados sugerem que as taxas de degradação devem ser mais altas em países tropicais devido às temperaturas mais elevadas e à radiação mais intensa. Por outro lado, alguns estudos mostram que a toxicidade deve aumentar com o aumento da temperatura.

É importante notar na Tabela 2 que as propriedades físico-químicas dos pesticidas diferem grandemente entre os diversos compostos, tornando extremamente difícil a tarefa de fazer generalizações sobre os destinos e impactos desses pesticidas no ambiente.

CARACTERIZAÇÃO FISIOGRÁFICA DA ÁREA DE ESTUDO

Este estudo apresenta informações relativas a concentração de pesticidas em águas superficiais da Bacia Hidrográfica U-70, pertencente à Região Hidrográfica do Rio Uruguai, na região da Campanha no Sudoeste do Estado do Rio Grande do Sul, parte fazendo fronteira seca com o Uruguai, onde afloram rochas sedimentares pertencentes às zonas de recarga do Sistema Aqüífero Guarani (SAG). A área onde os estudos foram realizados situa-se entre as coordenadas 30º 36’ e 29º 77’ de latitude Sul e entre, 54º 68’ e 55º 16’ de longitude Oeste de Greenwich. Ver Tabela 3.

Tabela 3- Localização dos pontos de coleta de águas superficiais para estudos de pesticidas.

Ponto amostrado	Secção Hidrológica Referência	Município	Corpo de água	Coordenadas			
				UTM (planas, SAD 69)		Geográficas	
				E	N	Latitude	Longitude
1	SHR 15	Rosário do Sul	Rio Ibicuí da Armada	701723	6648264	30º16′49,53″	54º58 10,04″
2	SHR 06	Rosário do Sul	Rio Santa Maria	720715	6571014	30º58′ 25,17″	54º41′20,28″
3	SHR 19	Cacequi	Rio Santa Maria	699698	6685745	29º56′ 34.35″	54º55′51,20″

De acordo com suas características, a Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria foi subdividida em 21 Secções Hidrológicas de Referência (SHRs), tendo sido oito delas selecionadas para a realização de coletas de águas superficiais para caracterização da qualidade físico-química, enquanto que os pesticidas foram selecionados em três SHRs.

A Tabela 3 e a Figura 2 apresentam a localização dos pontos. A extensão superficial desta Bacia Hidrográfica é de cerca de 15.574 km^2, onde se situam seis municípios (Santana do Livramento, Rosário do Sul, Cacequi, Lavras do Sul, Dom Pedrito e São Gabriel).

A EMBRAPA Meio Ambiente vem realizando pesquisas sobre pesticidas e seus impactos negativos inclusive em relação ao seu poder de contaminação de aqüíferos subterrâneos. Exemplo disso é o realizado na região de Ribeirão Preto, em área de afloramento do Sistema Aqüífero Guarani, cultivada com cana-de-açúcar, como o estudo realizado no Córrego Espraiado[20]. Estudos prévios já haviam sido realizados por Zanella e colaboradores[21-22] também relacionados à cultura do arroz irrigado na Bacia Hidrográfica dos rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim, mas salienta-se que estudos de contaminação de pesticidas em águas superficiais e em águas subterrâneas são ainda escassos no país.

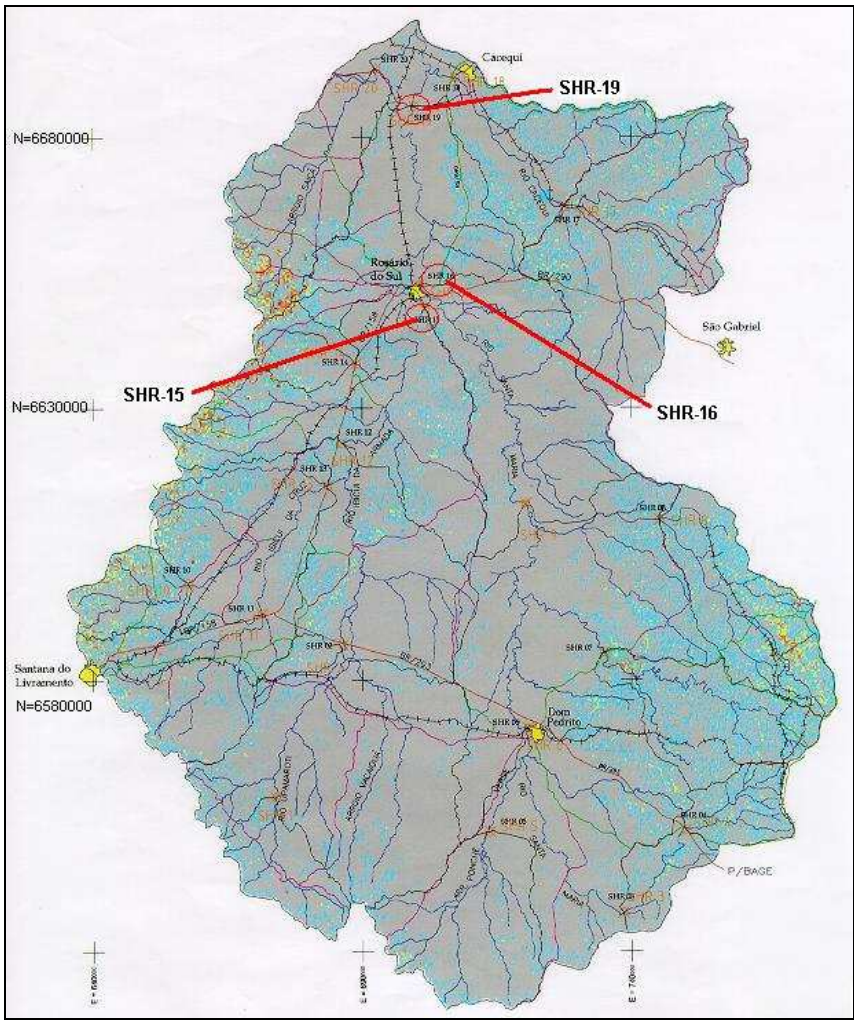

Figura 2: Localização das três SHRs selecionadas para análise de pesticidas.

Os solos, de acordo com a antiga classificação realizada por Cortazzi *et al*[23] são predominantemente Hidromórficos, Podzólicos e secundariamente Litossolos, desenvolvidos sobre diversos tipos litológicos, arenitos, siltitos, rochas cristalinas granitóides e vulcânicas até metamórficas.

Geomorfologicamente, pertence à Bacia do Paraná na sua transição para o Escudo Uruguaio Sul-Riograndense constituído de rochas granitóides, cristalinas e parte das rochas vulcânicas da Formação Serra Geral, que faz parte da Cuesta do Haedo[24]. A Bacia do Paraná constitui-se de um pacote de rochas pertencentes a Província Gondwânica, de Idade Permo-Triássicas até Cenozóicas (aluviões arenosos). Os modelados são principalmente de dissecação e de acumulação. Hidrogeologicamente, subdividiu-se a área da Bacia Hidrográfica em cinco Províncias, ilustradas na Tabela 4.

Tabela 4: Províncias hidrogeológicas da Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria.

Província	Subprovíncia	Litologia	Área ocupada (%)
Cristalina	Escudo	Granitóides e metamorfitos	15,88
Gondwânica	Permo-carbonífera	Folhelhos (Aquitardo)*	22,54
Gondwânica	Triássico-Jurássica	Arenitos argilosos Fm. Rosário do Sul (flúvio-lacustre) e Arenitos eólicos Fm. Botucatu= (Sistema Aqüífero Guarani)	36,24
Gondwânica	Cenozóica	Aluvial (sedimentos areno-argilosos)	24,04
Gondwânica	Basáltica	Basaltos e diques básicos	1,30

*Aquitardo é um tipo de aqüífero de baixa permeabilidade (pequena facilidade de circulação dos fluídos no meio poroso.

A Província mais importante é a Gondwânica, constituída pelo pacote de rochas sedimentares pertencentes à Formação Rosário do Sul, que ocupa 31,17% da área total, juntamente com a Formação Botucutu que ocupa 5,07% da área total. Juntas, constituem o pacote rochoso denominado de Sistema Aqüífero Guarani, perfazendo 36,24% da área total da Bacia Hidrográfica. A importância deste sistema hidroestratigráfico é que nesta região ele faz parte da zona de recarga de um dos maiores reservatórios de águas subterrâneas do planeta. Nesta região é considerado Transfronteiriço, portanto binacional, devendo ser gerenciado pelo Brasil e pelo Uruguai.

A vegetação, de acordo com o IBGE[25], é representada em sua maior extensão por Estepe (Campanha Gaúcha), além da Savana (Campos); secundariamente ocorre a Savana Estépica (Campanha).

O clima pode ser classificado de acordo com a classificação de Köppen como subtropical, com dois tipos cfah (apresentando invernos moderados, estando a temperatura média anual superior a 18ºC) e também cfak (apresentando invernos frios,

com temperaturas médias anuais inferiores a 18ºC, em Santana do Livramento e Dom Pedrito).

A precipitação média anual varia entre 1400 até 1700 mm/ano segundo Silveira *et al*[26]. Estima-se que a média anual de águas infiltradas para os reservatórios subterrâneos seja da ordem de 50 até 150 mm/ano. De acordo com sugestões de Gregorauschuk[27] para o Sistema Aqüífero Guarani estima-se entre 1 até 3% da precipitação pluviométrica total anual, portanto da ordem de 17 a 54 mm/ano.

MATERIAIS E MÉTODOS

Toda a parte experimental para identificação e quantificação dos pesticidas foi desenvolvida no Laboratório de Análises de Resíduos de Pesticidas (LARP), no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

Instrumentação

Para o desenvolvimento do método foi utilizado um Cromatógrafo à líquido Shimadzu (Tokio, Japão) equipado com bomba LC-10AD com sistema de eluição isocrática e com detector espectrofotométrico UV-Visível SPD-10 AV; um integrador Shimadzu C-R6A e coluna analítica Bondesil C18 (250 $\times$ 4,6 mm de d.i.; 5 μm) e pré-coluna do mesmo material (20 $\times$ 1 mm), ambas da firma Varian (Palo Alto, USA); uma bomba de vácuo Leybold-Heraeus D3 (Alemanha); sistema SPE Varian (Harbor city, USA) para a pré-concentração simultânea de 20 amostras; medidor de pH Cole Parmer (Illinois, EUA) série 500 e ultra-som Bandelin Sonorex RK 510 (Berlim, Alemanha).

Reagentes, solventes e amostras

A água utilizada no preparo de todas as soluções e da fase móvel foi purificada em um sistema Milli-Q (resistividade de 18,2 MΩ cm, Millipore). Empregou-se, também, metanol ChromAR HPLC (Mallinckrodt, NJ, USA) e ácido fosfórico grau analítico 85% (Merck, Darmstadt, Alemanha).

Os parâmetros avaliados para a água de superfície (de açude) usada na validação da metodologia foram: Demanda Química de Oxigênio = 15,4 mg O_2 L^{-1}; turbidez = 22 unidades de turbidez; pH = 6,49; cor aparente = 10 mg Pt L^{-1}; alcalinidade total = 8,7 mg HCO_3^- L^{-1} e sólidos totais = 100 mg L^{-1}.

As soluções analíticas estoques dos respectivos padrões analíticos de quinclorac 99% (BASF, São Bernardo do Campo-SP), metsulfuron metílico 98,5% (DuPont, Barueri-SP), propanil 99,3% (Milênia, Londrina-PR) e clomazone 99,6% (FMC, Uberaba-MG), foram preparadas individualmente através da dissolução em metanol e armazenadas em frascos âmbar a temperatura de -18 °C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Condições cromatográficas otimizadas

Para a otimização da separação dos herbicidas foram preparadas soluções analíticas com os princípio ativos dos quatro herbicidas, as quais foram injetadas separadamente e observado o tempo de retenção de cada composto. Deste modo, estabeleceu-se as melhores condições cromatográficas para a separação e detecção dos herbicidas, as quais estão demonstrados na Tabela 5.

O comprimento de onda utilizado foi 220 nm devido a menor interferência da matriz e o comprimento de onda mais próximo do máximo de cada herbicida. O quinclorac apresenta um comprimento de onda máximo em 240 nm, o metsulfuron metílico em 224 nm, o clomazone em 214 e o propanil em 215 nm.

Tabela 5. Condições cromatográficas utilizadas para a quantificação dos herbicidas.

Coluna analítica	Bondesil C18 (250 × 4,6 mm, 5 μm)
Fase móvel	Metanol:Água 60:40, v/v, pH 4,0
Vazão da fase móvel	0,8 mL min^{-1}
Detector	Espectrofotométrico, 220 nm
Alça de injeção	20 μL

Com estas condições, o perfil de um cromatograma de separação dos quatro herbicidas pode ser observado na Figura 3, obtido com a injeção de 20 μL de uma solução analítica contendo 1,0 mg L^{-1} de cada herbicida.

A Tabela 6 apresenta as equações da curva analítica para os quatro herbicidas. Analisando-se as equações das curvas obtidas pode-se concluir que o modelo linear é bastante adequado já que os coeficiente de determinação (r^2) foram todos maiores que

0,999, o que segundo a literatura é satisfatório[28-29]. O modelo explica 99,9 % da variação total em torno da média.

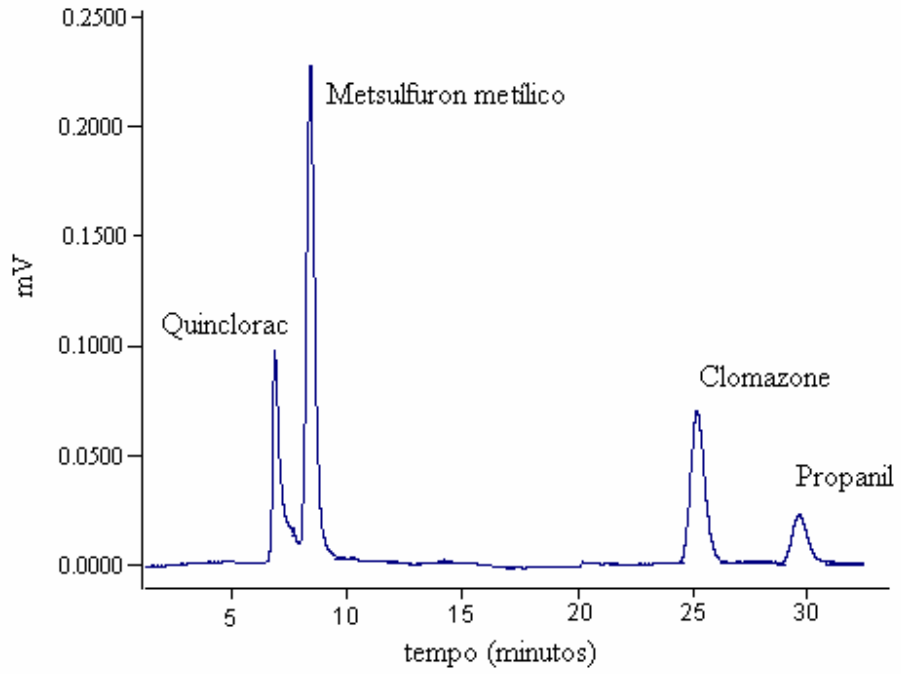

Figura 3. Cromatograma típico da solução padrão contendo 1,0 mg L^{-1} dos herbicidas quinclorac (t_R 7,9 min), metsulfuron metílico (t_R 8,7 min), clomazone (t_R 25,4 min) e propanil (t_R 29,9 min).

Tabela 6. Resultados obtidos para calibração e LOD e LOQ dos herbicidas

Herbicida	Equação da reta	r^2	Instrumento	Método	
			LOD (mg L^{-1})	LOD (µg L^{-1})	LOQ (µg L^{-1})
Quinclorac	y = 87106x+2071,8	0,9998	0,015	0,03	0,09
Metsulfuron metílico	y = 167457x+3883	0,9999	0,045	0,09	0,27
Clomazone	y = 169989x-5412,5	0,9992	0,051	0,10	0,30
Propanil	y = 230574x-9229	0,9993	0,036	0,072	0,22

O limite de detecção (LOD) é a menor concentração da substância em análise que produz uma resposta detectável acima do nível de ruído do sistema e que o procedimento analítico pode identificar, com confiança. O limite de quantificação (LOQ) é a menor concentração da substância em análise que pode ser determinada com precisão e

exatidão aceitáveis nas condições experimentais. O LOD e o LOQ são geralmente expressos em unidades de concentração[28-29]. Os valores estão demonstrados na Tabela 6.

Estes valores de LOD e LOQ são satisfatórios, pois, com estes limites é possível analisar amostras aquosas atendendo as exigências da legislação[30-31]. As análises do branco apresentaram alguns picos cromatográficos, mas estes não interferiram na determinação dos herbicidas, e portanto não afetaram o cálculo do LOD e LOQ do método.

Aplicação do método desenvolvido em amostras de água de rio

Os rios que drenam esta bacia apresentam algumas de suas nascentes no Uruguai, onde também é cultivado arroz irrigado com uso de pesticidas. O período de cultivo do arroz irrigado (novembro a março) coincide com o verão no sul do Brasil, portanto um período do ano que cresce o uso dos recursos hídricos também para o consumo humano, já que o Município de Rosário do Sul é abastecido com estas águas, tratadas e servidas pela Companhia Riograndense de Saneamento. Também neste período do ano cresce o consumo de água para abastecimento animal, uma vez que a pecuária também é uma das principais atividades econômicas desta bacia.

O método, após sua validação, foi aplicado à análise de amostras de água de superfície provenientes de rios da região Sudoeste do Estado do RS. Os rios pertencem a Bacia hidrográfica do Rio Santa Maria (U-70). As amostras foram coletadas em pontes de acesso (SHR-15 ou SHR-19) ou com uso de embarcação (SHR-06), utilizando-se cordas e um garrafão de volume três litros, de borosilicato. Para obter-se uma amostra compósita da lâmina de água, prendeu-se um peso na base do garrafão, buscando-se coletar águas desde a superfície da água até o fundo arenoso.

O perfil de um cromatograma de água de rio com a adição de uma concentração conhecida de cada herbicida, após a pré-concentração de 500 vezes, é demonstrado na Figura 4.

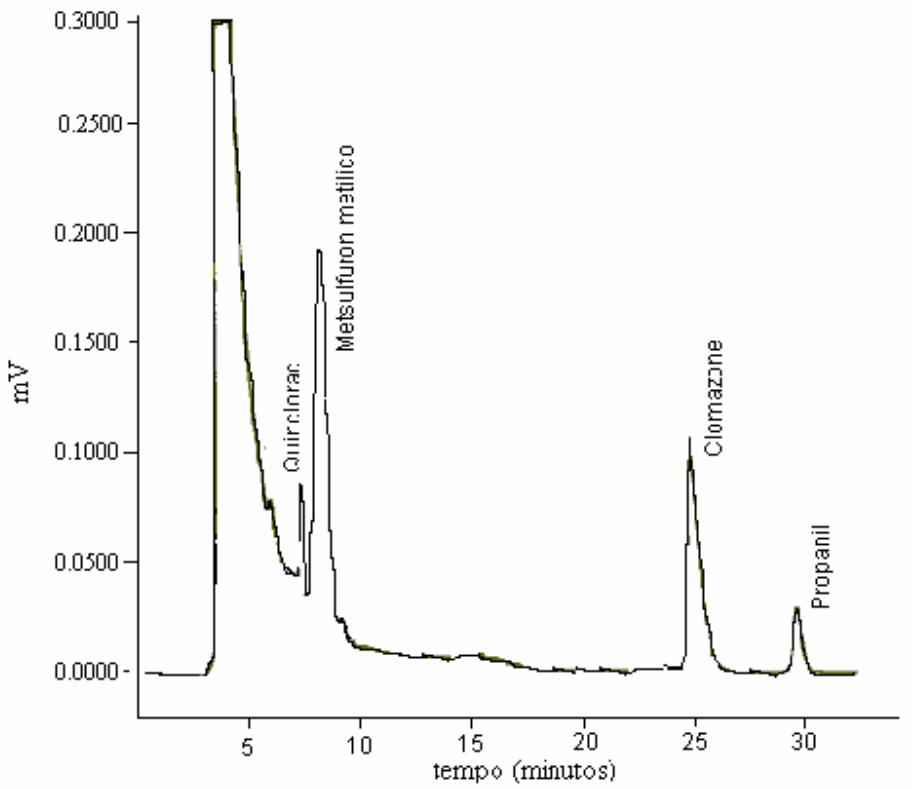

Figura 4. Perfil de um cromatograma de amostra de água de superfície com concentração de 1 µg L^{-1} de cada herbicida, após pré-concentração de 500 vezes.

Todas as amostras foram analisadas conforme o método validado e os resultados encontram-se na Tabela 7. Pode-se verificar, pelos resultados apresentados, que os herbicidas mesmo em concentrações abaixo do Limite de Quantificação podem ser encontrados, provavelmente devido a persistência ou a alta concentração em que são aplicados na lavoura. Para o herbicida metsulfuron metílico não foram encontrados resíduos detectáveis nas águas dos rios devido a baixa concentração aplicada nas lavouras (2 µg L^{-1}), resultando em concentrações muito baixas quando estas águas são liberadas para o ambiente.

Tabela 7. Amostras positivas obtidas na análise de 9 amostras da Bacia do Rio Santa Maria.

Período da coleta	Clomazone	Quinclorac	Metasulfuron Metil	Propanil
Fevereiro 2002	2,62	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Dezembro 2003	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Janeiro 2004	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ

onde: LOQ = <1 µg/L (ppb)

CONCLUSÃO

Desenvolvido e validado, o método foi aplicado à análise de amostras reais de água de superfície onde demonstrou sua eficiência. Os resultados obtidos confirmaram a predição teórica de que alguns dos herbicidas podem realmente atingir as águas de superfície, podendo alcançar concentrações freqüentemente superiores às aceitas pelos órgãos de controle ambiental.

Esse trabalho demonstra que a quantidade de herbicidas usados nas lavouras de arroz irrigado tem uma influência nos níveis de herbicidas presentes nas águas de superfície.

Como a água utilizada para irrigação é também disputada por outras atividades agrícolas, industriais e de abastecimento público, a atividade orizícola é passível de conflitos. Minimizar os impactos ambientais causados pela utilização de insumos, na cultura do arroz irrigado, é essencial para reduzir os conflitos potenciais, especialmente quanto ao uso da água.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. http://www.ana.gov.br., Acessado em 20/04/2004
2. REBOUÇAS, A., BRAGA, B., TUNDISI, J. G., **Águas Doces no Brasil – Capital Ecológico Uso e Conservação**, São Paulo, Escritura Editora e Distribuidora de Livros, 2002.
3. KRAUSE, G., **Política Nacional de Recursos Hídricos: Brasil em Ação**, Secretaria de Recursos Hídricos, Ministério do Meio Ambiente, 1997, p. 1.
4. YOSHIDA, L., **Fundamentals of Rice Crop Science**, Los Baños: IRRI, 1991, p. 65.
5. SPADOTTO, C.A. **Comportamento e Destino Ambiental de Herbicidas**. Comitê de Meio Ambiente, Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas. 2002.
6. TRAUB-EBERHARD, U., **Pest. Sci.,** v. 43, p. 121, 1995
7. LOGAN, T. J., **Soil & Tillage Research,** v. 30, p. 75, 1994
8. SCHUETTE, S. A., SMITH, R. G., HOLDEN, L. R. *et al.*; **Anal. Chim. Acta,** v. 236, p. 141, 1990;
9. BOLYGÓ, E., ATREYA, N. C., **Fresenius J. Anal. Chem.,** v. 339, p. 423, 1991;
10. HIDALGO, C., SANCHO, J. V., HERNÁNDEZ, F., **Anal. Chim. Acta,** v. 338, p.223, 1997.

11. SLOBODNÍK, J., LOUTER, A. J. H., VREULS, J. J., *et al*., **J. Chromatogr. A.,** v. 768, p. 239, 1997;
12. BROUWER, E. R., STRUYS, E. A., VREULS, J. J., *et al*., **Fresenius J. Anal. Chem.,** v. 350, p. 487, 1994.
13. Resolução CONAMA n° 20, de 18 de junho de 1986, Publicado no DOU de 30 de julho de 1986.
14. Portaria n° 518, de 25 de março de 2004, Publicado no DOU de 26 de março de 2004.
15. http://www.webrural.com.br/artigos/lavouras/arroz/arroz3.htm. Acessado em 24/04/2004
16. BARCELÓ, D., HENNION, M. C., Trace Determination of Pesticides and their Degradation Products. **In: Water-Techiniques and Instrumentation in Analytical Chemistry** v. 19, Amsterdam, Elsevier Science B. V., 1997.
17. TOMLIN, C., **The e-Pesticide Manual**, Versão eletrônica 2.0, 2000.
18. DORES, E. F. G. C., DE-LAMONICA-FREIRE, E. M., **Quím. Nova**, v. 24, p. 27, 2001.
19. CASTILLO, L.E., DE LA CRUZ, E., RUEPERT, C., **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 16, p. 41, 1997.
20. GOMES, M. A F. **Revista Pesticidas**. CEPPA-Curitiba/PR, v. 13, p. 111-122, 2003.
21. ZANELLA, R., PRIMEL, E. G., GONÇALVES, F. F., *et al*., **J. Chromatogr. A**, v. 904, p. 257, 2000.
22. ZANELLA, R., PRIMEL, E. G., MACHADO, S. L. O., *et al*., **Chromatographia**, v. 55, p. 573, 2002.

23. CORTAZZI, A. M.; PORTO, R. P. 1980, CARTA DE SOLOS do Rio Grande do Sul, escala 1:1.800.000. In: Anais do III Congresso Brasileiro de Conservação do Solo. Brasília, DF. 27 a 31/10/1980, carta.
24. MÜLLER FILHO, I. L. 1970 Notas para o estudo da Geomorfologia do Rio Grande do Sul, Brasil. Publicação especial nº 1, Ministério da Educação e Cultura, UFSM, Departamento de Geociências, p. 34.
25. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA/ RADAMBRASIL. **Folha SH.22 Porto Alegre e parte das folhas SH. 21 Uruguaiana e SI. 22 Lagoa Mirim: geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra**. Rio de Janeiro: IBGE, 1986. 796 p. 6 mapas,: il. (Levantamento de recursos naturais; v. 33).
26. SILVEIRA, G. da *et al.,* 2003 Desenvolvimento de ações para a implantação da outorga na Bacia do Rio Santa Maria, RS. Relatório Técnico/UFSM/Centro de Tecnologia/SEMA/DRH, 2003, p. 165, anexos + ilustrado, mapas.
27. Gregorauschuk, J. D. los, http://www.sg-guarani.com/Usos dos recursos hídricos subterrâneos no Sistema Aqüífero Guarani. Acessado em 2002.

28. PRIMEL, E. G., Desenvolvimento e Validação de Metodologia Analítica para a Determinação do Herbicida Clomazone em Água de Superfície Utilizando SPE e HPLC-UV, Dissertação de Mestrado em Química, UFSM, Santa Maria, RS, 2000, 86 f.
29. INMETRO DOQ-DQUAL-008, março 2003.
30. MORRISON, R.J. HARRISON N.; CANGGIYA, P.C.; **Environ. Poll.,** 93(2), 159-167 (1996);
31. BOLYGÓ, E., ATREYA, N. C., **Fresenius J. Anal. Chem.,** v. 339, p. 423, 1991;