

Lixiviação e Contaminação das águas do rio Corumbataí por herbicidas **Regina Teresa Rosim Monteiro¹; Eduardo Dutra de Armas²; Sônia Claudia Nascimento de Queiroz³**

¹ CENA/USP, Lab. Ecologia Aplicada, C. Postal 96, 13400-970, Piracicaba, SP; ² BioGeoTec Pesquisa e Soluções Ambientais, 13418-120, Piracicaba, SP; ³ Embrapa Meio Ambiente, Lab. Resíduos de Pesticidas, Rodovia SP 340 km 127,5, 13820-000, Jaguariúna, SP

RESUMO

A avaliação, em corpos hídricos, de resíduos de herbicidas empregados em áreas agrícolas para controle de plantas consideradas daninhas, tem encontrado uma grande variação na concentração dos produtos originais e de seus metabólitos. Tem sido sugerido que estas variações são devidas às propriedades químicas dos compostos, somadas às condições hidrogeológicas e climáticas locais e aos sistemas de cultivo, uma vez que são condições que influenciam o comportamento de lixiviação. Em estudo na bacia hidrográfica do rio Corumbataí, que abastece principalmente as cidades de Rio Claro e Piracicaba-SP, foram quantificados sazonalmente por CG/NPD e HPLC, os resíduos de herbicidas em amostras de água e sedimentos em diversos locais, durante os anos de 2004-2005. A área é cultivada principalmente com cana-de-açúcar, citrus e pastagens. A escolha dos herbicidas baseou-se em trabalho de levantamento dos herbicidas mais utilizados e época de aplicação na região. Dos 63 produtos registrados, foram analisados 24 i.a.. Os herbicidas que apresentam alto risco de lixiviação, como ametrina, atrazina e simazina foram os encontrados em concentrações superiores aos níveis do padrão de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ da Portaria do Ministério da Saúde MS - 518/2004. A frequência e nível de concentração foram maiores na época do início das chuvas intensas.

Palavras-chave: triazinas, resíduos, águas, sedimentos, herbicidas.

ABSTRACT – Herbicide contamination of Corumbataí river.

The evaluation of herbicides residues, in water bodies, applied to agricultural areas for weed control has been found in a wide range of detected concentrations. This range of concentrations suggests that, the variation is due to chemical properties of the compound, hydrogeological, pedo-agronomic, and climatic conditions which are conditions influencing their leaching behavior. The Corumbataí watershed is of great importance for Rio Claro and Piracicaba cities for drinking water supply. Samples of water and sediment were analyzed for herbicide residue by gas and high performance liquid chromatography, in different seasons and locals, in the period of 2004-2005. The region is cultivated mainly with sugarcane, citrus and pasture. From 63 a.i. registered for the use in sugar-cane, 24 were selected for the residue analyses based on the seasonal trends of consumption. The great concentrations of residues found were from high potential risks of leaching herbicides such as ametryne, atrazine and simazine, and they were found above the limit of $2 \mu\text{g L}^{-1}$ established in MS – 518/2004. Their level and frequency of occurrence were mainly in the early rain season.

Keywords: triazines, residues, water, sediment, herbicides

INTRODUÇÃO

A qualidade de vida está condicionada ao meio ambiente em que vivemos: ar limpo, água potável e alimentos com boa qualidade e em quantidades suficientes. A exploração do solo para produção de alimentos expõe este meio à ação da água da chuva ou de irrigação e/ou vento, que podem carrear partículas para os rios, reservatórios, lagos e águas subterrâneas, ocasionando prejuízos à qualidade de vida dos seres que dependem desta fonte para atender às suas necessidades de água (Peres; Moreira, 2007). No geral

os depósitos de água subterrânea são bem mais resistentes aos processos poluidores dos que os de água superficial, pois a camada de solo sobrejacente atua como filtro físico e químico. Entretanto, os aquíferos subterrâneos possuem, em sua extensão, diferentes camadas, que podem ser impermeáveis, pouco permeáveis ou permeáveis. Uma zona de aeração impermeável ou pouco permeável é uma barreira à penetração de poluentes no aquífero, enquanto que as áreas de maior permeabilidade atuam como zona de recarga e podem sofrer interferência com o que ocorre na superfície do solo. A permeabilidade também vai depender da matéria orgânica presente sobre o solo e tipos de óxidos e minerais de argila, sendo que estes podem possuir grupos químicos bastante reativos e adsorver fortemente os compostos empregados, como fertilizantes e pesticidas, o que não ocorre em solos arenosos, pobres em matéria orgânica. Outra possibilidade de contaminação das águas subterrâneas é a existência de poços que podem facilitar a entrada de partículas ou água de enxurrada, como também podem alterar a direção do fluxo ou aumentar sua velocidade. Os rios ou cursos d'água também interagem com a água subterrânea havendo locais onde as águas do rio se infiltram em direção ao aquífero e outros onde ocorre o inverso (Ribeiro et al., 2007).

A expansão do uso de pesticidas nas áreas agrícolas de todo planeta está sendo acompanhada do aumento da quantidade de resíduos encontrados nos corpos hídricos superficiais e subterrâneos. Uma variedade de moléculas, na sua forma original e/ou seus metabólitos, com distintas propriedades físicas, químicas e biológicas têm sido encontrada nas águas subterrâneas, de superfície e de chuva. Os pesticidas com solubilidade em água e os de maior persistência no solo são os encontrados em maiores concentrações nas análises de elementos contaminantes das águas. Em programa de incentivo ao monitoramento de pesticidas em águas subterrâneas pela EPA-USA em vigor desde 1979, foi constatada em 1985 a presença de 70 diferentes moléculas em avaliações de águas subterrâneas em 38 Estados americanos, mostrando a tendência de contaminação pelas atividades agrícolas (Ritter, 1990). O Brasil é um dos três maiores consumidores mundiais de pesticidas (ANVISA, 2007). O comprometimento da qualidade das águas superficiais ocasionado pelas práticas agrícolas e outras atividades, como mineração, levou a criação dos Comitês de Bacias Hidrográficas – CBH como unidade básica do Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos – SIGRH do Estado de São Paulo, por determinação da Lei Estadual 7.663/91 (COMITÊ... 1996). Ficou estabelecido que as atividades desenvolvidas dentro de uma área, cujos limites são definidos pela divisão de águas, são as principais condicionantes da quantidade e qualidade da água. Posteriormente, o Governo Federal instituiu a Política Nacional de

Recursos Hídricos e criou o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos por meio da Lei 9.433/97 (BRASIL, 2006). Desde então, análises de resíduos de pesticidas têm constatado a presença de diversos grupos químicos em águas como os trabalhos de Sparovek et al. (2001), Rissato et al. (2004), Corbi et al. (2006), Gomes et al., (2001), Filizola et al. (2002), Laabs, et al. (2002), Silva et al, 2003, Primel et al. (2005) e Armas et al. (2007). No Estado de São Paulo, estudos matemáticos de estimação apontam para o risco de contaminação de águas subterrâneas, como os de Rodrigues et al. (1997), Pessoa et al. (2003) e Armas (2006). O objetivo deste trabalho foi monitorar a qualidade da água do principal manancial utilizado para servir a população da cidade de Piracicaba, SP, por meio de monitoramento de resíduos de herbicidas em sedimento e água do rio Corumbataí e dois de seus principais afluentes.

Formatado: Espanhol
(Espanha-moderno)

MATERIAL E MÉTODOS

A sub-bacia do rio Corumbataí (Bacia do rio Corumbataí, <http://ceapla.rc.unesp.br/atlas/atlas.html>) abrange uma área de 1.710 km², sendo o rio Corumbataí o principal manancial, com 170 km de extensão, nascendo no município de Analândia e sua foz no rio Piracicaba, no município de Piracicaba, com uma vazão média diária de 10 a 50 m³ s⁻¹ nos meses de agosto e fevereiro, respectivamente. As principais culturas são a cana-de-açúcar (25,6% da área), citrus (2,8% da área) e pastagens (IPEF, 1999). Primeiramente, foi realizada análise de inseticidas persistentes como: endrim, dieldrim, alfa, beta e sulfato de endosulfam e os herbicidas trifluralina e glifosato, em amostras de sete pontos diferentes ao longo da bacia. Não foi encontrado nenhum dos produtos em nível de ppm (mg kg⁻¹) nos sedimentos e de ppb (µg L⁻¹) na água. Foi realizado um levantamento dos pesticidas utilizados na bacia (Armas, et al. 2005) e foram selecionados 24 herbicidas para análises de resíduos, baseados na frequência, quantidade aplicada e tendência de lixiviação. Amostras de água foram coletadas com auxílio de balde de aço inoxidável, armazenadas em frascos de polietileno (3 L), devidamente identificadas e mantidas em caixas de isopor, com gelo, para o transporte até o laboratório, onde foram mantidas congeladas a -20°C até o início da análise de resíduos. A descontaminação do equipamento de coleta foi efetuada antes de cada amostragem com álcool etílico p.a., seguido de enxágüe exaustivo com água destilada. Os frascos para armazenamento das amostras foram previamente lavados, mantidos em solução detergente sem fósforo 2% (v/v) por 24 h e, posteriormente, em solução de ácido nítrico 10% (v/v) por 24 h, enxaguados exaustivamente com água destilada e com acetona p.a. para secagem rápida, sendo mantidos fechados para evitar contaminação. Os herbicidas analisados por método multiresíduos foram: simazina, ametrina, atrazina,

trifluralina, pendimetalina, isoxaflutol, acetocloro e clomazona por cromatografia gasosa, com detector seletivo para Nitrogênio e Fósforo e os herbicidas halossulfurom metílico, picloram, tebutiuram, hexazinona, 2,4-D, metribuzim, diuron, trifloxissulfurom, imazapir, imazapique e sulfentrazone por cromatografia líquida com detecção por ultravioleta. Análises de glifosato e ampa foram realizadas isoladamente, extraídos em resina de complexação e analisados por HPLC e detector de fluorescência com derivatização pós-coluna.

A localização dos pontos amostrados, metodologias utilizadas para coleta e análises estão descritas em Armas, et al. 2005, Armas, 2006, Armas et al. 2007 e no site www.cena.usp.br/SOSCorumbatai.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foram analisados resíduos na água e no sedimento. Como no sedimento foram encontrados níveis quantificáveis somente de ametrina em um ponto e glifosato em níveis abaixo do limite de quantificação, em várias épocas e locais e por ser bastante arenoso (ao redor de 98%) passou-se a analisar os resíduos somente na água. As concentrações de triazinas encontradas na água são as que causam maior preocupação, estando em níveis muito acima do permitido pela legislação, como a CONAMA 357 de 2005, que coloca o limite para as triazinas de $2 \mu\text{g L}^{-1}$. A concentração de atrazina ultrapassou este limite no ponto de coleta do rio Corumbataí situado próximo a sua nascente (Analândia), e ametrina está acima em todos os pontos amostrados, sendo máxima no afluente principal (Rio Passa Cinco) chegando a mais de dez vezes a concentração limite (Tabela 1). A ametrina é o herbicida do grupo das triazinas que apresenta maior solubilidade em água. As triazinas estão presentes nas águas superficiais e subterrâneas do mundo todo, vindo a representar 80,7% do total encontrado em mais de 100 mil amostras de águas superficiais e subterrâneas analisadas na Alemanha (Beitz et al, 1994). Acetocloro não foi observado em nenhuma das amostras, mas houve dificuldade na metodologia de sua detecção por LC-ESI-MS-MS, bem como para o 2,4-D e molinato. O uso de acetocloro tem sido incentivado em substituição a atrazina, devido a menor tendência de lixiviação e persistência ambiental. Clomazona tem baixa mobilidade em solos, entretanto foi observada com frequência, ao longo da bacia. Hexazinona é citada na literatura com um índice LEACH bastante elevado e foi encontrada nas coletas em concentrações variando de 0,05 a $0,504 \mu\text{g L}^{-1}$, mesmo em períodos de seca, quando o seu uso é mais intenso. Glifosato e seu metabólito AMPA, sendo bastante utilizado na região, principalmente de setembro a junho, foi a molécula de maior frequência de ocorrência, sendo que o limite de quantificação para 500 mL de

amostra de água foi de 0,04 µg L⁻¹. A frequência de ocorrência e concentrações mais elevadas foram encontradas em coletas de novembro, maio e dezembro, coincidindo com o período de chuva forte nos 10 dias antecedentes à data de coleta (Tabela 2). Os pesticidas utilizados na bacia do Corumbataí podem então ser detectados nas águas de seu principal manancial. Sabe-se que o potencial de contaminação de um produto utilizado na agricultura está diretamente associado as suas propriedades de solubilidade em água, mobilidade no solo e sua persistência. Está também associado as propriedades do solo e relevo e bastante associado a frequência e quantidade utilizada. O solo predominante nesta bacia é do tipo arenoso, relevo acidentado e a cultura de cana-de-açúcar é predominante há vários anos, sendo empregados vários produtos que podem alcançar os corpos hídricos. Foram estudados 24 ingredientes ativos empregados na área, dentre os 63 registrados para a cultura de cana. O alto custo dos processos analíticos de monitoramento e a baixa probabilidade de êxito da real estimativa das concentrações, devido à ocorrência destes resíduos em picos restringe a expansão de programas de monitoramento. No entanto, os resultados evidenciam a necessidade de medidas enérgicas de conscientização sobre a importância de um ambiente sem contaminação por substâncias que afetam o frágil equilíbrio e agravam a saúde dos organismos vivos.

Tabela 1 - Concentração de herbicidas (µg L⁻¹) em coletas de 2004 e 2005 de amostras de água do rio Corumbataí e seus principais afluentes

Data	Herbicida	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7	Ponto 8
09/03/04	Glifosato	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	ND	ND
23/08/04	Hexazinona	ND	ND	0,5	0,3	0,4	ND	0,3	0,4
	Glifosato	ND	ND	<LOQ	0,04	0,04	0,05	0,3	<LOQ
	AMPA	<LOQ	ND	ND	0,04	0,06	0,07	ND	0,07
18/11/04	Glifosato	ND	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Simazina	0,6	0,5	ND	<LOQ	0,3	<LOQ	ND	<LOQ
	Atrazina	2,7	2,2	<LOQ	1,2	1,6	0,6	<LOQ	0,7
	Ametrina	2,9	1,9	<LOQ	1,4	1,8	0,7	1,0	0,8
	Clomazona	0,4	0,4	ND	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	<LOQ
14/02/05	Glifosato	<LOQ	ND	ND	ND	<LOQ	<LOQ	ND	ND
31/05/05	Glifosato	<LOQ	ND	ND	<LOQ	<LOQ	0,08	ND	<LOQ
	AMPA	ND	ND	ND	0,06	0,06	0,10	ND	0,05
	Ametrina	5,40	4,26	15,35	6,38	3,42	4,34	3,79	4,94
	Atrazina	2,83	2,11	2,42	3,86	2,96	1,94	1,82	1,86
	Simazina	0,36	0,25	0,24	0,46	0,38	2,12	0,18	0,24
	Metribuzim	0,14	<LOQ	0,11	0,18	0,16	0,11	<LOQ	0,13
	Tebutiurum	0,02	<LOQ	ND	0,03	0,03	<LOQ	<LOQ	0,06
	Clomazona	0,58	0,44	0,65	0,71	0,73	0,50	0,48	0,62
	Picloran	0,06	0,10	0,64	0,53	1,16	ND	0,134	0,52
	Propanil	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,72	0,18	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	Hexazinona	<LOQ	ND	ND	0,02	0,02	<LOQ	<LOQ	<LOQ

23/09/05	Glifosato	<LOQ	ND	ND	<LOQ	0,06	0,05	<LOQ	<LOQ
	AMPA	ND	ND	ND	0,05	0,12	0,16	<LOQ	0,06
	Simazina	0,18	0,16	0,10	0,13	0,20	0,41	0,41	0,31
	Ametrina	3,85	6,90	4,68	5,90	7,54	16,00	21,70	22,15
	Atrazina	1,62	1,41	0,89	1,16	1,98	3,61	3,88	2,74
	Tebutiurrom	<LOQ	0,06	<LOQ	0,02	0,02	0,32	0,02	0,04
	Clomazona	0,22	0,32	0,14	0,21	0,18	0,50	0,55	0,37
	Propanil	0,05	ND	<LOQ	<LOQ	0,07	0,15	0,16	0,13
	Picloran	ND	ND	0,02	ND	0,85	0,67	0,63	1,09
	Metribuzim	ND	ND	ND	<LOQ	ND	0,21	0,13	ND
05/12/05	Glifosato	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,05	0,05	0,07	<LOQ	<LOQ
	AMPA	ND	ND	<LOQ	0,06	<LOQ	0,09	<LOQ	0,07
	Simazina	0,34	0,32	0,23	0,22	0,25	0,14	0,31	0,52
	Ametrina	6,89	5,29	5,04	5,17	10,70	6,02	10,50	12,60
	Atrazina	3,15	1,71	2,16	2,14	2,46	1,66	2,73	3,87
	Tebutiurrom	ND	0,02	0,02	0,05	0,03	0,04	0,01	0,04
	Clomazol	0,45	0,42	0,30	0,22	0,23	0,20	0,35	0,54
	Picloran	0,20	0,13	0,18	0,67	1,38	1,31	1,26	1,44
	Propanil	0,07	0,06	0,05	0,05	0,04	<LOQ	0,06	0,10
	Hexazinona	ND	ND	ND	<LOQ	0,15	0,05	<LOQ	<LOQ
	Sulfentazona	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	0,10

Ponto 1 – Analândia, Ponto 2 – Corumbataí, Ponto 3 – Rio Claro montante, Ponto 4 - Rio Claro Jusante, Ponto 5 – Ribeirão Claro, Ponto 6 – Assistência, Ponto 7 – Rio Passa Cinco, Ponto 8 - Piracicaba.

Obs. Herbicidas não detectados em algum ponto amostrado não são mostrados;

D=Detectado; ND=Não detectado; LOQ= Limite de quantificação.

Tabela 2 - Ocorrência de chuvas e datas de coletas de amostras de água

<u>Datas das coletas</u>	<u>Estação</u>	<u>Chuva nos últimos 10 dias (mm)</u>
09 / MAR / 2004	Verão	53,1
23 / SET / 2004	Inverno	6,9
18 / NOV / 2004	Primavera	76,2
14 / FEV / 2005	Verão	3,6
31 / MAI / 2005	Outono	155,0
23 / SET / 2005	Inverno	10,5
05 / DEZ / 2005	Primavera	57,1

AGRADECIMENTOS

Apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Processo 01/0295-4). Os autores agradecem a especialista em resíduos Dra. Débora Renata Cassoli de Souza pelas análises realizadas.

LITERATURA CITADA

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Nota técnica sobre livre comércio de agrotóxicos e impactos na saúde humana.** Disponível em: < http://www.pronaf.gov.br/dater/arquivos/livre_comercio_agrotoxicos.pdf > Acesso em: 8 jan. 2008.

ARMAS, E. D. **Biogeodinâmica de herbicidas utilizados em cana-de-açúcar (Saccharum spp.) na sub-bacia do rio Corumbataí.** 2006, 186 f. Tese (Doutorado em Ecologia de Agroecossistemas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; AMÂNCIO, A. V.; CORREIA, R. L.; GUERCIO, M.A. . Uso de agrotóxicos em cana de açúcar na bacia do rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, p. 975-982, 2005.

ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; SANTOS, M. A. P. F.; CAMARGO, P. B.; ABARKELI, R. B. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**. São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1119-1127, 2007.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Lei n.9.433, de 8 de janeiro de 1997. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>. > Acesso em: 14 dez. 2007.

COMITÊ das Bacias dos Rios Piracicaba, Capivari E Jundiaí: implantação, resultados e perspectivas. Campinas: Arte Brasil, 1996, 76 p.

CORBI, J. J.; STRIXINO, S. T.; SANTOS, A.; DEL GRANDE, M. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana - de açúcar (Estado de São Paulo, Brasil). **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 61-65, 2006.

FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V L.; SANS, L. M. A.; GOMES, M. A. F.; FERREIRA, C. I. J. A. Monitoramento e avaliação de risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guairá. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 37, n. 5, p. 659-667, 2002.

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTTE, V. L. Ocorrência do herbicida tebuthiuron na água subterrânea da microbacia do córrego espriado, Ribeirão Preto, SP. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**. Curitiba, v. 11, n. 1, p. 65-76, 2001.

INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS. **Plano Diretor**: conservação dos recursos hídricos por meio da recuperação e da conservação da cobertura florestal da bacia do rio Corumbataí. Piracicaba, 2001. 343 p.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A. A.; WANTZEN, M.; SILVA, C. J.; ZECH, W. Pesticides in surface water, sediment, and rainfall on the northeastern pantanal basin, Brazil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 3, n. 5, p. 1636-1648, 2002.

PERES, F.; MOREIRA, J. C. Saúde e ambiente em sua relação com o consumo de agrotóxicos em um pólo agrícola do Estado do Rio de Janeiro, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, RJ, v. 23, n. 4, p. 5612-5621, 2007. Suplemento.

PESSOA, M. C. P. Y.; GOMES, M. A. F.; NEVES, M. C.; CERDEIRA, A. L. L.; SOUZA, M. D. Identificação de áreas de exposição ao risco de contaminação de águas subterrâneas pelos herbicidas atrazina, diuron e tebuthiuron. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, n.1, p. 111-122, 2003.

PRIMEL, E. G.; ZANELLA, R.; KURZ, M. H. S.; GONÇALVES, F .F.; MACHADO, S. O.; MARCHEZAN, E. 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**. São Paulo, v. 28, n. 4, p. 605-609, 2005.

RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, S. Y. P.; MARCHI, M. R. R. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. **Química Nova**. São Paulo, v. 30, n. 3, p. 688-694, 2007.

RISSATO, S. R.; LIBÂNIO, M.; GIAFFERIS, G. P.; GERENUTTI, M. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 739-743, 2004.

RITTER, W. F. Pesticide contamination of ground water in the United States: a review. **Journal of Environmental Sciences and Health Part B- Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, New York, v. 25, n. 1, p. 1-29, 1990.

RODRIGUES, G. S.; PARAIBA, L. C.; BUSCHINELLI, C. C. Estimativa da carga contaminante de pesticidas e nitrato para as águas subterrâneas no estado de São Paulo. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 7, n. 1, p. 89-108, 1997.

SILVA, M. D.; PERALBA, M. C. R.; MATTOS, M. L. T. Determinação de glifosato e ácido aminometilsulfônico em águas superficiais do arroio passo do pilão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, n. 1, p.19-28, 2003.

SPAROVEK, G.; ANISIMOVA, M. A.; KOLB, M.; BAHADIR, M.; WEHAGE, H.; SCHNUNG, E. Organochlorine compounds in a Brazilian watershed with sugarcane and intense sediment redistribution. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 6, p. 2006-2010, 2001.