

ALEXANDRA PENEDO DE PINHO

**RETENÇÃO DE ATRAZINA E PICLORAM NO ESCOAMENTO
SUPERFICIAL EM ZONAS RIPÁRIAS DE ÁREAS DE SILVICULTURA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2003**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

P654r
2003

Pinho, Alexandra Penedo de, 1971-

Retenção de atrazina e picloram no escoamento superficial em zonas ripárias de áreas de silvicultura / Alexandra Penedo de Pinho.- Viçosa: UFV, 2003.

113p.: il.

Orientador: Antônio Texeira de Matos.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Viçosa.

1. Água – Poluição. 2. Água – Contaminação – Controle. 3. Herbicidas – Contaminação. 4. Solos - Movimento de herbicidas. 5. Solos – Sorção de herbicidas. 6. Água – Escoamento superficial. 7. Poluição ambiental. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 19.ed. 628.16

CDD 20.ed. 628.16

ALEXANDRA PENEDO DE PINHO

**RETENÇÃO DE ATRAZINA E PICLORAM NO ESCOAMENTO
SUPERFICIAL EM ZONAS RIPÁRIAS DE ÁREAS DE SILVICULTURA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 06 de março de 2003.

Prof. Liovando Marciano da Costa
(Conselheiro)

Prof. Lawrence A. Morris
(Conselheiro)

Profª. Maria Eliana Lopes R. Queiroz

Prof. Paulo Afonso Ferreira

Prof. Antônio Teixeira de Matos
(Orientador)

AGRADECIMENTO

À Universidade Federal de Viçosa, por meio do Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade oferecida na realização deste curso.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo suporte financeiro durante parte do curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo suporte financeiro durante a estadia na Universidade da Geórgia, Estados Unidos.

À Universidade da Geórgia, por meio do Departamento de Recursos Florestais, pela oportunidade oferecida na realização deste trabalho.

À Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA), pelo financiamento do projeto que permitiu o desenvolvimento do trabalho na Universidade da Geórgia, EUA.

Ao prezado Professor Antônio Teixeira de Matos, pela orientação e pela oportunidade de realização deste curso.

Ao prezado Professor Liovando Marciano da Costa, pelos conselhos e incentivo.

Em especial, ao prezado Professor Larry Morris, pela orientação, pelo exemplo, pelos ensinamentos, pelos conselhos e pela amizade.

Ao prezado Professor Rhett Jackson, pelos conselhos e oportunidade de desenvolver o presente trabalho na Universidade da Geórgia, EUA.

Ao estudante de mestrado e grande companheiro nos trabalhos desenvolvidos na Universidade da Geórgia, William White.

Ao Professor Eduardo S. Gomide Mizubiti, pela orientação estatística.

Aos professores dos Departamentos de Engenharia Agrícola, da Universidade Federal de Viçosa, pelos ensinamentos partilhados.

Aos caros amigos do Departamento de Engenharia Agrícola, da Universidade Federal de Viçosa, Og Arão, Ana Paula, Sandra, Andressa, Leidi e Juliana pela companhia agradável, pela alegria espontânea e pela amizade sincera.

Aos amigos Tito, Sandra, Cláudia, Eduardo, Carmem Lídia, Roberto, César, Fátima, Paulo e Yani, pelo incentivo, pelas longas conversas e pela torcida.

A Murilo, meu marido, pela confiança, pelo incentivo, pela compreensão, pela paciência, pelo carinho e pelo amor dedicado.

Aos meus pais, Aramis e Déa, e aos meus sogros, Murilo e Beatriz, pelo apoio e interesse.

A todos vocês que, de alguma forma, deram sua parcela de contribuição na realização deste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
INTRODUÇÃO GERAL	1
REFERÊNCIAS	5
Capítulo 1 – Atrazine and picloram adsorption to intact forest O horizon samples in laboratory conditions.....	7
Abstract	8
Introduction	9
Material and Methods	12
Results	16
Discussion and Conclusions.....	19
References	22
Capítulo 2 – Streamside management zones (SMZs) efficiency in herbicide retention from surface flow	24
Abstract	25
Introduction	27
Material and Methods	30
Results and Discussion.....	37
Conclusions	49
References	50
Appendix A	53

Capítulo 3 – Retenção de atrazina, picloram e caulinita em zona ripária localizada em área de silvicultura	63
Resumo.....	64
Introdução.....	66
Materiais e Métodos	69
Resultados e Discussão	74
Conclusões	80
Referências.....	81
Capítulo 4 – Descrição da retenção de herbicidas em zonas ripárias usando o modelo de tratamento por escoamento superficial	83
Resumo.....	84
Introdução.....	85
Material e Métodos	88
Resultados e Discussão	91
Conclusões	100
Referências.....	101
Apêndice B.....	103
Resumo e Conclusões	107
Referências.....	112

RESUMO

PINHO, Alexandra Penedo, D.S., Universidade Federal de Viçosa, março de 2003. **Retenção de atrazina e picloram no escoamento superficial em zonas ripárias de áreas de silvicultura.** Orientador: Antônio Teixeira de Matos. Conselheiros: Liovando Marciano da Costa e Mauro Aparecido Martinez.

Atividades agrícolas potencializam a mobilização de sedimentos, nutrientes e herbicidas em escoamento superficial, por esta razão, tem sido crescente o uso de zonas ripárias na proteção a qualidade dos cursos d'água, uma vez que estas têm se mostrado eficientes na retenção de areia, silte e nutrientes, evitando que estes cheguem aos sistemas aquáticos. A maioria dos herbicidas é fortemente adsorvida às argilas coloidais que, em zonas ripárias são menos eficientemente removidas em comparação às partículas de silte e areia. Entretanto, existe pouca informação sobre a retenção de herbicidas neste sistema. No escoamento superficial, os herbicidas podem ser transportados na forma dissolvida ou associados às partículas coloidais dos sedimentos. Neste trabalho, investigou-se a retenção da atrazina (com forte adsorção ao solo e baixa solubilidade em água), do picloram (fraca adsorção ao solo e alta solubilidade em água) e da caulinita, partícula de argila com alta mobilização de solutos, em escoamento superficial, em zonas ripárias. Com o intuito de avaliar o potencial e a taxa de adsorção dos herbicidas no horizonte O, experimentos de equilíbrio e

cinética de adsorção realizados em laboratório foram desenvolvidos previamente. Os resultados indicaram que, após 24 horas, 30% da concentração de atrazina permaneceu adsorvida no horizonte O. Contudo, o picloram não apresentou adsorção significativa. O escoamento superficial foi gerado com o auxílio de um distribuidor da mistura, em parcelas de 5 x 10 m, de 2 a 20% de declividade, localizadas dentro de zonas ripárias e situadas em áreas de silvicultura, na região Nordeste do Estado da Geórgia, EUA. A aplicação da mistura nas parcelas, com o intuito de se gerar escoamento superficial, foi realizada em duas épocas do ano: no verão (estação seca) e no inverno (estação chuvosa). Para avaliação do efeito da camada de liteira na retenção da argila e dos herbicidas, removeu-se o horizonte O em três parcelas experimentais para que as mesmas servissem como testemunha. Durante o período de aplicação, foram coletadas amostras da mistura em escoamento ao longo da zona ripária (no ponto de aplicação e a 2, 4, 6 e 10 metros do ponto de aplicação). Os dados foram ajustados ao modelo aplicado em tratamentos por escoamento superficial, indicando as taxas de remoção dos contaminantes em função da distância. O modelo ajustado poderá ser utilizado na determinação de remoção de contaminantes em outras localidades. Os resultados indicaram reduções de 70, 33 e 6% na concentração de caulinita, atrazina e picloram, respectivamente, na mistura em escoamento, nas parcelas em que o horizonte O foi mantido. A redução da concentração dos três poluentes ao longo da zona ripária não apresentou correlação com a declividade, assim como com a estação do ano. A ausência do horizonte O sobre a superfície do solo proporcionou o aumento de 5 vezes na velocidade do escoamento e reduziu em 10 e 13,6% a retenção de caulinita e atrazina, respectivamente, enquanto que proporcionou o aumento de 2,6% na retenção de picloram, embora não tenha sido significativo. O ajuste do modelo foi satisfatório para todos os contaminantes, resultando em coeficientes de determinação acima de 0,90.

ABSTRACT

PINHO, Alexandra Penedo, D.S., Universidade Federal de Viçosa. March 2003.
Retention of atrazine and picloram, from surface flow, in riparian zones located in silviculture. Advisor: Antônio Teixeira de Matos. Committee Members: Liovando Marciano da Costa and Mauro Aparecido Martinez.

Agricultural activities have the potential to mobilize sediments, nutrients and herbicides from surface runoff. Due to this, the use of riparian zones to protect the water quality of streams and rivers has been increasing, due to their proven efficiency in the retention of sand, silt and nutrients, minimizing their deposition in aquatic systems. Most herbicides are heavily adsorbed to colloidal clays, which in riparian zones are less efficiently removed in comparison to silt and sand particles. However, there is little information regarding the retention of herbicides in this system. In superficial runoff, herbicides can be transported in a solubilized form, or associated to the colloidal particles from the sediment. In the present work, the retention of atrazine (relatively adsorbed in soil and with relatively low solubility in water), picloram (weakly adsorbed in soil and with high solubility in water) and kaolinite, in superficial runoff in riparian zones, was evaluated. In order to evaluate the potential and rate of adsorption of herbicides to O horizon, 24 hours batch equilibrium and kinetics experiments were carried out. Results indicated that 30% of the atrazine concentration adsorbed to the O

horizon after 24 hours. However, picloram was poorly adsorbed. Superficial runoff was simulated in 5 x 10 m plots, with slopes ranging from 2 to 20%, located within riparian zones in forest systems, in Northeastern Georgia, USA. The herbicide and kaolinite mixture was applied to the plots during summer (dry season) and winter (rainy season). In the middle slope ranges, plots were paired with O horizon removal in one plot. Mixture samples were collected at the point of application and at 2, 4, 6 and 10 m from the point of application. The generated data was fitted to an overland flow model, which predicts the rate of contaminants remove in function of distance. This model will provide the estimate of the rate of contaminants remove in other localities. Results indicate reductions of 70, 33 and 6% in the concentrations of kaolinite, atrazine and picloram, respectively, in the surface flow mixture, in the plots with the O horizon. The decrease in the concentration of the three pollutants along the riparian zone did not display a correlation with the grade or with the season. The removal of the O horizon allowed a five-fold increase of runoff speed. Removal decreased to 10 and 13,6% the retention of kaolinite and atrazine, respectively. The retention of picloram was increased in 2,6%, although this value was not statistically significant. The data of all contaminants were well fitted into the model used, resulting in high determination coefficients (higher than 0.90).

INTRODUÇÃO GERAL

As atividades agrícolas tornaram-se extremamente intensivas a partir da década de 70 em todo o planeta e, dentre as culturas de maior importância econômica, a silvicultura vem ocupando percentual significativo da área explorada. Nos EUA, por exemplo, a silvicultura ocupa cerca de 15% de toda a área agrícola do país.

Áreas de cultivos agrícolas, incluindo-se entre elas as de silvicultura, apresentam grande potencial de contaminação do solo, uma vez que recebem grandes quantidades de herbicidas (Lehman, 1998). Inúmeros trabalhos têm revelado a presença de altas concentrações de agroquímicos e de seus produtos de degradação em solos e águas superficiais e subterrâneas.

De uma maneira geral, as fontes de poluição não pontuais de maior preocupação, em se tratando de atividades florestais, são os sedimentos, os nutrientes, os pesticidas e a elevação da temperatura da água em corpos hídricos. A água de drenagem de áreas florestais apresenta, em geral, alta qualidade, contudo, algumas práticas florestais, como o corte de árvores e a preparação do solo e, especialmente, a aplicação de herbicidas, podem introduzir no ambiente elementos tóxicos ou em quantidades que estão em desacordo com as suas condições naturais, podendo, desta forma, afetar a qualidade da água.

Locais que recentemente tiveram sua floresta cortada ou que estão sendo preparados para o plantio, freqüentemente produzem maior escoamento superficial, em decorrência de precipitações. Isto se dá em razão da não existência da vegetação, que é capaz de interceptar parte da água precipitada e amortecer o impacto das gotas de água no solo, o que pode proporcionar diminuição na quantidade infiltrada e, com isso, aumentar a quantidade escoada. O escoamento superficial pode causar erosão na superfície do solo, mobilizando sedimentos e, conseqüentemente, herbicidas em direção às áreas mais baixas, possibilitando a descarga destes materiais nos cursos d'água. No transporte por escoamento superficial, o herbicida pode estar em solução ou adsorvido aos sedimentos em suspensão. Portanto, se a época de aplicação de herbicidas em atividades silviculturais é coincidente com o período de chuvas, aumenta-se o risco de transporte destes contaminantes para os cursos d'água. Segundo Mersie et al. (1999), a perda de herbicidas para águas em escoamento superficial pode variar de 1 a 10% da concentração aplicada.

Em 1972, o governo americano criou uma lei ("Clear Act") obrigando todos os Estados a desenvolverem um programa baseado nas cargas totais diárias (CTD) estabelecidas pela Environmental Protection Agency (EPA), visando a proteção dos sistemas aquáticos, com o intuito de manter ou tornar a água com qualidade potável e própria para atividades de pesca e lazer. Caso os limites de CTD sejam ultrapassados, o Estado deve implementar um controle das fontes de poluentes, pontuais e não pontuais, para reduzir a contaminação dos sistemas aquáticos.

Com o intuito de se reduzir o risco de contaminação de sistemas aquáticos, foi estabelecido que áreas de atividades silviculturais têm por obrigatoriedade a implementação de áreas de mata ciliar (zonas ripárias), as quais devem ser preservadas, permanecendo intactas.

As faixas de proteção vegetal ao longo das margens de rios, conhecidas como zonas ripárias, têm se mostrado eficientes como filtros, atenuando o transporte de sedimentos e nutrientes para os sistemas aquáticos (McCutcheon et al., 2000; Vellidis et al., 1994). Faixas de proteção vegetal são utilizadas no

controle de transporte de poluentes, principalmente nos casos em que o principal movimento é por escoamento superficial (Lowrance, 1998). Lowrance et al. (2001) relataram eficiências de retenção de sedimentos de 90% em zona ripária, enquanto Castelle e Johnson (2000) reportaram remoções de nutrientes de até 90%. Segundo Webster e Shaw (1996), a utilização de uma faixa de zona ripária como “filtro” pode reduzir em até 30% o transporte de herbicidas para o sistema aquático.

O movimento de sedimentos, nutrientes e pesticidas em zonas ripárias em áreas agrícolas depende não somente das condições do solo e do ambiente (ex.: tipo de solo, declividade, cobertura vegetal e rugosidade), mas também de padrões de precipitação próximos à época de aplicação de pesticidas. Embora vários autores tenham descrito que a zona ripária possa ser usada no controle do transporte de pesticidas, muito pouco se sabe sobre a interferência dessas variáveis na retenção desses poluentes.

A meia-vida e atividade dos herbicidas no solo variam amplamente e, com isso, varia também seu potencial de transporte em zonas ripárias. Geralmente, o movimento de herbicidas fortemente adsorvidos ($K > 100$) é associado ao movimento de argilas coloidais. Entretanto, a maioria dos herbicidas apresentam coeficientes de adsorção intermediários ($0,1 < K < 100$) e, portanto, não são fortemente adsorvidos, permanecendo, geralmente, dissolvidos na fase aquosa (Mersie et al., 1999). A retenção desses herbicidas nas áreas de zona ripária está associada ao movimento da água, filtração e adsorção às partículas do solo e à matéria orgânica.

Os herbicidas triazínicos vêm sendo empregados na agricultura para o controle de ervas daninhas, devido a capacidade destes compostos orgânicos em inibir a fotossíntese. Dentre eles, destaca-se a atrazina, em uso há mais de 30 anos, representando 12% (mais de 40.000 toneladas/ano) de todos os pesticidas empregados nos Estados Unidos em culturas de milho, sorgo, cana-de-açúcar e abacaxi (Ueta et al., 1999). Como o Brasil é grande produtor de cana e milho, elevadas quantidades deste produto são também empregadas aqui. Como

exemplo, pode-se citar que somente a cultura de cana-de-açúcar consome cerca de 20.000 toneladas deste produto.

A atrazina é um contaminante potencial da água, em virtude de suas características: alto potencial de mobilização, elevada persistência em solos, hidrólise lenta, baixa pressão de vapor, solubilidade baixa a moderada em água ($30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e adsorção moderada à matéria orgânica e argila (Extension Toxicology Network, 1996).

O herbicida picloram tem sido intensivamente utilizado no Brasil e nos EUA no controle de ervas daninhas em áreas florestais. Por ser fracamente adsorvido à matriz do solo e por possuir alta solubilidade em água ($430 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), o picloram apresenta grande potencial de transporte por escoamento superficial, elevando, assim, o risco de contaminação de sistemas aquáticos (Extension Toxicology Network, 1996).

Em virtude do que foi relatado e em face da necessidade de maior entendimento do efeito de características do solo, da área e da cobertura superficial na retenção da atrazina e picloram, neste trabalho teve por objetivo geral identificar os principais parâmetros a serem considerados no planejamento do manejo de bacias hidrográficas, visando a preservação da qualidade de águas, dos habitats e da biota aquática. Os dados gerados poderão servir de base para a implementação de programas de redução dos poluentes não-pontuais, como o empregado nas “Melhores Práticas de Manejo” de silviculturas da Geórgia, EUA e no Brasil. Como objetivos específicos tem-se:

- Avaliar a adsorção da atrazina e do picloram no horizonte O, usando ensaios de equilíbrio e cinética de adsorção realizados em laboratório;
- Avaliar a remoção da atrazina e do picloram, transportados por escoamento superficial, em faixas de zonas ripárias;
- Avaliar o efeito da declividade, umidade inicial e cobertura do solo na remoção de atrazina e picloram em faixas de zonas ripárias;
- Ajustar um modelo matemático para estimativa da remoção de atrazina e picloram em faixas de zonas ripárias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Castelle, A.J., A.W. Johnson. Riparian vegetation effectiveness. Technical Bulletin of the National Council for Air and Stream Improvement, Research Triangle Park, NC. 799:26p., 2000.
- Extension Toxicology Network. 1996. Pesticide Information Profiles [Online]. Available by Cornell University, Oregon State University, University of Idaho, University of California at Davis.
- Lehman, V. Bioremediation: A solution for polluted soils in the South? Biotechnology and Development Monitor:12 - 17, 1998.
- Lowrance, R. Riparian forest ecosystems as filters for non point-source pollution., p. 113-141, *In* M. L. Pace and P. M. Groffman, eds. Limitations and frontiers in ecosystem science. Springer, New York, 1998.
- Lowrance, R., R.G. Williams, S.P. Inamdar, D.D. Bosh, J.M. Sheridan. Evaluation of coastal plain conservation buffers using the riparian ecosystem mangement model. Journal of the American Water Resources Association, 37:1445 - 1455, 2001.
- McCutcheon, S.C., J.C. Hayes, C.A. Williams, C.P. Weisskopf, S.J. Klaine. Evaluation of vegetative filter strips to control urban runoff into Charleston harbor and other coastal waters. EPA report Volume I. Clemson University, Clemson, South Carolina, 248 p: 2000.
- Mersie, W., C.A. Seybold, C. McNamee, J. Huang. Effectiveness of switchgrass filter strips in removing dissolved atrazine and metolachlor from runoff. Journal of Environmental Quality, 28:816-821, 1999.

Ueta, J., N. Pereira, I. Shuhama. Biodegradação de herbicidas e biorremediação - Microorganismos degradadores do herbicida atrazina. Biotecnologia, 10, 1999.

Vellidis, G., R. Lowrance, M.C. Smith. A quantitative approach for measuring N and P Concentration changes in surface runoff from a restored riparian forest wetland. Wetlands, 14:73 - 81, 1994.

Webster, E.P., D. Shaw. Impact of vegetative filter strips on herbicide loss in runoff from soybean (*Glycine max*). Weed Science, 44:662-671, 1996.

CAPÍTULO 1

ATRAZINE AND PICLORAM ADSORPTION TO INTACT FOREST O HORIZON SAMPLES IN LABORATORY CONDITIONS

Atrazine and Picloram Adsorption to Intact Forest O Horizon Samples in Laboratory Conditions

Abstract

Undisturbed streamside management zones (SMZs) within harvested and regenerated forest areas have been shown to protect surface water from sediment in runoff. However, relatively little information is available on the effectiveness of SMZs for protecting surface waters from pesticides which occur both in soluble forms within runoff or sorbed to colloidal-sized particles. Adsorption of two herbicides, atrazine and picloram, with different sorption characteristics were evaluated for O horizon samples collected randomly from five SMZs characterized by mature oaks (*Quercus*) overstories, in the Piedmont (Ultisol) of Georgia, USA. The SMZs represented five different slope classes, 2, 5, 10, 15 and 20%. Results indicate that O horizons have the potential for sorbing atrazine from surface water moving through forested SMZs. Atrazine adsorption was nearly linear over a 24-hour period. Equilibrium adsorption, determined from 24-hour laboratory tests, resulted in a Freundlich coefficient of 67.5 for atrazine. For picloram, negative adsorption was observed in laboratory experiments. This appeared to be due to interference with ELISA analyses; however, this was not confirmed. The adsorption coefficient (K_d) obtained for atrazine in O horizons was greater than would be expected for mineral soil (from 1.0 to 4.0 L·kg⁻¹). Picloram was not sorbed in O horizons to any significant degree. Although there is a significant potential for the direct adsorption of soluble forms of herbicides in SMZs, the actual value of this adsorption for protecting water likely to be limited even for relatively strongly sorbed chemicals such as atrazine due to relatively slow uptake kinetics.

Introduction

Harvesting and preparation of recently harvested sites for planting has the potential to affect sediment and nutrient loading to aquatic ecosystems (Binkley and Brown, 1993). Intensive forest management that includes significant use of herbicides for competition control during stand establishment can contribute to water quality impacts by promoting areas of bare soils that produce overland flow during rainfall. Overland flow causes surface erosion and moves sediment, along with associated nutrients, fertilizers, and pesticides, down the slope, potentially discharging these materials into streams.

Runoff generated by forest management is considered non-point source from a regulatory standpoint and is controlled in most of the United States through voluntary Best Management Practices (BMPs). These BMPs provide guidelines for road construction, scheduling for harvest of adjacent areas of land, maintenance of dead trees for wildlife, petroleum handling and disposal and other activities. One BMP is to maintain a zone adjacent to streams within which harvesting and site disturbances are limited. One important role of these streamside management zones (SMZs) is reducing velocity of surface runoff and retaining sediment and associated nutrients. Recently, (Rivenbark and Jackson, *in press*) evaluated the frequency and characteristics of ephemeral flow entering SMZs within clear-cut harvested and site prepared areas of the Georgia Piedmont. They found, on average, one location where water flowed through the SMZ for every 8 ha of harvested area.

A number of studies have evaluated sediment retention within SMZs; however, the fate and transport of colloidal clays, nutrients, and herbicides in dispersed sheet flow entering forested SMZs are not well understood. Phosphorus, and most pesticides, are strongly sorbed to colloidal clays that are less readily removed in SMZs than sand and silt-sized particles. Nevertheless, significant stream protection may be achieved by the filtering of colloidal material in forest O horizons and organic matter rich surface mineral horizons. In addition, adsorption of soluble forms of nutrients and pesticides to organic

horizons can be achieved because of reduced water velocity and significant contact times.

Atrazine (2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazine), a hydrophobic and non-ionic compound, is one of the most extensively used and studied herbicides worldwide (Davis-Carter and Burgoa, 1993; Means and Wijayarathne, 1982; Sprague et al., 2000). It has been used for herbaceous weed control in young pine plantations alone and in combination with other herbicides. It is readily sorbed to soil particles, rather resistant to decomposition in soils, and has relatively low solubility ($30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) resulting in low mobility and high persistence (Extension Toxicology Network, 1996).

Picloram (4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid) is an effective herbicide for control of broadleaved trees, woody perennial brush and vines. It is used both in mixes for preparation of harvested areas prior to planting and in directed application to broadleaved trees within pine plantations. This herbicide can adsorb on clay and organic matter, but at lower rates than atrazine. This, coupled with its high solubility in water ($430 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), results in high mobility. Breakdown caused by sunlight and microorganisms in the soil are the main ways in which picloram degrades in the environment (Extension Toxicology Network, 1996). A list of chemical properties of these and some other commonly used herbicides is shown in Table 1.

Many studies have reported on the adsorption of herbicides on different soils and soil constituents (Barriuso et al., 1992; Gover, 1971; Huang et al., 1984; Seta and Karathanasis, 1997; Wauchope and Myers, 1985) but few studies had reported herbicide adsorption to forest soil organic horizons (Sundaram, 1995). Adsorption of herbicides within organic horizons of forested SMZs may play an important role in limiting herbicide movement from recently treated sites under conditions where high precipitation generates surface runoff. In this study, we evaluated the 24-hour adsorption and adsorption rates of atrazine and picloram to O horizons using batch experiments. Results are related to contact times that might typically occur during storm event runoff.

Table 1: Sorption characteristics of several herbicides¹

Herbicide	Water solubility (mg·L⁻¹)	Kd²
2,4 -D (acid)	900.0	1.0
Alachlor	242.0	3.7
Atrazine ³	28.0	2.46
Carbofuran	320.0	1.08
Ciazina	40.0	2.53
Dicamba	6500.0	0.10
Glyphosate	12,000.0	324
Hexazinone	33,000.0	0.59–10.8
Metolachlor	530.0	3-10
Metribuzin	1050.0	0.196
Metsulfuron-methyl	4.6-9.0	0.3-0.6
Picloram ³	430.0	NA⁴
Triclopyr	70.0	0.165

¹ Source: USDA (2000).

² Sorption coefficient with clay.

³ Pesticides evaluated in this study.

⁴ NA = Not Available.

Material and Methods

Sites and O horizon samples

Intact O horizon samples were collected within five Streamside Management Zones (SMZs) established adjacent to pine plantations located in the Oconee River watershed, in Clarke County, Putnam and Jasper Counties in the Piedmont of northeastern Georgia. The five sites were representative of the range of conditions characteristic of Piedmont SMZs (Table 2). Slopes classes were 1-2 %, 5-6%, 10-12%, 15-17% and 20-22%. Vegetation species within all but the 1-2% slope were dominated by oaks. Leaves were the main component of the O horizon and thickness ranged from 0.25 to 19 cm with average of 5 cm. All O horizons except for the 1-2% slope class were moder (duff moll) humus types. the 1-2% slope was a mull humus type.

Table 2: Slope and vegetative characteristics of SMZs from which intact O horizon samples were collected for laboratory adsorption study

Site	Location	Slope Range (%)	Dominant Overstory Species	Age of Dominant Trees (yrs)	Average O Horizon Thickness (cm)
1	Jasper	1-2	Sycamore (<i>Plantanus occidentalis</i>) Sweetgum (<i>Liquidambar styraciflua</i>) Winged elm (<i>Ulmus alata</i>)	45	1.3 ± 1.5
2	Putnam	5-7	Northern red oak (<i>Quercus rubra</i>) Southern red oak (<i>Quercus falcata</i>) Mockernut hickory (<i>Carya tomentosa</i>) Pignut hickory (<i>Carya glabra</i>) Sweetgum (<i>Liquidambar styraciflua</i>)	75	2.3 ± 0.8
3	Clarke	10-12	Southern red oak (<i>Quercus falcata</i>) Sweetgum (<i>Liquidambar styraciflua</i>)	55	2.7 ± 1.9
4	Putnam	15-17	Northern red oak (<i>Quercus rubra</i>) Southern red oak (<i>Quercus falcata</i>) Mockernut hickory (<i>Carya tomentosa</i>) Pignut hickory (<i>Carya glabra</i>) Sweetgum (<i>Liquidambar styraciflua</i>)	90	8.3 ± 2.9
5	Putnam	20-22	Northern red oak (<i>Quercus rubra</i>) Southern red oak (<i>Quercus falcata</i>) Mockernut hickory (<i>Carya tomentosa</i>) Pignut hickory (<i>Carya glabra</i>) Sweetgum (<i>Liquidambar styraciflua</i>)	60	6.5 ± 2.3

Three intact O horizon sample pairs were collected from each of the five sites in April and May of 2002 (30 samples in total). To collect samples, an 8.5 cm diameter metal cylinder was driven through the O horizon to the mineral soil surface. Samples were removed from the core and placed in plastic bags for return to the laboratory, where one of the pairs was dried at 65°C for moisture content determination. The second sample of each pair was utilized in the adsorption experiment. The mass of sample collected within the core area varied from 7 to 49g with an average organic matter content of 720 g.kg⁻¹ (Table 3). An additional set of 9 samples were collected in January 2003 using these same methods for use in additional adsorption experiments.

Table 3: Mean characteristics of organic horizons used in batch adsorption experiments

Site	Wet Mass weight (g)	Dry Mass (g)	Field Moisture Content (g.g ⁻¹)	Organic Matter Mass (g)	Organic Mater Fraction material (g.kg ⁻¹)	Mineral Mass (g)	Mineral fraction (g.kg ⁻¹)
1	14.7 ± 8.6	10.1 ± 5.4	0.29 ± 0.36	8.7 ± 5.7	809 ± 100	1.5 ± 0.5	193 ± 100
2	18.2 ± 2.2	11.5 ± 1.3	0.37 ± 0.04	8.8 ± 1.1	760 ± 45	2.8 ± 0.6	240 ± 45
3	13.9 ± 1.2	9.7 ± 1.0	0.31 ± 0.02	6.9 ± 1.9	706 ± 178	2.7 ± 1.4	282 ± 165
4	12.7 ± 1.3	7.1 ± 0.4	0.43 ± 0.06	5.6 ± 0.8	779 ± 60	1.5 ± 0.4	221 ± 60
5	37.1 ± 8.3	16.2 ± 6.4	0.58 ± 0.07	9.4 ± 4.8	553 ± 82	6.9 ± 1.7	447 ± 82
Mean ± sd	19.3 ± 10.9	10.9 ± 5.0	0.40 ± 0.12	7.9 ± 3.9	721 ± 143	3.1 ± 2.3	276 ± 139

24-hour equilibration experiment

Adsorption experiments were based on a batch equilibration procedure (Gover, 1971) using six concentrations: 0, 12, 80, 147, 500 and 3,324 µg.L⁻¹ of commercially formulated atrazine and 0, 0.5, 5.0, 50 and 500 µg.L⁻¹ of commercially formulated picloram. The weight average of O horizon for the 24 hours equilibrium experiments was 12.7 g varying from 10.9 to 13.9 g. The

experiment was carried out in 1 L beakers and the O horizon samples were held together with a 1 mm opening nylon mesh screen sewed with nylon on the edges to maintain horizon structure. The initial mixture volume was 250 mL. For each site, three samples were placed on an orbital shaker table adjusted to about 100 revolutions per minute. A 15 mL aliquot was sampled after 24 hours with a 20 mL syringe, placed in scintillation vials and stored at 4°C until analysis.

Data were fitted to the Freundlich equation:

$$x/m = K_f C_e^{1/n}$$

where x/m is the amount of herbicide (μg) adsorbed per mg of O horizon, C_e is the equilibrium concentration ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), and K_f and $1/n$ are empirical constants.

The adsorption coefficient (K_d) was obtained from the equation:

$$K_d = \frac{C_s}{C_e}$$

where C_s is the amount of herbicide (mg) adsorbed per L of solution.

Kinetics experiment

A second experiment was carried out in order to evaluate herbicide adsorption through time. In order to simulate real conditions of herbicide transport through surface runoff, soil particles were added to the experimental solution as colloids. Mixtures were prepared with atrazine ($55 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), picloram ($35 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) and commercially mined kaolin, uncleaned of iron-oxide coatings ($5 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Experiments were conducted with three replicates for each site (slope). Initial mixture volume was 250 mL. Samples were placed on an orbital shaker table at about 100 revolutions per minute. A 15 mL sample was collected with a 20 mL syringe with 22 μm sterile nylon filter (Fisher Scientific, Norcross, GA) at

30 s, 60 s, 2 min., 10 min., 1 hr and 24 hr after mixture was added. Samples were centrifuged at 3000 rpm for 1 hour and the supernatant placed in scintillation vials and stored at 4°C until analysis.

Herbicide analyses

Herbicide determination was made by enzyme-linked immunoassay (ELISA test) produced by Strategic Diagnostics Inc., Newark Delaware, with detection range of 0.04 to 5.0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ for atrazine and 0.87 to 20 $\mu\text{g kg}^{-1}$ for picloram. These analyses were carried out at the University of Georgia Pesticide and Hazardous Waste Laboratory, Athens, GA, USA.

Statistical analyses

Adsorption mean and standard errors obtained for the equilibrium experiment were used to determine adsorption coefficients (K_f and $1/n$) for a Freundlich isotherm for each herbicide. The relationship between adsorption and time was evaluated using a regression approach. These analyses were accomplished using the statistical package of Statistica® (Tulsa, OK, USA) program using the non-linear estimation and the user-specified regression.

Results

Atrazine equilibrium adsorption isotherm to the O horizon was highly fit to the Freundlich equation (Figure 1) and the concentration for atrazine in solution decreased 72% after 24 hours (Table 4).

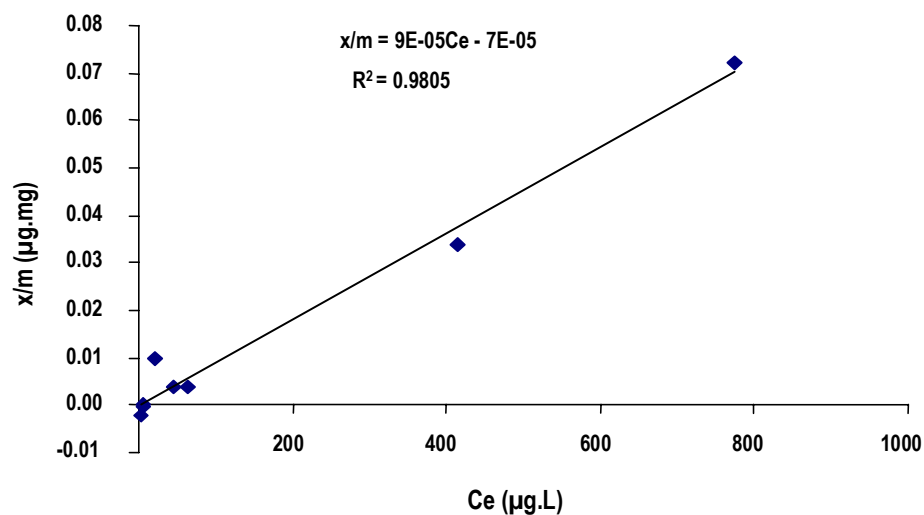


Figure 1: Adsorption isotherm of atrazine to O horizon at equilibrium (24 hours). x/m is the amount of herbicide (μg) adsorbed per mg of O horizon.

Table 4: Atrazine and picloram concentration and mass available in solution after 24 hours of adsorption to O horizon samples

	Initial concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Final concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Initial normalized mass* ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final normalized mass* ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Atrazine	80.4 ± 11.6	22.0 ± 4.9	1.3 ± 0.5	0.3 ± 0.1
Picloram	39.5 ± 2.5	105.3 ± 31.3	0.58 ± 0.3	0.92 ± 0.3

The same behavior was observed when the normalized mass (herbicide mass/O horizon mass) was compared (Table 4). This relationship normalizes the

adsorbed mass by the O horizon weight and helps to verify the adsorption effect alone. According to these results, after 24 hours, the atrazine mass was reduced to a quarter of the initial mass, while picloram increased to 1.5 times the initial mass.

The picloram isotherm indicated a negative adsorption (Table 4) and did not fit to the Freundlich equation, due to an increase of 170% in concentration after 24 hours. An increase in picloram concentration in batch experiments was also found by Gover (1971) who used ^{14}C labelled and by Hang et al., (1996) who analysed through spectrophotometry. Despite this, the interference in picloram analyses appeared to be due to interference with ELISA analyses and humic acid from O horizon samples; however, this was not confirmed.

The adjusted values are presented in Table 5. The adsorption coefficient (K_d) varied from 1.5 to 3.1 for atrazine and -1.0 to -2.3 for picloram. Due to inconsistent data observed for picloram the coefficients were not shown.

Table 5: Freundlich isotherm constants (K_f and $1/n$), adsorption coefficient (K_d) and correlation coefficients for atrazine and picloram adsorption to O horizon

Herbicide	$K_f(\text{L}\cdot\text{kg}^{-1})$	$1/n$	$K_d(\text{L}\cdot\text{kg}^{-1})$	r^2
Atrazine	67.5	0.7	2.4 ± 0.8	0.9
Picloram	NE	NE	-1.5 ± 0.6	NE

* Not estimatable.

Plots of the 24 hours adsorption kinetics experiment for atrazine and picloram are presented in Figures 2 and 3. Mean percentage of atrazine adsorption at 30 s, 60 s, 2 min, 10 min and 1 hour was 5.2, 4.8, 7.7, 15.4 and 22.9%, respectively. For picloram the mean percentages of adsorption at 30 s, 60 s, 2 min, 10 min and 1 hour were 0.04, 0.5, -12.1, -28.9, and -69.1%,

respectively. As indicated, after 24 hours the mass of atrazine decreased while the mass of picloram increased (Figure 2 and 3).

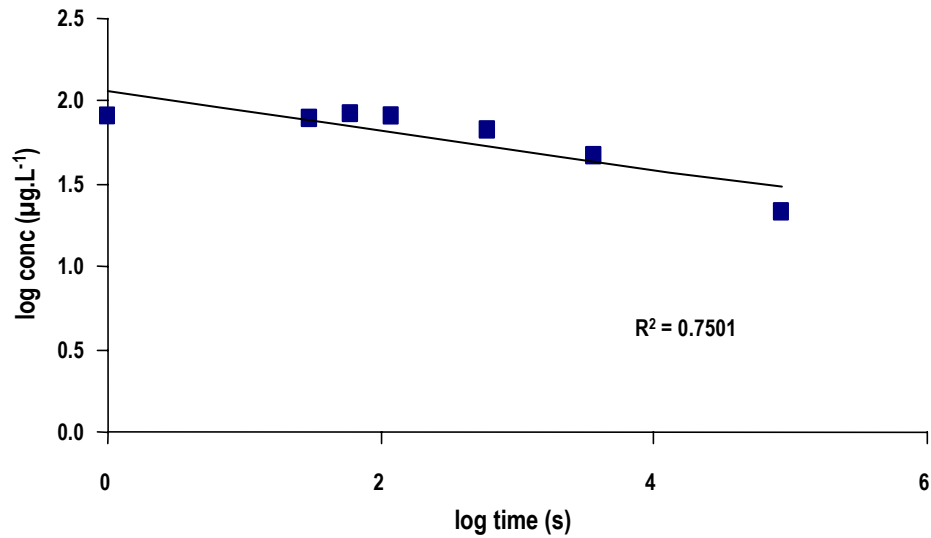


Figure 2: Atrazine concentration through 24 hours adsorption to O horizon samples.

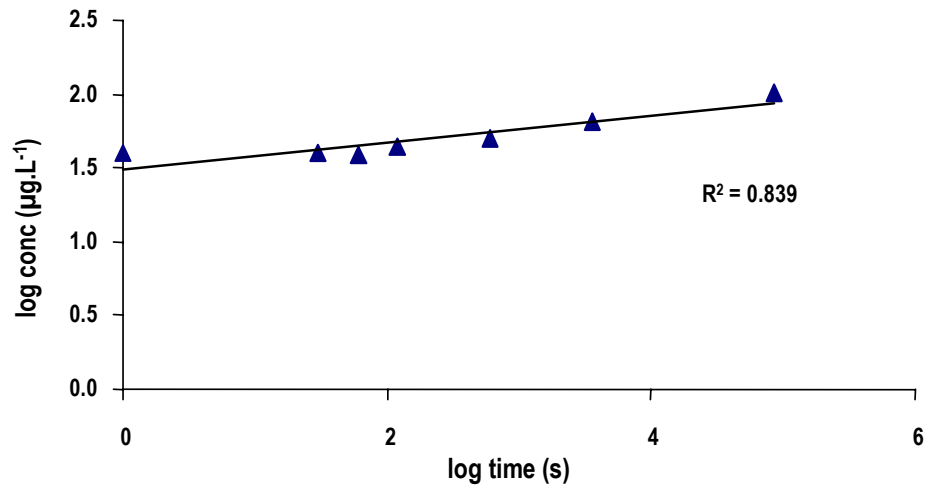


Figure 3: Picloram concentration through 24 hours adsorption to O horizon samples.

Discussion and Conclusions

The adsorption pattern of atrazine and picloram was fit to the Freundlich isotherm, which is in agreement with other studies (Gover, 1971; Sonon and Scwab, 1995). The Freundlich isotherm has been commonly used in studies of adsorption, and it is well suited to the adsorptive behavior of herbicides (Ebato et al., 2001). The atrazine isotherm resulted in high Freundlich constants (Table 5). As K_f indicates the strength or degree of the adsorption and $1/n$ indicates the curve slope (Sonon and Scwab, 1995), results show that atrazine has high adsorption to the O horizon. This behavior was expected since atrazine shows high adsorption to soil particles and low solubility. Atrazine adsorption to the O horizon was significantly greater (K_f value of 67.54) than to whole soil particles (K_f value of 1.0 to 4.0) (Barriuso et al., 1992; Gomes et al., 2002; Nakagawa et al., 1995; Seta and Karathanasis, 1997). On the other hand the amount of atrazine adsorbed by the amount of litter, represented by the normalized mass (Table 4) was lower in the O horizon ($1.01 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) when compared to $6.35 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ obtained by (Huang et al., 1984) for clay particles.

The adsorption coefficient (K_d) for atrazine was relatively high 2.4 ± 0.8 . A small variation in the K_d value occurred due to different sample weight used in the batch equilibrium experiment and to variation in the O horizon samples. If all conditions during batch-equilibrium experiments are kept the same, the K_d should also be the same. As we could not guarantee that all O horizon would have the same weight and conditions, the K_d did not have the exact same value. Similar K_d values ($2.48 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$) was found by Sprague et al. (2000) in adsorption with surface soil (10 cm depth), which is also rich in organic material, and by the USDA (Table 1) in adsorption to clay particles.

After 24 hours, approximately 70% of the atrazine had been removed from mixture. In contrast, no picloram was sorbed by the organic forest soil horizon. This was somewhat surprising in light of previous research that found a relationship between increasing organic matter content in mineral soils and increasing picloram adsorption (Hang et al. 1996). Results obtained in the present work are more similar to those of Gover (1971) who reported an increase in

equilibrium solution picloram concentrations in batch experiments using clay minerals and cellulose powder. These authors explained this apparent desorption as a result of adsorption of water from mixture coupled with a complete absence of picloram adsorption. Such an explanation is not reasonable for our experiment considering the large increases in solution concentration and the large solution mass to sample mass of our experiment. A second possible explanation is that we are observing desorption of previously applied picloram. Again, this seems unlikely. The half-life of picloram in mineral soil is reported to vary from 1 month under favorable environmental conditions to more than 4 years in arid regions (USDA, 2000). No data on the half-life of picloram in organic horizons of forest soils has been reported but it seems unlikely to greatly exceed this value. Detailed records of herbicide application were not available for the sites we sampled; however, the forest manager was confident that no applications had occurred within the past ten years. The most probable explanation is that the observed desorption is due to analytical interference, most likely resulting from organic acids solubilized from the organic materials during the course of the experiment. Although not measured, solutions collected at the end of the experiment were a reddish brown color indicative of soluble organic acids. Such acids contain a variety of functional groups that may have occupied sites on the assay kits, resulting in false positive values.

Flow velocities within the O horizon range from 0.01 to 1.0 m·s⁻¹ (Chapter 2). Thus, expected contact times for pesticide sorption within 10 m wide SMZs are in the order of a few seconds to, perhaps, 1 minute. We found that about 5% of the atrazine was retained after 30 s and about 15% was retained after 10 minutes. Thus, actual retention will be much lower than predicted by isotherms developed from 24-hour experiments. Furthermore, retention rates are low when compared to results of Wauchope and Myers (1985) who found that 50% of applied atrazine was adsorbed to well-mixed non-aggregated sediment slurries within 2 minutes and 90% was adsorbed within 10 minutes. The lower rate of retention in intact O horizons may indicate that adsorption sites are partially protected by the structure of O horizon or by a degree of

hydrophobicity. Additionally, adsorption sites may be created as organic acids are leached during the period of the experiment.

The establishment of Riparian Zones can protect water resources from pollutants (sediments, fertilizers and pesticides) both by retaining slowing runoff and retaining sediments and through sorption of soluble material within the O horizon. The degree of this retention is dependent on the time of contact between the surface flow mixture and the soil layer. As contact times for runoff are on the order of minutes, kinetics of sorption are important; 24-hour equilibrium experiments will overestimate retention. Results suggest that although there is a significant potential for the direct adsorption of soluble forms of herbicides in SMZs, the actual value of this adsorption for protecting water likely to be limited even for relatively strongly sorbed chemicals such as atrazine due to relatively slow uptake kinetics.

References

- Barriuso, E., U. Baer, and R. Calvet. 1992. Dissolved Organic Matter and Adsorption-Desorption of Dimefuron, Atrazine, and Carbetamide by soils. Journal of Environmental Quality 21:359-367.
- Binkley, D., and T.C. Brown. 1993. Forest practices as nonpoint sources of pollution in North America. Water Resources 29:729-740.
- Davis-Carter, J.G., and B. Burgoa. 1993. Atrazine runoff and leaching losses from soil in tilted beds as influenced by three rates of lagoon effluent. Journal of Environmental Science and Health B 28:1-18.
- Ebato, M., K. Yonebayashi, and T. Kosaki. 2001. Predicting Freundlich adsorption isotherm of atrazine on japanese soils. Soil Science and Plant Nutrition 47:221 - 231.
- Extension Toxicology Network. 1996. Pesticide Information Profiles [Online]. Available by Cornell University, Oregon State University, University of Idaho, University of California at Davis.
- Gomes, J., D.P. Dick, and R.F. Souza. 2002. Sorção de atrazina em Cambissolo Húmico do Rio Grande do Sul sob vegetação nativa. Revista Brasileira de Ciência do Solo 26:521 - 528.
- Gover, R. 1971. Adsorption of picloram by soil colloids and various other adsorbents. Weed Science 19:417-418.
- Hang, S.B., E.A. Ferreiro, and S.G. Bussetti. 1996. Picloram adsorption-desorption by soil and other pure adsorbents. Eurasian Soil Science 29:775-782.
- Huang, P.M., R. Grover, and R.B. McKercher. 1984. Components and Particle Size Fractions Involved in Atrazine Adsorption by Soils. Soil Science 138:20-24.
- Means, J.C., and R. Wijayarathne. 1982. Role of Natural Colloids in the Transport of Hydrophobic Pollutants. Science 25:968-970.
- Nakagawa, L.E., L.C. Luchini, M.R. Musumeci, and M.M. Andréa. 1995. Comportamento da atrazina em solos brasileiros em condições de laboratório. Pesquisa Agropecuária Brasileira 30:471-476.
- Rivenbark, L., and C.R. Jackson. In press. Forestry BMP performance determined from reconnaissance of southeastern Piedmont clearcuts. Journal of America Water Resources Association.

- Seta, A.K., and A.D. Karathanasis. 1997. Atrazine Adsorption by Soil Colloids and Co-Transport through Subsurface Environments. Soil Science Society of America Journal. 61:612-617.
- Sonon, L.S., and A.P. Scwab. 1995. Adsorption characteristics of atrazine and alachlor in Kansas soils. Weed Science 43:461 - 466.
- Sprague, L.A., J.S. Herman, G.M. Hornberger, and A.L. Mills. 2000. Atrazine Adsorption and Colloid-Facilitated Transport through the Unsaturated Zone. Journal of Environmental Quality 29:1632-1641.
- Sundaram, K.M.S. 1995. Persistence and fate of tebufenozide (RH-5992) insecticide in terrestrial microcosms of a forest environment following spray application of two mimic formulations. Journal of Environmental Science and Health B30:321 - 358.
- USDA, Forest Service (2000). Herbicide information profile. Pacific Northwest Region: 21.
- Wauchope, R.D., and R.S. Myers. 1985. Adsorption-Desorption Kinetics of Atrazine and Linuron in Freshwater-Sediment Aqueous Slurries. Journal of Environmental Quality. 14:132-136.

CAPÍTULO 2

STREAMSIDE MANAGEMENT ZONES (SMZS) EFFICIENCY IN HERBICIDE RETENTION FROM SURFACE FLOW

Streamside Management Zone (SMZ) Efficiency in Herbicide Retention From Simulated Surface Flow

Abstract

Concern regarding the effects that even low concentrations of common pesticides have on aquatic systems has increased the need for management tools that can limit pesticide movement into surface waters. It is now common practice in the US and elsewhere to maintain undisturbed or low disturbance zones adjacent to streams and lakes that can retain sediment, nutrients and pesticides and prevent them from reaching surface waters. Plot-scale overland flow experiments were conducted to evaluate the efficiency of such streamside management zones (SMZs) for retaining herbicides in runoff generated from silvicultural activities. Herbicide retention was evaluated for five different slopes (2, 5, 10, 15, and 20%), two cover conditions (undisturbed O horizon and raked surface), and two periods with contrasting soil moisture conditions (summer-dry and winter-wet season) and correlated to O horizon and site conditions. Picloram (highly soluble in water) and atrazine (moderately sorbed to soil particles) at concentrations in the range of 55 and 35 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and, kaolin clay (approximately 5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) were mixed with 13,000 liters of water and dispersed over the top of 5 m x 10 m forested plots. Surface flow was collected 2, 4, 6, and 10 m below the disperser to evaluate the changes in concentration as it moved through the O horizon and surface soil horizon mixing zone. Results showed that, on average, a 10 m length of forested SMZ removed around 25% of the initial concentration of atrazine and was generally ineffective at reducing more soluble picloram. Retention of picloram was only 6% of the applied quantity. Percentages of mass reduction through infiltration plus adsorption were 36% for atrazine and 20% picloram, respectively. Velocities of water movement through the SMZ were rapid, particularly when O horizon was removed. Average surface flow velocity was 0.07 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ across all slope classes and for both sample runs, and 0.34 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ for 5, 10 and 15% slope classes with disturbed O horizons. Surprisingly, stronger relationships existed between O horizon depth and atrazine retention than in any

other measured variable. Previous work (this volume) demonstrated that atrazine adsorption is a relatively slow process. Together, these results suggest that the better solid-solution contact associated with flow through deeper O horizons is more important than either velocity or soil moisture as a determinant of sorption. Models intended to predict pesticide retention in forested SMZs would need to incorporate this variable.

Introduction

Pine plantation establishment in the US South and elsewhere involves intensive site preparation, including mechanical soil disturbance (disk harrowing, subsoiling, or bedding) fertilization, and application of one or more herbicides for competition control during the first few years following planting. Commonly used herbicides exhibit a range of soil sorption characteristics and mobility, resulting in different fates within the ecosystem. Herbicides with high sorption and hydrophobic characteristics tend to have higher persistence in soils, while those with low sorption and hydrophilic characteristics have higher mobility rates (Mersie et al., 1999). Herbicides can be transported in soluble form or bound to suspended colloidal-sized particles. Dissolved forms tend to reach the surface water more easily, while bound forms tend to be retained in the soil. Both can be a significant source of surface water pollution, particularly when a rain event of high intensity occurs right after application (Koppel et al., 1997). Generally, only 1 to 10% of the herbicide applied is lost in runoff (Vellidis et al., 1994), but this amount still can be harmful to the aquatic ecosystem. In particular, recent studies of herptofauna in the US South have found that low concentrations of atrazine in surface waters can interfere in the reproduction (Allran and Karasov, 2001; Dalton, 2002; Hayes et al., 2002).

In the US, voluntary Best Management Practices have been developed and adopted by the agricultural and forest industries as a means of protecting water quality. One of the most widely adopted and successful Best Management Practices is the establishment of Streamside Management Zones (SMZs). Streamside management zones are 10 to 50 m wide strips of land adjacent to surface waters within which silvicultural operations are limited and site disturbance is minimized. The potential removal mechanisms associated with these streamside management zones for pollutants in runoff involve changes in flow hydraulics that enhance the opportunity for infiltration of runoff water, deposition of sediment, filtration of suspended sediment by vegetation, pollutant adsorption onto in-place soil and dead and living plant surfaces, and adsorption of soluble pollutants by plants (NCASI, 1992). Streamside Management Zones

have been shown to be effective for preventing silt- and sand-sized sediment and nutrients from reaching streams (Lowrance, 1998; Rivenbark, 2002).

Significant surface water protection may be achieved by filtration of colloidal material in O horizon, litter layer and organic matter-rich surface horizons. Herbicides adsorbed to soil particles are trapped in SMZs as runoff water slows and sediments are deposited. Additionally, herbicides in the aqueous phase of runoff can be retained through infiltration and adsorption. According to Webster and Shaw (1996), the addition of a grass streamside filter strip reduced the quantity of atrazine in runoff from soybean by 30%. Mersie et al. (1999) found that switchgrass filter strips reduced the mass of dissolved atrazine and metolachlor from applied run-on by 52% and 59%, respectively. These were significant improvements over the 41% and 44% reductions observed for bare soils. In one of the few studies of herbicide retention in forested streamside management zones, Vellidis et al. (2002) studied the effects of grass, natural forest and 2-year-old planted pine streamside filter strips on retention of alachlor and atrazine in surface runoff from 4 naturally occurring storm events in the Coastal Plain of Georgia. In grass, the average reduction in atrazine concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) when adjusted for dilution was 6.0% per meter of buffer strip. In natural forest and planted pine, dilution adjusted concentrations of runoff were reduced, on average, by 2.5% and 4.4%, respectively.

As demonstrated by Aora et al (1996), Vellidis et al. (2002) and others, trapping efficiency in SMZ is dependent on a number of factors including, herbicide characteristics such as soil sorption and half-life, and SMZ characteristics such as slope, length and width, soil moisture, the timing of rainfall events and rainfall intensity, and vegetation. Most previous work has focused on grass filter strips and little information is available that can be used to predict retention of herbicides within forested SMZs.

The objectives of this research were to: (1) quantify removal of dissolved herbicides in forested streamside management zones of different slope and antecedent moisture conditions, (2) evaluate the relative role of the undisturbed floor on retention by comparing results from undisturbed plots to results from O

horizon removal plots, and (3) evaluate the relative importance of several site factors in predicting herbicide sorption.

Material and Methods

In order to evaluate forested SMZ efficiency in retaining herbicides, plot scale overland flow experiments were conducted using atrazine and picloram, two typical silvicultural herbicides. Atrazine is a selective triazine herbicide used to control broadleaf and grassy weeds. Although it tends to bind to soil particles; its movement to surface and groundwater is well known (Paterson and Schoonor, 1992). Picloram is poorly sorbed to soil particles and therefore can be easily transported to surface water through runoff. Picloram, a systemic herbicide used for control of woody plants and a wide range of broad-leaved weeds, has been intensively used in forestry. Although atrazine has been intensively studied, its retention in SMZ through runoff is poorly understood. The chemical properties and behavior of these herbicides in the environment are presented in Table 1.

Table 1: Selected chemical properties of atrazine and picloram related to soil mobility¹

Pesticide	K_d²	K_{oc}³ (L·kg⁻¹)	Solubility in water (mg·L⁻¹)	Relative Adsorption	Relative Mobility
Atrazine	2.46	100	30	High	Low
Picloram	NA ⁴	16	430	Low	High

¹ Source: USDA. ² Sorption coefficient in presence of clay. ³ Organic-carbon partition coefficient. ⁴ Not available.

Experimental Design and Plot Installation

Experimental plots were installed within forested Streamside Management Zones (SMZs) established along streams adjacent to pine plantations located in the Oconee River watershed, in Clarke, Putnam and Jasper Counties in the Piedmont of northeastern Georgia. Five sites were selected to represent five slope

classes (1-2 %, 5-7%, 10-12%, 15-17% and 20-22%) and the range of conditions characteristic of Piedmont SMZs (Table 2). Vegetation species within all but the 1-2% slope were dominated by mature stands of mixed oaks that had a duff mull (moder) type O horizon (Oi and Oe horizons present) over Typic Kanhapludult mineral soils. The 1-2% slope class site was within the alluvial floodplain and was characterized by sycamore, sweetgum and elm occurring on a Fluvaquent with a mull humus type (Oi horizon only). These conditions are typical of conditions occurring on similar landscape position in the Piedmont. Mean O horizon thickness ranged from a low of 1.3 cm on the 1-2% slope class to 8.3 cm on the 15-17% slope class.

Two 5 m x 10 m experimental plots (Figure 1) were installed with the 5-7%, 10-12% and 15-17% slope classes. One 5 m x 10 m experimental plot was installed within the 1-2% and 20-22% slope class sites. Each plot was installed with the 5 m side oriented to the upper edge of the SMZ and extending 10 m into the SMZ on an area with a near planer slope and where no large downed trees, obvious stumps or other disturbance occurred. Surface flow collectors as described by Franklin et al. (2001) were installed on each plot 2, 4, 6 and 10 m from the upslope edge. These samplers had outlets for sampling 1/10 of the flow (used for low flows) and 1/100 of the flow (used for high flows). To install samplers, 5 cm diameter holes were bored with a bucket auger, steel screw rods set into the holes and the holes filled with soil and capped with cement. Collectors were placed onto the rods and adjusted and leveled using standard wing nuts. Sample collectors were placed immediately behind each surface collector by excavating a hole with a post-hole digger and placing a 20 cm diameter capped PVC pipe within the hole. Holes were cut through these retaining pipes to provide access to a 15 cm diameter x 45 cm long sample collectors, also constructed of PVC, which were placed within each retaining pipe. These samplers were connected to the appropriate 1/10 or 1/100 sample split outlet port of the connectors with PVC pipe.

Table 2: Characteristics of SMZs from which intact O horizon samples were collected for laboratory adsorption study

Site	Location	Slope Range (%)	Dominant Overstory Species	Age of Dominant Trees (yrs)	O Horizon Thickness (cm)
1	Jasper	1-2	Sycamore (<i>Plantanus occidentalis</i>) Sweetgum (<i>Liquidambar styraciflua</i>) Winged elm (<i>Ulnus alata</i>)	45	1.3 ± 1.5
2	Putnam	5-7	Northern red oak (<i>Quercus rubra</i>) Southern red oak (<i>Quercus falcata</i>) Mockernut hickory (<i>Carya tomentosa</i>) Pignut hickory (<i>Carya glabra</i>) Sweetgum (<i>Liquidambar styraciflua</i>)	75	2.3 ± 0.8
3	Clarke	10-12	Southern red oak (<i>Quercus falcata</i>) Sweetgum (<i>Liquidambar styraciflua</i>)	55	2.7 ± 1.9
4	Putnam	15-17	Northern red oak (<i>Quercus rubra</i>) Southern red oak (<i>Quercus falcata</i>) Mockernut hickory (<i>Carya tomentosa</i>) Pignut hickory (<i>Carya glabra</i>) Sweetgum (<i>Liquidambar styraciflua</i>)	90	8.3 ± 2.9
5	Putnam	20-22	Northern red oak (<i>Quercus rubra</i>) Southern red oak (<i>Quercus falcata</i>) Mockernut hickory (<i>Carya tomentosa</i>) Pignut hickory (<i>Carya glabra</i>) Sweetgum (<i>Liquidambar styraciflua</i>)	60	6.5 ± 2.3

Each plot was instrumented with 24 sets of TDR (time domain reflectometry) rods. Rod pairs were installed vertically to 30 cm depth and 60 cm depth within and surrounding each plot. Rods within the plot were placed 1.5 m from the plot edge at 0, 2, 5, and 10 from the upslope edge of the plot. Additionally, TDR rod sets were set 1 m and 4 m outside the plot at 2, 5, 10, 12 and 14 m from the upper plot edge and below the plot at 12 and 14 m from the upper edge of the plot. For purposes of characterizing surface soil conditions, two additional sets of TDR rods were installed within the plot from 0 to 10 cm depth 0, 5 and 10 m from the upper edge of the plot. This equipment was previously described by Noborio (2001).

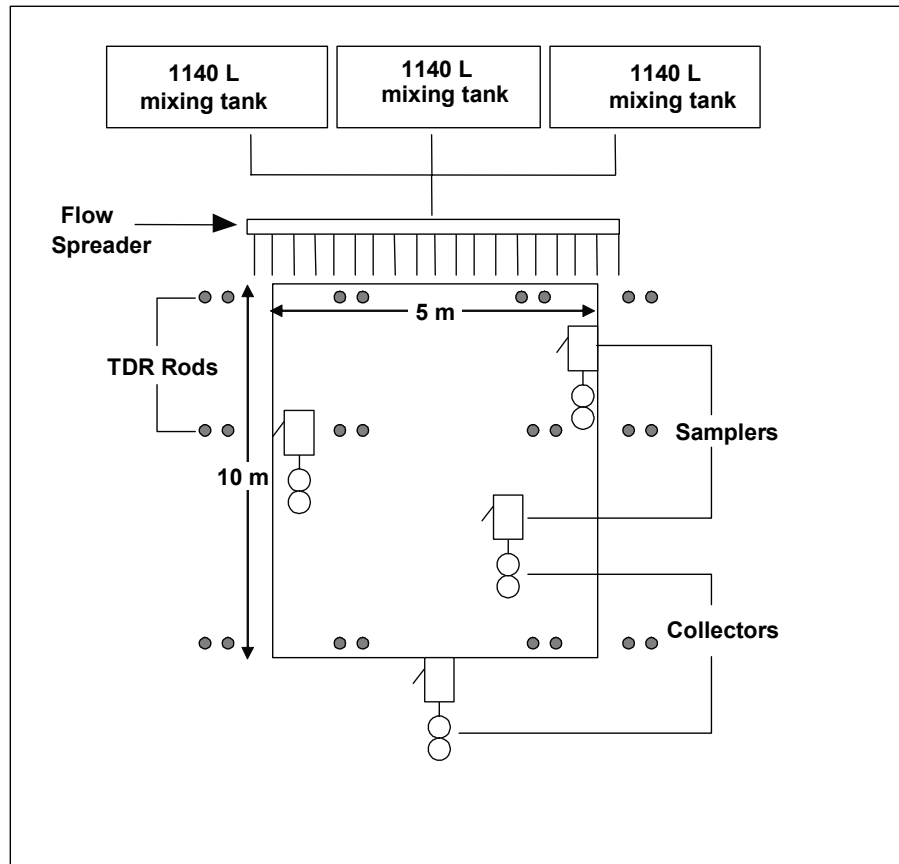


Figure 1: Design of the experimental plots, distribution and sampling system of surface flow mixture.

Plot characterization

Prior to the first simulation run, surface cover type was classified as (leaf litter, branch litter (< 4 cm diameter) or coarse wood (> 4 cm diameter) or bare soil) using a diagonal transect across the plot, with measurements at 10 cm intervals. These data are included in Appendix A. Where an O horizon was present, the depth to mineral soil was recorded to 0.1 cm. Additionally, overstory and understory basal area was measured and recorded by species and age of two dominant trees on or immediately adjacent to the experimental plots determined by increment coring. Soil profiles were described near the plot and the depth to the top of the B horizon recorded.

Surface flow simulation

Prior to simulation runs using the herbicide and kaolin mix, a water-only run was accomplished on one plot per slope class to establish background kaolin and herbicide concentrations. Analyses of these samples indicated very low background concentrations and/or analytical interference (kaolin = $0.29 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, atrazine = $0.50 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, picloram = $0.38 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) in runoff from the sites.

Surface flow was simulated by applying a mixture of unwashed kaolin clay, and the two herbicides to the upslope edge of the upper edge of the 5 m (wide) x 10 m (depth) plots using a 5 m wide dispersing system, similar to one described by McCutcheon et al. (2000). The surface flow mixture concentration was formulated on the basis of expected concentrations and content of runoff associated with a rainfall event with a return frequency of one year occurring immediately after pesticide application. Atrazine and picloram concentrations were 55 and $35 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. In addition, commercially mined kaolin was added to the mixture so that the final concentration in applied surface flow would be $5.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. The kaolin was unwashed and, consequently, contained some surface coating of iron-oxides that provided some surface adsorption. The kaolin was not dispersed prior to addition and the resulting mixture contained both colloidal sized clay and small aggregates. The Soil Conservation Service Curve Number Method was used to calculate the total surface flow volume (around 13,000 L) produced in a clear-cut area of 1600 m^2 , with a high intensity rainfall event of $50 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$, and return period of 1 year. These values were based, in part, on results of (Rivenbark and Jackson, *in press*) survey of upslope conditions leading to SMZ concentration areas and breakthrough occurrence on commercially harvested and regenerated sites in the Georgia Piedmont. To prepare the mixtures, concentrated mixes were prepared in 20 L buckets the day before (approximately 20 hours) each run. Three 1140 L tanks were used to mix the prepared concentrated mixtures with clean water pumped from local wells and delivered to the site in a tanker truck. The concentrated mix and water was mixed in the tanks approximately 10 minutes before being applied to the site. A near constant surface flow volume was simulated by sequentially emptying the mixing tanks and using a hand adjusted flow valve to adjust flow rates so that

each mixing tank emptied over a 5.5 minute time interval. In practice, flow rates were greater when a new tank was started because of greater hydraulic head. Generally, simulation runs were completed in about 70 minutes.

Monitoring

Beginning approximately 1 hour prior to each simulation run and concluding just prior to each run, readings were taken on all TDR sets to determine initial soil water content. TDR readings were taken again, beginning on the upslope edge of the plot about 15 minutes before the end of the run and concluding within about 10 minutes after the end of the run. Concomitant with TDR measurement, soil temperature was measured at 10 cm depth using a dial thermometer 0, 5 and 10 m from the upslope edge of the plot.

Both the velocity of surface flow running through the plot and the proportion of the plot over which surface runoff occurred was measured during the last 15 minutes of each simulation run. Velocity was measured by introducing dye and measuring travel time through a measured 1 m length within the following intervals: 1-2, 4-5, 6-7 and 9-10 below the upslope edge of the plot. To determine proportion of the plot over which surface flow occurred, transects were established across the width of the plot 2 m, 4 m, 6 m and 10 m from the upslope plot edge and flow and no-flow conditions recorded along each transect.

Surface flow volume was determined by removing previously tarred collectors from either the 1/10 or 1/100 sample split and weighing the accumulated surface flow whenever the collector filled.

To determine actual application rates, a sample of the mixture was collected from the distributor during the first third, middle third and last third of each run. Surface flow collectors were similarly subsampled for herbicide concentrations during the first third, middle third and last third of each run. These samples were stored in glass vials and returned to the laboratory where they were stored at 4°C until analyzed.

Herbicide analysis

Within 24 hours of being returned to laboratory, a well mixed 40 mL subsample was centrifuged and two duplicate samples of the supernatant solution were removed and stored for analysis. Herbicide determination was made by enzyme-linked immunoassay (ELISA test) produced by Strategic Diagnostics Inc., Newark Delaware, with detection range of 0.04 to 5.0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ for atrazine and 0.87 to 20 $\mu\text{g kg}^{-1}$ for picloram. These analyses were carried out at the University of Georgia Pesticide and Hazardous Waste Laboratory. All analyses were completed in duplicate with appropriate standards and quality assurance/quality control protocols (QA/QC) followed.

Data analysis

There was no pattern in herbicide concentration among the three collection times within each sample run (Appendixes B and C) and evaluations were based on mean concentrations of individual collection locations. To test the overall effect of season on surface soil moisture content, a t-test was run across all slope classes and O horizon disturbance by season ($p=0.0016$). As this test indicated significant differences, moisture content was retained as a site variable and the two sample runs completed on each site were treated individually in subsequent analyses.

The inflow concentration remaining on the SMZ or infiltrating, is the trapping efficiency:

$$TE = \frac{C_i - C_o}{C_i} 100$$

where TE is the trapping efficiency of the SMZ, C_i is the concentration entering the SMZ, and C_o is the concentration leaving the SMZ (McCutcheon et al., 2000).

Overall correlations among variables were tested through Pearson correlation coefficients using the Statistical Analysis System (SAS). Linear regressions were used to establish relationships between herbicide attenuation and distance within the SMZ.

Results and Discussion

Water flow patterns

The degree which herbicides and other contaminants are retained in SMZs depends on a variety of factors. The most important among these is the actual flow path through the SMZ. Dispersed “sheet flow” will tend to have lower velocities and greater contact with surfaces than concentrated flows both of which should increase retention of contaminants. However, sediment filtration remains significant even within concentrated flow zones within SMZs (Ward, 2001). The surface flow that was evenly distributed across the upper edge of the experimental plots tended to concentrate as it moved through the SMZ as a result of microtopographic variation even though care was taken to select experimental plots that were uniform in appearance (Figure 2). For most of the runs, the surface flow was reduced from 100% at the distributor to 90% at the 2 m transect. On average, surface flow occurred across only 62% of the soil surface at the lower edge of the 10 m long plot (Table 3). This concentration had two important effects. First, it increased flow velocity by increasing flow depth and likely reduced herbicide retention within the SMZ. Second, it contributed to high variability in measured surface flow volume. The average of the surface flow path width at the lower edge of the plot was 53 and 63%, respectively, for the plots with and without O horizon, and 58 and 65% for summer and winter season, respectively.

Samplers were installed systematically within the experimental plot, some samplers collected little or no surface flow and others, that happened to be installed in a concentrated flow zone, collected surface flow that represented more than the actual width of the plot they sampled.



Figure 2: Example of SMZ of the Southeast of US illustrating site conditions during the surface flow.

Table 3: Concentration of surface flow within 10 m long plots within SMZs of various slopes

Distance (m)	Slope Classes							
	2% WOH	5% WOH	5% WOOH	10% WOH	10% WOOH	15% WOH	15% WOOH	20% WHO
Surface Flow Path Width (% of the initial width)								
Summer								
0	100	100	100	100	100	100	100	100
2	96	94	92	72	98	114	108	36
4	110	92	78	80	106	94	100	52
6	56	112	64	14	64	72	104	50
10	0	40	86	0	44	46	66	68
Winter								
0	100	100	100	100	100	100	100	100
2	90	100	80	84	94	98	92	80
4	124	88	50	94	98	78	92	62
6	128	74	68	118	94	66	98	76
10	0	36	54	120	54	58	76	58

* WOH = with O horizon, WOOH = without O horizon.

Surface flow Simulation Conditions

Conditions of each surface flow simulation are presented in Table 4. During the first two simulation runs on the 10-12% slope in Clarke County (21/09/01 and 11/10/01) target concentrations of atrazine and picloram of $550 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $350 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, were applied to the plots. Once it was determined that concentrations of surface flow sampled in the last collector (10 m sampling location) were well within the analytical detection range, target concentrations were reduced to 55 and $35 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ of atrazine and picloram, respectively. Actual (measured) mixture concentrations ranged from 49 to $114 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ atrazine and 32 to $58 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ picloram. Lower-than-target concentrations of herbicides in simulations were not unexpected as sorption to clay in the mix occurred. Excluding the preliminary water-only simulation runs, mean application rate varied from 144 to $213 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ with an average of $178 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ across all simulations. Initial surface soil moisture content varied from a low of 15% to a high of almost 40%, the latter occurring on a simulation run begun shortly after a significant summer precipitation event.

Herbicide Retention

Because of the high variability in surface water collection, the mass of water retained within the soil profile was calculated using the measured volumetric soil water content change with depth. This soil storage volume was subtracted from the total volume of surface flow applied and the residual volume multiplied by the observed concentration at the 10 m collectors to determine mass herbicide retention.

Observed reductions in concentration and mass within the 10 m SMZ are presented for each run and for all runs combined in Table 5. A significant reduction in herbicide concentration within the SMZ was only observed for atrazine. The overall atrazine concentration in the outflow solution at the lower end of the plot was reduced by 25%, while the concentration of picloram, a more soluble herbicide, was reduced by only 5%.

Table 4: Conditions of individual essay used to evaluate pesticide retention in Piedmont Streamside Management Zones (means and standard deviations, n=3)

Location	Slope Class	Treatment ¹	Date	Initial Soil moisture (%)	Mean Application Rate (L·min ⁻¹)	Atrazine initial conc. (µg·L ⁻¹)	Picloram initial conc. (µg·L ⁻¹)
Jasper	1 - 2%	S / WOH / CM	4/6/2002	16.2 ± 6.9	151	97.8 ± 14.3	46.9 ± 2.0
Putnam	5 - 7%	S / WOH / CM	24/05/02	20.4 ± 8.2	173	104.6 ± 4.9	58.4 ± 6.7
Putnam	5 - 7%	S / WOOH / CM	30/05/02	18.2 ± 1.0	197	104.0 ± 4.9	41.8 ± 4.0
Clarke	10 - 12%	S / WOH / Wa	3/10/01	15.5 ± 4.0	194	0.1 ± 0.0	0.4 ± 0.0
Clarke	10 - 12%	S / WOH / CM	21/09/01	20.9 ± 5.7	156	1014.1 ± 54.8 ³	592.2 ± 71.7 ³
Clarke	10 - 12%	S / WOOH / CM	11/10/01	22.6 ± 0.0	188	908.3 ± 42.5 ³	473.9 ± 57.4 ³
Putnam	15 - 17%	S / WOH / CM	17/05/02	21.5 ± 2.5	181	90.7 ± 3.9	41.5 ± 0.5
Putnam	15 - 17%	S / WOOH / CM	21/05/02	26.4 ± 5.2	176	126.1 ± 1.0	31.7 ± 2.4
Putnam	20 - 22%	S / WOH / Wa	1/5/02	16.6 ± 0.9	ND	ND	ND
Putnam	20 - 22%	S / WOH / CM	15/05/02	22.6 ± 1.7	203	93.4 ± 12.6	40.4 ± 3.1
Jasper	1 - 2%	W / WOH / Wa	7/2/2002	38.9 ± 1.5	169	ND	1.6 ± 0.03
Jasper	1 - 2%	W / WOH / CM	14/02/02	29.0 ± 5.6	144	114.3 ± 18.7	38.4 ± 3.3
Putnam	5 - 7%	W / WOH / Wa	11/12/02	22.6 ± 2.9	194	0.02 ± 0.0	0.4 ± 0.2
Putnam	5 - 7%	W / WOH / CM	13/12/02	20.4 ± 4.1	160	64.7 ± 0.3	41.0 ± 4.0
Putnam	5 - 7%	W / WOOH / CM	19/12/02	24.2 ± 2.8	196	83.8 ± 3.4	55.1 ± 2.0
Clarke	10 - 12%	W / WOH / Wa	28/02/02	25.8 ± 4.3	213	ND	0.31 ± 0.1
Clarke	10 - 12%	W / WOH / CM	14/03/02	32.2 ± 3.1	200	79.4 ± 3.1	39.8 ± 2.1
Clarke	10 - 12%	W / WOOH / CM	5/3/2002	30.7 ± 2.7	206	76.6 ± 4.1	50.9 ± 3.2
Putnam	15 - 17%	W / WOH / Wa	5/12/01	15.0 ± 0.9	209	0.1 ± 0.0	0.4 ± 0.0
Putnam	15 - 17%	W / WOH / CM	6/12/01	17.7 ± 1.6	167	45.9 ± 1.3	35.5 ± 0.6
Putnam	15 - 17%	W / WOOH / CM	10/1/02	29.6 ± 1.8	167	50.9 ± 3.4	43.7 ± 0.9
Putnam	20 - 22%	W / WOH / Wa	17/01/02	18.2 ± 1.0	213	0.1 ± 0.0	ND
Putnam	20 - 22%	W / WOH / CM	24/01/02	25.9 ± 0.0	196	49.3 ± 1.0	40.7 ± 1.2

¹S = Summer; W = winter, WOH = with O horizon, WOOH = without O horizon; CM = chemical mixture; Wa = water. ²ND = Not determined. ³Data referent to the application of 550 µg·L⁻¹ of atrazine and 350 µg·L⁻¹ of picloram.

Table 5: Concentration and mass reduction percentage of atrazine and picloram for simulation runs

<i>Locality</i>	<i>Slope</i>	<i>Treatment*</i>	<i>Date</i>	<i>Atrazine</i>		<i>Picloram</i>	
				<i>Conc reduction</i>	<i>Mass reduction</i>	<i>Conc reduction</i>	<i>Mass reduction</i>
				(%)	(%)	(%)	(%)
Jasper	1 - 2%	S / WOH	4/6/2002	2.0	16.2	1.4	15.7
Putnam	5 - 7%	S / WOH	24/05/02	-3.0	19.7	5.6	26.4
Putnam	5 - 7%	S / WOOH	30/05/02	14.7	24.9	-0.7	11.3
Clarke	10 – 12%	S / WOH	21/09/01	8.1	19.5	3.4	15.4
Clarke	10 – 12%	S / WOOH	11/10/01	-1.4	21.2	8.7	29.0
Putnam	15 – 17%	S / WOH	17/05/02	80.7	83.9	39.3	49.6
Putnam	15 – 17%	S / WOOH	21/05/02	24.1	33.2	1.5	13.3
Putnam	20 - 22%	S / WOH	15/05/02	47.4	54.3	2.3	15.1
Jasper	1 - 2%	W / WOH	14/02/02	4.5	13.0	-1.2	7.8
Putnam	5 - 7%	W / WOH	13/12/02	5.5	29.9	-17.8	12.6
Putnam	5 - 7%	W / WOOH	19/12/02	17.0	26.8	6.6	17.6
Clarke	10 – 12%	W / WOH	14/03/02	43.7	48.5	11.7	19.3
Clarke	10 – 12%	W / WOOH	5/3/2002	14.4	21.7	10.0	17.7
Putnam	15 – 17%	W / WOH	6/12/01	30.7	48.0	12.4	34.3
Putnam	15 – 17%	W / WOOH	10/01/02	47.2	59.0	13.6	32.8
Putnam	20 - 22%	W / WOH	24/01/02	50.3	57.7	-12.9	3.9
			Overall	24.1	36.1	5.2	20.1
			SD	23.8	20.1	12.5	11.6

* S = Summer; W = winter, WOH = with O horizon, WOOH = without O horizon.

The calculated mass balance in the soil profile indicates significant retention through solution infiltration and storage in the soil. Average mass reductions (Table 5) were 36.1% for atrazine and 20% picloram. For picloram, most of this was probably due to temporary soil storage.

The O horizon removal reduced the SMZ efficiency in trapping atrazine (Table 6). The percentage of trapped water was not dependent on the O horizon condition. Koppel et al. (1997) reported that the water retention in grass strips plots with 8% slope varied as a function of local and temporal variability of infiltration conditions. There was no difference in picloram-trapped concentration while atrazine was higher in plots where the O horizon was kept undisturbed even though the initial concentration of atrazine and picloram within plots without O horizon were, respectively, 13.7 and 3.5% lower than in the plots with O horizon (Table 4). The absence of an O horizon resulted in a five-fold increase of in the surface flow velocity, indicating that the presence of O horizon can improve the infiltration of the mixture. However, the amount of surface flow retained was not significantly higher at the plots with O horizon.

Table 6: Trapping efficiency of atrazine and picloram, surface flow velocity, and trapped water on plots with and without O horizon

Treatment	Atrazine	Picloram	Surface flow velocity	Trapped water
	%	%	m·min ⁻¹	%
	<i>Mean ± sd*</i>	<i>Mean ± sd*</i>	<i>Mean ± sd*</i>	<i>Mean ± sd*</i>
With O horizon	27.0 ± 28.0	4.1 ± 15.6	4.7 ± 2.2	16.2 ± 6.2
Without O horizon	19.4 ± 16.0	5.5 ± 6.0	20.4 ± 4.6	14.8 ± 5.9

* sd: Standard deviation.

Correlations of Herbicide Concentration Reduction and Site Factors

Correlation of herbicide retention and selected site factors are presented in Table 7 for all simulation runs and in Table 8 for simulation runs with only undisturbed O horizon plots. Atrazine and picloram attenuation tended to be correlated with one another. The correlation between picloram and atrazine concentration was relatively strong across all simulation runs but less so when only undisturbed O horizon simulation runs were included in the analysis. In contrast, velocity and slope were correlated when the confounding effects of O horizon removal were eliminated from the analysis (Table 8). Surprisingly, both surface flow velocity and slope were positively correlated with atrazine attenuation suggesting that greater velocities and slope increased retention.

Table 7: Pearson correlation among slope velocity, atrazine, picloram and kaolin attenuation in concentration, using data from all sites

	Atrazine attenuation	Picloram attenuation	Slope	Antecedent soil moisture	Surface flow velocity
Atrazine attenuation	1.0	0.79 p< 0.01	0.52 p= 0.04	0.18 p= 0.51	0.18 p= 0.51
Picloram attenuation	0.79 p< 0.01	1.00	0.31 p= 0.25	0.11 p= 0.69	0.20 p= 0.46
Slope	0.52 p= 0.04	0.31 p= 0.25	1.00	0.16 p= 0.55	0.16 p= 0.57
Antecedent soil moisture	0.18 p= 0.50	0.11 p= 0.69	0.16 p= 0.55	1.00	-0.26 p= 0.33
Surface flow velocity	0.18 p= 0.51	0.20 p= 0.46	0.16 p= 0.57	-0.26 p= 0.33	1.00

p: Probability

Table 8: Pearson correlation among slope velocity, atrazine, picloram and kaolin attenuation in concentration, using data from undisturbed O horizon sites

	Atrazine attenuation	Picloram attenuation	Slope	Antecedent soil moisture	Surface flow velocity
Atrazine attenuation	1.00	0.39 p= 0.26	0.51 p= 0.13	0.13 p= 0.72	0.49 p= 0.15
Picloram attenuation	0.39 p= 0.26	1.00	0.16 p= 0.67	0.35 p= 0.32	-0.18 p= 0.63
Slope	0.51 p= 0.13	0.16 p= 0.67	1.00	0.19 p= 0.62	0.66 p= 0.04
Antecedent soil moisture	0.13 p= 0.72	0.35 p= 0.32	0.19 p= 0.62	1.00	-0.21 p= 0.56
Surface flow velocity	0.49 p= 0.15	-0.18 p= 0.63	0.66 p= 0.04	-0.21 p= 0.56	1.00

Relationship of Herbicide Retention to Site Factors Previously Found to be Important

A wide range in retention of atrazine in grassed filter strips has been reported, varying from 11 to 100% (Arora et al., 1996). In these grass filter strips, the variability in retention was due largely to variability among storm events in amount of infiltration. Similarly, Vellidis et al. (2002) reported an average reduction of 88% of atrazine concentration in natural precipitation induced runoff in riparian buffer systems. In contrast with these results, in the large surface flow events simulated in this experiment, infiltration was less important than in these previous studies.

Natural channels on the soil surface induce concentrated flow, facilitating chemical mobility (Reungsang et al., 2001) and therefore, reduce herbicide retention. An example is provided by Dillaha et al., (1989) who found that grass filter strips seem to be ineffective on steeper hill slopes due to concentrated flow conditions.

Higher flow velocities occurred on steep slopes in these experiments suggesting that measured reductions in concentration would be relatively low. Along the 20% slope plot, the average surface flow velocity was $9.6 \pm 8.4 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ while the average for other plots (slope ranging from 2 to 15%) was $2.7 \pm 1.6 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$. Despite this, a correlation between slope and herbicide reduction was not observed, although a positive correlation ($p>0.037$) was obtained for slope and surface flow velocity.

The calculated load retention was higher than that obtained based on concentration. According to McCutcheon et al. (2000), when the balance is based solely on concentration, the calculations do not reflect the effects of changes in water volume. On the other hand, the dimensionless trapped concentration suggested by Kelly (1995), normalizes the mass balance with respect to the amount of surface flow retained, infiltration, evaporated or transpired on a vegetative filter strip, buffer, or other best management practice. Trapping efficiency average of atrazine in all plots with O horizon was 24.1 while picloram was 4.6. The lower trapping efficiency obtained for picloram corroborates a more efficient trapping through water infiltration in soil.

Besides infiltration, the O horizon can enhance herbicide retention through adsorption to litter and soil particles present in the O horizon. In a companion study, results showed that, after 30 seconds and 10 minutes, adsorption to O horizon samples reduced atrazine concentration by 5% and 15%, respectively. Picloram was not adsorbed to the O horizon.

By using simulated rainfall on 24.4 m long waterways, Asmussen et al. (1977) found that total losses of 2,4-D were 2.5% and 10.3% for dry and wet plots, respectively. Rhode et al. (1980) also found higher herbicide reduction in buffer strips during dry soil conditions. In the present work the expected correlation between the initial soil moisture and water retained on the plot occurred (Figure 3) but was low apparently due to differences in soil conditions.

There was no correlation between initial soil moisture and surface flow velocity (Figure 4); initial soil moisture, slope and O horizon conditions were the

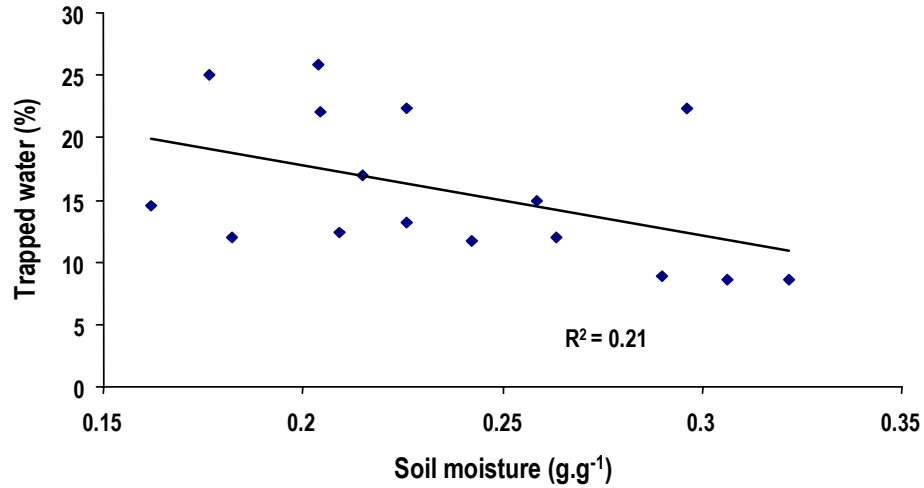


Figure 3: Percentage of water trapped in correlation with soil moisture content (mass/mass basis).

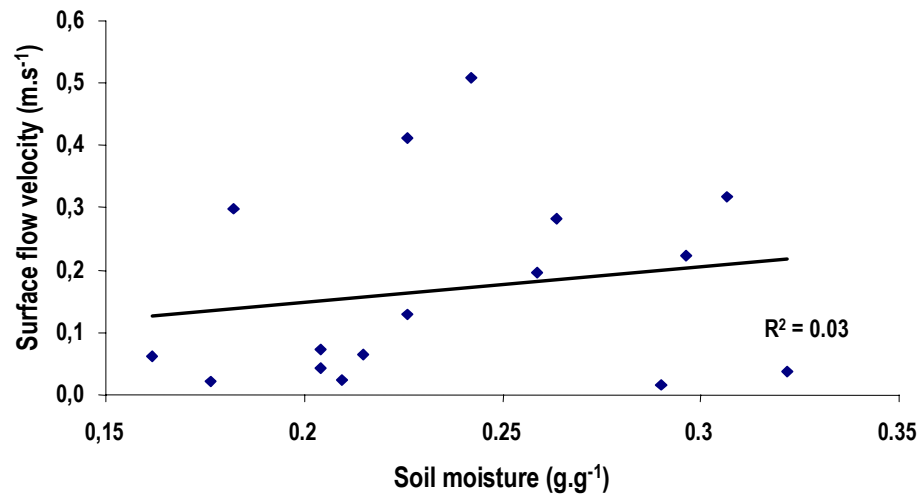


Figure 4: Surface flow velocity in correlation with soil moisture content (mass/mass basis).

overriding factors. As the relationship between initial soil moisture and trapped water was poor, and no relationship between initial soil moisture and surface flow velocity existed, the poor relationship between initial soil moisture and herbicide retention (Figures 5 and 6) was not surprising.

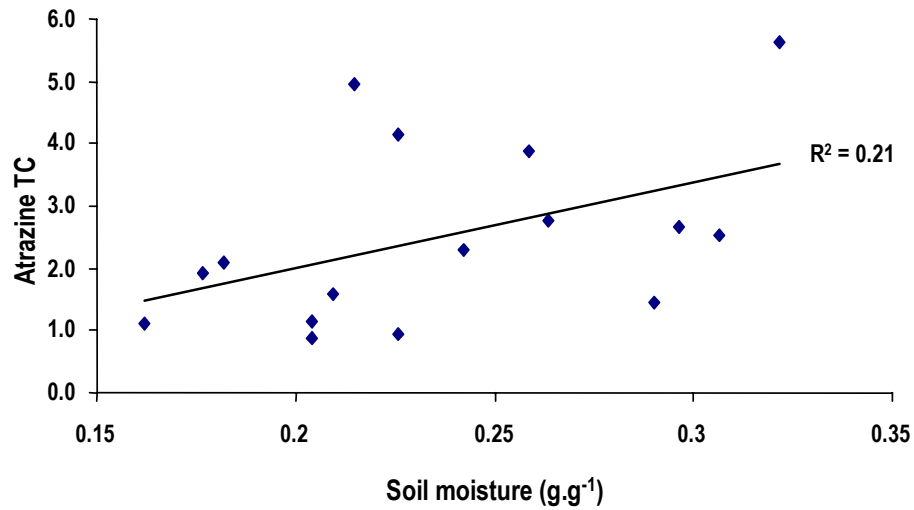


Figure 5: Trapped concentration (TC) of atrazine in correlation with soil moisture content (mass/mass basis).

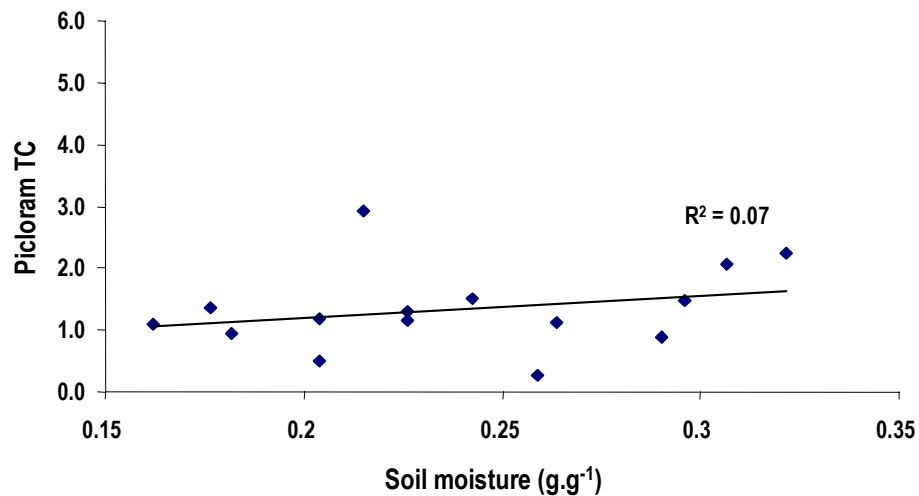


Figure 6: Trapped concentration (TC) of picloram in correlation with soil moisture content (mass/mass basis).

Different factors apparently control herbicide retention in forested SMZs. One possible factor not relevant to grassed filter strips is O horizon development. Although relatively few individual sites were evaluated in this project, relatively strong relationships existed between O horizon depth and herbicide retention for

undisturbed plots (Figure 7). Addition of raked plots to the relationship still produces a significant relationship, but it is not as strong.

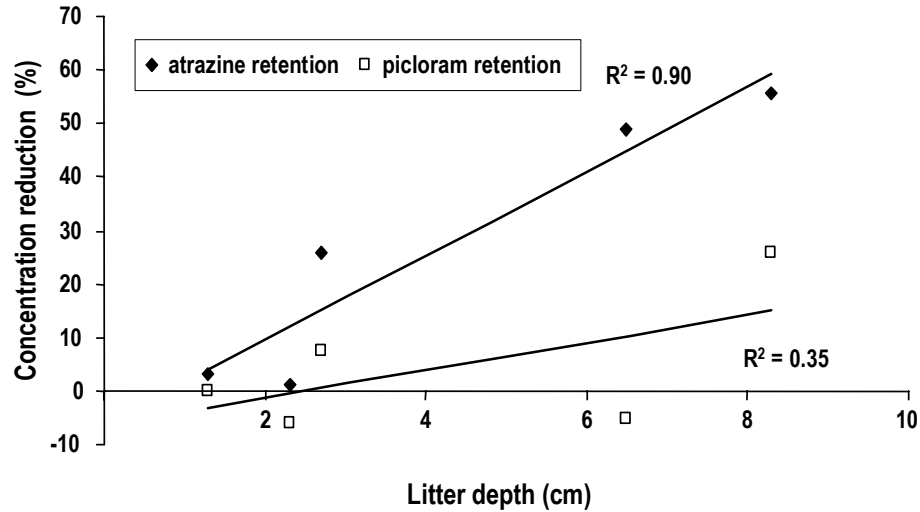


Figure 7: Correlation between litter depth and percentage of concentration reduction of atrazine and picloram in 10 m SMZs.

The trapping efficiency of herbicides tends to increase with the buffer zone length. Koppel et al. (1997) found higher reduction (more than 90%) on a 15 m long strips in relation to at 10 m (80%). Our result indicates lower herbicide reduction in 10 m but, according to Misra et al. (1996), efficient atrazine trapping requires a 20.1 m long buffer strips, and it does not have to be vegetated. Reduction percentages of atrazine in riparian forest buffer system higher than 80% were found elsewhere (Lowrance et al., 1997; Vellidis et al., 2002), but lengths were almost 40 m.

Conclusions

A higher trapping efficiency was found for atrazine. Load reductions were higher than concentration reductions, indicating that herbicide was moving with the infiltrated mixture. This was especially important for the more soluble picloram. The ultimate fate of herbicides initially retained in trapped water depends on a number of factors. For atrazine, or herbicides with even higher soil sorption (e.g. glyphosate), these herbicides are probably effectively prevented from reaching surface water. The permanency of picloram retention would depend on the rate of seepage of stored soil water to surface water and the half-life of picloram in soil. Slope and initial soil moisture, two factors previously reported to be good predictors of herbicide retention, were relatively unimportant in this study. Instead, O horizon appeared to be the most important factor affecting herbicide retention. O horizon removal reduced herbicide removal efficiency and increases overland flow velocity, elevating the risk of aquatic contamination. In undisturbed plots, retention was related to O horizon depth. Where SMZs are steeply sloping, the O horizon must be left undisturbed for SMZs to be effective. Finally, although SMZ lengths of 10 m are not completely efficient in retaining herbicide, these data suggest that increased retention would occur in wider SMZ strips. Particularly for atrazine and similarly sorbed herbicides, and even on steep slopes, a 10 m wide SMZ provides significant protection surface water protection.

Acknowledgements: We would like to express our appreciation to CAPES/Brazil and the Environmental Protection Agency/US for funding this research. In addition, we would like to thank the Department of Agriculture Engineering of Federal University of Viçosa and the University of Georgia providing this unique research opportunity. Finally, we would also like to thank the McEntire-Stennis program, Weyerhaeuser, Plum Creek, and International Paper which provided sites, logistical support, and advice on this project.

References

- Allran, J.W., and W.H. Karasov. 2001. Effects of atrazine on embryos, larvae, and adults of anuran amphibians. Environmental Toxicology & Chemistry 20:769-775.
- Arora, K., S.K. Mickelson, J.L. Baker, D.P. Tierney, and C.J. Peters. 1996. Herbicide retention by vegetative buffer strips from runoff under natural rainfall. Transactions of the ASAE 39:2155-2162.
- Asmussen, L.E., W. White Jr., E.W. Hauser, and J. Sheridan. 1977. Reduction of 2,4-Dload in surface runoff down a grassed waterway. Journal of Environmental Quality 6:159 - 162.
- Dalton, R. 2002. Frogs put in the gender blender by America's favourite herbicide. Nature 416: 665-666.
- Dillaha, T.A., S.M. Renueau, and D. Lee. 1989. Vegetative filter strips for agricultural non point source pollution control. Transactions of the ASAE 32:513 - 519.
- Franklin, D.H., M.L. Cabrera, J.L. Steiner, D.M. Endale, and M. P. 2001. Evaluation of percent flow captured by a small in-field runoff collector. Transactions of the ASAE 44:551 - 554.
- Hayes, T.B., A. Collins, M. Lee, M. Mendoza, N. Noriega, A.A. Stuart, and A. Vonk. 2002. Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses. Proceedings of the National Academy of Sciences 99:5476-5480.
- Kelly, M. 1995. Trapping of storm water pounds and review of other best management practices for water control. MS thesis, Clemson University, South Carolina.
- Koppel, H., W. Kordel, and B. Stein. 1997. Herbicide transport by surface runoff and herbicide retention in a filter strip - rainfall and runoff simulation studies. Chemosphere 35:129-141.
- Lowrance, R. 1998. Riparian forest ecosystems as filters for non point-source pollution., p. 113-141, *In* M. L. Pace and P. M. Groffman, eds. Limitations and frontiers in ecosystem science. Springer, New York.
- Lowrance, R., G. Vellidis, R.D. Wauchope, P. Gay, and D.D. Bosh. 1997. Herbicide transport in a managed riparian forest buffer system. Transactions of the ASAE 40:1047-1057.

- McCutcheon, S.C., J.C. Hayes, C.A. Williams, C.P. Weisskopf, and S.J. Klaine. 2000. Evaluation of vegetative filter strips to control urban runoff into Charleston harbor and other coastal waters. EPA report Volume I. Clemson University, Clemson, South Carolina, 248 p.
- Mersie, W., C.A. Seybold, C. McNamee, and J. Huang. 1999. Effectiveness of switchgrass filter strips in removing dissolved atrazine and metolachlor from runoff. Journal of Environmental Quality 28:816-821.
- Misra, A.K., J.L. Baker, S.K. Mickelson, and H. Shang. 1996. Contributing area and concentration effects on herbicide removal by vegetative buffer strips. Transactions of the ASAE 39:2105-2111.
- NCASI. 1992. The effectiveness of buffer strips for ameliorating offsite transport of sediment, nutrients, and pesticides from silvicultural operations. Technical Bulletin 631, New York, N.Y.
- Noborio, K. 2001. Measurement of soil and water content and electrical conductivity by time domain reflectometry: a review. Computers and Eletronics in Agriculture 31:213-237.
- Paterson, K.G., and J.L. Schoonor. 1992. Fate of allachlor and atrazine in a riparian zone field site. Water Environmental Research 64:274-283.
- Reungsang, A., T.B. Moorman, and R.S. Kanwar. 2001. Transport and fate of atrazine in midwestern riparian buffer strips. Journal of the American Water Resources Association 37:1681 - 1692.
- Rhode, W.A., L.E. Asmussen, E.W. Hauser, R.D. Wauchope, and H.D. Allison. 1980. Trifuralin movement in runoff from a small agricultural watershed. Journal of Environmental Quality 9:37 - 42.
- Rivenbark, L. 2002. Headwater stream management issues in Georgia: streamside management zone effectiveness and small trout stream hydrologic characterization. MS Thesis, University of Georgia, Athens, Georgia.
- Rivernbark, L. and C. R. Jackson (*in press*). "Forestry BMP performance determined from reconnaissance of southeastern Piedmont clearcuts." Journal of America Water Resources Association.
- Smith, S.J., A.N. Sharpley, and L.R. Ahuja. 1993. Agricultural chemical discharge in surface water runoff. Journal of Environmental Quality 22:474-480.

- Vellidis, G., R. Lowrance, and M.C. Smith. 1994. A quantitative approach for measuring N and P Concentration changes in surface runoff from a restored riparian forest wetland. Wetlands 14:73 - 81.
- Vellidis, G., R. Lowrance, P. Gay, and R.D. Wauchope. 2002. Herbicide transport in restored riparian forest buffer system. Transactions of the ASAE 45:89 - 97.
- Ward, J.M. 2001. Sediment trapping within streamside management zones on two clearcut sites in the Georgia Piedmont. MS Thesis, University of Georgia, Athens, GA.
- Webster, E.P., and D. Shaw. 1996. Impact of vegetative filter strips on herbicide loss in runoff from soybean (*Glycine max*). Weed Science 44:662-671.

Appendix A

Table 1: Surface conditions of 5 sites used for evaluating herbicide retention in the Streamside Management Zones (SMZs) adjacent to managed forests in the Georgia Piedmont of the Southern United States. Information provided for undisturbed plots and plots from which the O horizon was removed by hand raking

Slope Class and Condition	Leaf Litter (O horizon)	Sticks (< 4 mm)	Branches (<4 mm) or Exposed Roots	Mineral Surface (A horizon)
----- Exposed Surface % -----				
0-2%				
Undisturbed	92	6	0	2
5-7%				
Undisturbed	92	7	1	0
Raked	17	5	3	75
10-12%				
Undisturbed	65	19	3	13
Raked	----- N D ¹ -----			
15-17%				
Undisturbed	86	10	3	1
Raked	36	0	0	64
20-22%				
Undisturbed	93	2	3	2

¹ No Data

Table 2: Concentrations of atrazine at five different positions within forested streamside management zones taken during the first-third, second third and last third of simulation runs with a kaolin, atrazine and picloram mixture

Date, Site, Treatment Run period	----- Distance from Distributor -----				
	0 m	2 m	4 m	6 m	10 m
----- $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ -----					
9/21/01, 10-12%, Undist					
First-third	876.7	990.0	813.3	798.3	896.7
Second-third	956.7	896.7	1053.3	773.3	ND
Last-third	891.7	1270.0	941.7	ND	ND
10/03/01, 10-12%, Pre-raked					
First-third	0.1	0.0	0.2	0.0	ND
Second-third	0.0	0.1	0.1	ND	ND
Last-third	0.0	0.1	0.1	ND	ND
10/11/01, 10-12%, Raked					
First-quarter	1008.0	939.0	805.4	790.9	1027.8
Second- quarter	1056.0	927.3	925.1	935.4	ND
Third-quarter	978.2	1053.0	883.7	971.9	ND
Last- quarter		1158.4	823.5	933.7	ND
12/05/01, 15-17%, Pre-raked					
First-third	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0
Second-third	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
Last-third	0.0		0.0	0.0	ND
12/06/01, 15-17%, Undist					
First-third	39.9	41.4	37.0	35.5	34.6
Second-third	48.1	45.9	41.0	37.5	32.5
Last-third	49.7	44.8	40.4	40.1	28.4
12/11/01, 5-7%, Pre-raked					
First-third	21.1	40.9	61.6	38.1	91.9
Second-third	18.1	25.1	37.8	ND	32.1
Last-third	21.9	43.4	27.3	ND	32.3

Table 2 (cont.):

Date, Site, Treatment Run period	----- Distance from Distributor -----				
	0 m	2 m	4 m	6 m	10 m
	----- $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ -----				
12/13/01, 5-7%, Undist					
First-third	ND	54.7	42.0	29.8	52.8
Second-third	56.2		67.9	55.4	65.4
Last-third	73.2	65.2	54.9	55.3	65.2
12/19/01, 5-7%, Raked					
First-third	87.7	39.8	81.8	ND	51.7
Second-third	81.6	52.4	89.4	ND	78.8
Last-third	82.2	ND	100.3	ND	78.2
1/10/02, 15-17%, Raked					
First-third	46.0	47.7	30.2	35.9	20.8
Second-third	54.0	30.1	52.1	67.5	37.5
Last-third	52.9	58.9	53.8	70.8	22.3
1/17/02, 20-22%, Undist water run					
First-third	0.0	0.2	0.6	0.3	0.8
Second-third	0.1	0.1	0.4	0.3	0.3
Last-third	ND	ND	ND	ND	ND
1/24/02, 20-22%, Undist					
First-third	35.6	32.4	23.6	28.7	9.8
Second-third	48.8	56.5	33.3	43.9	23.5
Last-third	63.5	ND	ND	ND	40.2
02/07/02, 0-2%, Undist water run					
First-third	ND	ND	ND	ND	ND
Second-third	ND	ND	ND	ND	ND
Last-third	ND	ND	ND	ND	ND
02/04/02, 0-2%, Undist					
First-third	93.1	78.0	103.0	89.7	ND
Second-third	121.5	93.6	115.7	127.7	ND
Last-third	128.4	96.6	105.5	110.2	ND

Table 2 (cont.):

Date, Site, Treatment Run period	----- Distance from Distributor -----				
	0 m	2 m	4 m	6 m	10 m
----- $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ -----					
02/26/02, 10-12%, Undist water run					
First-third	ND	ND	ND	ND	ND
Second-third	ND	ND	ND	ND	ND
Last-third	ND	ND	ND	ND	ND
02/28/02, 10-12%, Pre-raked					
First-third	ND	ND	ND	ND	ND
Second-third	ND	ND	ND	ND	ND
Last-third	ND	ND	ND	ND	ND
03/05/02, 10-12%, Raked					
First-third	73.7	70.3	83.9	59.6	57.8
Second-third	62.7	97.4	66.6	64.8	71.5
Last-third	93.3	63.0	61.4	87.7	67.4
03/14/02, 10-12%, Undist					
First-third	79.8	74.8	53.6	47.1	36.1
Second-third	72.7	63.6	67.6	49.1	49.9
Last-third	85.7	ND	75.9	65.3	48.2
05/01/02, 20-22%, Undist Water run					
First-third	0.0	0.6	0.3	0.8	0.2
Second-third	0.0	0.4	0.3	0.3	0.1
Last-third	ND	ND	ND	ND	ND
5/15/02, 20-22%, Undist					
First-third	78.9	52.8	31.6	32.8	39.3
Second-third	99.3	84.0	46.2	43.7	53.0
Last-third	102.0	84.2	75.0	83.2	55.2
05/17/02, 15-17%, Undist					
First-third	86.7	58.7	42.4	18.9	8.5
Second-third	90.8	92.1	30.8	17.7	12.1
Last-third	94.5	57.9	19.1	16.1	32.0

Table 2 (cont.):

Date, Site, Treatment Run period	----- Distance from Distributor -----				
	0 m	0 m	0 m	0 m	0 m
	----- $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ -----				
05/21/02, 15-17%, Raked					
First-third	127.1	128.2	113.6	124.7	81.0
Second-third	125.2	147.5	114.6	147.9	85.2
Last-third	126.0	140.9	105.5	130.5	121.1
05/24/02, 5-7%, Undist					
First-third	110.1	90.1	109.0	68.7	77.7
Second-third	102.7	98.6	126.8	92.0	ND
Last-third	101.0	96.3	127.3	132.9	ND
05/30/02, 5-7%, Raked					
First-third	110.1	90.1	102.3	68.7	71.6
Second-third	102.7	98.6	108.6	92.0	101.2
Last-third	101.0	96.3	109.3	132.9	94.8
06/04/02, 0-2%, Undist					
First-third	109.6	81.1	95.8	ND	ND
Second-third	81.8	105.9	ND	ND	ND
Last-third	101.8	105.6	ND	ND	ND

Table 3: Concentrations of picloram at five different positions within forested streamside management zones taken during the first-third, second third and last third of simulation runs with a kaolin, atrazine and picloram mixture

Date, Site, Treatment Run period	-----Distance from Distributor-----				
	0 m	2 m	4 m	6 m	10 m
----- $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ -----					
9/21/01, 10-12%, Undist					
First-third	408.3	480.0	560.0	478.3	ND
Second-third	515.0	563.3	583.3	397.0	ND
Last-third	498.3	460.0	498.3	ND	ND
10/03/01, 10-12%, Pre-raked					
First-third	0.4	0.5	2.4	1.0	ND
Second-third	0.4	0.9	1.7	ND	ND
Last-third	0.4	0.8	1.3	ND	ND
10/11/01, 10-12%, Raked					
First-quarter	729.3	508.3	458.1	457.6	540.9
Second- quarter	499.2	437.7	479.9	641.2	ND
Third-quarter	548.1	782.7	520.9	500.7	ND
Last- quarter	ND	650.4	467.2	485.5	ND
12/05/01, 15-17%, Pre-raked					
First-third	0.4	0.5	1.0	0.6	1.2
Second-third	0.4	0.8	0.6	0.7	1.2
Last-third	0.3	ND	0.7	0.7	ND
12/06/01, 15-17%, Undist					
First-third	31.0	28.6	38.7	30.2	27.0
Second-third	34.7	33.4	34.7	36.9	34.4
Last-third	40.8	30.7	33.5	32.1	32.0
12/11/01, 5-7%, Pre-raked					
First-third	0.4	0.9	4.2	1.4	1.8
Second-third	0.5	0.6	0.8	ND	1.7
Last-third	0.3	0.9	0.6	ND	1.4

Table 3 (cont.):

Date, Site, Treatment Run period	-----Distance from Distributor-----				
	0 m	0 m	0 m	0 m	0 m
	----- $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ -----				
12/13/01, 5-7%, Undist					
First-third		49.2	47.7	46.6	48.0
Second-third	38.0		50.3	47.0	47.1
Last-third	44.1	42.5	50.2	47.8	49.9
12/19/01, 5-7%, Raked					
First-third	50.6	50.8	54.7	ND	46.0
Second-third	61.1	48.5	54.6	ND	54.9
Last-third	53.7		57.6	ND	53.5
1/10/02, 15-17%, Raked					
First-third	40.5	40.7	41.8	40.5	37.3
Second-third	45.8	44.9	44.1	46.2	39.6
Last-third	44.8	45.5	49.6	46.0	36.3
1/17/02, 20-22%, Undist water run					
First-third	ND	ND	ND	ND	ND
Second-third	ND	ND	ND	ND	ND
Last-third	ND	ND	ND	ND	ND
1/24/02, 20-22%, Undist					
First-third	39.4	36.2	44.2	44.8	63.0
Second-third	41.1	43.6	43.4	39.7	37.0
Last-third	41.6	ND	ND	ND	37.7
02/07/02, 0-2%, Undist water run					
First-third	1.6	1.3	1.3	1.3	1.2
Second-third	ND	ND	ND	ND	ND
Last-third	ND	ND	ND	ND	ND
02/04/02, 0-2%, Undist					
First-third	35.7	39.9	44.0	39.3	ND
Second-third	42.0	37.1	45.9	38.9	ND
Last-third	37.4	36.7	44.9	38.3	ND

Table 3 (cont.):

Date, Site, Treatment Run period	-----Distance from Distributor-----				
	0 m	0 m	0 m	0 m	0 m
	----- $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ -----				
02/26/02, 10-12%, Undist water run					
First-third	0.4	0.7	1.1	1.1	1.3
Second-third	ND	ND	ND	ND	ND
Last-third	ND	ND	ND	ND	ND
02/28/02, 10-12%, Pre-raked					
First-third	0.3	1.0	0.7	1.6	ND
Second-third	ND	ND	ND	ND	ND
Last-third	ND	ND	ND	ND	ND
03/05/02, 10-12%, Raked					
First-third	38.7	46.2	40.6	44.3	54.9
Second-third	49.5	60.1	54.8	46.9	36.8
Last-third	64.6		45.0	42.8	46.0
03/14/02, 10-12%, Undist					
First-third	38.5	29.9	29.6	35.2	30.8
Second-third	35.8	35.8	35.9	36.9	39.2
Last-third	45.3		41.9	38.8	35.4
05/01/02, 20-22%, Undist Water run					
First-third	ND	ND	ND	ND	ND
Second-third	ND	ND	ND	ND	ND
Last-third	ND	ND	ND	ND	ND
5/15/02, 20-22%, Undist					
First-third	40.7	32.6	32.4	37.6	40.0
Second-third	37.1	38.5	35.4	40.1	37.7
Last-third	43.3	46.8	40.4	42.0	40.7
05/17/02, 15-17%, Undist					
First-third	41.0	28.6	23.7	28.1	18.9
Second-third	41.5	39.0	33.5	33.8	24.3
Last-third	42.0	39.3	36.3	34.5	32.3

Table 3 (cont.):

Date, Site, Treatment Run period	-----Distance from Distributor-----				
	0 m	0 m	0 m	0 m	0 m
	----- $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ -----				
05/21/02, 15-17%, Raked					
First-third	32.6	32.5	31.4	37.8	30.3
Second-third	33.4	36.5	33.3	36.6	29.3
Last-third	29.0	29.5	30.8	34.7	33.9
05/24/02, 5-7%, Undist					
First-third	51.3	53.0	54.4	44.1	51.6
Second-third	64.5	60.2	64.4	54.1	57.6
Last-third	59.5	61.4	44.7	55.4	56.4
05/30/02, 5-7%, Raked					
First-third	38.4	45.5	44.6	ND	39.9
Second-third	46.2	ND	46.8	ND	41.2
Last-third	40.8	ND	40.7	ND	45.2
06/04/02, 0-2%, Undist					
First-third	49.1	47.5	46.2	ND	ND
Second-third	46.1	49.1	ND	ND	ND
Last-third	45.3	ND	ND	ND	ND

CAPÍTULO 3

RETENÇÃO DE ATRAZINA, PICLORAM E CAULINITA EM ZONA RIPÁRIA LOCALIZADA EM ÁREA DE SILVICULTURA

Retenção de atrazina, picloram e caulinita em zona ripária localizada em área de silvicultura

Resumo

Atividades agrícolas apresentam alto risco de contaminação dos sistemas aquáticos em vista do risco de mobilização de sedimentos, nutrientes e herbicidas provenientes de escoamento superficial. Matas ciliares ou zonas ripárias têm se mostrado eficientes na retenção de areia e silte evitando que estes cheguem aos sistemas aquáticos. Entretanto, existe pouca informação sobre a retenção de herbicidas nesta zona. No escoamento superficial, os herbicidas podem ser transportados na forma dissolvida ou associados às partículas coloidais em suspensão. Neste trabalho, investigou-se a retenção da atrazina (com forte adsorção ao solo e baixa solubilidade em água), do picloram (fraca adsorção ao solo e alta solubilidade em água) e da caulinita, em escoamento superficial, em zonas ripárias. O escoamento superficial foi aplicado, com auxílio de um distribuidor da mistura, em parcelas de 5 x 10 m, de 2 a 20% de declividade, localizadas dentro de zonas ripárias e situadas em áreas de silvicultura, na região Nordeste do Estado da Geórgia, EUA. A aplicação da mistura nas parcelas, com o intuito de se gerar escoamento superficial, foi realizada em duas épocas do ano: no verão (estação seca) e no inverno (estação chuvosa). Foram coletadas amostras da mistura em escoamento ao longo da zona ripária (no ponto de aplicação e a 2, 4, 6 e 10 metros do ponto de aplicação). Avaliou-se também a retenção em função das condições do horizonte O. Para isso, três parcelas adicionais tiveram seu horizonte O retirado, para assim servirem como testemunha. Nas outras parcelas manteve-se o horizonte O intacto.

Os resultados indicaram reduções de 70, 33 e 6% na concentração de caulinita, atrazina e picloram, respectivamente, na mistura em escoamento, nas parcelas com horizonte O intacto. A redução da concentração dos três contaminantes ao longo da zona ripária, não apresentou correlação com a declividade, assim como com a estação do ano. A ausência do horizonte O sobre a superfície do solo proporcionou o aumento de 5 vezes na velocidade do

escoamento e reduziu em apenas 10, 13,6 e 2,6% a retenção de caulinita, atrazina e picloram, respectivamente.

Introdução

A intensificação na produção agrícola, como resultado de uma demanda crescente por alimentos e matérias-primas, resulta em impactos ambientais, principalmente nos sistemas aquáticos. A destruição de áreas de mata ciliar (zonas ripárias) visando a exploração agrícola, a intensificação do uso de água para a irrigação e o aumento da utilização de fertilizantes e pesticidas elevam o risco de contaminação dos recursos hídricos.

Os EUA são os maiores e o Brasil o 5º maior consumidor de pesticidas do mundo. No Brasil, este mercado movimenta cerca de US\$ 2,5 bilhões por ano (Ueta et al., 1999), sendo o grupo dos herbicidas responsável por 56% do volume total de comercialização de pesticidas, o que representa, aproximadamente, 6% do consumo mundial (Oliveira Jr., 1998).

Locais que recentemente tiveram sua floresta cortada ou que estão sendo preparados para o plantio, freqüentemente produzem maior escoamento superficial em decorrência de precipitações, uma vez que não existem mais árvores para interceptar as gotas e diminuir o volume de água que chega no solo. O escoamento superficial pode causar erosão na superfície do solo, mobilizando sedimentos e, conseqüentemente, herbicidas em direção às áreas mais baixas, possibilitando a descarga destes materiais nos cursos d'água. No transporte por escoamento superficial, o herbicida pode estar em solução ou adsorvido aos sedimentos em suspensão. Portanto, se a época de aplicação de herbicidas em atividades silviculturais é coincidente com o período de chuvas, aumenta-se o risco de transporte destes contaminantes para os cursos d'água.

Um dos benefícios da área de mata ciliar ou zona ripária é o de proporcionar a cobertura de material orgânico (galhos, folhas e vegetação viva) sobre o solo, que favorece a deposição e filtragem dos sedimentos em suspensão nas águas do escoamento proveniente das áreas mais altas, evitando assim que estes cheguem aos sistemas aquáticos. Além de proteger os ambientes aquáticos, as zonas ripárias também contribui para a manutenção da integridade e estabilidade do solo às margens dos cursos d'água, reduz os picos de inundações pela diminuição da velocidade de escoamento da água e, conseqüentemente,

proporcionando o aumento do tempo de concentração. Do ponto de vista ecológico, as zonas ripárias têm sido consideradas como corredores extremamente importantes para o movimento da fauna.

Objetivando preservar e evitar a contaminação dos recursos hídricos, estabeleceu-se, como prática de manejo, a preservação de áreas de mata ciliar. Segundo a legislação brasileira, deve-se manter uma faixa marginal de 5 a 100 metros, dependendo da largura do rio. A legislação americana estabelece, por sua vez, que a largura da faixa deva variar de acordo com a declividade do terreno e com o tipo de curso d'água. No caso de cursos d'água perenes, as faixas podem ser mais estreitas, enquanto que em cursos intermitentes e nos que há necessidade de maior preservação da qualidade da água, a faixa deve ser mais largas.

O estudo dos processos e da eficiência das zonas ripárias na retenção de poluentes, já foi descrito anteriormente (Castelle e Johnson, 2000). No Brasil, muito pouco se conhece sobre o papel das zonas ripárias na retenção de poluentes e na proteção da qualidade das águas superficiais.

A retenção de poluentes na zona ripária pode ser decorrente de processos físicos (retenção da água) e químicos (adsorção e degradação). A eficiência de retenção na zona ripária depende de vários fatores, entre eles, o tamanho da área, a umidade inicial do solo, a declividade e a cobertura orgânica do solo (horizonte O). Lowrance et al. (2001) relataram eficiências de retenção de sedimentos de 90%, enquanto Castelle e Johnson, 2000 reportaram remoções de nutrientes de até 90% em zonas ripárias. Em se tratando de retenção de herbicidas, existem poucos trabalhos científicos apresentados na literatura.

O comportamento do herbicida na zona ripária depende das suas propriedades químicas (ex.: solubilidade, hidrofilicidade, cargas, etc.), sendo o transporte de herbicidas aumentado na presença de partículas em suspensão na água em escoamento (Seta e Karathanasis, 1997).

Quanto menor o tamanho da partícula, maior é a capacidade de haver transporte de herbicida, pois maior é a capacidade de adsorção que esta partícula apresenta. A caulinita é uma partícula de argila de tamanho coloidal, e pode ser

encontrada no sedimento em suspensão, apresentando portanto, grande importância na mobilização de poluentes.

Embora o comportamento da atrazina no meio ambiente já seja bem conhecido (Davis-Carter e Burgoa, 1993; Ebato et al., 2001; Wauchope e Myers, 1985), estudos referentes ao potencial de contaminação de corpos hídricos via escoamento superficial são relativamente escassos. O herbicida picloram tem sido utilizado no Brasil e nos EUA no controle de ervas daninhas em áreas florestais, entretanto, por ser fracamente adsorvido à matriz do solo, apresenta grande risco de contaminação de sistemas aquáticos.

O estudo do transporte de poluentes químicos para os cursos d'água é escasso no Brasil e os processos que interferem neste transporte são pouco conhecidos em todo mundo. O conhecimento deste transporte é necessário para se evitar a contaminação dos sistemas aquáticos. Embora os benefícios da zona ripária já tenham sido descritos anteriormente, a função de reter poluentes é pouco conhecida.

Este trabalho teve como objetivo: avaliar a eficiência de retenção de partículas coloidais de caulinita e de dois herbicidas (atrazina e picloram) carregados por escoamento superficial em zonas ripárias localizadas em áreas de floresta cujas árvores foram recentemente cortadas; e determinar os efeitos de diferentes declividades, condições de umidade e de cobertura de solo (com e sem horizonte O) sobre a retenção de herbicidas.

Materiais e Métodos

O presente trabalho foi desenvolvido em áreas de silvicultura localizadas na região nordeste do Estado da Geórgia, ao sul dos EUA, onde esta atividade é bastante intensa. O solo da região estudada (“Piedmont”) é classificado como Ultissolo, sendo caracterizado por apresentar elevado percentual de argila no horizonte B. Por ser uma área de floresta preservada, a camada superficial do solo se mantém rica em material orgânico o ano inteiro. A espessura do horizonte O variou de 1,3 a 8,3 cm (Tabela 1).

Para estudo do escoamento superficial em zonas ripárias situadas dentro de áreas de silvicultura que foram recentemente cortadas, foram demarcadas parcelas de 5 x 10 m, formando uma faixa de proteção vegetativa para o curso d’água. A declividade e as espécies vegetais dominantes na área estão apresentadas na Tabela 1.

O escoamento superficial foi proporcionado com a aplicação de uma mistura de atrazina, picloram e caulinita, preparada e armazenada em três tanques 1.140L (Figura 1) e aplicadas sob vazão constante durante todo o período de ensaio. A aplicação foi realizada de forma uniforme, com a ajuda de um sistema distribuidor, constituído por um tubo de PVC, com 25 cm de diâmetro e contendo perfurações, permitindo a saída da mistura. Coletores de escoamento superficial, tal como os descritos por Franklin et al. (2001), foram instalados a 2, 4, 6 e 10 metros de distância do ponto de aplicação no solo (Figura 1).

Calculou-se o volume da mistura a ser escoado nas parcelas experimentais tomando-se por base o método do número da curva ou SCS (Tucci, 1997), baseando-se em um evento de precipitação de intensidade de 50 mm/h (período de retorno de 1 ano), ocorrendo em uma área de 0,16 hectares. O volume de mistura a ser aplicado (cerca de 13.000 L) formaria uma lâmina de aproximadamente 8 mm. Este volume representa portanto, a quantidade de chuva que não foi infiltrada e evaporada dentro da área de ocorrência da chuva (0,16 ha), sendo posteriormente concentrado para fluir pela faixa de proteção (zona ripária) de 50 m².

Tabela 1: Características do terreno e da vegetação dominante nas zonas ripárias onde os experimentos foram conduzidos

Parcela	Local	Declividade (%)	Espécies dominantes	Espessura do HO* (cm)	Idade (anos)
1	Jasper	2	<i>Plantanus occidentalis</i> ; <i>Liquidambar styraciflua</i> ; <i>Ulnus alata</i>	1,3 ± 1,5	45
2	Putnam	5	<i>Quercus rubra</i> ; <i>Quercus falcata</i> ; <i>Carya tomentosa</i> ; <i>Carya glabra</i> ; <i>Liquidambar styraciflua</i>	2,3 ± 0,8	75
3	Clarke	10	<i>Liquidambar styraciflua</i> ; <i>Quercus falcata</i>	2,7 ± 1,9	55
4	Putnam	15	<i>Quercus rubra</i> ; <i>Quercus falcata</i> ; <i>Carya tomentosa</i> ; <i>Carya glabra</i> ; <i>Liquidambar styraciflua</i>	8,3 ± 2,9	90
5	Putnam	20	<i>Quercus rubra</i> ; <i>Quercus falcata</i> ; <i>Carya tomentosa</i> ; <i>Carya glabra</i> ; <i>Liquidambar styraciflua</i>	6,5 ± 2,3	60

* HO = Horizonte O.

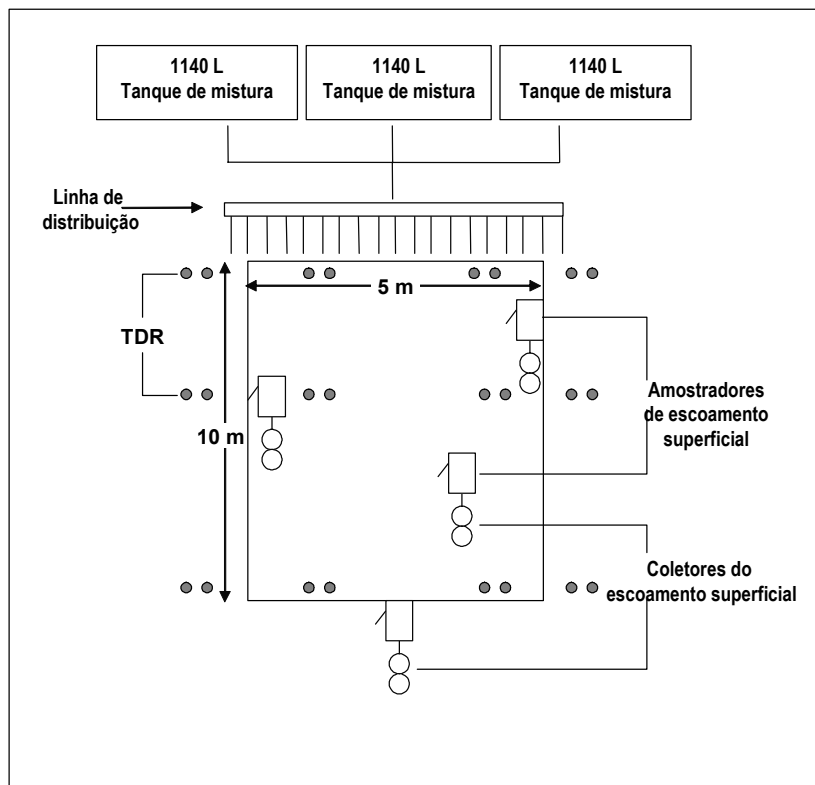


Figura 1: Esquema da área experimental e dos sistemas de distribuição e coleta da mistura em escoamento superficial.

A constituição da mistura a ser aplicada nas áreas de escoamento superficial foi baseada nas concentrações de sedimentos e herbicidas esperadas nas águas em escoamento associado a um evento de precipitação, de mesma intensidade e duração ao citado acima, que tenha ocorrido logo após a aplicação de herbicidas.

Segundo Mersie et al. (1999), as concentrações de herbicidas encontrada em águas em escoamento superficial pode variar de 1 a 10% da concentração aplicada. Por esta razão, a quantidade de herbicidas aplicada foi equivalente a 1% da concentração recomendada pelo fabricante, ou seja, 55 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para a atrazina e 35 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para o picloram.

Com base nos resultados das análises efetuadas em amostras coletadas no começo do ano de 2001, a concentração de argila no escoamento superficial proveniente de florestas operacionalmente preparadas e plantadas, localizadas na região nordeste do Estado da Geórgia, está entre 4 a 7 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (J. White, dados não publicados). Portanto, adicionou-se na mistura 5,0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de caulinita extraída comercialmente. A caulinita foi mantida sem lavagem, e conseqüentemente, as partículas se encontravam revestidas por óxidos de ferro, tal como é mais comum em sistemas naturais. Esse capeamento da caulinita com óxidos de ferro diminuiu sua capacidade de adsorção catiônica. A mistura aplicada nas áreas de escoamento superficial foi, então, preparada com a adição de caulinita extraída comercialmente e de dois herbicidas (atrazina e picloram) com diferentes características de sorção (Tabela 2).

Tabela 2: Propriedades químicas e físico-químicas dos herbicidas utilizados nos experimentos

Pesticida	Kd*	Koc** (L·kg⁻¹)	Solubilidade em água (mg·L⁻¹)	Adsorção no solo	Mobilidade no solo
Atrazina	2.46	100	30	Alta	Baixa
Picloram	ND***	16	430	Baixa	Alta

*Coeficiente de sorção em presença de argila. **Coeficiente de distribuição relativo ao carbono orgânico. ***Não determinado.

Torna-se importante ressaltar, que as condições nas quais os experimentos foram realizados, representaram o pior cenário possível, onde o volume e as concentrações usadas foram superestimados. Além disso, considerou-se que somente uma pequena área (parcelas de 50 m²) estaria recebendo todo o escoamento gerado em uma área de 1.600 m².

Ao todo, foram implantadas 5 parcelas, com declividades de 2, 5, 10, 15 e 20%. Nas declividades 5, 10 e 15%, foram demarcadas parcelas, nas quais o horizonte O foi previamente removido para que, desta forma, servissem como testemunhas.

As aplicações da mistura para a geração do escoamento superficial foram executadas em dois períodos: durante a fase seca (verão), quando a vegetação apresentou crescimento ativo e a umidade do solo encontrava-se baixa; e durante a fase úmida (inverno), quando a cobertura vegetal foi mínima e a umidade do solo mantêve-se próxima à capacidade de campo.

Após 30 minutos do início das aplicações, media-se a velocidade do escoamento superficial, com o auxílio de uma tinta, que era aplicada na mistura. O tempo que a mistura impregnada com tinta percorria 1 metro correspondia à velocidade. Estas medidas foram realizadas em toda a extensão das parcelas.

Durante as aplicações da mistura, amostras de 500 mL foram coletadas em três tempos (no início, na metade e no final do período da aplicação) e em diferentes distâncias na rampa de escoamento (0, 2, 4, 6 e 10 metros do ponto de aplicação). As amostras foram colocadas em frascos de vidro e armazenadas em refrigerador (a 4°C) até que pudessem ser analisadas. Não houve diferença significativa entre as concentrações das amostras coletadas nos diferentes tempos ao longo da aplicação, permitindo usá-las como repetições.

Antes de serem submetidas à análise, subamostras de 40 mL foram centrifugadas, para promover a separação do material em suspensão (caulinita) da mistura. A caulinita obtida após a centrifugação foi pesada, após 24 horas de secagem em estufa 65°C. A quantificação dos herbicidas foi realizada com o uso do teste de Elisa (produzido pela Strategic Diagnostics Inc., Newark Delaware,

EUA), sendo as faixas de detecção de 0,04 a 5,0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ para a atrazina e 0,87 a 20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ para o picloram.

A modelagem matemática do decaimento da concentração dos dois herbicidas na mistura em escoamento foi obtida com o ajuste de equações exponenciais, usadas na estimativa do decaimento de carga orgânica e nutrientes de águas residuárias em tratamento em rampas de escoamento superficial:

$$\frac{C_s}{C_o} = A.e^{-k.z}$$

em que,

C_s – concentração do soluto ou caulinita no ponto z da zona ripária ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$);

C_o – concentração inicial do soluto ou caulinita ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$);

A e k – coeficientes de ajuste da equação;

z – distância percorrida na zona ripária (m).

Resultados e Discussão

Os valores de concentração relativa (concentração efluente, ou seja, obtida a 10 metros do ponto de aplicação/concentração inicial) indicam que houve redução dos contaminantes ao longo da zona ripária, sendo que a redução foi maior para a caulinita (por sedimentação), seguida pela atrazina e, por fim, pelo picloram (Tabela 3).

Tabela 3: Concentração relativa de atrazina, picloram e caulinita em diferentes distâncias ao longo das parcelas, em todas as declividades

	Distância (m)	Declividade (%)				
		2	5	10	15	20
Cs/Co						
Atrazina	0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	2	0,89	0,92	1,16	0,86	0,84
	4	0,96	1,00	0,93	0,60	0,56
	6	0,95	0,83	0,79	0,51	0,65
	10	AA*	0,99	0,74	0,44	0,51
Picloram	0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	2	0,99	1,06	0,96	0,86	0,98
	4	1,08	1,07	1,01	0,88	0,98
	6	1,01	1,00	0,95	0,89	1,02
	10	AA*	1,06	0,88	0,74	1,05
Caulinita	0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	2	0,49	0,36	0,36	0,21	0,33
	4	0,49	0,31	0,31	0,18	0,31
	6	AA*	0,38	0,38	0,06	0,25
	10	0,58	0,53	0,31	0,53	0,47

*AA: Amostra ausente.

De uma maneira geral, a retenção dos contaminantes não foi significativamente diferente ($p < 0,05$) entre as diferentes declividades, e por isso, os dados de concentrações relativas analisados adiante representam a média dos valores obtidos nas diferentes declividades.

Acredita-se que os ácidos fúlvicos presentes nas amostras de horizonte O possam ter interferido no teste de Elisa, resultando em uma superestimativa das concentrações dos herbicidas, as quais podem ser observadas pelos valores obtidos acima de 1,0 .

Ao comparar as concentrações relativas de atrazina, picloram e caulinita nas parcelas com e sem o horizonte O, verificou-se que a sua retirada reduziu a capacidade de retenção dos poluentes (Tabela 4) e aumentou, em cerca de 5 vezes, a velocidade do escoamento.

Tabela 4: Concentração relativa (C_{10}/C_0) de caulinita, atrazina e picloram no efluente das parcelas (a 10 metros do ponto de aplicação) e velocidade média da mistura em escoamento superficial

	Com HO*	Sem HO*
Caulinita	$0,30 \pm 0,2$	$0,40 \pm 0,2$
Atrazina	$0,67 \pm 0,3$	$0,81 \pm 0,2$
Picloram	$0,94 \pm 0,2$	$0,92 \pm 0,1$
Velocidade ($m \cdot s^{-1}$)	$0,07 \pm 0,1$	$0,33 \pm 0,1$

* HO = Horizonte O

A concentração relativa de caulinita obtida no efluente das parcelas com o horizonte O intacto foi baixa (0,3), indicando alta retenção deste mineral no solo, com o escoamento da mistura. Após percorrer uma zona ripária de 10 m, ocorreu uma redução de 70% na caulinita presente na mistura em escoamento (Tabela 4). Este percentual está um pouco abaixo do encontrado por Lowrance et al. (2001),

que encontram uma redução de 90% na concentração de sedimentos em águas de escoamento superficial. Entretanto, considerando-se que a caulinita possui menor tamanho que os sedimentos em referência, deve-se esperar que apresente maior capacidade de transporte, permanecendo menos apta à deposição na superfície do solo da zona ripária. Nas parcelas onde o horizonte O foi removido, a redução na concentração de caulinita na mistura em escoamento foi de 60%.

A concentração relativa de atrazina na parcela com o horizonte O foi relativamente alta (0,67) (Tabela 4), obtendo retenções de aproximadamente 33% do total de atrazina aplicada, ao final de 10 m da faixa de escoamento. As parcelas sem horizonte O apresentaram maiores valores de concentração relativa (0,81), indicando menor capacidade de retenção deste herbicida. Lowrance et al. (1997) encontraram menores valores de concentração relativa de atrazina (0,03) em zona ripária, em faixas com comprimento 5 vezes maior do que o utilizado no presente trabalho. Koppel et al. (1997) reportaram que a remoção de três herbicidas (dichlorop-p, isoproturon, e bifenox) em faixas de 10 metros de solo vegetadas com grama variou de 74 a 80%, enquanto que, em faixas de 20 metros variou de 92 a 95%. Arora et al. (1996) reportaram que a retenção de atrazina em faixas de grama (*Bromus inermis* Leysser) variou de 11 a 100% em eventos de chuvas naturais. Segundo estes autores, a variabilidade na retenção ocorreu devido às diferenças na capacidade de infiltração de água nos solos estudados. O aumento da infiltração permite que uma maior massa de determinado poluente seja filtrada e retida na camada superficial do solo.

O horizonte O, atuando como obstáculo para o escoamento superficial, proporcionou a diminuição da velocidade de escoamento superficial, aumentando o tempo de contato entre a mistura e o adsorvente e, assim, o tempo de retenção da mistura. Por conseguinte, eleva-se a capacidade de adsorção e a retenção dos contaminantes em suspensão na mistura em escoamento superficial.

Nas parcelas onde foi mantido o horizonte O, a mistura percorreu a faixa de 10 m em cerca de 6 minutos, enquanto que nas parcelas sem horizonte O, a mistura demorou apenas 39 segundos para chegar ao final da faixa. Como em estudo prévio (Capítulo 1) verificou-se que, após 30 segundos de exposição a

uma mistura contendo atrazina na mesma concentração utilizada no presente trabalho, 20 gramas de horizonte O foram capazes de adsorver 5% de atrazina, enquanto que após 10 minutos a adsorção foi de 15%, verificou-se uma maior retenção de atrazina no campo, do que em ensaios de laboratório. Acredita-se que, no campo, outros fatores além da adsorção contribuíram com remoção deste contaminante.

O picloram, por ser mais solúvel em água, foi fracamente retido (cerca de 6%) na zona ripária com o horizonte O, ou seja, a concentração deste herbicida na mistura em escoamento pouco alterou ao longo da parcela (Tabela 3). Este resultado indica que, mesmo com a presença de uma zona ripária, o risco de transporte de picloram para sistemas aquáticos é alto. Esta baixa adsorção também foi detectada em experimentos de adsorção realizados em laboratório (Gover, 1971). O picloram, apresenta forte atração entre as suas moléculas, o que faz com que ele fique menos disponível para outros adsorventes (Hang et al., 1996), tal como o horizonte O.

Embora a concentração relativa de picloram indique pouca retenção, a faixa de 10 metros de zona ripária possibilitou a remoção parcial de caulinita e atrazina. As retenções da caulinita, da atrazina e do picloram não ocorreram de forma linear e sim de forma exponencial ao longo dos 10 metros de comprimento da parcela (Figura 2).

O modelo exponencial apresentou bom ajuste aos dados, apresentando altos coeficientes de correlação, que variaram entre 0,91 a 0,99 (Figura 2).

Embora as aplicações da mistura nas zonas ripárias tenham sido executadas em duas épocas (verão, quando o solo encontrava-se seco, e inverno, quando o solo encontrava-se úmido), não houve diferença entre a velocidade do escoamento superficial e a época do ano ($0,07 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ para época seca e $0,06 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ para época úmida). Essa ausência de correlação pode ser explicada pela manutenção da umidade do solo nas duas épocas, uma vez que o cálculo foi realizado com os dados médios provenientes das parcelas onde o horizonte O permaneceu intacto. Neste caso, evidencia-se outro efeito desta camada, que é o

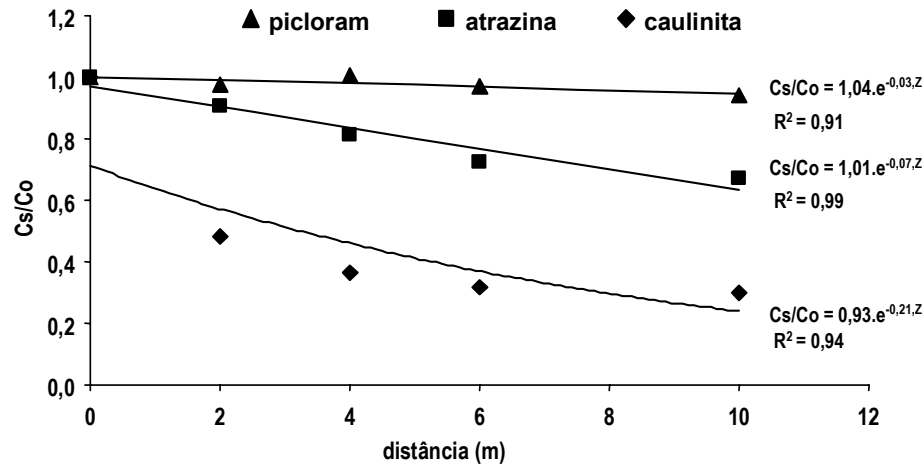


Figura 2: Concentração relativa de atrazina, picloram e caulinita ao longo das parcelas de 10 metros de comprimento, cobertas com horizonte O.

de manter a umidade do solo. Embora a retenção de caulinita, atrazina e picloram não tenha sido significativamente diferente para os dois períodos do ano avaliados (verão e inverno), os resultados mostraram menor concentração relativa de atrazina (Figura 3) na estação úmida, enquanto que o picloram apresentou menor concentração relativa na época seca.

Os resultados obtidos no presente trabalho (Tabela 3), conforme já mencionado, não evidenciaram haver correlação entre a retenção de poluentes e a declividade do terreno. Entretanto, como interfere na velocidade do escoamento, a declividade do terreno deve ser levada em consideração na implementação de zonas ripárias. Segundo os resultados, em áreas com declividade de 20%, a velocidade do escoamento foi de $0,16 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, enquanto que em média nas parcelas com declividade menor que 20%, a velocidade foi menor ($0,04 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Essas altas velocidades de escoamento, encontradas nas maiores declividades, podem reduzir a capacidade da zona ripária em reter poluentes. Caso necessário, para se obter maior retenção dos poluentes, deve-se aumentar a faixa destinada à zona ripária.

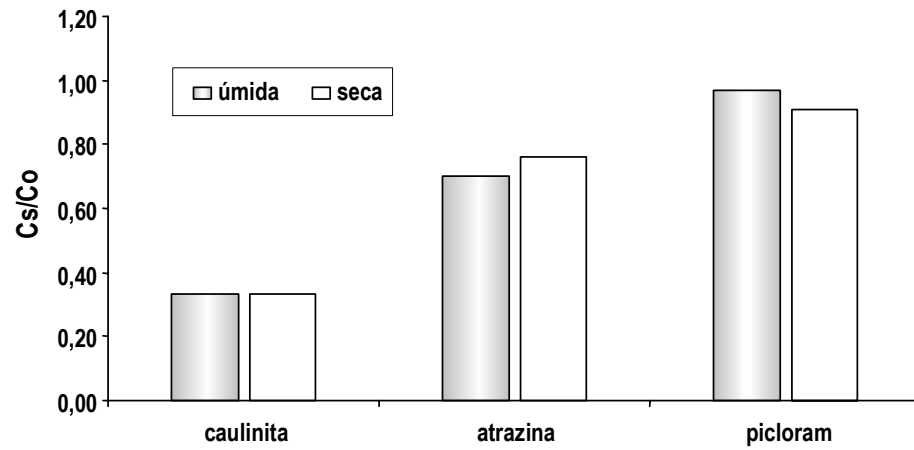


Figura 3: Concentração relativa de caulinite, atrazina e picloram no efluente das parcelas experimentais com horizonte O, na estação seca e úmida.

Conclusões

As maiores declividades proporcionaram menores tempos de retenção dos poluentes na superfície do solo que, no entanto, não interferiu na capacidade de remoção da atrazina, picloram e caulinita presentes na mistura em escoamento superficial no solo. A menor concentração relativa, indicando maior retenção, foi obtida para a caulinita (70%), seguida da atrazina (33%) e picloram (6%), em faixas cobertas por horizonte O. A zona ripária proporcionou uma pequena, embora importante, retenção de atrazina, enquanto que a retenção de picloram foi pouco significativa em 10 m de comprimento de faixa, possibilitando assim, o seu transporte para os sistemas aquáticos.

O horizonte O em zonas ripárias se mostrou bastante importante, principalmente no controle da velocidade de escoamento superficial, o que indica seu potencial na remoção de poluentes mais facilmente adsorvíveis no solo.

Referências

- Arora, K., S.K. Mickelson, J.L. Baker, D.P. Tierney, and C.J. Peters. 1996. Herbicide retention by vegetative buffer strips from runoff under natural rainfall. Transactions of the ASAE 39:2155-2162.
- Castelle, A.J., and A.W. Johnson. 2000. Riparian vegetation effectiveness. Technical Bulletin of the National Council for Air and Stream Improvement, Research Triangle Park, NC. 799:26p.
- Davis-Carter, J.G., and B. Burgoa. 1993. Atrazine runoff and leaching losses from soil in tilted beds as influenced by three rates of lagoon effluent. Journal of Environmental Science Health B 28:1-18.
- Ebato, M., K. Yonebayashi, and T. Kosaki. 2001. Predicting Freundlich adsorption isotherm of atrazine on japanese soils. Soil Science and Plant Nutrition 47:221 - 231.
- EPA. 1981. Land and treatment of Municipal wastewater EPA, Cincinnati, Ohio, 449 p.
- Franklin, D.H., M.L. Cabrera, J.L. Steiner, D.M. Endale, and M. P. 2001. Evaluation of percent flow captured by a small in-field runoff collector. Transactions of the ASAE 44:551 - 554.
- Gover, R. 1971. Adsorption of picloram by soil colloids and various other adsorbents. Weed Science 19:417-418.
- Hang, S.B., E.A. Ferreiro, and S.G. Bussetti. 1996. Picloram adsorption-desorption by soil and other pure adsorbents. Eurasian Soil Science 29:775 - 782.
- Koppel, H., W. Kordel, and B. Stein. 1997. Herbicide transport by surface runoff and herbicide retention in a filter strip - rainfall and runoff simulation studies. Chemosphere 35:129-141.
- Lowrance, R., G. Vellidis, R.D. Wauchope, P. Gay, and D.D. Bosh. 1997. Herbicide transport in a managed riparian forest buffer system. Transactions of the ASAE 40:1047-1057.
- Lowrance, R., R.G. Williams, S.P. Inamdar, D.D. Bosh, and J.M. Sheridan. 2001. Evaluation of coastal plain conservation buffers using the riparian ecosystem mangement model. Journal of the American Water Resources Association 37:1445 - 1455.

- Mersie, W., C.A. Seybold, C. McNamee, and J. Huang. 1999. Effectiveness of switchgrass filter strips in removing dissolved atrazine and metolachlor from runoff. Journal of Environmental Quality 28:816-821.
- Oliveira Jr., R.S. 1998. Relação entre propriedades químicas e físicas do solo e sorção, dessorção e potencial de lixiviação de herbicidas. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, 83 p.
- Seta, A.K., and A.D. Karathanasis. 1997. Atrazine Adsorption by Soil Colloids and Co-Transport through Subsurface Environments. Soil Science Society of America Journal 61:612-617.
- Tucci, C.E.M., (ed.) 1997. Hidrologia, ciência e aplicação, pp. 1-391 - 441. Editora da Universidade, Porto Alegre.
- Ueta, J., N. Pereira, and I. Shuhama. 1999. Biodegradação de herbicidas e biorremediação - Microrganismos degradadores do herbicida atrazina. Biotecnologia 10: 10 - 13.
- Wauchope, R.D., and R.S. Myers. 1985. Adsorption-Desorption Kinetics of Atrazine and Linuron in Freshwater-Sediment Aqueous Slurries. Journal of Environmental Quality 14:132-136.

CAPÍTULO 4

MODELAGEM DA RETENÇÃO DE HERBICIDAS EM ZONAS RIPÁRIAS

Modelagem da retenção de herbicidas em zonas ripárias

Resumo

A silvicultura é importante fonte de poluição não pontual. Como consequência disto, faixas de proteção vegetal, tal como zonas ripárias têm sido usadas na prevenção da contaminação dos sistemas aquáticos, principalmente, se a via de transporte dos poluentes for o escoamento superficial. Neste experimento foi provocado o escoamento superficial de uma mistura contendo caulinita, além de atrazina e picloram (herbicidas comumente utilizados em silvicultura) em parcelas situadas em zonas ripárias estabelecidas ao longo de plantação de pinheiros do nordeste do Estado da Geórgia, EUA. A declividade das áreas experimentais variou de 1-2 a 20-22%. O efeito da condição inicial do solo e do horizonte O na retenção dos dois herbicidas foi avaliado e um modelo exponencial, comumente utilizado na estimativa de redução da DBO e de nutrientes em tratamento por escoamento superficial, foi empregado na estimativa de redução de herbicidas em zonas ripárias. O modelo possibilitou estimar com razoável precisão a remoção de caulinita e atrazina da mistura em escoamento ao longo de zonas ripárias de 10 metros de comprimento. Em geral, a declividade foi o parâmetro que apresentou melhor correlação com a remoção dos contaminantes presentes na mistura em escoamento na zona ripária. O horizonte O, mais espesso nas maiores declividades, interferiu tanto na sedimentação da caulinita, como na sorção da atrazina.

Introdução

Uma das práticas mais eficientes no controle da poluição não pontual é a implementação de faixas de proteção vegetal, que consistem em faixas com cobertura vegetal, geralmente gramíneas, que impedem que áreas de contribuição de poluentes e o escoamento superficial entrem em contato com águas superficiais. A agricultura intensiva é uma forte geradora de poluição não pontual, e entre os poluentes mais comuns estão os sedimentos, os fertilizantes e os pesticidas.

Em silvicultura, os herbicidas atrazina e picloram têm sido muito utilizados, trazendo riscos de contaminação do solo e da água. A atrazina é um herbicida do grupo das triazinas utilizado no controle de plantas daninhas de folhas largas e gramíneas. Embora possua a tendência de se ligar a partículas de solo, a contaminação do lençol freático com este herbicida é bastante comum (Paterson e Schoonor, 1992). O picloram é um herbicida sistêmico, utilizado no controle de plantas daninhas lenhosas e de um grande espectro de plantas daninhas de folhas largas, e tem sido utilizado intensivamente em sistemas florestais. O picloram é pouco adsorvido às partículas de solo, e conseqüentemente pode ser transportado na superfície do solo via escoamento superficial.

Inúmeros estudos indicam uma intensa contaminação de águas superficiais por herbicidas (Cheng, 1990). Por essa razão, a partir da década de 70, várias medidas foram determinadas em todo o mundo para minimizar-se a poluição dos recursos hídricos por fontes não-pontuais. Nos EUA, a Comissão Florestal exige que áreas de atividade silvicultural mantenham as zonas ripárias intactas ao longo dos cursos d'água.

Apesar da atrazina ser um herbicida bastante estudado, poucas informações encontram-se disponíveis na literatura sobre sua retenção em zonas ripárias (Mersie et al., 1999).

No tratamento via escoamento superficial, a água residuária é aplicada na parte mais elevada de uma área coberta com gramíneas, para escoamento sobre a superfície do solo coberta por vegetação (EPA, 1981). Com o uso desse método,

que ainda tem sido usado em pequena escala, têm sido obtidas taxas de remoção de 75 a 90% do nitrogênio, 50 a 70% do fósforo e de, até, 90% dos sólidos em suspensão (Loures, 2002).

Os mecanismos responsáveis pela remoção de nitrogênio via escoamento superficial incluem sua absorção pelas plantas, oxidação biológica e volatilização da amônia. A remoção de fósforo ocorre via adsorção às argilas coloidais e precipitação. Sólidos coloidais e em suspensão são removidos principalmente via sedimentação, filtração através da vegetação e da liteira, e adsorção à camada de filmes biológicos (Barfield et al., 1979). Uma vez que alguns herbicidas (p.ex., atrazina) encontram-se ligados às partículas sólidas e sedimentos, a sua remoção em faixas vegetadas ocorre por meio dos mesmos mecanismos que atuam na remoção de sólidos em suspensão. A retenção de sedimentos e nutrientes que entram nas zonas ripárias via escoamento superficial foi previamente estudada e modelada (Hayes et al., 1979; Lowrance et al., 2001; McCutcheon et al., 2000). Existem modelos que descrevem a retenção de sedimentos (Barfield et al., 1979) e herbicidas (Mersie et al., 1999) em faixas de proteção com cobertura vegetal de pastagem. Geralmente, esses modelos têm como principais parâmetros a distância percorrida pelo líquido em escoamento, a declividade da faixa, o grau de convergência das linhas de corrente da mistura e a densidade de cobertura sobre o solo. Embora complexos, esses modelos não contemplam outros parâmetros de importância, em se tratando de retenção em zonas ripárias, tal como características do horizonte O.

Durante o escoamento sobre a superfície do solo, o líquido entra em contato com a camada superficial do solo, contendo além de minerais, matéria orgânica em degradação e liteira. Acredita-se haver alta correlação entre o tempo de contato do líquido em escoamento com o solo e a eficiência de remoção de poluentes em solução ou suspensão. Entretanto, não foram encontradas, na literatura consultada, referências a modelos que proporcionem a estimativa da remoção de herbicidas a partir de dados de tempo de detenção, determinado com base em propriedades físicas e características operacionais, do líquido na zona ripária.

De acordo com Smith e Schroeder (1985) a redução da concentração de matéria orgânica presente em águas residuárias, quando em escoamento sobre o solo pode ser estimada em função do comprimento da faixa e da taxa de aplicação. Esse modelo foi utilizado por Loures (2002) para avaliação da eficiência do método de tratamento de esgoto doméstico por escoamento superficial na redução de poluentes (nitrogênio, fósforo, cálcio e DBO), sendo expresso por:

$$\frac{C_s}{C_0} = A e^{(-KZ)} \quad (1)$$

em que,

C_s = concentração do contaminante a uma distância x do ponto de aplicação na parte mais elevada da faixa de escoamento ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

C_0 = concentração do contaminante na parte mais elevada faixa de escoamento ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

A = parâmetro de ajuste da equação;

K – coeficiente de decaimento do contaminante na faixa de escoamento

Z = distância ao longo da faixa (m).

O estudo de modelos que possibilitem a estimativa da capacidade de retenção e depuração de poluentes torna-se importante, na medida que, com seu uso pode-se prever os riscos de contaminação dos sistemas aquáticos em decorrência do uso de pesticidas em áreas exploradas com agricultura, podendo também ser usado em planos de controle de poluição nas mesmas áreas. No Brasil, não existe ainda, nenhum modelo especificamente desenvolvido para estimativa da capacidade que zonas ripárias têm na atenuação de poluição em áreas agrícolas.

Neste trabalho objetivou-se o ajuste de um modelo matemático para estimativa da retenção de herbicidas ao longo de zonas ripárias, em diferentes condições.

Materiais e Métodos

Os ensaios de escoamento superficial foram conduzidos em parcelas experimentais implantadas em zonas ripárias estabelecidas em plantação de pinheiros, na Bacia Hidrográfica do Rio Oconee, Condados de Clarke, Putnam e Jasper, localizados no nordeste do Estado da Geórgia, EUA.

A declividade das áreas onde as parcelas foram implantadas variou de 1-2 a 20-22%. A vegetação em todas as parcelas, exceto naquelas localizadas em áreas com declividade de 1-2%, era dominada por carvalhos. A superfície do solo caracterizava-se por apresentar predominantemente folhas, as quais formavam uma espessura de 0,25 a 19 cm, com valor médio de 5 cm. Além dessas parcelas, foram estabelecidas parcelas adicionais nos locais com declividade intermediária (5, 10 e 15%) nas quais a camada de liteira (horizonte O) foi removida, a fim de se avaliar a influência dessa camada na retenção dos herbicidas.

A mistura utilizada para promover o escoamento superficial foi aplicada numa taxa equivalente à proporcionada por um evento de alta intensidade (50 mm.h^{-1}) de precipitação, determinado em um período de retorno de 1 ano, ocorrendo imediatamente após a aplicação dos herbicidas. O volume de líquido em escoamento superficial (em torno de 13.000 L) foi estimado tomando-se por base uma área de 1.600 m^2 (0,16 ha) e utilizando-se o Método de Número de Curva, do Serviço de Conservação de Solos dos EUA

As concentrações de atrazina e picloram na mistura foram de 55 e $35 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente, enquanto a de caulinita foi de 5 g.L^{-1} . A caulinita foi incluída na mistura como colóides individuais ($<20 \mu\text{m}$) e pequenos agregados (J. White, *dados não publicados*). Três tanques de 1.140 L foram utilizados para preparar a mistura e manter a concentração uniforme durante a aplicação do líquido a ser escoado superficialmente.

Para distribuição da mistura na parte alta das faixas de escoamento (5 m de largura por 10 m de comprimento) foi instalado um sistema distribuidor com 5 m de largura, semelhante ao descrito por McCutcheon et al. (2000) (Figura 1).

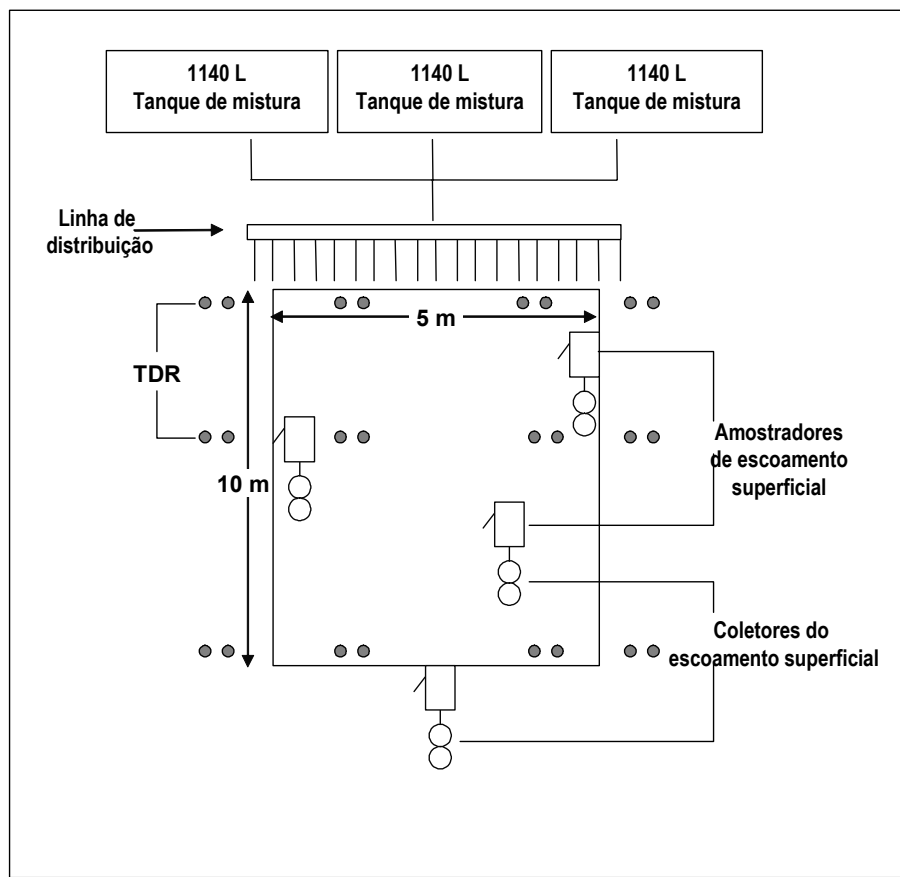


Figura 1: Esquema da área experimental e dos sistemas de distribuição e coleta da mistura em escoamento superficial

As aplicações ocorreram durante o verão, quando a vegetação encontra-se em crescimento ativo e a umidade do solo é baixa, e durante o inverno, quando a cobertura de vegetação é mínima e a umidade do solo encontra-se próxima à capacidade de campo. O aparelho “Time-domain reflectometry” (TDR) foi utilizado para avaliar o conteúdo, movimento e armazenamento de água no solo abaixo e ao redor das parcelas. Este método vem sendo largamente utilizado para tal finalidade, uma vez que são medidas não destrutivas (Noborio, 2001).

Após 30 minutos do início das aplicações media-se a velocidade do escoamento superficial, com o auxílio de uma tinta, que era aplicada na mistura. O tempo que a mistura impregnada com tinta percorria 1 metro correspondia à velocidade. Estas medidas foram realizadas em toda a extensão das parcelas.

Coletores de escoamento superficial foram posicionados a 2, 4, 6 e 10 m no interior das parcelas (Figura 1). Amostras de 500 mL da mistura de escoamento superficial foram coletadas três vezes durante a aplicação e armazenadas em frascos de vidro, a 4°C, até o momento da análise.

Análise dos herbicidas

A determinação da concentração dos herbicidas foi realizada por meio de teste de imunoadsorção com enzima ligada ao anticorpo (ELISA, Strategic Diagnostics Inc., Newark, Delaware), em faixa de detecção de 0,04 a 5,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para a atrazina e 0,87 to 20 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para o picloram. As análises foram realizadas no Laboratório de Pesticidas e Resíduos Tóxicos da Universidade da Geórgia, EUA.

Análise dos dados

Com auxílio do Programa Estatístico “STATISTICA” (Statistica, 1999), o modelo exponencial foi ajustado aos valores das médias obtidas nas aplicações efetuadas nas estações seca e chuvosa em zonas ripárias com horizonte O intacto.

Para avaliação da dependência existente entre o coeficiente de decaimento (K) dos contaminantes da mistura em escoamento superficial e a declividade, o percentual de água retida, a velocidade de escoamento e a umidade inicial do solo nas zonas ripárias, foi feito um estudo de correlação de Pearson, com o auxílio do Programa Estatístico “SAS” (SAS, 1999).

Resultados e Discussão

Na Figura 2 estão apresentadas as curvas experimentais e as respectivas equações exponenciais ajustadas, calculadas com a média (de todas as parcelas onde o horizonte O foi mantido intacto) da concentração relativa de caulinita, atrazina e picloram em função da distância percorrida pela mistura em escoamento. De modo geral, o modelo exponencial proporcionou melhor ajuste para os dados experimentais obtidos para a atrazina, enquanto o pior ajuste foi para os dados do picloram.

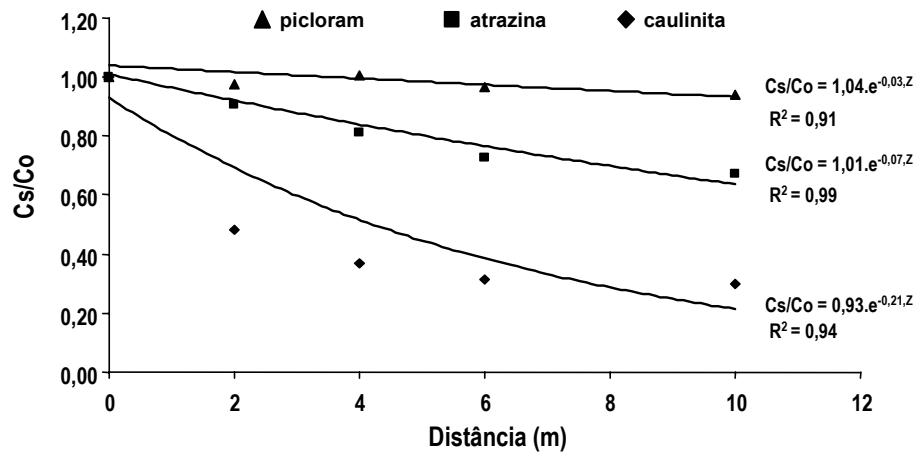


Figura 2: Concentração relativa de atrazina, picloram e caulinita ao longo das parcelas de 10 metros de comprimento, cobertura com horizonte O (dados médios de todas as declividades).

Tendo em vista que o maior valor de K é indicativo de maior remoção do contaminante da mistura, a caulinita foi removida com maior eficiência na zona ripária. O picloram, por ser um herbicida com fraca adsorção à matriz do solo e à matéria orgânica, apresentou baixo valor de K, o que demonstrou pequena interação com o meio, ao longo da zona ripária.

Nas Tabelas 1 e 2 (caulinita), 3 e 4 (atrazina) e 5 e 6 (picloram) estão apresentados os resultados das análises de correlação entre declividade da área, água retida, velocidade de escoamento e umidade do solo e o coeficiente de decaimento do contaminante nas faixas. Nas Tabelas 1, 3 e 5 estão apresentados os resultados das correlações efetuadas tomando-se por base os dados médios de todas as parcelas experimentais, enquanto nas Tabelas 2, 4 e 6 apenas os dados referentes às parcelas experimentais em que o horizonte O foi mantido intacto.

A sedimentação dos agregados maiores de caulinita foi afetada, principalmente, pela velocidade da mistura em escoamento superficial, tendo o coeficiente K apresentado forte correlação negativa com esta variável (Tabela 1), coerente com J. White (*dados não publicados*).

Tabela 1: Correlações entre o coeficiente K e a declividade, água retida, velocidade de escoamento, e umidade inicial do solo, obtido para caulinita em todas as parcelas

	K	Declividade	Água retida	Velocidade de escoamento	Umidade do solo
K	1,00	0,44 0,10	0,17 0,55	-0,70 < 0,01	-0,04 0,90
Declividade	0,44 0,10	1,00	0,20 0,46	0,02 0,94	0,20 0,45
Água retida	0,17 0,55	0,20 0,46	1,00	-0,25 0,36	-0,37 0,16
Velocidade de escoamento	-0,70 < 0,01	0,02 0,94	-0,25 0,36	1,00	0,18 0,49
Umidade do solo	-0,04 0,90	0,20 0,45	-0,37 0,16	0,18 0,49	1,00

*Valor de cima refere-se ao coeficiente de correlação, enquanto que o número abaixo refere-se à probabilidade.

Torna-se importante ressaltar, no entanto, que, neste caso, onde todas as parcelas são consideradas, a declividade não foi o único parâmetro responsável pela predição da velocidade do escoamento superficial, pois parcelas com a mesma declividade apresentaram velocidades diferentes quando o horizonte O foi removido ou mantido intacto. Analisando-se os resultados das correlações apresentados na Tabela 2, isto é, referentes aos dados obtidos nas parcelas experimentais em que o horizonte O foi mantido intacto, verifica-se que a declividade da área passou a apresentar boa correlação com o coeficiente K, substituindo a velocidade de escoamento como única variável significativamente correlacionado com este coeficiente. Acredita-se que esta correlação não tenha sido maior em razão das diferenças existentes, entre as parcelas experimentais, na profundidade do horizonte O.

Tabela 2: Correlações entre o coeficiente K obtido para caulinita nas parcelas com horizonte O intacto e a declividade, água retida, velocidade de escoamento, e umidade inicial do solo

	K	Declividade	Água retida	Velocidade de escoamento	Umidade do solo
K	1,00	0,66 0,05	0,07 0,85	0,35 0,36	0,02 0,96
Declividade	0,66 0,05	1,00	0,00 0,99	0,63 0,05	0,08 0,83
Água retida	0,07	0,00 0,99	1,00	-0,06 0,86	-0,67 0,03
Velocidade de escoamento	0,35 0,36	0,63 0,05	-0,06 0,86	1,00	0,08 0,83
Umidade do solo	0,02 0,96	0,08 0,83	-0,67 0,03	0,08 0,83	1,00

*Valor de cima refere-se ao coeficiente de correlação, enquanto que o número abaixo refere-se à probabilidade.

No caso da atrazina, o coeficiente K foi significativamente correlacionado com a declividade tanto nas análises dos dados globais do experimento (Tabela 3) como dos dados obtidos nas parcelas em que o horizonte O foi mantido intacto. A água retida, a velocidade de escoamento e as condições de umidade não apresentaram correlação com o coeficiente K.

Tabela 3: Correlações entre o coeficiente K obtido para atrazina em todas as parcelas e a declividade, água retida, velocidade de escoamento e umidade inicial do solo

	K	Declividade	Água retida	Velocidade de escoamento	Umidade do solo
K	1,00	0,59 0,02	0,08 0,77	-0,28 0,29	0,00 0,99
Declividade	0,59 0,02	1,00	0,20 0,46	0,02 0,94	0,20 0,45
Água retida	0,08 0,77	0,20 0,46	1,00	-0,25 0,36	-0,37 0,16
Velocidade de escoamento	-0,28 0,29	0,02 0,94	-0,25 0,36	1,00	0,18 0,49
Umidade do solo	0,00 0,99	0,20 0,45	-0,37 0,16	0,18 0,49	1,00

*Valor de cima refere-se ao coeficiente de correlação, enquanto que o número abaixo refere-se à probabilidade.

Tabela 4: Correlações entre o coeficiente K obtido para atrazina nas parcelas com horizonte O intacto e a declividade, água retida, velocidade de escoamento e umidade inicial do solo

	K	Declividade	Água retida	Velocidade de escoamento	Umidade do solo
K	1,00	0,61 0,06	-0,04 0,90	0,28 0,44	0,04 0,90
Declividade	0,61 0,06	1,00	0,00 0,99	0,63 0,05	0,08
Água retida	-0,04 0,90	0,00 0,99	1,00	-0,06 0,86	-0,67 0,03
Velocidade de escoamento	0,28 0,44	0,63 0,05	-0,06 0,86	1,00	0,08 0,83
Umidade do solo	0,04 0,90	0,08 0,83	-0,67 0,03	0,08 0,83	1,00

*Valor de cima refere-se ao coeficiente de correlação, enquanto que o número abaixo refere-se à probabilidade.

No caso do picloram, nenhum dos parâmetros associados às parcelas apresentou boa correlação com o coeficiente K (Tabelas 5 e 6).

Para os três contaminantes, o coeficiente K aumentou com a declividade da área, mas essa correlação foi significativa ($p \leq 0.01$) apenas para caulinita e atrazina. As curvas e respectivas equações de regressão ajustadas para relacionar o valor do coeficiente K com a declividade da área e a velocidade de escoamento do líquido estão apresentadas, respectivamente, nas Figuras 3 e 4 para a caulinita, Figura 5 para a atrazina e Figura 6 para o picloram.

A velocidade do escoamento apresentou correlação negativa com o coeficiente K para caulinita, quando se correlacionou este coeficiente com os dados globais do experimento (Tabela 1). Para esse contaminante, o único passível de sedimentação, o coeficiente aumenta à medida que a velocidade de escoamento da mistura diminui. Porém, quando são analisados apenas os dados

Tabela 5: Correlações entre o coeficiente K obtido para picloram em todas as parcelas e a declividade, água retida, velocidade de escoamento e umidade inicial do solo

	K	Declividade	Água retida	Velocidade de escoamento	Umidade do solo
K	1,00	0,37 0,16	0,24 0,38	0,23 0,39	-0,24 0,37
Declividade	0,37 0,16	1,00	0,20 0,46	0,02 0,94	0,20 0,45
Água retida	0,24 0,38	0,20 0,46	1,00	-0,25 0,36	-0,37 0,16
Velocidade de escoamento	0,23 0,39	0,02 0,94	-0,25 0,36	1,00	0,18 0,49
Umidade do solo	-0,24 0,37	0,20 0,45	-0,37 0,16	0,18 0,49	1,00

*Valor de cima refere-se ao coeficiente de correlação, enquanto que o número abaixo refere-se à probabilidade.

Tabela 6: Correlações entre o coeficiente K obtido para picloram nas parcelas com horizonte O intacto e a declividade, água retida, velocidade de escoamento e umidade inicial do solo

	K	Declividade	Água retida	Velocidade de escoamento	Umidade do solo
K	1,00	0,42 0,23	0,36 0,32	0,16 0,66	-0,45 0,20
Declividade	0,42 0,23	1,00	0,00 0,99	0,63 0,01	0,08 0,83
Água retida	0,36 0,32	0,00 0,99	1,00	-0,06 0,87	-0,67 0,05
Velocidade de escoamento	0,16 0,66	0,63 0,01	-0,06 0,87	1,00	0,08 0,83
Umidade do solo	-0,45 0,20	0,08 0,83	-0,67 0,03	0,08 0,83	1,00

*Valor de cima refere-se ao coeficiente de correlação, enquanto que o número abaixo refere-se à probabilidade.

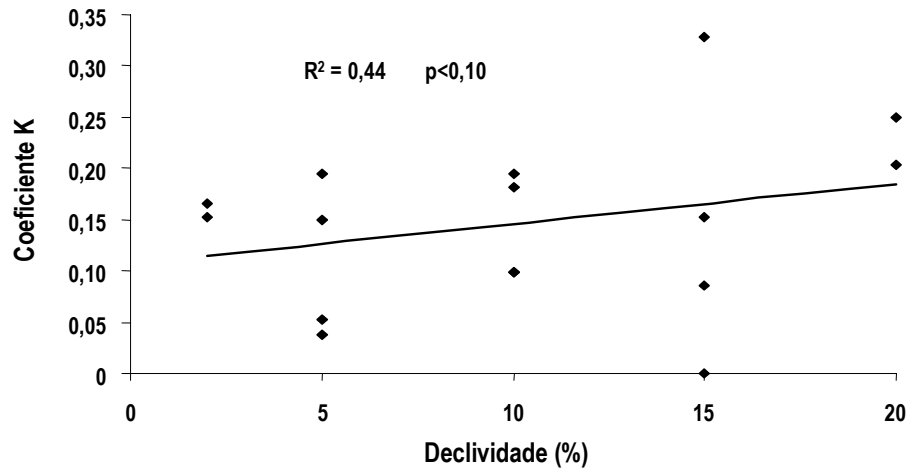


Figura 3: Correlação entre a declividade da parcela e o coeficiente K obtido para a caulinita, utilizando-se dados globais do experimento (tanto parcelas com como parcelas sem horizonte O).

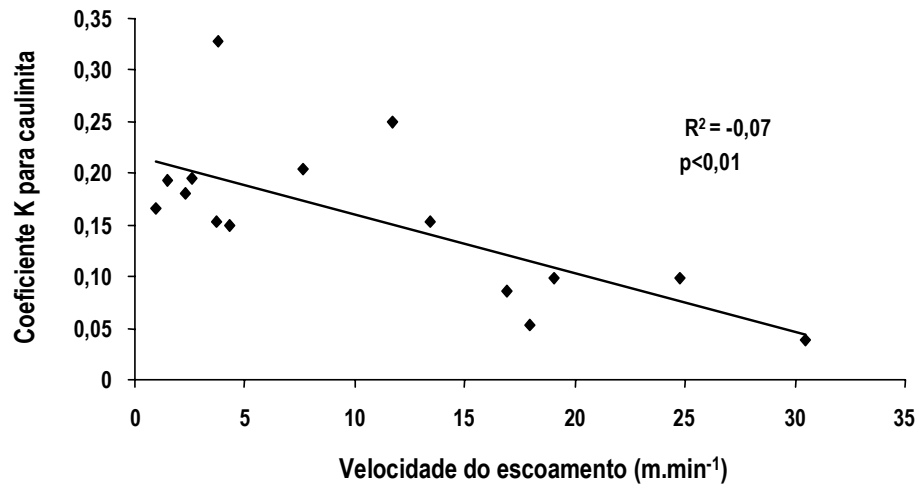


Figura 4: Correlação entre a velocidade de escoamento ao longo da parcela e o coeficiente K obtido para a caulinita, utilizando-se dados globais do experimento (tanto parcelas com como parcelas sem horizonte O).

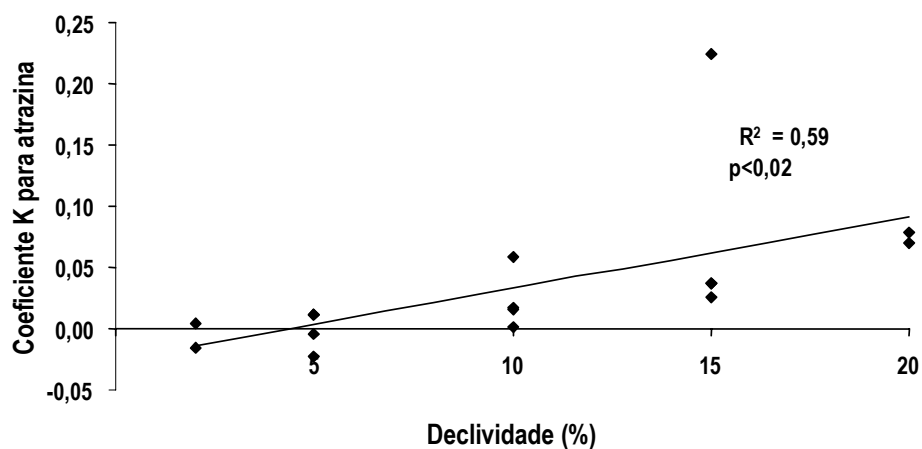


Figura 5: Correlação entre a declividade da parcela e o coeficiente K obtido para a atrazina, utilizando-se dados globais do experimento (tanto parcelas com como parcelas sem horizonte O).

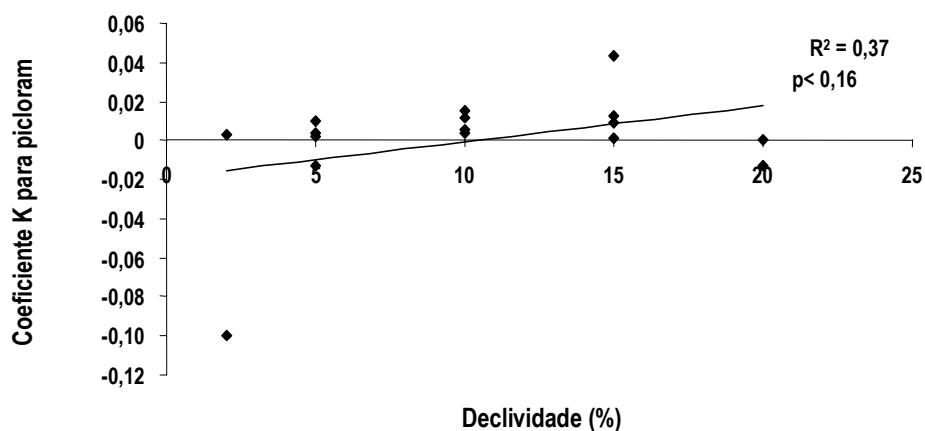


Figura 6: Correlação entre a declividade da parcela e o coeficiente K obtido para a picloram, utilizando-se dados globais do experimento (tanto parcelas com como parcelas sem horizonte O).

das parcelas que tiveram o horizonte O intacto, a correlação passa a ser positiva, ou seja, aumento de K com aumento da velocidade. Não foi encontrada explicação lógica para explicar esses resultados.

Muito tem sido debatido a respeito da eficiência de zonas ripárias em evitar que poluentes presentes em escoamento superficial atinjam águas superficiais, especialmente em áreas com declividade elevada. Os resultados indicam que mesmo zonas ripárias estreitas podem ser efetivas em reduzir as concentrações de argilas e herbicidas com características de adsorção moderadas, desde que a zona ripária seja formada por florestas intactas com árvores grandes e o horizonte O bem desenvolvido. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o horizonte O proporcionou superfície para adsorção e reduziu, significativamente a velocidade de escoamento. Possivelmente, o horizonte A existente abaixo do horizonte O, por ser bem desenvolvido, apresentando elevados conteúdos de matéria orgânica, possibilitou maior retenção de poluentes, bem como sua macroporosidade, que proporcionou maior infiltração de água e, conseqüentemente, menor velocidade de escoamento superficial. Os resultados obtidos contrastam, porém, com estudos anteriores que determinaram pequena retenção de contaminantes contidos em soluções em escoamento em faixas de alta declividade, cobertas com gramíneas (Dillaha et al., 1989).

Apesar da variabilidade inerente ao processo, acredita-se que o uso de um modelo simples, como o aqui empregado, possa ser utilizado na predição da retenção de contaminantes em zonas ripárias. Sua grande utilidade prática, após a validação do modelo, é a sua utilização na estimativa do decaimento de herbicidas e caulinita em outros locais, possibilitando-se o dimensionamento das zonas ripárias de acordo com as necessidades locais.

Conclusões

A concentração de caulinita foi a que mais decresceu enquanto a de picloram não foi significativamente reduzida ao longo da zona ripária.

Em geral, a declividade foi o parâmetro que apresentou maior correlação com o coeficiente de decaimento do contaminante da mistura em escoamento superficial.

A manutenção do horizonte O em zonas ripárias mostrou-se fundamental para a remoção de contaminantes, tendo interferido tanto na sedimentação da caulinita, como na sorção da atrazina.

O modelo exponencial mostrou-se eficaz na predição da remoção de contaminantes (caulinita, atrazina e picloram) em escoamento superficial em zonas ripárias.

Referências

- Barfield, B.J., E.W. Tollner, and J.C. Hayes. 1979. Filtration of sediment by simulated vegetation I. Steady-state flow with homogeneous sediment. Transactions of the ASAE 22:540-545.
- Cheng, H.H., (ed.) 1990. Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling, Vol. 2, pp. 1-530. Soil Science Society of America Books Series, Madison, Wisconsin.
- Dillaha, T.A., S.M. Renueau, and D. Lee. 1989. Vegetative filter strips for agricultural non point source pollution control. Transactions of the ASAE 32:513 - 519.
- EPA. 1981. Land and treatment of Municipal wastewater EPA, Cincinnati, Ohio.
- Hayes, J.C., B.J. Barfield, and R.I. Barnhisel. 1979. Filtration of sediment by simulated vegetation, II. Unsteady flow with non-homogeneous sediment. Transactions of the ASAE 22:1063-1067.
- Loures, A.P.S. 2002. Modelos de remoção de parâmetros qualitativos em sistema para tratamento de esgoto doméstico por escoamento superficial utilizando capim-coast-cross (*Cynodon dactylon* (L.) Pers). Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, M.G., Brasil.
- Lowrance, R., R.G. Williams, S.P. Inamdar, D.D. Bosh, and J.M. Sheridan. 2001. Evaluation of coastal plain conservation buffers using the riparian ecosystem mangement model. Journal of the American Water Resources Association 37:1445 - 1455.
- McCutcheon, S.C., J.C. Hayes, C.A. Williams, C.P. Weisskopf, and S.J. Klaine. 2000. Evaluation of vegetative filter strips to control urban runoff into Charleston harbor and other coastal waters. EPA report Volume I. Clemson University, Clemson, South Carolina.
- Mersie, W., C.A. Seybold, C. McNamee, and J. Huang. 1999. Effectiveness of switchgrass filter strips in removing dissolved atrazine and metolachlor from runoff. Journal of Environmental Quality 28:816-821.
- Noborio, K. 2001. Measurement of soil and water content and eletrical conductivity by time domain reflectometry: a review. Computers and Eletronicns in Agriculture 31:213-237.
- Paterson, K.G., and J.L. Schoonor. 1992. Fate of allachlor and atrazine in a riparian zone field site. Water Environmental Research 64:274-283.

Phillips, J.D. 1989. An evaluation of the factors determining the effectiveness of water quality buffer zones. *Journal of Hydrology* 107:133 - 145.

SAS. 1999. SAS/STAT User's guide, Version 8. Cary, N.C.: SAS Institute, Inc.

Smith, R.G., and E.D. Schroeder. 1985. Field studies of the overland flow process for the treatment of raw and primary treated municipal wastewater. *Journal of Water Pollution Control Federation* 57:785-794.

StatSoft, Inc. 1999. Statistica. Release 5.5 A. StatSoft, Inc., Tulsa, OK.

Apêndice B

Tabela 1: Valores dos coeficientes do modelo, obtidos para caulinita em cada parcela, nos diferentes tratamentos (estação seca – verão, estação úmida – inverno; e com e sem horizonte O)

Declividade (%)	Estação do ano	Cobertura superficial	R²	Explicação da variabilidade	A	- K
2	verão	CL	0.958	91.718	0.973	0.958
5	verão	CL	0.885	78.270	0.902	0.885
10	verão	CL	0.740	54.768	0.850	0.740
15	verão	CL	0.995	98.999	1.000	0.995
20	verão	CL	0.940	88.750	0.931	0.940
2	inverno	CL	0.868	75.370	0.923	0.868
5	inverno	CL	0.860	74.380	0.914	0.860
10	inverno	CL	0.728	52.980	0.838	0.728
15	inverno	CL	ND	ND	ND	ND
20	inverno	CL	0.920	83.750	0.921	0.920
5	verão	SL	0.650	41.790	0.860	0.650
10	verão	SL	0.922	84.950	0.961	0.922
15	verão	SL	0.770	58.550	0.970	0.770
5	inverno	SL	0.260	6.790	0.710	0.260
10	inverno	SL	0.922	84.950	0.960	0.922
15	inverno	SL	0.897	80.430	0.970	0.897

*ND: Não determinado.

Tabela 2: Valores dos coeficientes do modelo, obtidos para atrazina em cada parcela, nos diferentes tratamentos (estação seca – verão, estação úmida – inverno; e com e sem horizonte O)

Declividade (%)	Estação do ano	Cobertura superficial	R²	Explicação da variabilidade	A	- K
2	verão	CL	0.91	82.93	1.00	0.00
5	verão	CL	0.15	2.24	0.99	0.00
10	verão	CL	0.63	39.92	1.08	0.02
15	verão	CL	0.97	94.18	1.03	0.22
20	verão	CL	0.90	80.11	0.93	0.08
2	inverno	CL	0.39	0.15	0.92	-0.02
5	inverno	CL	0.33	10.64	0.93	0.01
10	inverno	CL	0.99	97.99	1.00	0.06
15	inverno	CL	0.99	98.60	1.01	0.04
20	inverno	CL	0.89	78.80	0.98	0.07
5	verão	SL	0.63	39.68	1.00	0.01
10	verão	SL	0.04	0.14	0.96	0.00
15	verão	SL	0.65	4.23	1.07	0.03
5	inverno	SL	0.03	0.09	0.81	-0.02
10	inverno	SL	0.95	90.63	1.01	0.02
15	inverno	SL	0.58	33.40	1.04	0.04

Tabela 3: Valores dos coeficientes do modelo, obtidos para picloram em cada parcela, nos diferentes tratamentos (estação seca – verão, estação úmida – inverno; e com e sem horizonte O)

Declividade (%)	Estação do ano	Cobertura superficial	R²	Explicação da variabilidade	A	- K
2	verão	CL	0.31	9.72	1.01	0.31
5	verão	CL	0.55	30.27	0.98	0.55
10	verão	CL	0.12	1.50	1.06	0.12
15	verão	CL	0.90	81.15	0.97	0.90
20	verão	CL	0.04	0.18	0.97	0.04
2	inverno	CL	0.33	10.60	1.01	0.33
5	inverno	CL	0.70	48.90	1.07	0.70
10	inverno	CL	0.31	9.74	0.93	0.31
15	inverno	CL	0.50	24.90	0.97	0.50
20	inverno	CL	0.87	76.01	0.99	0.87
5	verão	SL	0.25	6.10	1.05	0.25
10	verão	SL	0.50	24.95	0.97	0.50
15	verão	SL	0.15	2.20	1.02	0.15
5	inverno	SL	0.29	8.40	0.98	0.29
10	inverno	SL	0.77	58.62	1.01	0.77
15	inverno	SL	0.71	51.03	1.04	0.71

RESUMO E CONCLUSÕES

A atividade silvicultural no Brasil tem se intensificado e, com isso, elevam-se os riscos de contaminação ambiental. De uma maneira geral, as fontes de poluição, em se tratando de atividades florestais são: sedimentos, nutrientes, pesticidas e elevação da temperatura dos corpos aquáticos.

Os pesticidas são os insumos agrícolas que causam maior preocupação no que diz respeito à contaminação ambiental, uma vez que apresentam alta toxicidade aos organismos aquáticos, mesmo em pequenas concentrações (Allran e Karasov, 2001; Hayes et al., 2002). Dentre os pesticidas usados na agricultura, os herbicidas têm sido usados em maior escala e, por isso, são motivos de maiores estudos.

A água de drenagem das florestas apresenta, em geral, alta qualidade, contudo, algumas práticas florestais, como o corte de árvores e a preparação do solo, especialmente a aplicação de herbicidas, introduzem elementos tóxicos no ambiente, podendo afetar a qualidade da água. Em estudo recente, Dalton (2002) encontrou que, mesmo em baixas concentrações, o herbicida atrazina, detectado em águas superficiais do Sul dos EUA, interferiram no comportamento reprodutivo de sapos.

Locais que recentemente tiveram sua floresta cortada ou que estão sendo preparados para o plantio, freqüentemente produzem maior escoamento

superficial em decorrência de precipitações, uma vez que não existe vegetação capaz de interceptar a chuva e diminuir a quantidade de água que chega ao solo. O escoamento superficial pode causar erosão na superfície do solo, mobilizando sedimentos e, conseqüentemente, herbicidas em direção às áreas mais baixas, possibilitando a descarga destes materiais nos cursos d'água. No transporte por escoamento superficial, o herbicida pode estar em solução ou adsorvido aos sedimentos em suspensão. Portanto, se a época de aplicação de herbicidas em atividades silviculturais é coincidente com o período de chuvas, aumenta-se o risco de transporte destes contaminantes para os cursos d'água. Segundo Mersie et al. (1999), a perda de herbicidas para águas em escoamento superficial pode variar de 1 a 10% da concentração aplicada.

Em 1972, o governo americano criou uma lei ("Clear Act"), obrigando todos os Estados a desenvolverem programas, baseado nas cargas totais diárias (CTD) estabelecidas pela Environmental Protection Agency (EPA), visando a proteção dos sistemas aquáticos, a fim de torná-los ou manter a água com qualidade potável e própria para atividades de pesca e lazer. Com o intuito de se reduzir o risco de contaminação de sistemas aquáticos, foi estabelecido que áreas de atividades silviculturais têm, por obrigatoriedade, a implementação de áreas de mata ciliar (zonas ripárias), as quais devem ser mantidas intactas em áreas de exploração agrícola.

As zonas ripárias têm se mostrado eficientes como filtros, atenuando o transporte de sedimentos e nutrientes para os sistemas aquáticos (McCutcheon et al., 2000; Vellidis et al., 1994). Lowrance et al. (2001) relataram eficiências de retenção de sedimentos de 90% presentes em águas de escoamento superficial em zona ripária, enquanto Castelle e Johnson (2000) reportaram remoções de nutrientes de até 90%. Segundo Webster e Shaw (1996), a utilização de uma faixa de zona ripária como "filtro" pode reduzir em até 30% o transporte de herbicidas para o sistema aquático.

Contudo, o comportamento e o transporte de sedimentos, nutrientes e pesticidas dispersos em escoamento superficial em zonas ripárias ainda não é bem compreendido. Aparentemente, depende não somente das condições do solo

e do ambiente (ex.: tipo de solo, declividade, cobertura vegetal e rugosidade), mas também de padrões de precipitação próximos à época de aplicação de pesticidas. A maioria dos pesticidas é fortemente adsorvida às argilas coloidais (ex: caulinita), que são menos retidas em zonas ripárias do que partículas maiores como areia e silte. No entanto, uma proteção significativa dos sistemas aquáticos pode ser obtida com a filtragem deste material nas camadas superficiais do solo (horizonte O) de florestas, que são geralmente, ricas em matéria orgânica. A adsorção de solutos do escoamento superficial, como o caso de alguns herbicidas, pode ser favorecida se há redução da velocidade do escoamento da solução, elevando o tempo de contato entre o poluente e o adsorvente (horizonte O).

Embora vários autores tenham descrito que a zona ripária possa ser usada no controle do transporte de pesticidas, muito pouco se sabe sobre a importância dessas variáveis na retenção desses poluentes.

Com este estudo, teve-se por objetivo avaliar a capacidade de retenção de sedimentos coloidais (caulinita) e herbicidas. Os herbicidas estudados foram a atrazina, que apresenta média solubilidade ($30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e alta sorção ao solo; e o picloram, que apresenta alta solubilidade ($430 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e baixa sorção ao solo.

Desenvolveu-se, previamente, um estudo de adsorção da atrazina e picloram às amostras de horizonte O, coletadas em zonas ripárias de áreas de silvicultura localizadas na região do Piedmont (Ultissolo), no Estado da Geórgia, EUA. Para a determinação das isotermas de sorção após 24 horas em agitação constante, foram usadas as seguintes concentrações: 0, 12, 80, 147, 500 e $3.324 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de atrazina (produto comercial) e 0, 0,5, 5,0, 50 e $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de picloram (produto comercial). Para o estudo da cinética da sorção entre os herbicidas e o horizonte O, coletou-se amostras da solução nos tempos: 30 e 60 segundos, 2 e 10 minutos e 1 e 24 horas.

Os resultados indicaram que amostras de horizonte O apresentaram potencial para adsorção da atrazina e que a cinética de adsorção em 24 horas foi linear.

Com os resultados do ensaio de equilíbrio de adsorção foi possível a determinação do coeficiente de Freundlich, cujo valor para atrazina foi de 67,5.

O coeficiente de adsorção (K_d) obtido para a atrazina no material retirado do horizonte O foi maior do que o normalmente encontrado em solos minerais (entre 1,0 e 4,0 L.kg⁻¹).

O picloram apresentou adsorção negativa ao material retirado do horizonte O e, por isso, os coeficientes de Freundlich e de adsorção não puderam ser determinados. Suspeita-se que as análises realizadas pelo teste de Elisa tenham causado interferências nessas determinações.

Neste trabalho, também foi avaliada a interferência proporcionada por algumas variáveis nos processos de retenção de atrazina, picloram e caulinita, quando presentes em misturas submetidas ao escoamento superficial, em zonas ripárias. Para que isso fosse possível, o escoamento superficial foi proporcionado *in situ*, com auxílio de um distribuidor para a mistura, em parcelas de 5 x 10 m, de 2 a 20% de declividade, localizadas dentro de zonas ripárias e situadas em áreas de silvicultura, na região Nordeste do Estado da Geórgia, EUA. A aplicação da mistura nas parcelas, com o intuito de se gerar escoamento superficial foi realizada em duas épocas do ano: no verão (estação seca) e no inverno (estação chuvosa). Foram coletadas amostras da mistura em escoamento ao longo da zona ripária (no ponto de aplicação e a 2, 4, 6 e 10 metros do ponto de aplicação). Avaliou-se também a retenção em função das condições do horizonte O. Para isso, três parcelas adicionais tiveram seu horizonte O retirado, para assim servirem como testemunha. Nas outras parcelas manteve-se o horizonte O intacto.

A caulinita foi o contaminante mais eficientemente retido (70% da concentração total aplicada), seguido da atrazina (cerca 33%) e do picloram (6%), na faixa de 10 metros de zona ripária, onde o horizonte O foi mantido intacto. Maiores percentuais de remoção de herbicidas foram obtidos quando se calculou as quantidades retidas, efetuando-se o balanço de massa. Por este método, verificou-se maior remoção de atrazina (36%) e de picloram (20%), o que pode estar associado ao armazenamento ou percolação da mistura na camada superficial do solo.

A ausência do horizonte O sobre a superfície do solo proporcionou o aumento de 5 vezes na velocidade do escoamento da mistura aplicada e reduziu em apenas 10, 13,6 e 2,6% a retenção de caulinita, atrazina e picloram, respectivamente. A presença e a espessura do horizonte O em zonas ripárias mostraram ser, portanto, de suma importância no controle da velocidade de escoamento superficial.

Maiores declividades das faixas, embora tenham proporcionado menores tempos de retenção da mistura na zona ripária, não diminuíram a capacidade de remoção da atrazina, picloram e caulinita da mistura em escoamento superficial no solo.

Não houve correlação entre a umidade inicial do solo e a retenção dos poluentes, o que indica igual eficiência das zonas ripárias no inverno e no verão.

Para possibilitar a estimativa de retenção dos herbicidas e da caulinita, presentes na mistura em escoamento superficial na zona ripária, utilizou-se um modelo exponencial, comumente utilizado na estimativa de redução da DBO e de nutrientes em tratamento por escoamento superficial. Com o uso do modelo ajustado, possibilitou-se estimar com razoável precisão a remoção de caulinita e atrazina da mistura em escoamento ao longo de zonas ripárias de 10 metros de comprimento, obtendo coeficientes de determinação acima de 0,90.

Em geral, a declividade foi o parâmetro que apresentou maior correlação com a remoção dos contaminantes presentes na mistura em escoamento na zona ripária. O horizonte O, mais espesso, nas maiores declividades, interferiu tanto na sedimentação da caulinita, como na sorção da atrazina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Allran, J.W., W.H. Karasov. 2001. Effects of atrazine on embryos, larvae, and adults of anuran amphibians. Environmental Toxicology & Chemistry 20:769-775.
- Castelle, A.J., A.W. Johnson. Riparian vegetation effectiveness. Technical Bulletin of the National Council for Air and Stream Improvement, Research Triangle Park, NC. 799:26p., 2000.
- Hayes, T.B., A. Collins, M. Lee, M. Mendoza, N. Noriega, A.A. Stuart, A. Vonk. 2002. Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses. Proc. Natl. Academic Science USA 99:5476-5480.
- Dalton, R. 2002. Frogs put in the gender blender by America's favourite herbicide. Nature 416: 665-666.
- Lowrance, R., R.G. Williams, S.P. Inamdar, D.D. Bosh, J.M. Sheridan. Evaluation of coastal plain conservation buffers using the riparian ecosystem mangement model. Journal of the American Water Resources Association, 37:1445 - 1455, 2001.
- Mersie, W., C.A. Seybold, C. McNamee, J. Huang. Effectiveness of switchgrass filter strips in removing dissolved atrazine and metolachlor from runoff. Journal of Environmental Quality, 28:816-821, 1999.

- McCutcheon, S.C., J.C. Hayes, C.A. Williams, C.P. Weisskopf, S.J. Klaine. Evaluation of vegetative filter strips to control urban runoff into Charleston harbor and other coastal waters. EPA report Volume I. Clemson University, Clemson, South Carolina, 248 p: 2000.
- Vellidis, G., R. Lowrance, M.C. Smith. A quantitative approach for measuring N and P Concentration changes in surface runoff from a restored riparian forest wetland. Wetlands, 14:73 - 81, 1994.
- Webster, E.P., D. Shaw. Impact of vegetative filter strips on herbicide loss in runoff from soybean (*Glycine max*). Weed Science, 44:662-671, 1996.