

## Resíduos de agrotóxicos na água de rios da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil

### Residues of pesticides in the water of the Depression Central rivers in the State of Rio Grande do Sul, Brazil

Enio Marchesan<sup>\*</sup> Gerson Meneghetti Sarzi Sartori<sup>1</sup> Luis Antonio de Avila<sup>1</sup>  
Sérgio Luiz de Oliveira Machado<sup>II</sup> Renato Zanella<sup>III</sup> Ednei Gilberto Primel<sup>IV</sup>  
Vera Regina Mussoi Macedo<sup>V</sup> Marcos Garcia Marchezan<sup>I</sup>

#### RESUMO

A atividade orizícola é conduzida com uso intensivo de agrotóxicos, os quais, dependendo do manejo e das precipitações pluviiais, podem chegar até os rios. O objetivo do trabalho foi determinar resíduos dos herbicidas clomazona, quinclorac, propanil, bentazona, 2,4-D e imazethapyr e dos inseticidas carbofurano e fipronil nos rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim, situados na Depressão Central do Rio Grande do Sul, nas safras de 2003/04 a 2007/08, com coletas realizadas de novembro a fevereiro (cultivo do arroz). As análises dos herbicidas e do carbofurano foram realizadas por HPLC-DAD, e a análise do fipronil foi realizada por GC-ECD. Na safra 2003/04, em ambos os rios, os herbicidas clomazona, 2,4-D e propanil foram os mais frequentes nas amostras de água. Na safra 2004/05, o quinclorac foi detectado em maior número de amostras, já nas safras 2005/06 e 2006/07 fipronil foi o agrotóxico mais frequente nas amostras nos rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim. Na safra de 2007/08, houve menor presença de resíduos de agrotóxicos nos rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim. Há presença de agrotóxicos utilizados na lavoura de arroz nos rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim durante o período de cultivo de arroz irrigado, destacando-se, entre os analisados, os herbicidas clomazona e quinclorac e o inseticida fipronil.

**Palavras-chave:** mananciais hídricos, herbicidas, inseticidas, monitoramento.

#### ABSTRACT

The rice-growing activity is conducted out with intensive use of agrochemicals, which, depending on the management and rainfall can reach rivers. The study aimed to

determine the residues of herbicides clomazone, quinclorac, propanil, bentazone, 2,4-D and imazethapyr and insecticides carbofuran and fipronil in the Vacacaí and Vacacaí-Mirim rivers, located in the Central Depression of Rio Grande do Sul, in the crop of 2003/04 until 2007/08. Samples were collected from November to February (rice growing season). Analysis of herbicides and carbofuran were performed by HPLC-DAD and fipronil by GC-ECD. During 2003/04, in both rivers, the herbicide clomazone, 2,4-D and propanil were the most frequent in water samples. In 2004/05, the quinclorac was detected in many samples and in 2005/06 and 2006/07 season's fipronil was the most common pesticide in the samples in Vacacaí and Vacacaí-Mirim rivers. In the 2007/08 crop, there were less residues of pesticides in Vacacaí and Vacacaí-Mirim rivers. There is presence of pesticides used in rice farming in the Vacacaí and Vacacaí-Mirim rivers during the rice crop, especially among those analyzed, the herbicides clomazone and quinclorac and the insecticide fipronil.

**Key words:** water sources, herbicides, insecticides, monitoring.

#### INTRODUÇÃO

Os rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim são importantes para a região da Depressão Central (DC) do Rio Grande do Sul (RS), pois deles é retirada água para irrigação, principalmente para cultivo de arroz, e para o abastecimento da pecuária e de outras criações. A localização das lavouras, em região próxima das

<sup>I</sup>Departamento de Fitotecnia, Centro de Ciências Rurais (CCR), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil. E-mail: emarchezan@terra.com.br. \*Autor para correspondência.

<sup>II</sup>Departamento de Defesa Fitossanitária, UFSM, CCR, Santa Maria, RS, Brasil.

<sup>III</sup>Laboratório de Análises de Resíduos de Pesticidas (LARP), CCNE, UFSM, Santa Maria, RS, Brasil.

<sup>IV</sup>Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos e Metais (LACOM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (FURG), Rio Grande, RS, Brasil.

<sup>V</sup>Instituto Rio Grandense do Arroz (IRGA), EEA, Cachoeirinha, RS, Brasil.

margens de cursos de água, potencializa o risco de contaminação, em razão das descargas naturais ou do manejo das lavouras, exigindo medidas mitigadoras.

Há constante preocupação com a qualidade da água dos mananciais hídricos, visto que estão entre os recursos do ambiente que apresentam maior vulnerabilidade em relação a agrotóxicos de forma geral. Nos rios que tem produção de arroz irrigado em suas bacias hidrográficas, a proximidade das lavouras em relação aos cursos d'água e o volume de água utilizado na irrigação são aspectos importantes que, associados à precipitação pluvial, favorecem o transporte de agrotóxicos das lavouras de arroz irrigado para os mananciais hídricos superficiais (COSTA et al., 2008; MARCHESAN et al., 2007).

Há poucas referências em relação aos limites tolerados de agrotóxicos em cursos de água. Entre as normativas existentes que contemplam agrotóxicos utilizados em lavouras de arroz, encontram-se a Resolução CONAMA (nº 357, de 17 de março de 2005), que estabelece limites para 2,4-D de  $4,0\mu\text{g L}^{-1}$ , para águas de classe I e II e  $30\mu\text{g L}^{-1}$ , para águas de classe III. A portaria (nº 518 de 25 de março de 2004) do Ministério da Saúde estabelece limites de  $30\mu\text{g L}^{-1}$ , para 2,4-D, e  $20\mu\text{g L}^{-1}$ , para propanil, como padrão de potabilidade. Para a União Europeia, a concentração máxima é  $0,1\mu\text{g L}^{-1}$  para cada agrotóxico e  $0,5\mu\text{g L}^{-1}$  para o total de agrotóxicos em águas destinadas ao consumo humano, independente de sua toxicidade (COUNCIL DIRECTIVE, 1980).

Em vista disso, realizou-se o monitoramento dos rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim, objetivando detectar e quantificar a presença dos herbicidas clomazona, quincloraque, propanil, bentazona, 2,4-D e imazethapyr e dos inseticidas carbofurano e fipronil.

## MATERIAL E MÉTODOS

O monitoramento dos rios foi realizado entre as safras agrícolas de 2003/04 e 2007/08 na área de abrangência da Bacia Hidrográfica dos rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim, localizados na Depressão Central do Rio Grande do Sul, possuindo uma área total de  $11.085,77\text{km}^2$  (RS, 2007).

Os pontos de coleta, em número de 10, foram os locais mais representativos quanto à drenagem das lavouras. Para o rio Vacacaí, os pontos estão localizados nas seguintes coordenadas geográficas: Passo do Verde ( $29^{\circ}56'14,81''\text{S}$  e  $53^{\circ}42'43,83''\text{O}$ ); Passo da Lagoa ( $29^{\circ}59'15,85''\text{S}$  e  $53^{\circ}55'38,65''\text{O}$ ); Passo do Rocha ( $30^{\circ}13'55,05''\text{S}$  e  $53^{\circ}59'08,08''\text{O}$ ); Rio São Sepé ( $29^{\circ}59'00,09''\text{S}$  e  $53^{\circ}18'44,92''\text{O}$ ) e Rio Santa Bárbara ( $30^{\circ}01'38,14''\text{S}$  e  $53^{\circ}11'21,12''\text{O}$ ). No rio Vacacaí-Mirim, os pontos foram: Três Barras ( $29^{\circ}36'30,06''\text{S}$  e

$53^{\circ}41'56,23''\text{O}$ ); Arroio do Meio ( $29^{\circ}40'14,76''\text{S}$  e  $53^{\circ}40'20,48''\text{O}$ ); RS-287 ( $29^{\circ}42'36,71''\text{S}$  e  $53^{\circ}40'20,48''\text{O}$ ); Arroio do Só ( $29^{\circ}46'33,13''\text{S}$  e  $53^{\circ}36'51,58''\text{O}$ ) e Restinga Seca ( $29^{\circ}48'04,44''\text{S}$  e  $53^{\circ}22'08,47''\text{O}$ ). As coletas foram realizadas entre os meses de novembro e fevereiro, período das aplicações de agrotóxicos e da irrigação das lavouras de arroz, com periodicidade de 15 dias para o rio Vacacaí e 10 dias para o rio Vacacaí-Mirim nas safras 2003/04 a 2005/06, respectivamente. Nas safras 2006/07 e 2007/08, a periodicidade de coletas variou de 20 a 30 dias.

Em cada coleta, utilizou-se uma garrafa de politereftalato de etila (2L), provida de orifícios da metade até a extremidade superior, acoplada a um suporte com peso e a uma corda para integração da água de diferentes profundidades. Em seguida, as amostras de água (1L) foram transferidas para frascos de vidro de cor âmbar, acondicionadas em uma caixa térmica e encaminhadas para a análise no Laboratório de Análise de Resíduos de Pesticidas (LARP) da Universidade Federal de Santa Maria, sendo analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção por Arranjo de Diodos (HPLC-DAD) (ZANELLA et al., 2003), com exceção do fipronil, que foi determinado por Cromatografia Gasosa com Detecção por Captura de Elétrons (GC-ECD), após pré-concentração por SPE. Os métodos por HPLC-DAD e GC-ECD empregados apresentaram, para todos os agrotóxicos estudados, valores satisfatórios de recuperação entre 81,3 e 112,3%, com valores de precisão entre 1,8 e 14,2%. Para confirmação dos compostos, as amostras que apresentaram resíduos de agrotóxico foram analisadas também por HPLC acoplada à Espectrometria de Massas sequencial (LC-MS/MS), conforme descrito por CALDAS et al. (2009). O preparo das amostras envolveu a pré-concentração de 250mL de amostra em cartuchos de extração em fase sólida (SPE) contendo 500mg de C<sub>18</sub>. A eluição dos agrotóxicos foi efetuada com 1mL de metanol.

As análises por HPLC-DAD foram efetuadas em coluna Bondesil C<sub>18</sub> (250x4,6mm d.i.; 5 $\mu\text{m}$ ), com fase móvel metanol e água pH 3,0 (60:40, v/v), na vazão de  $0,8\text{mL min}^{-1}$  e detecção em 220nm. Para as análises por GC-ECD, utilizou-se coluna capilar DB-5 (30m, 0,25mm d.i. e 0,25 $\mu\text{m}$  de espessura de filme), com temperatura do injetor:  $280^{\circ}\text{C}$ ; volume de injeção:  $1,0\mu\text{L}$ ; helio:  $1,3\text{mL min}^{-1}$ ; temperatura do forno da coluna:  $80^{\circ}\text{C}$  (1min),  $25^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $215^{\circ}\text{C}$ , depois  $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $250^{\circ}\text{C}$ ; e temperatura do detector:  $300^{\circ}\text{C}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Constatou-se que houve variação entre as safras agrícolas quanto à presença de agrotóxicos nos rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim (Tabelas 1 e 2). Na safra

Tabela 1 - Concentração de herbicidas e inseticidas na água do rio Vacacaí. Santa Maria, RS. 2009.

Safras	Agrotóxicos	Total de amostras <sup>(1)</sup>	% AC <sup>(2)</sup>	-----Concentração µg L <sup>-1</sup> -----		
				Mínimo	Média	Máximo
2003/04	clomazona	42	26,2	0,8	2,2	4,7
	quincloraque		0	nd	nd	
	propanil		21,4	0,7	2,3	5,4
	bentazona		14,3	0,7	2,3	3,6
	2,4-D		26,2	0,9	1,8	2,7
	Ao menos 1 <sup>(3)</sup>		66,7	-	-	-
2004/05	clomazona	36	38,8	0,2	0,6	1,5
	quincloraque		41,7	0,6	0,9	2,5
	propanil		0	nd	nd	nd
	bentazona		2,7	0,6	0,6	0,6
	2,4-D		2,7	0,4	0,4	0,4
	Ao menos 1 <sup>(3)</sup>		63,9	-	-	-
2005/06	imazethapyr	33	15	0,1	0,1	0,2
	quincloraque		0	nd	nd	nd
	clomazona		3	0,3	0,3	0,3
	carbofurano		21	0,1	0,3	0,4
	fipronil		90	0,05	3,5	16,3
	Ao menos 1 <sup>(3)</sup>		94	-	-	-
2006/07	imazethapyr	30	0	nd	nd	nd
	quincloraque		0	nd	nd	nd
	clomazona		0	nd	nd	nd
	carbofurano		0	nd	nd	nd
	fipronil		80	2,2	6	26,2
	Ao menos 1 <sup>(3)</sup>		80	-	-	-
2007/08	imazethapyr	18	5,5	0,4	0,4	0,4
	quincloraque		0	nd	nd	nd
	clomazona		5,5	0,3	0,3	0,3
	carbofurano		5,5	0,6	0,6	0,6
	fipronil		5,5	0,5	0,5	0,5
	Ao menos 1 <sup>(3)</sup>		16,7	-	-	-

\* Limite de Quantificação, em µg L<sup>-1</sup>: imazethapyr = 0,1; quincloraque = 0,6; carbofurano = 0,1; clomazona = 0,2; fipronil = 0,01; bentazona = 0,2, propanil = 0,1 e 2,4-D = 0,1.

<sup>(nd)</sup> não detectado

<sup>(1)</sup> Número total de amostras analisadas;

<sup>(2)</sup> Percentagem de amostras contaminadas;

<sup>(3)</sup> Amostras com a presença de pelo menos um agrotóxico.

2003/04, no rio Vacacaí (Tabela1), detectou-se a presença de resíduos de agrotóxicos em 66,7% do total de amostras de água coletadas, sendo clomazona e 2,4-D os mais frequentes, representando 26,2% do total de amostras contaminadas, seguido do propanil, com 21,4%. Nessa mesma safra, no rio Vacacaí-Mirim (Tabela 2), em 58,5% das amostras, detectou-se a presença de resíduos de agrotóxicos, sendo 2,4-D, propanil e clomazona também os mais frequentes.

Na safra de 2004/05, encontrou-se a presença de pelo menos um agrotóxico em 63,9 e 60% das amostras nos rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim. Os agrotóxicos clomazona e quincloraque foram os mais frequentes nos dois rios, destacando-se o quincloraque. Por outro lado, propanil não foi detectado em nenhuma das amostras.

Em 2005/06, no rio Vacacaí, observou-se a presença de pelo menos um agrotóxico em 94% das

Tabela 2 - Concentração de herbicidas e inseticidas na água do rio Vacacaí-Mirim. Santa Maria, RS. 2009.

Safras	Agrotóxicos	Total de amostras <sup>(1)</sup>	% AC <sup>(2)</sup>	-----Concentração $\mu\text{g L}^{-1(4)}$ -----		
				Mínimo	Média	Máximo
2003/04	clomazona	65	15,4	0,9	1,9	3,4
	quincloraque		7,7	1,1	2,0	3,3
	propanil		15,4	0,9	3,0	5,2
	bentazona		12,3	0,8	1,7	3,5
	2,4-D		20	0,8	2,2	3,2
	Ao menos 1 <sup>(3)</sup>		58,5	-	-	-
2004/05	clomazona	55	34,5	0,2	0,6	1,7
	quincloraque		36,4	0,6	1,4	4,1
	propanil		0	nd	nd	nd
	bentazona		7,3	0,6	1,3	1,8
	2,4-D		7,3	0,3	1,2	3,4
	Ao menos 1 <sup>(3)</sup>		60	-	-	-
2005/06	imazethapyr	70	12,8	0,1	0,4	1,2
	quincloraque		21,4	0,6	0,8	2,0
	clomazone		2,8	0,2	0,3	0,4
	carbofurano		7,1	0,2	0,5	0,8
	fipronil		87	0,1	3,3	16,4
	Ao menos 1 <sup>(3)</sup>		93	-	-	-
2006/07	imazethapyr	30	0	nd	nd	nd
	quincloraque		0	nd	nd	nd
	clomazona		0	nd	nd	nd
	carbofurano		0	nd	nd	nd
	fipronil		66,6	2,1	7	19,4
	Ao menos 1 <sup>(3)</sup>		66,6	-	-	-
2007/08	imazethapyr	24	8,3	0,4	0,4	0,5
	quincloraque		0	nd	nd	nd
	clomazona		8,3	0,3	0,4	0,6
	carbofurano		4,2	0,6	0,6	0,6
	fipronil		4,2	0,6	0,6	0,6
	Ao menos 1 <sup>(3)</sup>		25	-	-	-

\* Limite de Quantificação, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ : imazethapyr = 0,1; quincloraque = 0,6; carbofurano = 0,1; clomazona = 0,2; fipronil = 0,01; bentazona = 0,2, propanil = 0,1 e 2,4-D = 0,1.

<sup>(nd)</sup> não detectado

<sup>(1)</sup> Número total de amostras analisadas;

<sup>(2)</sup> Percentagem de amostras contaminadas;

<sup>(3)</sup> Amostras com a presença de pelo menos um agrotóxico.

amostras, sendo fipronil, carbofurano e imazethapyr os agrotóxicos que apresentaram maior porcentagem de detecção nas amostras. No rio Vacacaí-Mirim, detectou-se resíduo de pelo menos um agrotóxico em 93,3% das amostras, destacando-se fipronil, pois, além de ser o mais frequente, apresentou maiores concentrações nas amostras.

Na safra de 2006/07, detectou-se pelo menos um agrotóxico em 80 e 66,6% da amostras analisadas

nos rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim, respectivamente. Nessa safra, também se destaca o fipronil, pois, além de ser o único agrotóxico detectado nas amostras, apresentou elevada concentração. Por fim, na safra 2007/08, foram detectados resíduos de agrotóxicos em apenas 16,7 e 25% das amostras do rio Vacacaí e Vacacaí-Mirim, respectivamente.

Considerando a Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, e a portaria nº 518, de 25 de

março de 2004, do Ministério da Saúde, nenhuma das amostras ultrapassou as concentrações máximas estabelecidas para 2,4-D e propanil, os agrotóxicos contemplados pelas normativas e investigados neste estudo. Por outro lado, se for considerado o estabelecido pela União Europeia (COUNCIL DIRECTIVE, 1980), 100, 94, 60, 100 e 94% das amostras de água que apresentaram resíduos de agrotóxicos do rio Vacacaí e 100, 98, 70, 100 e 87% das amostras do rio Vacacaí-Mirim nas safras 2003/04 a 2007/08, respectivamente, ultrapassaram a concentração permitida, que é de  $0,5\mu\text{g L}^{-1}$ .

A elevada frequência do clomazona nas amostras pode ser explicada pela ampla utilização. Esse herbicida pode apresentar persistência de 39 dias no solo e um período de 13 a 31 dias de detecção na lâmina de água de irrigação, o que contribui para a sua permanência no ambiente (SANTOS et al., 2008). Aliado à persistência (MARCHESAN et al., 2007), esse herbicida possui solubilidade de  $1100\text{mg L}^{-1}$  em água, considerada alta (SENSEMAN, 2007), fazendo com que seja ainda mais propenso a atingir os corpos de água. Segundo CABRERA et al. (2008), o clomazona apresenta alto potencial de poluição de águas superficiais, bem como de águas subterrâneas, pois é provavelmente transportado na forma dissolvida em água.

De acordo com RAO & WAGENET (1985), quanto maior a hidrossolubilidade da molécula, maior a facilidade de transporte do agrotóxico do momento da aplicação até os cursos d'água. Esse comportamento, associado à ocorrência de chuvas acima da normal em alguns períodos (Figura 1), faz com que aumente a probabilidade de contaminação ambiental, pois estes são facilmente carregados com o movimento das águas (MARCHESAN et al., 2007). Com relação ao propanil, sua lenta degradação pode ter contribuído para ser detectado nas amostras, pois, segundo KONSTANTINOU et al. (2001), a meia-vida desse herbicida é de aproximadamente 55,4 dias. Autores como PRIMEL et al. (2005) relatam que o propanil apresenta grande potencial de poluição de águas de superfície porque pode ser transportado dissolvido em água. Segundo CABRERA et al. (2008), os herbicidas 2,4-D e propanil apresentam, segundo o critério de GOSS, potencial médio de contaminação para as águas superficiais.

A elevada persistência em água do herbicida quincloraque explica sua presença nas amostras coletadas na safra 2004/05. Em trabalho sobre o monitoramento de agrotóxicos na água de mananciais hídricos no Sul do Brasil realizado por GRÜTZMACHER et al. (2008), resíduos de quincloraque foram encontrados em maior frequência

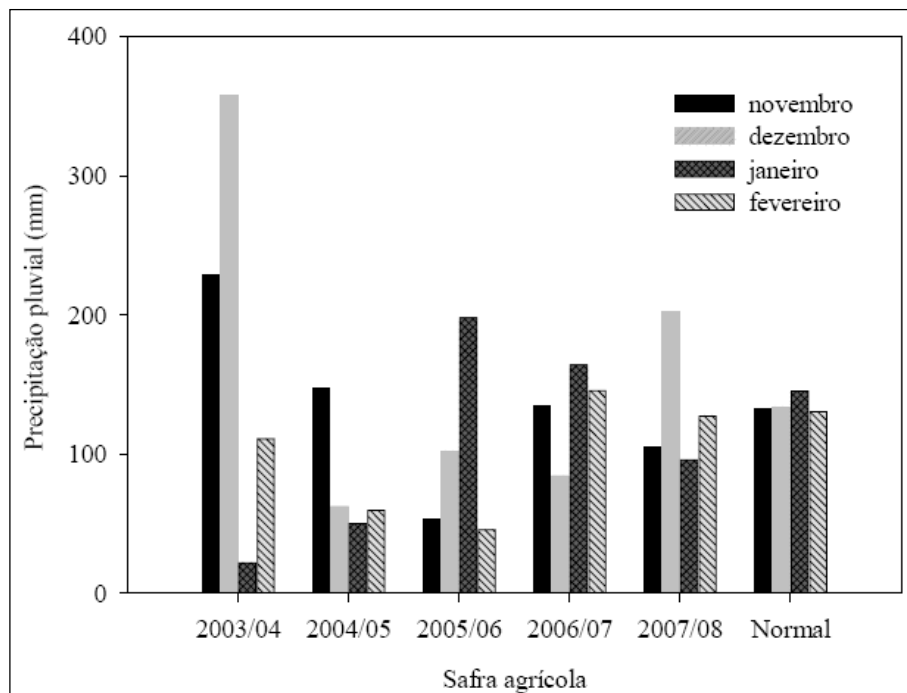


Figura 1 - Precipitação pluviométrica em (mm) ocorrida por mês, durante os meses de cultivo de arroz irrigado, e precipitação pluviométrica normal mensal na região de Santa Maria, RS, 2009.

nas amostras. Segundo CUMMING et al. (2002), a elevada persistência desse agrotóxico em água é decorrente de sua baixa solubilidade em água. No entanto, sua inexistência na água do rio Vacacaí e a baixa presença no rio Vacacaí-Mirim, na safra de 2003/04, possivelmente seja reflexo da sua reduzida utilização pelos orizicultores da região nesse período.

A contaminação das amostras com o inseticida fipronil pode estar relacionada com sua ampla utilização e lenta degradação em água, pois, de acordo com COUTINHO et al. (2005), esse produto sofre degradação reduzida em água e sedimentos em condições anaeróbicas, com tempo de meia-vida variando de 116 a 130 dias. De acordo com CABRERA et al. (2008), o fipronil apresenta, segundo o critério de GOSS, potencial médio de contaminação à água superficial. Já a menor ocorrência de carbofurano nas amostras deve-se ao menor uso quando em comparação ao fipronil e, além disso, apresenta baixa solubilidade em água e fácil degradação no meio ambiente (MOREIRA, 2004).

O herbicida imazethapyr, segundo SANTOS et al. (2008), apresenta persistência de 53 dias no solo e um período de 27 dias de detecção na lâmina de irrigação, com meia-vida variando de 1,6 a 6,2 dias, conforme o tratamento. Segundo os autores, nesse período, esse herbicida pode, potencialmente, ser transportado da lavoura para fora do sistema produtivo. Nos Estados Unidos, em trabalho realizado por BATTAGLIN et al. (2000), o herbicida imazethapyr foi encontrado com mais frequência em amostras de águas superficiais e subterrâneas, sendo detectado em 71% das amostras, caracterizando seu potencial de contaminação. A ampla utilização desse herbicida para o controle de arroz-vermelho em lavouras de arroz, especialmente nas bacias hidrográficas dos rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim, explicam em parte os resultados encontrados.

A menor ocorrência de agrotóxicos na última safra monitorada pode ser decorrente do não extravasamento da água das lavouras nos meses de novembro (2007) e janeiro (2008), visto que a precipitação pluvial máxima nesse período não ultrapassou 57mm (dados não apresentados). Porém, em 31 de dezembro (2007) e 29 de fevereiro (2008), ocorreu precipitação de 86,8 e 67mm, respectivamente, o que seria suficiente para ocasionar extravasamento da água das lavouras, mas as coletas nesses períodos foram anteriores a essas precipitações (dados não apresentados). A presença e o período de maior ocorrência de agrotóxicos na água dos rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim durante o período de cultivo do arroz dependem fundamentalmente da época de aplicação

dos agrotóxicos, do regime pluvial associado ao manejo da irrigação e das características físico-químicas de cada produto.

## CONCLUSÕES

Há presença de agrotóxicos (herbicidas e inseticidas) utilizados na lavoura de arroz, nos rios Vacacaí e Vacacaí-Mirim, durante o período de cultivo de arroz irrigado.

No período analisado, os herbicidas clomazona e quincloraque e o inseticida fipronil foram os agrotóxicos encontrados com mais frequência nas amostras de água dos rios.

## AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de produtividade em pesquisa para Enio Marchesan, pela bolsa de apoio técnico à pesquisa para Gerson Meneghetti Sarzi Sartori e pelo auxílio financeiro; à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS); ao Instituto Rio Grandense do Arroz (IRGA); e à Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), pelo apoio financeiro concedido para execução do trabalho de pesquisa.

## REFERÊNCIAS

BATTAGLIN, W.A. et al. Occurrence of sulfonylurea, sulphonamide, imidazolinone, and other herbicides in rivers, reservoirs and ground water in the Midwestern United States, 1998. **Science of the Total Environment**, v.248, p.123-133, 2000. Disponível em: <[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=MIimg&\\_imagekey=B6V78-4007P8H-7-C&\\_cdi=5836&\\_user=687358&\\_orig=search&\\_coverDate=04%2F05%2F2000&\\_sk=997519997&view=c&wchp=dGLbVtb-zSkzS&md5=e9ccd1d3885bf3d5edc143b32100ce1c&ie=/sdtarticle.pdf](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6V78-4007P8H-7-C&_cdi=5836&_user=687358&_orig=search&_coverDate=04%2F05%2F2000&_sk=997519997&view=c&wchp=dGLbVtb-zSkzS&md5=e9ccd1d3885bf3d5edc143b32100ce1c&ie=/sdtarticle.pdf)> Acesso em: 28 dez. 2009. doi: 10.1016/S0048-9697(99)00536-7.

BRASIL - CONAMA, Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução CONAMA n.357** de 17 de março de 2005. Brasília: Diário Oficial da República Federativa do Brasil, 2005. 23p.

BRASIL - **Ministério da Saúde**, portaria n.518, 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências. 15p.

CABRERA, L. et al. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do Estado do RS. **Química Nova**, v.31, n.8, p.1982-1986, 2008. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422008000800012&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422008000800012&script=sci_arttext)>. Acesso em: 28 dez. 2009. doi: 10.1590/S0100-40422008000800012

CALDAS, S.S. et al. Pesticide residue determination in groundwater using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array detector and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of**

- Brazilian Chemical Society**, 2009, no prelo. Disponível em: <[jbcbs.sbq.org.br/online/fpapers/09391AR.pdf](http://jbcbs.sbq.org.br/online/fpapers/09391AR.pdf)>. Acesso em: 22 jan. 2010.
- COSTA, L.L.F. et al. Determinação de herbicidas usados no cultivo de arroz irrigado na região Sul do estado de Santa Catarina através da SPME-GC-ECD. **Química Nova**, v.31, n.1, p.79-83, 2008. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422008000100017&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422008000100017&script=sci_arttext)>. Acesso em: 28 dez. 2009. doi: 10.1590/S0100-40422008000100017.
- COUNCIL DIRECTIVE. **Relating to the quality of water intended for human consumption**. European Communities, 1980. 19p. Acesso em: 16 mai. 2009. Online. Disponível na Internet: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/en/consleg/1980/L/01980L0778-19950101-en.pdf>>.
- COUTINHO, C.F.B. et al. Pesticidas: mecanismo de ação, degradação e toxidez. **Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v.15, p.65-72, 2005.
- CUMMING, J.P. et al. Clomazone dissipation in four Tasmanian topsoils. **Weed Science**, v.50, p.405-409, 2002.
- GRÜTZMACHER, D.D. et al. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil. **Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.12, n.6, p.632-637, 2008. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1415-43662008000600010](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-43662008000600010)> Acesso em: 28 dez. 2009. doi: 10.1590/S1415-43662008000600010.
- KONSTANTINOU, I.K. et al. Photodegradation of selected herbicides in various natural waters and soils under environmental conditions. **Journal of Environmental Quality**, v.30, p.121-130, 2001.
- MARCHESAN, E. et al. Rice herbicide monitoring in two brazilian rivers during the rice growing season. **Scientia Agricola**, v.64, n.2, p.131-137, 2007. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-90162007000200005&script=sci\\_arttext&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-90162007000200005&script=sci_arttext&tlng=en)>. Acesso em: 28 dez. 2009. doi: 10.1590/S0103-90162007000200005.
- MOREIRA, M.R.S. et al. Monitoramento dos resíduos de carbofurano em área de produção de arroz irrigado – Taubaté, São Paulo. **Arquivo do Instituto Biológico**, v.71, p.221-226, 2004.
- PRIMEL, E.G. et al. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. **Química Nova**, v.28, n.4, p.605-609, 2005. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422005000400010&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422005000400010&script=sci_arttext)>. Acesso em: 28 dez. 2009. doi: 10.1590/S0100-40422005000400010.
- RAO, P.S.C.; WAGENET, R.J. Spatial variability of pesticides in field soils: methods for data analysis and consequences. **Weed Science**, v.33 (Suppl.2), p.18-24, 1985.
- RS - Governo do Estado. Secretaria Estadual do Meio Ambiente. **Relatório Anual sobre a Situação dos Recursos Hídricos no Estado do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: SEMA, 2007. Capturado em 04 abr. 2009. Online. Disponível em: <[http://www.sema.rs.gov.br/sema/html/pdf/Relatorio%20Anual\\_completo\\_210207.pdf](http://www.sema.rs.gov.br/sema/html/pdf/Relatorio%20Anual_completo_210207.pdf)>.
- SANTOS, F.M dos. et al. Persistência dos herbicidas imazethapyr e clomazone em lâmina de água do arroz irrigado. **Planta Daninha**, v.26, n.4, p.875-881, 2008. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-83582008000400019](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-83582008000400019)>. Acesso em: 28 dez. 2009. doi: 10.1590/S0100-83582008000400019.
- SENSEMAN, S.A. **Herbicide handbook**. 9.ed. Lawrence, KS: Weed Science Society of America, 2007. 458p.
- ZANELLA, R. et al. Development and validation of a high-performance liquid chromatographic procedure for the determination of herbicide residues in surface and agriculture waters. **Journal of Separation Science**, v.26, n.9/10, p.935-938, 2003. Disponível em: <<http://www3.interscience.wiley.com/journal/104540447/abstract>>. Acesso em: 28 dez. 2009. doi: 10.1002/jssc.200301309.