

Avaliação do risco de misturas de pesticidas no Aproveitamento Hidroagrícola da Lezíria Grande de Vila Franca de Xira

Joel Carvalho Castro

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Agronómica

Orientadora: Doutora Emília Cardoso Moura da Silva, Técnica superior do(a) Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

Júri:

Presidente:

Doutor José Carlos Franco Santos Silva, Professor associado do(a) Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

Vogais:

Doutora Maria José Antão Pais de Almeida Cerejeira, Professora associada com agregação do(a) Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa;

Doutora Emília Cardoso Moura da Silva, Técnica superior do(a) Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

Agradecimentos

Desejo prestar o meu sincero agradecimento a diversas pessoas que tornaram este último passo do meu percurso académico, mais enriquecedor, próspero e valioso ao abrir novos horizontes de conhecimento:

À Associação da Beneficiários da Lezíria Grande de Vila Franca Xira (ABLGVFX), na pessoa da Diretora do Departamento de Planeamento, Projetos, Conservação e Exploração, pela oportunidade em realizar esta dissertação de mestrado numa importante área agrícola de Portugal.

À Engenheira Maria Caeiro e ao Engenheiro Bruno Monteiro da ABLGVFX, pela eficiente e prestimosa colaboração na amostragem de águas de superfície do AHLGVFX (Aproveitamento Hidroagrícola da Lezíria Grande de Vila Franca de Xira).

À Doutora Emília Silva, pela dedicação e apoio prestado neste trabalho. Foi um pilar fulcral no desenvolvimento do mesmo.

À Professora Maria José Cerejeira, pelas preciosas sugestões dadas e auxílio prestado na revisão do trabalho.

À minha família e amigos, pelo seu apoio incondicional e constante encorajamento durante esta jornada. Sem eles este trabalho não teria florescido.

Ao Instituto Superior de Agronomia e a todo o corpo docente, por me ter acolhido e proporcionado partilha de conhecimento e bons momentos.

Resumo

A utilização de pesticidas constitui um meio importante para melhorar a produção agrícola. No entanto, pode causar efeitos secundários nos ecossistemas aquáticos. De forma a alcançar um Bom estado químico e ecológico das massas de água europeias, foram abordados os novos desafios da avaliação de risco. Foram aplicadas abordagens com base ecológica e específica a uma importante área agrícola de Portugal, o Aproveitamento Hidroagrícola da Lezíria Grande de Vila Franca de Xira (AHLGVFX). Num total de 12 amostras de águas de superfície analisadas, foram detetados 12 compostos de pesticidas, na sua maioria herbicidas. Apesar de não constituírem risco individual para os organismos aquáticos, as misturas de pesticidas encontradas, em três amostras recolhidas num ponto de adução do AHLGVFX, revelaram risco para o ecossistema aquático, através do cálculo de quocientes de risco com base no modelo adição da concentração, como primeira etapa da avaliação do risco de misturas de pesticidas. Os produtores primários, representados pelas algas, foram o grupo taxonómico mais sensível a estas misturas, contribuindo o herbicida oxadiazão com pelo menos 49% da toxicidade da mistura. A pressão tóxica, calculada através da fração de espécies potencialmente afetada pelas misturas de pesticidas e dos modelos de previsão da toxicidade das misturas, foi inferior a 0,18%, ou seja, redução na biodiversidade pouco significativa. Este estudo pretende contribuir para a redução dos riscos de pesticidas em águas doces, através do estabelecimento de programas de medidas de mitigação para um número limitado de pesticidas com a maior contribuição para a toxicidade total da mistura.

Palavras-chave: águas de superfície, avaliação do risco, quocientes de risco, biodiversidade, toxicidade

Abstract

One of the most important ways of improving agricultural production is the use of plant protection products. As this type of pesticides is used within the catchment area of freshwaters there is a potential for side-effects to occur in aquatic ecosystems. New challenges for risk assessment were addressed to achieve good chemical and ecological status in European water bodies. Site-specific and ecologically-based approaches were developed and applied to an important agricultural area of Portugal, the Lezíria Grande de Vila Franca de Xira hydro-agricultural operation. In a total of 12 analysed surface water samples, 12 pesticide compounds were detected, mostly herbicides. Although they do not pose an individual risk to aquatic organisms, the pesticide mixtures found in three samples of an important supply point of the Lezíria Grande de Vila Franca de Xira hydro-agricultural operation, revealed risk to the aquatic ecosystem, by employing risk quotients based on concentration addition as a “screening level” risk assessment of pesticide mixtures. Primary producers, represented by algae, were the taxonomic group most sensitive to these mixtures, with the herbicide oxadiazon contributing at least with 49% of the mixture toxicity. The toxic pressure, calculated through potentially affected fraction by the pesticide mixtures and models for predicting mixture toxicity, was lower than 0.18%, i.e., with a negligible reduction in biodiversity. This study aims to contribute for reducing the risks of pesticides in freshwaters, by deriving appropriate programmes of mitigation measures to a limited number of pesticides with the highest contribution to the total mixture toxicity.

Keywords: surface waters, risk assessment, risk quotients, biodiversity, toxicity

Índice

1. Introdução.....	1
2. Avaliação do estado químico e ecológico do estado das massas de águas de superfície.....	4
3. Avaliação preditiva do risco ambiental de misturas de substâncias químicas - Abordagens baseadas nos componentes das misturas	10
4. Materiais e métodos	14
4.1 Caracterização da área de estudo: o Aproveitamento Hidroagrícola da Lezíria Grande de Vila Franca de Xira.....	14
4.2 Colheita de amostras de água de superfície no AHLGVFX.....	15
4.3 Análise de resíduos de pesticidas	18
4.4 Distribuição ambiental prevista calculada através do modelo de fugacidade de Mackay – Nível I.....	20
4.5 Concentração previsivelmente sem efeitos para o compartimento aquático.....	21
4.6 Avaliação do risco de misturas para o ecossistema aquático: abordagem com base no modelo adição da concentração e nos quocientes de risco	22
4.6.1 Estimativa do erro que resulta da única consideração do modelo adição da concentração e o indicador MCR.....	24
4.7 Avaliação do risco de misturas para o ecossistema aquático: abordagem com base na distribuição da sensibilidade de espécies e nos modelos adição da concentração e ação independente.....	26
5. Resultados e discussão	31
5.1 Ocorrência de pesticidas em águas de superfície do AHLGVFX	31
5.2 Avaliação do risco dos pesticidas individuais para o ecossistema aquático.....	36
5.3 Avaliação do risco das misturas de pesticidas para o ecossistema aquático: abordagem com base no modelo adição da concentração e nos quocientes de risco	38
5.4 Avaliação do risco das misturas dos pesticidas para o ecossistema aquático: abordagem com base na distribuição da sensibilidade de espécies e nos modelos adição da concentração e ação independente.....	42

6. Conclusões	45
7. Referências bibliográficas	47
ANEXOS.....	56
Anexo I.....	56
Anexo II.....	59
Anexo III.....	61
Anexo IV	62
Anexo V.....	66

Lista de Figuras

Figura 1 - Representação gráfica da abordagem proposta de quatro linhas de evidência para a identificação de substâncias e misturas prioritárias no âmbito da Diretiva-Quadro de Água da União Europeia (adaptado de Faust et al., 2019).	13
Figura 2 - Ocupação cultural do AHLGVFX, em 2021.	15
Figura 3 - Localização no <i>Google Earth Pro</i> dos três locais de colheita A1, A3 e A13 no AHLGVFX.	17
Figura 4 - Dispositivo para recolha de águas de superfície (garrafa de <i>Van Dorn</i>).	17
Figura 5 - Frascos usados para recolha de uma amostra de água de superfície (5 frascos de 1000 mL, 4 de 500 mL e 3 de 40 mL) em cada data de amostragem.	18
Figura 6 - Distribuição da sensibilidade de espécies (função distribuição acumulada sigmoidal) de uma substância química numa amostra, podendo ser obtida com os dados ecotoxicológicos, L(E)C ₅₀ ou NOEC, para as diversas espécies. Eixo abcissas: concentração ambiental medida ou prevista log ₁₀ transformada (µg/L); Eixo ordenadas: fração de espécies potencialmente afetada (%) (adaptado de Posthuma, 2021).	27
Figura 7 - Frequência de deteção dos pesticidas em amostras de águas de superfície do AHLGVFX.	32
Figura 8 - Log-linear MCR <i>versus</i> maxRQSTU para as algas em compostos de pesticidas detetados nas águas superficiais dos locais de amostragem A1 (1.), A3 (2.) e A13 (3.) no AHLGVFX, em 2021.	40

Lista de Quadros

Quadro 1 – Descrição dos pesticidas incluídos na lista das substâncias prioritárias no domínio da política da água da Diretiva 2013/39/EU, quanto ao tipo, classificação química, modo de ação e NQA (FRAC, 2021; HRAC, s.d.; IRAC, 2020; Napierska et al., 2018; PECUE, 2013).	5
Quadro 2 - Poluentes específicos para avaliação do estado ecológico nas massas de água de superfície (APA, 2021).	8
Quadro 3 - Métodos analíticos usados pela empresa <i>Eurofins Food Testing</i> Lisboa para avaliação da exposição de águas de superfície do AHLGVFX a pesticidas, em 2021.	19
Quadro 4 - Pesticidas detetados em amostras de águas de superfície do AHLGVFX recolhidas em A1, A3 e A13, em 2021.....	34
Quadro 5 - Valores das propriedades físico-químicas e de partição ambiental, assim como da respetiva distribuição ambiental prevista para o compartimento água, dos pesticidas detetados em águas de superfície do AHLGVFX, em 2021.	35
Quadro 6 - Concentração previsivelmente sem efeitos relativa a exposição a curto prazo e prolongada para o compartimento aquático dos pesticidas detetados em amostras de águas de superfície do AHLGVFX, em 2021.	37
Quadro 7 - Valores da concentração letal (efetiva) média para os organismos algas, <i>Daphnia</i> e peixes, assim como da respetiva concentração previsivelmente sem efeitos calculada para os pesticidas detetados em amostras de águas de superfície do AHLGVFX, em 2021.	38
Quadro 8 - Frequência de excedência de $RQ_{MEC/PNEC}$, RQ_{STU} e frequência do máximo STU para algas, <i>Daphnia</i> e peixes em amostras de águas de superfície do AHLGVFX.	39
Quadro 9 - Relação cumulativa máxima (MCR) pelo qual o modelo adição da concentração pode prever uma toxicidade superior à estimada pelo modelo ação independente, tendo em conta o número de componentes da mistura e o grupo taxonómico com maior soma das unidades tóxicas (algas), em águas de superfície do AHLGVFX, em 2021.....	41
Quadro 10 - Concentração média e desvio padrão estimados, ajustando o modelo log-normal da distribuição da sensibilidade de espécies a um conjunto de dados ecotoxicológicos agudos $^{10}\log$ -transformados, observados em ensaios padronizados de uma única espécie e substância química.	42

Quadro 11 - Pressão tóxica, em termos da fração de espécies potencialmente afetada (%), calculada através da aplicação da abordagem da distribuição da sensibilidade de espécies e dos modelos da adição da concentração e da ação independente, em amostras de água de superfície do AHLGVFX, em 2021. 43

Lista de Abreviaturas e Acrónimos, em Inglês e Português

ABLGVFX, Associação de Beneficiários da Lezíria Grande de Vila Franca de Xira

AChE, Acetylcholinesterase, Acetilcolinesterase

AF, Application Factor, Adjustment Factor, Assessment Factor, Fator de avaliação, Fator de extrapolação

AH do Vale do Sorraia, Aproveitamento Hidroagrícola do Vale do Sorraia

AHLGVFX, Aproveitamento Hidroagrícola da Lezíria Grande de Vila Franca de Xira

AMPA, Aminomethylphosphonic acid, Ácido aminometilfosfónico

APA, Agência Portuguesa do Ambiente

CA, Concentration (Dose) Addition, Adição da Concentração (Dose)

CM-NQA, Concentração Máxima Admissível-Norma de Qualidade Ambiental

EC₅₀, Median Effective Concentration, Concentração Efetiva Média

ECHA, Environmental Chemical Agency, Agência Europeia dos Produtos Químicos

EU, European Union, União Europeia

GC-MS, Gas-Chromatography Tandem Mass Spectrometry, Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa Tandem

HC_p, Hazardous Concentration to p% of the species, Concentração Perigosa para p% das espécies

IA, Independent Action, Ação Independente

LC₅₀, Median Lethal Concentration, Concentração Letal Média

LC-MS, Liquid-Chromatography Tandem Mass Spectrometry, Cromatografia Líquida acoplada a Espectrometria de Massa Tandem

LOQ, Limit of Quantification, Limite de Quantificação

MA-NQA, Norma de Qualidade Ambiental-Média Anual

MCR, Maximum Cumulative Ratio, Relação Cumulativa Máxima

MEC, Measured Environmental Concentration, Concentração Ambiental Medida

MS, Member State, Estado Membro

msPAF, Multi-Substance Potentially Affected Fraction, Fração de Espécies Potencialmente Afetada por Múltiplas Substâncias

NOEC, No Observed Effect Concentration, Concentração Sem Efeitos Observáveis

NQA, Norma de Qualidade Ambiental

PAF, Potentially Affected Fraction, Fração de Espécies Potencialmente Afetada

PEC, Predicted Environmental Concentration, Concentração Ambiental Prevista

PED, Predicted Environmental Distribution, Distribuição Ambiental Prevista

PNEC, Predicted No Effect Concentration, Concentração Previsivelmente Sem Efeitos

QSAR, Quantitative Structure-Activity Relationship, Modelos Quantitativos de Relação Estrutura-Atividade

REACH, Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals, Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Substâncias Químicas

RQ, Risk Quotient, Quociente de Risco

SSD, Species Sensitivity Distribution, Distribuição da Sensibilidade de Espécies

STU, Sum (summation) of Toxic Units (or TUS, Toxic Unit Summation), Soma de Unidades Tóxicas

TGD, Technical Guidance Document, Guia de Orientação Técnico

TSC, Toxicologically Standardized Concentrations, Concentrações Toxicologicamente Normalizadas

TU, Toxic Unit, Unidade Tóxica

1. Introdução

A boa qualidade da água é vital para a saúde humana e dos ecossistemas. Infelizmente, relatórios mais recentes demonstram que um grande número de massas de água de superfície da Europa não alcança um bom estado (EEA, 2018a, 2018b; Malaj et al., 2014; Schäfer et al., 2016). A preocupação com a poluição química relativa a muitas massas de água, assim como a observação de um insuficiente estado ecológico, conduz à necessidade de melhores avaliações, ações de proteção contra a poluição química e medidas de mitigação.

A recente avaliação da poluição química no âmbito da Diretiva-Quadro da Água (PECUE, 2000) é insuficiente dado que apenas muito poucas (0,2%), das mais de 145.000 substâncias químicas comercialmente relevantes e potencialmente emitidas, são consideradas nos planos de monitorização e gestão da água (ECHA, s.d.; EEA, 2018b).

A legislação relativa a substâncias químicas (como o REACH) (PECUE, 2006) fornece uma abordagem prospetiva para avaliar a segurança química, com uma cobertura bastante completa das substâncias químicas no mercado. No entanto, tal não garante que a qualidade da água esteja globalmente protegida para todas aquelas substâncias químicas. Esta avaliação prospetiva é apoiada nas concentrações ambientais previstas, combinada com métodos baseados nos componentes das misturas para avaliação dos efeitos tóxicos. A uma escala europeia, a monitorização e a gestão da qualidade das águas de superfície tem sido, até à data, largamente focada na avaliação de 45 substâncias prioritárias com interesse europeu, enquanto aproximadamente 300 substâncias químicas são consideradas como poluentes específicos em bacias hidrográficas europeias (EEA, 2018b). Tal avaliação consiste numa comparação da concentração medida com uma concentração crítica (norma de qualidade ambiental) e, quando esta razão por substância química for superior a 1, é interpretada como existindo problema na qualidade da água. A avaliação por substância química é combinada com uma abordagem designada pelo princípio “*one out, all out*” para a classificação da qualidade da água, o que implica que uma massa de água não atinge o Bom estado químico ou ecológico (para substâncias prioritárias e poluentes específicos, respetivamente) se uma determinada substância química apresentar uma concentração superior à da sua norma de qualidade ambiental (EC, 2005, 2011, 2018). Este princípio para caracterização da poluição química é utilizado globalmente desde a segunda metade do século XX, tendo contribuído para definir prioridades e medidas no sentido de melhorar a qualidade das águas de superfície relativamente a substâncias químicas que foram identificadas como ameaça à qualidade da água. No entanto, a mais recente monitorização química demonstra a presença simultânea de

centenas de substâncias químicas de origem antropogénica, potencialmente perigosas, nos sistemas de água da Europa (Brack et al., 2019), muito poucas das quais são substâncias prioritárias ou poluentes específicos. A avaliação do risco destas substâncias químicas, requerida pela Diretiva-Quadro da Água, devido ao potencial impacto sobre a saúde humana ou dos ecossistemas aquáticos e suas funções, é dificultada pela falta de normas de qualidade ambiental.

Também foi demonstrado que os *cocktails* químicos detetados nas águas de superfície causam maior impacto para o ambiente e saúde humana do que cada uma das substâncias químicas individuais (Carvalho et al., 2014; Kortenkamp, 2009). Esta evidência sugere que o uso de normas de qualidade ambiental individuais para os compostos selecionados é insuficiente para avaliar de forma abrangente a proteção contra a poluição química e que apenas uma avaliação holística e com preocupação pelas misturas fornece uma base suficientemente realista para a proteção, monitorização, avaliação e gestão da qualidade da água (Kortenkamp et al., 2019). Consequentemente, a situação atual apela por metodologias de avaliação do risco das misturas, capazes de fazer uso da informação recolhida nos mais recentes planos de monitorização química, identificar a probabilidade dos impactos ecológicos, identificar os *drivers* do risco das misturas e, eventualmente, otimizar a gestão.

O Projeto de colaboração europeu *Solutions* sugere que a probabilidade de misturas complexas de substâncias químicas afetarem a qualidade da água pode ser estimada, entre outros métodos, com métodos baseados nos componentes das misturas (Posthuma et al., 2019a). Estudos anteriores, realizados em três importantes bacias hidrográficas Portuguesas (Mondego, Tejo e Sado), avaliaram os riscos potenciais de misturas de pesticidas medidos em águas de superfície entre 2002 a 2014 daquelas bacias hidrográficas, tendo sido aplicados os modelos de adição da concentração e ação independente, assim como abordagens híbridas (Silva et al., 2015; Silva & Cerejeira, 2015). Os dados de exposição e as concentrações letais (efetivas) médias para algas, crustáceos e peixes dos compostos de pesticidas selecionados nos estudos foram aplicados através de dois métodos, com diferentes níveis de complexidade, para avaliar o risco de pesticidas individuais e das suas misturas: os quocientes de risco e a fração de espécies potencialmente afetada por múltiplas substâncias (*msPAF*, *multi-substance potentially affected fraction*), no qual foram aplicados os modelos de adição da concentração (*AC*, *concentration addition*) e da ação independente (*IA*, *independent action*), a pesticidas pertencentes a grupos químicos com o mesmo e a diferentes modos de ação, respetivamente (De Zwart & Posthuma, 2005; Schäfer et al., 2013). Tendo em conta que é necessário maior

aplicação dos métodos baseados em componentes das misturas que considerem um espectro mais alargado e realista das substâncias químicas (nomeadamente pesticidas) e, desta forma, melhorem a avaliação dos impactos das misturas, diagnostiquem as causas dos impactos observados e forneçam informações mais úteis sobre a gestão da água, foi proposta, no âmbito desta dissertação de mestrado, a continuação destes estudos em massas de água de uma importante área agrícola do País, a Lezíria Grande de Vila Franca de Xira (LGVFX), de forma a avaliar uma situação temporal mais atual e realista. Sendo assim, os objetivos deste estudo foram: (1) avaliação da exposição de águas de superfície a pesticidas individuais e das suas misturas na área agrícola do aproveitamento hidroagrícola da LGVFX (AHLGVFX); (2) avaliação do risco dos pesticidas individuais para o ecossistema aquático por comparação dos níveis de concentração com as normas de qualidade ambiental para as substâncias prioritárias aplicáveis às águas de superfície; (3) avaliação do risco representado pelas misturas de pesticidas para os organismos indicadores representativos da cadeia trófica aquática (algas, crustáceos e peixes) e como pressão tóxica para um conjunto de espécies aquáticas, com base no cálculo de quocientes de risco e da distribuição da sensibilidade de espécies, respetivamente. Estes métodos permitem indicar quais as misturas de pesticidas consideradas prioritárias, ou seja, de maior risco para o ambiente aquático, e sobre as quais devem ser realizados estudos adicionais de maior complexidade, assim como avaliada a necessidade de medidas de mitigação do seu risco aquático.

2. Avaliação do estado químico e ecológico do estado das massas de águas de superfície

A Diretiva-Quadro da Água (PECUE, 2000), transposta para a ordem jurídica nacional pela Lei da Água, alterada e republicada pelo Decreto-Lei n.º 130/2012, e por legislação complementar, estabelece o enquadramento para a gestão sustentável da água, destacando-se como principal objetivo ambiental o de se alcançar o Bom estado de todas as massas de água superficiais e subterrâneas.

No caso das águas superficiais, que abrangem as águas superficiais interiores (rios e albufeiras), as águas de transição e as águas costeiras, a avaliação do estado global das massas de água resulta da combinação do estado/potencial ecológico e do estado químico.

O estado ecológico traduz a qualidade da estrutura e do funcionamento dos ecossistemas aquáticos associados às águas superficiais e é expresso com base no desvio relativamente às condições de uma massa de água idêntica, ou seja do mesmo tipo, em condições consideradas de referência. As condições de referência equivalem a um estado que corresponde à presença de pressões antropogénicas pouco significativas e em que apenas ocorrem pequenas modificações físico-químicas, hidromorfológicas e biológicas.

A avaliação do estado ecológico tem em consideração diversos elementos de qualidade: elementos biológicos, elementos físico-químicos gerais, poluentes específicos e elementos hidromorfológicos (de suporte aos elementos biológicos). A classificação final do estado ecológico resulta da pior classificação obtida para cada elemento de qualidade.

No caso das massas de água fortemente modificadas e das massas de água artificiais, o conceito de estado ecológico é substituído por um outro conceito: o potencial ecológico. O potencial ecológico é expresso com base no desvio ao “máximo potencial ecológico”, que representa as condições biológicas e físico-químicas em que os únicos impactes na massa de água resultam das suas características artificiais ou fortemente modificadas após a implementação de todas as medidas de mitigação que não afetem significativamente os usos ou o ambiente envolvente.

No caso do estado químico, é avaliado o cumprimento das normas de qualidade ambiental (NQA) para as substâncias prioritárias e outros poluentes definidos no âmbito da política da água, na Diretiva das Substâncias Prioritárias (alterada pela Diretiva n.º 2013/39/EU, (PECUE, 2013), que se encontra transposta para a ordem jurídica nacional (Decreto-Lei n.º

103/2010, alterado e republicado pelo Decreto-Lei n.º 218/2015). As normas de qualidade ambiental definidas para as substâncias prioritárias e outros poluentes constituem, assim, a base para a avaliação do estado químico das águas superficiais, ou seja, para se alcançar o Bom estado químico das águas superficiais é necessário que as concentrações das substâncias prioritárias e outros poluentes cumpram as normas de qualidade ambiental estabelecidas.

As normas de qualidade ambiental estabelecidas na Diretiva n.º 2013/39/UE constituem limites para a concentração de 45 substâncias prioritárias (que incluem vários pesticidas; Quadro 1) na água (ou biota), ou seja, valores-limites que não podem ser excedidos para se conseguir alcançar um Bom estado químico. Existem dois tipos de normas relativas à qualidade das águas, sendo diferentes para as águas de superfície interiores (rios e lagos) e outras águas de superfície (águas de transição, costeiras e territoriais):

- Um valor-limite para a concentração média da substância em causa calculado a partir de medições efetuadas ao longo de um período de 1 ano. Esta norma tem como objetivo garantir a proteção contra a exposição a longo prazo a poluentes no ambiente aquático (NQA-MA);
- Uma concentração máxima admissível da substância em causa, por exemplo, a concentração máxima para qualquer medição. Esta norma tem como objetivo garantir a proteção contra a exposição a curto prazo, por exemplo, picos de poluição (NQA-CMA).

Quadro 1 – Descrição dos pesticidas incluídos na lista das substâncias prioritárias no domínio da política da água da Diretiva 2013/39/EU, quanto ao tipo, classificação química, modo de ação e NQA (FRAC, 2021; HRAC, s.d.; IRAC, 2020; Napierska et al., 2018; PECUE, 2013).

Nome da substância	Tipo de pesticida	Classificação química	Modo de ação	NQA-MA	NQA-CMA
				Águas de superfície interiores (µg/L)	
alacoloro	Herbicida	α-Chloroacetamidas	Inibidor da síntese de ácidos gordos de cadeias muito longas	0,3	0,7
atrazina	Herbicida	Triazinas	Inibidor da fotossíntese em fotossistema II – “serine 264 binders”	0,6	2,0
clorfenvinfos	Inseticida	Organofosforados	Inibidor da acetilcolinesterase (AChE)	0,1	0,3
clorpirifos (clorpirifos-etilo)	Inseticida	Organofosforados	Inibidor da acetilcolinesterase (AChE)	0,03	0,1
pesticidas ciclodienos: aldrina⁽²⁾ dieldrina⁽²⁾ endrina⁽²⁾ isodrina⁽²⁾	Inseticida	Organoclorados	Bloqueadores ácido gama-aminobutírico (GABA)-canais de cloro	Σ=0,01	Não aplicável ⁽³⁾
DDT total⁽²⁾⁽⁴⁾	Inseticida	Organoclorados	Atua sobre os moduladores dos canais de sódio	0,025	Não

Nome da substância	Tipo de pesticida	Classificação química	Modo de ação	NQA-MA	NQA-CMA
				Águas de superfície interiores (µg/L)	
p,p-DDT⁽²⁾	Inseticida	Organoclorados	Atua sobre os moduladores dos canais de sódio	0,01	Não aplicável ⁽³⁾
diurão	Herbicida	Ureias	Inibidor da fotossíntese em fotossistema II – “serine 264 binders”	0,2	1,8
endossulfão	Inseticida	Organoclorados	Bloqueador ácido gama-aminobutírico (GABA)-canais de cloro	0,005	0,01
hexaclorobenzeno	Fungicida	Organoclorados aromáticos	Liga-se aos recetores aril hidrocarboneto (Ah). Inibidor da síntese de fosfolípidos	-	0,05
hexaclorociclo-hexano	Inseticida	Organoclorados	Atua em diferentes recetores ácido gama-aminobutírico (GABA)-canais de cloro	0,02	0,04
isoproturão	Herbicida	Ureias	Inibidor da fotossíntese em fotossistema II – “serine 264 binders”	0,3	1,0
pentaclorofenol	Fungicida	Organoclorados aromáticos	Desacopla a fosforilação oxidativa através da ligação de proteínas mitocondriais que inibem a ATP-ase	0,4	1,0
simazina	Herbicida	Triazinas	Inibidor da fotossíntese em fotossistema II – “serine 264 binders”	1,0	4,0
trifluralina	Herbicida	Dinitroanilinas	Inibidor da montagem dos microtúbulos (inibe a divisão mitótica das células)	0,03	Não aplicável ⁽³⁾
dicofol	Inseticida	Organoclorados	O exato modo de ação ainda é desconhecido, mas está relacionado com a inibição de certas enzimas no sistema nervoso central	1,3×10 ⁻³	Não aplicável ⁽⁵⁾
quinoxifena	Fungicida	Quinolinas	Transdução do sinal (mecanismo desconhecido): relacionado com a disrupção da sinalização das células que controlam as mudanças morfológicas que levam à infeção; ao nível celular - inibição da formação do apressório primário.	0,15	2,7
aclonifena	Herbicida	Éteres Difenílicos	Inibidor da síntese do difosfato de solanosil	0,12	0,12
bifenox	Herbicida	Éteres Difenílicos	Inibidor da enzima protoporfirinogénio oxidase	0,012	0,04
cibutrina	Herbicida	Triazinas	Liga-se à zona de ligação da plastoquinona na proteína D1 no PSII	0,0025	0,016
cipermetrina⁽¹⁾	Inseticida	Piretróides	Atua sobre os moduladores dos canais de sódio	8×10 ⁻⁵	6×10 ⁻⁴
diclorvos	Inseticida	Organofosforados	Inibidor da acetilcolinesterase (AChE)	6×10 ⁻⁴	7×10 ⁻⁴
heptacloro e epóxido de heptacloro	Inseticida	Organoclorados	Modo de ação desconhecido: ativação da proteína quinase C (MAPKs); reduz os níveis celulares das proteínas de cascata de MAPK, que são intermediários importantes na transdução do sinal da via das células imunes; estimulação da apoptose por protease CPP32	2×10 ⁻⁷	3×10 ⁻⁴
terbutrina	Herbicida	Triazinas	Inibidor da fotossíntese em fotossistema II – “serine 264 binders”	0,065	0,34

(1) Refere-se a uma mistura de isómeros de cipermetrina, α -cipermetrina, β -cipermetrina, teta-cipermetrina e zeta-cipermetrina. (2) Esta substância não é uma substância prioritária, mas sim um dos outros poluentes cujas NQA são idênticas às estabelecidas na legislação aplicável antes de 13 de janeiro de 2009. (3) A indicação “não aplicável” nesta coluna significa que se considera que os valores NQA-MA protegem contra os picos de poluição de curta duração em descargas contínuas, por serem significativamente inferiores aos valores determinados com base na toxicidade aguda. (4) O “DDT total inclui a soma dos isómeros 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano ; 1,1,1-tricloro-2-(o-clorofenil)-2-(p-clorofenil)etano; 1,1-dicloro-2,2-bis-(p-clorofenil)etileno e 1,1-dicloro-2,2-bis-(p-clorofenil)etano. (5) Não existem dados suficientes para estabelecer normas NQA-CMA para estas substâncias.

Adicionalmente, a Diretiva-Quadro da Água considera como poluentes quaisquer substâncias que, pela sua introdução nas águas, solo ou ar, sejam suscetíveis de provocar danos para a saúde humana, para os ecossistemas aquáticos ou para outros ecossistemas que deles dependam. Dentro destas substâncias poluentes, são denominados poluentes específicos aquelas que, não sendo consideradas como prioritárias a nível comunitário (ou seja, não abrangidas pela Diretiva das Substâncias Prioritárias), são ainda assim descarregadas em quantidade significativa nas massas de água e apresentam capacidade potencial de influenciar os resultados da avaliação do estado ecológico, motivo pelo qual devem ser sujeitas a controlo de descargas, emissões e perdas. A avaliação da qualidade ecológica com base nestas substâncias é realizada de acordo com normas de qualidade ambiental.

Importa referir que, não obstante os poluentes específicos contribuírem para a avaliação do estado ecológico considerou-se pertinente, caraterizar estes poluentes juntamente com as substâncias prioritárias, dado o carácter químico dos mesmos. No entanto, a avaliação final dos poluentes específicos será integrado no estado ecológico. A lista de poluentes específicos foi recentemente atualizada, no contexto dos trabalhos relativos aos planos de gestão da região hidrográfica do 3.º ciclo de planeamento (APA, 2021). O processo de revisão teve por base as listas de poluentes passíveis de estarem associados às diversas tipologias de pressão, quer pontuais quer difusas, que possam causar impacto nas massas de água conducentes à degradação da qualidade da água. Para efeitos de avaliação da qualidade ecológica, considera-se que o Bom estado ecológico no âmbito dos poluentes específicos é atingido se a média aritmética anual for inferior ao valor definido para a norma.

As normas de qualidade ambiental estabelecidas por Portugal para os poluentes específicos tiveram como base a informação resultante de Relatórios de Avaliação de Risco da *Environmental Chemical Agency* (ECHA) e de organizações oficiais a nível Europeu.

No respeitante aos poluentes específicos para as águas de superfície sintetizam-se as substâncias consideradas e respetivas normas de qualidade ambiental no Quadro 2.

Quadro 2 - Poluentes específicos para avaliação do estado ecológico nas massas de água de superfície (APA, 2021).

Poluentes específicos	NQA para águas de superfície interiores (µg/L)
2, 4, 5-triclorofenol	0,13
2, 4, 6-triclorofenol	0,26
2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético - sais e ésteres)	0,3
2,4-diclorofenol	1,6
antimónio dissolvido	5,6
arsénio dissolvido	50
bário dissolvido	140
bentazona	80
cobre dissolvido	7,8 ^(a)
crómio dissolvido	4,7
dimetoato	0,07
etilbenzeno	65
fosfato de tributilo (tributilfosfato)	66
linurão	0,15
MCPP (mecoprope)	5,5
xileno (total)	2,4
tolueno	74
zinco dissolvido	7,8 ^(b)
terbutilazina	0,22
desetilterbutilazina	0,14
cianetos totais (CN)	5
bisfenol-A	0,2
lítio dissolvido	1,65 mg/L

(a) Depende de pH, DOC e dureza da água. (b) Depende de pH, DOC e dureza da água, 3,1 para dureza da água for < 24mg/L CaCO₃.

A Diretiva n.º 2008/105/CE (PECUE, 2008) prevê o estabelecimento de uma lista de vigilância das substâncias para as quais devem ser recolhidos, em toda a União, dados de monitorização a fim de servirem de base a futuros exercícios de priorização das substâncias. Na primeira dessas listas estava prevista a indicação, para cada substância, das matrizes de monitorização e de eventuais métodos de análise que não implicassem custos excessivos.

As substâncias da lista de vigilância são selecionadas entre aquelas cuja informação disponível indique que podem representar um risco significativo, a nível da União, para o meio aquático, ou por intermédio deste, mas cujos dados de monitorização sejam insuficientes para se chegar a uma conclusão quanto ao risco real que representam. Deve ser ponderada a inclusão na lista de vigilância das substâncias altamente tóxicas, utilizadas em muitos Estados-Membros e descarregadas para o meio aquático, mas com monitorização insuficiente. O processo de seleção deve ter em conta as informações na Diretiva n.º 2008/105/CE (PECUE, 2008), prestando especial atenção aos poluentes emergentes.

A monitorização das substâncias constantes da lista de vigilância deve gerar dados de elevada qualidade sobre as concentrações respetivas no ambiente aquático, adequados para apoiar as avaliações do risco que servem de base à identificação das substâncias prioritárias. No âmbito dessa revisão, deve ser ponderada a inclusão, na lista de substâncias prioritárias, das substâncias que se conclua representarem um risco significativo, sendo então também estabelecida uma norma de qualidade ambiental que os Estados-Membros deverão respeitar. A proposta de inclusão de uma substância na lista de substâncias prioritárias deve ser objeto de uma avaliação de impacto.

A lista de vigilância das substâncias a monitorizar a nível da União no domínio da política da água, nos termos da Diretiva n.º 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho foi atualizada em 2020, por via da Decisão de Execução (UE) 2020/1161 da Comissão de 4 de agosto de 2020 (PECUE, 2020).

3. Avaliação preditiva do risco ambiental de misturas de substâncias químicas - Abordagens baseadas nos componentes das misturas

A avaliação do risco de substâncias químicas em águas de superfície é, tradicionalmente, realizada com base em substâncias químicas individuais, apesar da vida aquática estar exposta normalmente a uma multitude de compostos, nomeadamente pesticidas. Além disso, o *stress* cumulativo das substâncias com potencial tóxico foi identificado como uma das principais pressões que afeta o estado ecológico. Neste caso, os riscos cumulativos devem ser avaliados e reduzidos (Brock, 2013).

As práticas agrícolas dependendo da zona agrícola, cultura e tomada de decisão por parte do agricultor ou técnico de campo podem ser bastante distintas. Tal pode influenciar o “cocktail” de misturas de pesticidas no ambiente, com diferentes complexidades, dificultando a possibilidade de prever a composição da mistura, ou seja, a identidade e concentrações dos componentes (Altenburger et al., 2014). Deste modo, as numerosas possibilidades de misturas e os reduzidos dados quantitativos para os parâmetros de avaliação relevantes sobre a toxicidade destas, torna necessário que os reguladores tomem decisões com base em dados de uma única substância, em combinação com técnicas de extrapolação da mistura, nomeadamente os modelos de referência da adição da concentração (CA, *Concentration Addition*) e da ação independente (IA, *Independent Action*) (Junghans et al., 2006; Posthuma et al., 2008). O primeiro destes modelos pode ser assumido como *worst case scenary*, visto a sua resposta ser normalmente mais elevada.

Vários casos de estudo demonstram a aplicabilidade dos métodos baseados em componentes das misturas e a utilidade dos seus resultados para a prevenção, a classificação do impacto das misturas por local e a identificação dos seus *drivers* (incluindo as substâncias químicas não consideradas atualmente), assim como para a gestão.

Com base na aplicação de concentrações ambientais previstas em mais de 22.000 massas de água localizadas por toda a Europa, estudos sugeriram que uma grande fração das águas de superfície europeias não está suficientemente protegida dos efeitos adversos das emissões químicas, e que a magnitude do impacto esperado da atual poluição (expressa como fração de espécies potencialmente afetada por múltiplas substâncias) varia largamente entre massas de água (Van Gils et al., 2019). Estes resultados de classificação do risco das misturas entre locais estão de acordo com os estudos de Malaj et al. (2014) e Kortenkamp et al. (2019). Os resultados baseados nos métodos dos componentes das misturas demonstram que a poluição

química é um fator de *stress* que ameaça a qualidade da água na Europa, com diferentes magnitudes de impacto esperadas nas massas de água, sugerindo que as misturas de substâncias químicas, que não são atualmente consideradas, desempenham um papel importante. Além disso, os resultados apresentaram não apenas uma clara classificação dos locais relativamente aos riscos das misturas, como também a identificação das substâncias químicas com maior dominância relativa para a sua causa. O cálculo da pressão tóxica das misturas é uma avaliação direta, dirigida para dados de análises em maior escala, ao nível dos sistemas de água. Portanto, não foi apenas aplicada à exposição prevista, como também aos dados de monitorização nacionais (Países Baixos). Estes estudos produziram resultados de avaliação da qualidade da água naquele país para misturas (classificação por local e dos compostos), apesar das diferenças no leque de substâncias químicas monitorizadas entre as diferentes entidades gestoras de água (Van Gils et al., 2019).

A uma escala espacial menor, vários estudos consideraram riscos de misturas para massas de água e bacias hidrográficas com base nas concentrações medidas. Munz et al. (2017) identificaram diferenças na toxicidade de misturas, com base nos métodos dos seus componentes, entre locais a montante e a jusante de estações de tratamento de águas residuais, assim como permitiram identificar os respetivos *drivers*. Gustavsson et al. (2017a; 2017b) também demonstraram o domínio relativo de pesticidas em rios suecos e de substâncias químicas monitorizadas em águas costeiras. Massei et al. (2018) identificaram os riscos e *drivers* em misturas de pesticidas e biocidas medidos em águas de superfície de sete grandes rios europeus. Lindim et al. (2019) estudaram misturas de substâncias químicas de origem farmacêutica em águas doces suecas, identificando os *drivers*-chave da toxicidade daquelas misturas. A avaliação preditiva do risco ambiental de misturas de substâncias químicas, cuja avaliação dos efeitos tóxicos foi baseada nos modelos da adição de concentração e ação independente, como primeira e segunda etapa, respetivamente, foi aplicada em misturas de pesticidas realistas medidas em águas de superfície de 2002 a 2008 de três importantes bacias hidrográficas Portuguesas, Mondego, Sado e Tejo. Os quocientes de risco calculados através do modelo de adição da concentração, com base em dados de toxicidade agudos e um fator de avaliação de 100, ultrapassaram o valor 1 em mais de 39% das 281 amostras, indicando um risco potencial para o ambiente aquático, nomeadamente para algas. Sete compostos de herbicidas e três inseticidas foram os compostos mais tóxicos nas misturas de pesticidas, representando pelo menos 50% da toxicidade da mistura em quase 100% das amostras, com quocientes de risco, baseados na soma das unidades tóxicas, superior a 1. Em oito amostras, a

razão cumulativa máxima e os valores da razão de Junghans et al. (2006) indicaram que uma abordagem substância química-a-substância química subestimou a toxicidade das misturas de pesticidas, e o modelo de adição da concentração previu maior toxicidade das misturas que o da ação independente. De uma perspectiva da gestão de risco, os resultados apontaram que, pelo estabelecimento de programas de medidas apropriados para um número limitado de pesticidas com maior contribuição para a toxicidade total da mistura, poderiam ser produzidos benefícios relevantes sobre o impacto da mistura (Silva & Cerejeira, 2015). Os mesmos dados foram, ainda, usados para estimar o impacto de misturas de pesticidas nos produtores primários, artrópodes e peixes, através do cálculo da pressão tóxica. Foi aplicada a distribuição da sensibilidade de espécies (SSD, *Species Sensitivity Distribution*), em combinação com os modelos de toxicidade das misturas. Considerando as diferenças nas respostas dos grupos taxonómicos, assim como na exposição desses organismos a pesticidas, foram obtidas frações de espécies potencialmente afetadas por múltiplas substâncias. O valor médio deste indicador para produtores primários e artrópodes em águas de superfície de todas as bacias hidrográficas excedeu 5%, o valor-corte usado na abordagem prospetiva, com distribuição da sensibilidade de espécies, para o estabelecimento de normas de qualidade ambiental individuais. Os herbicidas inibidores do fotossistema II e, principalmente, o oxadiazão, com outro modo de ação, apresentaram efeitos tóxicos relativamente superiores sobre os produtores primários, enquanto os inseticidas organofosforados, clorfeninfos e clorpirifos, e o organoclorado endossulfão tiveram os maiores efeitos tóxicos sobre artrópodes e peixes, respetivamente. Estes resultados garantem conformidade com a legislação europeia em relação à avaliação do risco e gestão ecológica de pesticidas em águas de superfície (Silva et al., 2015).

Posthuma et al. (2018) procederam à revisão de estudos com o objetivo de recolher quais os compostos tipicamente emitidos de diferentes ocupações do solo, e simularam os riscos daquelas misturas. Evidenciaram que, para usos de solo distintos, surgem *drivers* das misturas diferentes, ou seja, “assinaturas”, com alguns compostos dominando os riscos daquelas. Em resumo, diferentes ocupações do solo originam a emissão de conjuntos muito diferentes de substâncias químicas, assim como padrões de emissão e exposição temporal distintos.

O Projeto de colaboração europeu *Solutions* propõe uma abordagem com múltiplas linhas de evidência para a identificação de misturas prioritárias que apresentem riscos significativos e *drivers* da toxicidade da mistura que dominem o risco total (Figura 1). A metodologia sugerida pode ser aplicada a várias escalas (União Europeia, bacias hidrográficas e a uma

menor escala). Deste modo, a abordagem proposta por Faust et al. (2019) combina evidências da:

- Monitorização química, em combinação com os métodos baseados nos componentes das misturas, para a avaliação e identificação dos *drivers* do risco;
- Modelação integrada da co-exposição e resultantes riscos das misturas;
- Monitorização baseada nos efeitos tóxicos, em combinação com análise dos efeitos diretos ou métodos relacionados para a identificação de poluentes (grupos) causais;
- Monitorização ecológica (observações de campo sobre os designados elementos de qualidade biológica), em combinação com possíveis indicações sobre os poluentes (grupos) causais.

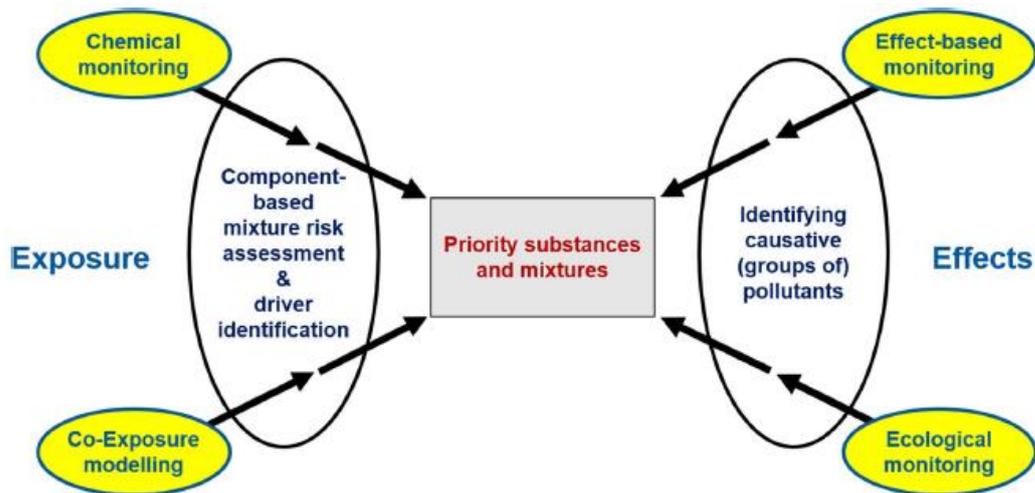


Figura 1 - Representação gráfica da abordagem proposta de quatro linhas de evidência para a identificação de substâncias e misturas prioritárias no âmbito da Diretiva-Quadro de Água da União Europeia (adaptado de Faust et al., 2019).

4. Materiais e métodos

4.1 Caracterização da área de estudo: o Aproveitamento Hidroagrícola da Lezíria Grande de Vila Franca de Xira

A Lezíria Grande de Vila Franca de Xira (LGVFX), constituída por uma faixa de terreno com a área aproximadamente de 13420 ha, rodeada por um dique periférico que a protege das inundações dos rios Tejo e Sorraia, situa-se na margem esquerda do rio Tejo, a cerca de 30 Km de Lisboa. É limitada a Norte e Poente pelo rio Tejo, a Sueste pelo Mar da Palha, a Este pelos rios do Risco e Sorraia e a Nordeste pelo rio do Vau, conforme demarcação aprovada pelo Decreto n.º 33210, Diário do Governo I, série n.º 245, de 11 de novembro de 1943. A LGVFX desenvolve-se quase na sua totalidade no concelho de Vila Franca de Xira (Norte) e numa pequeníssima área no concelho de Azambuja. Encontra-se dividida, sensivelmente a meio, pela “reta do cabo”, Estrada Nacional 10, que liga Vila Franca de Xira ao Porto Alto, dando origem a Lezíria Norte (6620 ha) e Lezíria Sul (6800 ha) (Campos & Madaleno, 2020).

Na LGVFX foi construído, pelo Estado Português, um conjunto de infraestruturas hidráulicas, o qual constitui o Aproveitamento Hidroagrícola da Lezíria Grande de Vila Franca de Xira (doravante AHLGVFX). A gestão e exploração dos equipamentos de uso coletivo deste aproveitamento foram em 2009 concessionadas à Associação de Beneficiários da Lezíria Grande de Vila Franca de Xira (doravante ABLGVFX) (Campos & Madaleno, 2020) que tem como missão: contribuir para o melhor desenvolvimento das empresas agrícolas localizadas na sua área de ação, fornecendo-lhes um conjunto integrado e inovador de serviços e produtos dirigidos ao aumento da sua competitividade no mercado; disponibilizar água para rega e garantir condições de defesa e drenagem que propiciem a máxima qualidade e o menor custo ao funcionamento das empresas instaladas no AHLGVFX, para além do cumprimento rigoroso de todas as responsabilidades inerentes à gestão do AHLGVFX (ABLGVFX, s.d.).

Em 2021, o AHLGVFX contou com uma área total regada de 9386,42 ha. Tendo em conta que a superfície regada de culturas temporárias em cultura principal (ha) das explorações agrícolas, em Portugal, é de 260823 ha, segundo dados do Recenseamento Agrícola - 2019 do Instituto Nacional de Estatística (INE, 2021), a área total regada do AHLGVFX corresponde a aproximadamente 3,6% deste total. As áreas das culturas praticadas foram: 4831,33 ha de arroz; 3467,8 ha de tomate; 498,62 ha de milho; 373,2 ha de culturas hortícolas (pimento, abóbora, batata, ervilha, melão, brócolos); 101 ha culturas forrageiras; 2,83 ha de culturas oleaginosas (especialmente girassol) e 111,64 ha de sorgo e luzerna (com. pessoal, Figura 2).

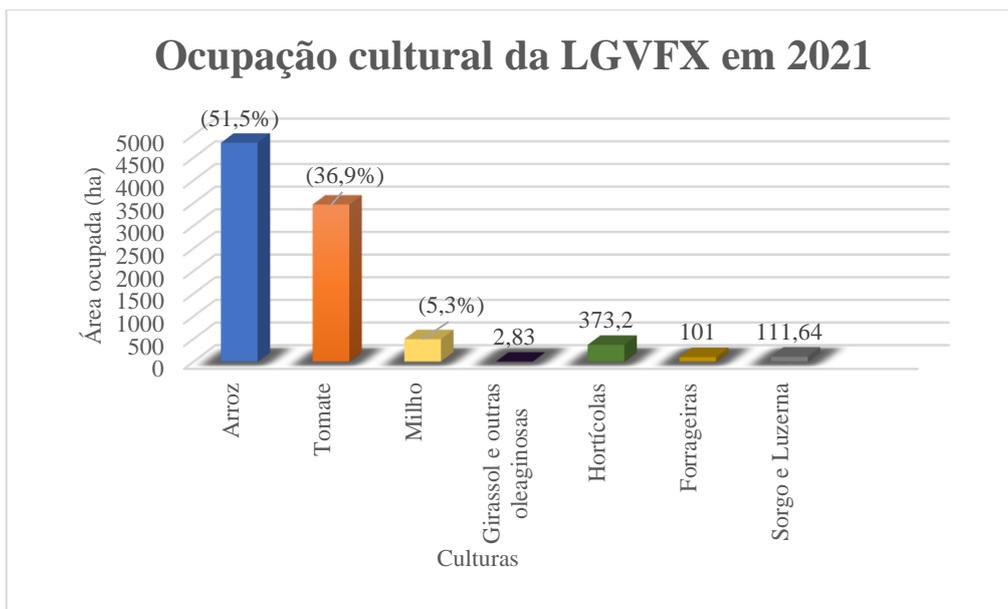


Figura 2 - Ocupação cultural do AHLGVFX, em 2021.

4.2 Colheita de amostras de água de superfície no AHLGVFX

A Lezíria Norte do AHLGVFX encontra-se dividida em seis blocos de rega, alimentados por três estações elevatórias: Conchoso, Ramalhão e Galés. O principal local de adução de água ao AHLGVFX foi estabelecido onde, estatisticamente, ocorre com pouca frequência, água com teores elevados de sal, tendo a sua localização sido fixada no Conchoso, local de colheita de água de superfície, (A1; Figura 3), neste estudo. Além deste ponto, considerou-se também a estação elevatória da Caliça (A13; Figura 3) que constituiu, pelo primeiro ano, uma alternativa de adução à tomada de água do Conchoso. A ABLGVFX foi forçada a captar no rio do Risco, um “braço” afluente do Tejo, onde se fazem sentir variações de nível, provocadas pelas marés e, deste modo, suprir com qualidade e quantidade os volumes em falta, na situação de insuficiência dos caudais a derivar a partir do Conchoso. O armazenamento e o regolfo gerados pelo açude do rio do Risco permitem a derivação por gravidade de caudais, suficientemente importantes, para algumas das valas interiores, como a Vala da Marqueira (ponto de colheita a montante das Portas de Água da Marqueira, A3; Figura 3), da Lezíria, destinadas ao reforço do transporte de água para rega para o Canal Principal. As escorrências da cultura do arroz nos blocos finais do Aproveitamento Hidroagrícola do Vale do Sorraia (AH do Vale do Sorraia) são também caudais a derivar na estação elevatória da Caliça, que tornam possível proceder à elevação de água para a Vala da Caliça, tendo em vista o reforço do abastecimento do Canal Principal. As valas seguintes

(como a Vala da Marqueira) às portas de águas dos blocos de rega II e IV da margem esquerda, que resultam de escorrências do Vale do Sorraia, servem de armazenamento de água para fazer face às pontas de pedido das estações elevatórias, quando não é possível aduzir no Conchoso por restrições de qualidade de água (marés) (Campos & Madaleno, 2020).

Os locais de colheita no AHLGVFX (Figura 3) foram amostrados em quatro diferentes datas, em 2021: 27 de abril, 22 de junho, 27 de julho e 20 de outubro. Este período de amostragem, entre a Primavera e o Verão, teve em consideração a época de aplicação dos pesticidas e a rega das culturas. A importância de realizar o presente estudo nesta área agrícola pode ser enfatizada pelo facto de que é uma zona de intensa atividade agrícola, ocupada por várias culturas, principalmente arroz, tomate e milho, seguido de outras culturas secundárias e, portanto, sujeita a vários cenários de aplicação de pesticidas. Contudo, abrange um elevado número de restrições impostas, nomeadamente por ser Reserva Agrícola Nacional, Reserva Ecológica Nacional, Zona de Proteção Especial para Aves, Sítio de Interesse Conservação, Reserva Natural do Estuário Tejo e RAMSAR (ABLGVFX, 2019; Natural.PT, s.d.).

Para além de estar localizada na Zona Vulnerável do Tejo e apresentar vulnerabilidade intrínseca, constam, entre as principais vulnerabilidades do AHLGVFX, a cota das parcelas ser ligeiramente superior ao nível do mar – todo o território depende do dique de proteção com 62 Km, existindo perigo de inundação das margens por galgamento ou rebentamento; localização de “parte” no Estuário do Tejo, ou seja, as captações de água para rega estão expostas à influência da maré e conseqüentemente da cunha salina; não possui reserva de água, sendo que a disponibilidade de água é “problemática” em anos secos, devido à salinidade inadequada para rega, o que provoca limitações em quantidade (ABLGVFX, 2019). Além disso, esta zona foi identificada por ter sido contaminada por diversos pesticidas (incluindo misturas), conforme indicado em estudos anteriores (Cerejeira & Silva, 2019) realizados pela equipa de investigação do Instituto Superior de Agronomia, ISA, e outros nele incluído).

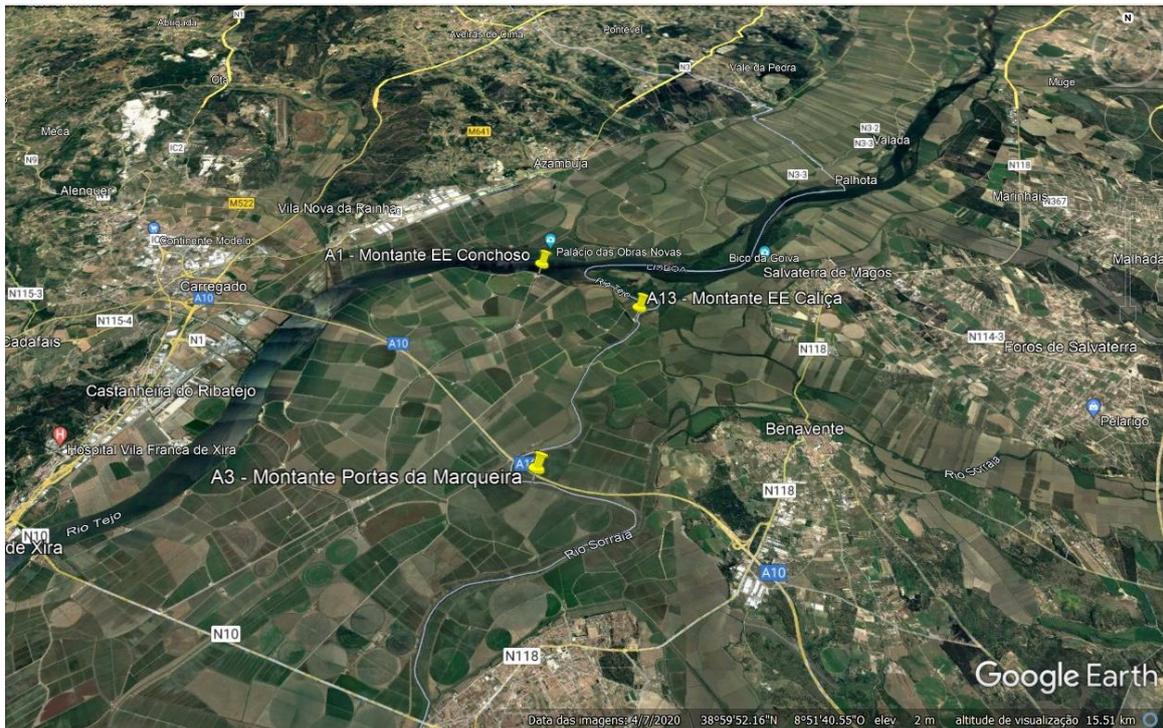


Figura 3 - Localização no *Google Earth Pro* dos três locais de colheita A1, A3 e A13 no AHLGVFX.

Tendo em consideração que as águas amostradas foram água de superfície em movimento (rio), as amostras foram recolhidas onde a corrente era normal, evitando remoinhos ou zonas de água estagnada. As amostras de água foram recolhidas a cerca de 30 cm de profundidade e, quando possível, no centro da corrente com a ajuda de uma garrafa de *Van Dorn* (Figura 4). As amostras de água foram guardadas em frascos de vidro e plástico de 1000 mL, 500 mL (com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) e 40 mL (com H_2SO_4) (para análise de resíduos de pesticidas, Figura 5). Os recipientes ficaram bem cheios, sem bolhas de ar e rolhados.

Após devidamente identificadas, as amostras de água de superfície foram transportadas, em condições refrigeradas, para as instalações laboratoriais da *Eurofins*, em Alcochete, onde foram guardadas no frigorífico, até à sua análise, a uma temperatura que não excedeu os 5°C.



Figura 4 - Dispositivo para recolha de águas de superfície (garrafa de *Van Dorn*).



Figura 5 - Frascos usados para recolha de uma amostra de água de superfície (5 frascos de 1000 mL, 4 de 500 mL e 3 de 40 mL) em cada data de amostragem.

4.3 Análise de resíduos de pesticidas

A avaliação da exposição de pesticidas em águas de superfície do AHLGVFX foi realizada pelos serviços do grupo *Eurofins*, empresa líder mundial em serviços analíticos nomeadamente em matrizes alimentares e ambientais, entre outras (*Eurofins*, s.d.).

Os laboratórios de que a *Eurofins* dispõe são acreditados pela norma UNE EN-ISO/IEC 17025. Esta norma internacional, publicada pela *International Organization for Standardization* (ISO), define os requisitos gerais que são necessários para o reconhecimento de competência para a realização de ensaios e/ou calibrações, incluindo amostragem, compreendendo 15 requisitos de gestão e 10 requisitos técnicos. Em suma, a norma UNE EN-ISO/IEC 17025 permite aos laboratórios implementar um sistema de qualidade sólido e demonstrar que são tecnicamente competentes e capazes de produzir resultados válidos e confiáveis. Ao mesmo tempo, a harmonização de normas e procedimentos facilita a cooperação entre laboratórios e outros organismos, promovendo uma maior aceitação de resultados entre países (Braga, 2009).

A identificação e quantificação de pesticidas em águas de superfície do AHLGVFX foram realizadas principalmente por duas técnicas de separação analítica, a cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa *tandem* (LC-MS/MS) e a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa *tandem* (GC-MS/MS). A cromatografia líquida (LC) é uma das principais técnicas utilizadas na análise de compostos não voláteis e/ou termicamente instáveis, enquanto a cromatografia gasosa (GC) é uma técnica de separação e análise de misturas de substâncias voláteis. Apesar de serem excelentes técnicas de separação individual de componentes em misturas, necessitam de uma técnica confirmatória quanto a análise

qualitativa (confirmação da identidade química). A espectrometria de massas é a técnica que melhor fornece a identidade estrutural dos componentes individuais, com alta especificidade molecular e sensibilidade de deteção. O acoplamento entre estas duas técnicas dá origem a uma ferramenta analítica versátil e de grande potencial na análise qualitativa e quantitativa (LC-MS e CG-MS) (Lanças, 2009). Estas técnicas utilizadas em *tandem* podem ser usadas para analisar compostos bioquímicos, orgânicos e inorgânicos comumente encontrados em amostras complexas de origem ambiental e biológica.

No Quadro 3 são apresentados os métodos analíticos utilizados pela empresa *Eurofins Food Testing* Lisboa para avaliação da exposição de águas de superfície do AHLGVFX a pesticidas.

Quadro 3 - Métodos analíticos usados pela empresa *Eurofins Food Testing* Lisboa para avaliação da exposição de águas de superfície do AHLGVFX a pesticidas, em 2021.

Método analítico	Pesticidas analisados
Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa <i>tandem</i> (LC-MS/MS, <i>Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry</i>)	38 pesticidas (<i>vide</i> Anexo I) 340 pesticidas (<i>vide</i> Anexo II)
Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa <i>tandem</i> (GC-MS/MS, <i>Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry</i>)	325 pesticidas (<i>vide</i> Anexo III)
Método interno	glifosato; ácido aminometilfosfónico (AMPA); glufosinato; ditiocarbamatos; clorpirifos (-etilo); clorpirifos-metilo (<i>vide</i> Anexo IV)
Método DIN 38407-F36, 2014-09	azimsulfurão; cicloxidime; azadiractina; metaflumizona (soma do isómeros E- e Z-); halossulfurão-metilo; pentiopirade; bifenazato; foramsulfurão; oxadiazão; isopirazame; valifenalato; fluopirame; propaquizafope; penoxsulame; tritosulfurão; cialofope-butilo; ciflufenamida; petoxamida; ipconazole; tembotriona; espinetorame (<i>vide</i> Anexo IV)

4.4 Distribuição ambiental prevista calculada através do modelo de fugacidade de Mackay – Nível I

A simulação através do cálculo do Nível I do modelo de fugacidade de Mackay permite avaliar a distribuição, em equilíbrio, de uma quantidade fixa de substância química de forma conservada (ou seja, não reativa), num ambiente fechado, sem reações de degradação, sem processos advetivos, e sem processos de transporte intermediários (por exemplo, sem deposição húmida, ou sedimentação). O meio que recebe a emissão não é importante porque é pressuposto que a substância química se torne instantaneamente distribuída para uma condição de equilíbrio (Mackay, 2001; Mackay et al., 1996a,1996b).

As propriedades físico-químicas são usadas para quantificar o comportamento de uma substância química num ambiente avaliativo (Mackay et al., 2006; Parnis & Mackay, 2021). Neste modelo, são tratados três tipos de substâncias químicas: substâncias químicas que se distribuem por todos os meios (Tipo 1), substâncias químicas involáteis (Tipo 2), e substâncias químicas com solubilidade zero ou próxima de zero (Tipo 3). O modelo de fugacidade de Nível I pressupõe um ambiente simples, avaliativo, fechado, com volumes e densidades definidos pelo utilizador para os seguintes meios ambientais homogéneos (ou compartimentos): ar, água, solo, sedimentos, partículas suspensas na água, peixes e aerossóis.

Este modelo é útil para avaliar as características gerais do comportamento de uma substância química nova ou já existente. O cálculo do Nível I fornece a impressão geral do compartimento ambiental para o qual uma substância química mais provavelmente tende a repartir e uma indicação das concentrações relativas em cada meio. Permite que sejam explorados os seus resultados através da alteração dos valores das propriedades químicas e ambientais. Os dados de *input* requeridos são as propriedades físico-químicas, recolhidas em bases de dados, as propriedades ambientais, assim como a quantidade de substância química emitida (e.g. 100000 Kg). A massa molecular (g/mol) e a temperatura considerada, assim como a identificação do nome da substância química, são dados necessários e comuns aos vários tipos de substâncias químicas. A solubilidade em água (g/m³), a pressão de vapor (Pa), o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e o ponto de fusão (°C) são requeridos para as substâncias químicas do tipo 1, sendo que, para os tipos 2 e 3, são necessários os coeficientes de partição ambiental. As propriedades ambientais necessárias são os volumes e densidades dos sete compartimentos ambientais, teor de carbono orgânico do solo, sedimentos e sólidos suspensos, teor de gordura em peixes (apenas para as substâncias químicas do tipo 1).

O modelo devolve como *output* os coeficientes de partição (para as substâncias químicas do tipo 1), valores Z, fugacidade do sistema, concentrações e quantidades previstas para cada compartimento ambiental, e um diagrama resumo.

O programa aplicado encontra-se disponível em Microsoft Excel “Level I - beta version 4.38” (atualmente numa fase de teste “beta”) e permitiu calcular os valores da distribuição ambiental prevista (PED, *Predicted Environmental Distribution*), concentração ambiental prevista (PEC, *Predicted Environmental Concentration*) e quantidade prevista na água para os pesticidas detetados em águas de superfície do AHLGVFX.

4.5 Concentração previsivelmente sem efeitos para o compartimento aquático

A concentração previsivelmente sem efeitos (PNEC, *Predicted no Effect Concentration*) é a concentração de uma substância química em qualquer compartimento, abaixo da qual não é de esperar a ocorrência de efeitos inaceitáveis para o ecossistema aquático e os seus organismos durante uma exposição prolongada ou de curto prazo (ECHA, 2011). Preferencialmente, a concentração previsivelmente sem efeitos é derivada a partir de dados de toxicidade da substância química para os organismos que vivam no compartimento em causa e que tenham sido obtidos através de ensaios laboratoriais ou de métodos sem recurso a ensaios.

Dependendo dos dados sobre toxicidade disponíveis para organismos aquáticos, os fatores de avaliação são selecionados para extrapolar ensaios de toxicidade com espécies únicas para uma concentração previsivelmente sem efeitos para proteger os organismos que vivem no compartimento aquático. São distinguidos os níveis tróficos seguintes para os ambientes de água doce e marinho: algas (produtores primários); invertebrados/*Daphnia* (consumidores primários); peixes (consumidores secundários); outras espécies (por exemplo, decompositores).

Neste estudo, para a caracterização dos riscos dos pesticidas para o compartimento aquático foram considerados efeitos a curto prazo, tendo em conta a libertação intermitente para um estágio do ciclo de vida dos organismos. Entende-se por este tipo de emissão (e contrariamente a uma libertação contínua), aquela que ocorre com uma periodicidade pouco frequente, ou seja, inferior a uma vez por mês e durante não mais de 24 horas.

Nos termos da EC (2011, 2018), o fator de avaliação a utilizar na presença de uma libertação intermitente da substância química e quando apenas estão disponíveis dados sobre toxicidade a curto prazo sobre os três níveis tróficos (algas, invertebrados/*Daphnia* e peixes) é 100.

A toxicidade aguda é a toxicidade para organismos aquáticos expostos a substâncias durante um período de tempo compreendido entre algumas horas e alguns dias (relativamente curto em comparação com a duração do ciclo de vida dos organismos). Os efeitos são normalmente expressos como concentrações letais ou efetivas médias (LC_{50} , *Median Lethal Concentration*/ EC_{50} , *Median Effective Concentration*), concentração de ensaio na qual 50% dos organismos são afetados ou na qual é medido um efeito de 50% para um parâmetro específico (por exemplo, efeitos sobre a taxa de crescimento nas algas).

4.6 Avaliação do risco de misturas para o ecossistema aquático: abordagem com base no modelo adição da concentração e nos quocientes de risco

O cálculo de um “quociente de risco do ecossistema” para misturas de substâncias químicas (relação entre a exposição prevista/medida e o perigo da mistura) envolve duas etapas de extrapolação: (a) o estabelecimento da concentração previsivelmente sem efeitos de uma substância química a partir dos dados ecotoxicológicos de níveis tróficos (grupos de espécies), obtidos experimentalmente após limitado tempo de exposição, e extrapolados para toda a comunidade ecológica e exposição infinita, usando fatores de avaliação (AF , *assessment factor*); e (b) a extrapolação das substâncias químicas individuais para misturas, obtida pela aplicação dos modelos adição da concentração e/ou ação independente.

Calamari e Vighi (1992) sugeriram uma abordagem para o desenvolvimento de normas de qualidade ambiental no domínio da água, usando o conjunto base de dados ecotoxicológicos. Primeiramente, são calculadas as concentrações previsivelmente sem efeitos dos compostos individuais, procedendo-se à extrapolação das substâncias químicas individuais para a mistura, através da soma das razões entre concentração ambientalmente medida (MEC , *Measured Environmental Concentration*) e concentração previsivelmente sem efeitos, ou seja, a soma dos quocientes de risco para as substâncias químicas individuais, com o objetivo de produzir o quociente de risco para a mistura, $RQ_{MEC/PNEC}$ (Equação 1):

$$RQ_{MEC/PNEC} = \sum_{i=1}^n \frac{MEC_i}{PNEC_i} = \sum_{i=1}^n \frac{MEC_i}{\min(EC50_{algas}, EC50_{D\acute{a}fnia}, LC50_{peixes})_i \times (1/AF_i)} \quad (\text{Eq. 1})$$

De acordo com esta abordagem, a norma de qualidade ambiental é excedida se $RQ_{MEC/PNEC}$ for superior a 1. No entanto, embora a soma das razões $MEC/PNEC$ possa ser muito

semelhante à equação do modelo adição da concentração (Loewe & Muischnek, 1926), é conceptualmente diferente desta, porque as concentrações previsivelmente sem efeitos envolvidas podem ser baseadas em diferentes (grupos de) espécies. Tal implica que o quociente de risco final pode resultar da soma das estimativas de toxicidade para diferentes espécies. Tal certamente viola uma suposição fundamental da adição da concentração, ou seja, que todos os dados de toxicidade individuais sejam referentes ao mesmo alvo biológico e organismo. Por isso, foi recentemente argumentado que a soma das razões MEC/PNEC não deve ser usada na avaliação da toxicidade das misturas. Adicionalmente, as concentrações previsivelmente sem efeitos dos componentes da mistura podem ser derivadas usando diferentes fatores de avaliação individuais, o que tornaria a soma resultante difícil de interpretar diretamente.

Para seguir a base conceptual do modelo adição da concentração, a ordem das duas etapas de extrapolação necessita de ser invertida: primeiro, a soma das unidades tóxicas (STU, *Sum of Toxic Units*) é calculada para cada nível trófico/grupo de organismos (extrapolação das substâncias químicas individuais para a mistura). Posteriormente, numa segunda etapa, a soma das unidades tóxicas pode ser tratada como se fosse uma estimativa para uma substância química individual. Então, é selecionado o grupo de organismo mais sensível à mistura (ou seja, para o qual foi calculado a mais elevada soma das unidades tóxicas) e aplicado o correspondente fator de avaliação, sendo então calculado o quociente de risco para a mistura com base na soma das unidades tóxicas (posteriormente, designado por RQ_{STU} , Equação 2):

$$RQ_{STU} = \max(STU_{algas}, STU_{Dáfnia}, STU_{peixes}) \times AF$$

$$RQ_{STU} = \max\left(\sum_{i=1}^n \frac{MEC_i}{EC50_{i,algas}}, \sum_{i=1}^n \frac{MEC_i}{EC50_{i,Dáfnia}}, \sum_{i=1}^n \frac{MEC_i}{LC50_{i,peixes}}\right) \times AF \quad (\text{Eq. 2})$$

O fator de extrapolação descreve o fator de avaliação comum usado para a extrapolação dos estudos de laboratório de curto prazo para exposição crónica sob situações de campo. O fator de extrapolação é igual a 100 para o ambiente aquático límnic sob a Diretiva-Quadro da Água (EC, 2011, 2018), sob uma libertação intermitente, e se estiverem apenas disponíveis os dados ecotoxicológicos agudos do conjunto de base.

É ainda importante salientar que $RQ_{MEC/PNEC}$ será sempre maior que RQ_{STU} , sendo que a razão entre estes dois quocientes de risco é sempre igual ou menor ao número de grupos de

organismos (níveis tróficos) considerados ($RQ_{MEC/PNEC}/RQ_{STU} \leq 3$). A diferença entre os quocientes de risco aumenta quando os componentes da mistura possuem um mecanismo de ação específico para determinadas espécies que conduzam a grandes diferenças na sensibilidade das diferentes espécies. Se os perfis toxicológicos dos compostos da mistura forem similares, ou mesmo se todas as espécies tiverem, em média, sensibilidades similares para os componentes da mistura, ambos os métodos produzem estimativas de risco semelhantes (Backhaus & Faust, 2012).

4.6.1 Estimativa do erro que resulta da única consideração do modelo adição da concentração e o indicador MCR

Os dados ecotoxicológicos das substâncias químicas individuais que podem ser compilados a partir de referências literárias e bases de dados (valores de EC_{50} , $NOECs$) não permitem tipicamente calcular a toxicidade esperada da mistura a partir do modelo ação independente para uma particular espécie, ao contrário do modelo adição da concentração. Os modelos adição da concentração, assim como ação independente, são fundamentalmente erróneos para a maioria das misturas ambientalmente realistas, as quais não são geralmente compostas de substâncias químicas com apenas modo de ação estritamente similar ou estritamente dissimilar. A chave para selecionar entre adição da concentração e ação independente (ou uma combinação dois-passos de ambos) é o mecanismo de ação dos componentes da mistura, muitas vezes desconhecido, e que varia entre os diferentes grupos de espécies (níveis tróficos) considerados num ecossistema.

Estas lacunas de dados disponíveis são um sério impedimento para a aplicação dos modelos adição da concentração e ação independente. No entanto, para as colmatar pode requerer investimento de tempo substancial e recursos, o que não é justificado, principalmente se puderem provar que com estimativas simples de primeiro nível, tal investimento não altera o resultado em termos de regulação. A abordagem clássica por etapas é, geralmente, iniciada com uma estimativa de risco, grosseira, e a avaliação, se determinada situação de exposição fornecer potencial motivo de preocupação, usando pressupostos cautelosos, conservadores. O investimento adicional de recursos é, então, justificado, se o tal primeiro nível indicar potencial motivo para preocupação.

Como o modelo adição da concentração fornece a estimativa de risco mais cautelosa, sendo aplicável com dados ecotoxicológicos padrão, Backhaus e Faust (2012) sugerem aplicar este

conceito numa primeira, cautelosa, etapa para qualquer tipo de mistura, ignorando a similaridade ou dissimilaridade dos mecanismos de ação dos compostos envolvidos. Este passo deve ser complementado com uma estimativa do máximo erro possível que pode resultar de tal simplificação. Junghans et al. (2006) apresentaram uma abordagem apropriada para misturas de pesticidas, mas podem ser aplicadas, em geral, a misturas de outras substâncias químicas. A relação máxima possível entre os valores de EC_{50s} da mistura previstos por ambos os conceitos é indicada pela Equação 3:

$$\frac{EC_{50}^{IA}}{EC_{50}^{CA}} \leq \frac{\sum_{i=1}^n \frac{c_i}{EC_{50i}}}{\max_i \in (1, \dots, n) \left(\frac{c_i}{EC_{50i}} \right)} \quad (\text{Eq. 3})$$

Ou seja, a razão entre os valores de EC_{50s} previstos pelos modelos ação independente e adição da concentração é igual ou menor que a soma das unidades tóxicas (c_i/EC_{50i}) a dividir pela unidade tóxica individual mais elevada dos componentes da mistura. Assim, a razão máxima possível entre os valores de EC_{50s} previstos ocorre numa mistura na qual todos os componentes contribuem com unidades tóxicas iguais ($c_1/EC_{501} = c_2/EC_{502} = \dots = c_n/EC_{50n}$, a designada mistura “equitóxica”). Nestas circunstâncias, resulta uma relação máxima possível de n (=número de componentes da mistura). Para dois compostos numa mistura, a Equação 3 indica uma relação máxima teórica de 2 entre EC_{50IA} e EC_{50CA} , o que explica porque, para tais misturas, ambos os conceitos, geralmente, preveem toxicidades de misturas virtualmente idênticas. Se uma mistura for dominada por certos compostos em termos de unidades tóxicas, a relação máxima possível entre EC_{50}^{IA} e EC_{50}^{CA} diminui expetavelmente.

Misturas ambientalmente realistas podem facilmente conter dezenas ou mesmo centenas de compostos. Nestas condições, e dependendo da distribuição específica da unidade tóxica e da (dis)similaridade dos modos/mecanismos de ação dos componentes, o modelo adição da concentração pode levar a uma sobrestimação substancial do risco real da mistura. A Equação 3 permite estimar este erro máximo que pode resultar de ignorar o modelo ação independente para uma particular mistura, sendo que a relação $EC_{50}^{IA}/EC_{50}^{CA}$ pretende servir como orientação na decisão em investir na avaliação que considera o conceito exigente em dados do modelo ação independente. Finalmente, deve-se realçar que a estimativa de erro usando a

Equação 3 é facilmente aplicável e não requer informação adicional, além daquela necessária para o cálculo, em primeiro lugar, do modelo adição da concentração.

O conceito de relação cumulativa máxima (MCR, *Maximum Cumulative Ratio*) baseia-se na referida abordagem de Junghans et al. (2006), sendo uma medida para avaliar se a exposição cumulativa é dominada por um único pesticida ou é o resultado da contribuição de muitos pesticidas. Esta razão pode ainda indicar uma medida quantitativa da magnitude da toxicidade que é subestimada pela não realização de uma avaliação de risco cumulativo (Price & Han, 2011).

4.7 Avaliação do risco de misturas para o ecossistema aquático: abordagem com base na distribuição da sensibilidade de espécies e nos modelos adição da concentração e ação independente

A avaliação do risco com base na distribuição da sensibilidade de espécies (SSD, *Species Sensitivity Distribution*) é mais complexa e sofisticada do que simplesmente calcular um quociente de risco (ou soma). Devem ser aplicadas estatísticas de distribuição, que parecem complexas - mas que são, na verdade, abordagens estatísticas muito básicas.

A distribuição da sensibilidade de espécies de uma substância química é usada para estabelecer a respetiva norma de qualidade ambiental de forma probabilística, através da determinação da concentração de perigo para 5% do taxa exposto (seta azul), HC₅ (*hazardous concentration for 5%*), e equivalente ao designado nível de proteção de 95%, concentração em que 95% das espécies é protegida de quaisquer efeitos diretos. O risco tóxico (seta vermelha) é definido como a probabilidade em exceder a concentração crítica de efeitos considerada (L(E)C₅₀ ou NOEC), expressa como a fração de espécies potencialmente afetada (PAF, *Potentially Affected Fraction of species*). De notar, que esta abordagem aproxima o estabelecimento de critérios de proteção (seta azul) e a avaliação quantitativa do risco de poluição (seta vermelha), através do uso da mesma função de distribuição acumulada sigmoideal (SSD-L(E)C₅₀ ou SSD-NOEC) (Figura 6). Evidências empíricas sugerem que as estimativas PAF-EC₅₀ estão intimamente relacionadas com a perda de espécies.

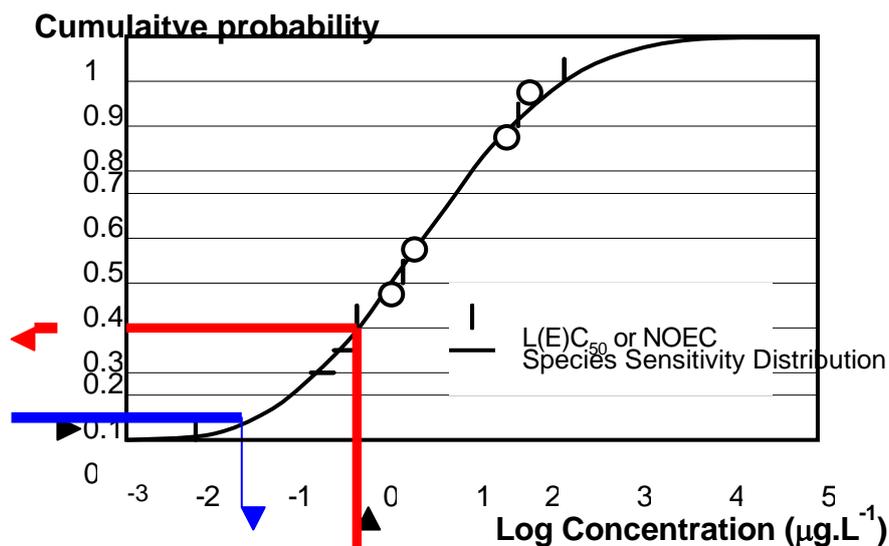


Figura 6 - Distribuição da sensibilidade de espécies (função distribuição acumulada sigmoideal) de uma substância química numa amostra, podendo ser obtida com os dados ecotoxicológicos, L(E)C₅₀ ou NOEC, para as diversas espécies. Eixo abcissas: concentração ambiental medida ou prevista log₁₀ transformada (µg/L); Eixo ordenadas: fração de espécies potencialmente afetada (%) (adaptado de Posthuma, 2021).

Como referido anteriormente, o risco obtido pela distribuição da sensibilidade de espécies é expresso como a probabilidade da concentração crítica ser excedida para o conjunto de espécies consideradas. Dado que selecionamos aleatoriamente uma variedade de espécies testadas, a distribuição da sensibilidade de espécies é considerada por representar a biodiversidade total no compartimento ambiental recetor. O risco é avaliado pela determinação da sobreposição da distribuição da concentração ambiental com a distribuição da concentração crítica.

O risco ecológico da exposição a substâncias químicas é frequentemente designado por pressão tóxica (TP, *Toxic Pressure*). No cálculo da pressão tóxica de uma substância química pode ser usada a concentração biodisponível de estimativa pontual (valor x) a ser colocada na distribuição da sensibilidade de espécies, representada como uma função de distribuição acumulada sigmoideal para esta substância química. Tal é usado para a estimativa da pressão tóxica de uma substância química numa amostra. Frequentemente, o objetivo é avaliar uma série de amostras, uma coleção de amostras numa área espacial particular, ou todas as amostras recolhidas num particular período de tempo. Neste caso, temos uma distribuição da concentração biodisponível representada com uma função densidade de probabilidade que deve ser avaliada sob a mesma distribuição da sensibilidade de espécies. Graficamente, a pressão tóxica ou risco ecológico esperado é calculado pela multiplicação da função da densidade de probabilidade da distribuição da concentração com a função de distribuição

cumulativa (Posthuma, et al., 2019b) . Os procedimentos matemáticos da distribuição da sensibilidade de espécie são pormenorizadamente descritos em Aldenberg et al. (2002) e Van Straalen (2002).

Para a avaliação da pressão tóxica de uma substância química, ambas as abordagens, a estimativa pontual e a distribuição, podem ser resolvidas através da aplicação do mesmo cálculo. A distribuição da sensibilidade de espécies e as concentrações biodisponíveis (BioAvConc) são consideradas normalmente log-distribuídas. A distribuição da sensibilidade de espécies é caracterizada pelos parâmetros MÉDIA(log10(EC)) e DESVPAD(log10(EC)) do conjunto de dados ecotoxicológicos disponíveis log₁₀ transformados (quer NOECs ou EC_{50s}, em modelos separados da distribuição da sensibilidade de espécies). A distribuição da concentração é caracterizada, de forma similar, pela MÉDIA(log10(BioAvConc)) e DESVPAD(log10(BioAvConc)). Para concentrações de estimativa pontual, a média é omitida e o desvio padrão é, obviamente, zero.

Na etapa de avaliação da exposição e seguindo uma abordagem estatística que facilita os cálculos, as concentrações biodisponíveis observadas são transformadas num *score z* logarítmico num processo designado por “normalização toxicológica”. Tal é efetuado, através da aplicação dos seguintes cálculos:

$$\text{MÉDIA}(\log_{10}(\text{BioAvZ})) = (\text{MÉDIA}(\log_{10}(\text{BioAvConc})) - \text{MÉDIA}(\log_{10}(\text{EC}))) / \text{DESVPAD}(\log_{10}(\text{EC}))$$
$$\text{e } \text{DESVPAD}(\log_{10}(\text{BioAvZ})) = \text{DESVPADR}(\log_{10}(\text{BioAvConc})) / \text{DESVPAD}(\log_{10}(\text{EC}))$$

Na etapa de avaliação do perigo, a mesma transformação da distribuição da sensibilidade de espécies produz a distribuição padrão log-normal com uma MÉDIA(log10(EZ))=0 e um DESVPADR(log10(EZ))=1.

Na caracterização do risco, é avaliada a convolução integral (a “área de sobreposição”) de ambas as distribuições colocadas numa escala z, podendo ser efetuada no Microsoft Excel, através da seguinte fórmula:

$$\text{NORM.S.DIST} (\text{MÉDIA}(\log_{10}(\text{BioAvZ})) / \text{SQRT}(\text{DESVPAD}(\log_{10}(\text{BioAvZ}))^2 + 1), \text{VERDADEIRO})$$

A vantagem da transformação em escala z é que todas as substâncias químicas têm a mesma distribuição da sensibilidade de espécies com um ponto médio de zero (0) e um desvio padrão de um (1). As concentrações toxicologicamente normalizadas

(CTN=10[^]Média(log10(BioAvZ))) podem ser consideradas como o equivalente probabilístico das unidades tóxicas.

A caracterização probabilística do risco ecológico da mistura, através da aplicação do modelo adição de concentração para estimativas pontuais de concentrações de todas as substâncias químicas na mistura, pode ser efetuada pela adição das concentrações toxicologicamente normalizadas, definidas como *z-scores* exponenciados (10^z), antes de serem novamente log₁₀ transformados num somatório de *z-scores*. A pressão tóxica da mistura pode ser facilmente calculada no Microsoft Excel, através da aplicação da fórmula: DIST.NORMP(Σz, VERDADEIRO). Assim, este modelo calcula os resultados sob o modelo de mistura de ação similar simples.

A caracterização probabilística do risco ecológico da mistura, através da aplicação do modelo adição de concentração para distribuições de concentração de todas as substâncias químicas na mistura, pode ser efetuada pela adição das concentrações médias toxicologicamente padronizadas, definidas como *z-scores* exponenciados (10^z), antes de serem novamente log₁₀ transformados num somatório de *z-scores*. O desvio padrão da distribuição combinada da concentração (ΣDESVPADZ) pode ser calculado pela raiz quadrada da soma dos desvios padrão ao quadrado para as distribuições da concentração das substâncias químicas individuais na mistura. O somatório de *z-scores* e o desvio padrão geral da mistura (ΣDESVPADZ) podem ser convertidos em risco tóxico da mistura, calculado no Microsoft Excel, através da aplicação da fórmula: DIST.NORMP (Σz/SQRT(ΣDESVPADZ²+1), VERDADEIRO).

A caracterização probabilística do risco ecológico da mistura, através da aplicação do modelo adição de resposta para todas as substâncias químicas na mistura, é efetuada pelo cálculo da probabilidade teórica, assumindo que a resposta aos constituintes da mistura é estatisticamente independente, conhecida como ação conjunta independente. A pressão tóxica geral da mistura pode ser calculada no Microsoft Excel, a partir das pressões tóxicas calculadas da distribuição da sensibilidade de espécies das substâncias químicas individuais, através da aplicação da fórmula (Equação 4):

$$MTP (Mixture Toxic Pressure) = 1 - \prod_{i=1}^n (1 - TP_i) \quad (\text{Eq. 4})$$

Em resumo, o protocolo para a aplicação dos modelos adição de concentração, ação independente e distribuição da sensibilidade de espécies para concentrações de estimativa pontual é o seguinte (Posthuma, 2021):

1. Para os componentes individuais da mistura, estimar o declive (σ =Sigma) e a média (μ =Mu), ajustando o modelo log-normal da distribuição da sensibilidade de espécies ao intervalo das concentrações de efeitos críticos $^{10}\log$ transformadas (e.g. EC₅₀ agudo ou NOEC crónico, não misturado), observado em ensaios padronizados de espécies únicas e substâncias químicas individuais;
2. O conjunto das concentrações ambientais \log_{10} transformadas para os constituintes da mistura é normalizado composto a composto e convertido num *z-score* subtraindo o respetivo Mu e dividindo pelo respetivo Sigma da distribuição da sensibilidade de espécies;
3. Os *z-scores* para as diferentes substâncias químicas na mistura devem ser, primeiro, submetidas a um processo de exponenciação para derivar as concentrações toxicologicamente normalizadas: $TSC=10^z$;
4. As concentrações toxicologicamente padronizadas para as diferentes substâncias químicas na mistura são, depois, somadas e colocadas, novamente, numa escala $^{10}\log$ para calcular o valor z final da mistura: $\log_{10}(\sum 10^z)=\sum z$;
5. A pressão tóxica da mistura, expressa como a fração de espécies potencialmente afetada para múltiplas substâncias (msPAF, *multiple substance potentially affected fraction of species*), é calculada da função normal de distribuição acumulada, sendo o valor-p associado ao valor $\sum z$. Tal é facilmente calculado no Microsoft Excel, através da aplicação da fórmula: DIST.NORMP ($\sum z$, VERDADEIRO);
6. A pressão tóxica da mistura, expressa como a fração de espécies potencialmente afetada para múltiplas substâncias (msPAF, *multiple substance Potentially Affected Fraction of species*), é calculada a partir das pressões tóxicas calculadas da distribuição da sensibilidade de espécies para as *n* substâncias químicas individuais de diferentes modos de ação. Tal é facilmente calculado no Microsoft Excel, através da aplicação da fórmula: 1-*n* vezes o produto de 1 menos a pressão tóxica do componente *i*, sendo *n* o número de substâncias químicas da mistura.

5. Resultados e discussão

5.1 Ocorrência de pesticidas em águas de superfície do AHLGVFX

No Quadro 4 são apresentados os níveis de concentração dos pesticidas detetados em amostras de águas de superfície do AHLGVFX recolhidas em A1, A3 e A13, em 2021, cuja concentração foi superior ao limite de quantificação (LOQ, *Limit of Quantification*), e na Figura 7, as respetivas frequências de deteção. Num total de 12 amostras de águas de superfície do AHLGVFX recolhidas em A1, A3 e A13, em 2021, os herbicidas foram o tipo de pesticida com mais substâncias ativas detetadas, com sete diferentes, seguido dos fungicidas e inseticidas com três e uma, respetivamente.

Pela análise da Figura 7, verifica-se que os compostos de pesticidas mais frequentemente detetados foram o AMPA (metabolito do glifosato), o glifosato e a bentazona em mais de 50% das amostras de águas de superfície do AHLGVFX e em todos os locais de colheita (A1, A3 e A13). Todos os outros pesticidas foram detetados entre 8,3% (azoxistrobina, o-fenilfenol, flutriafol, MCPA e flonicamida) e 33,3% (oxadiazão) nos locais de colheita A3 e A13.

Em geral, foi observado o maior espectro de substâncias ativas detetadas nas águas de superfície recolhidas em A3 no AHLGVFX, em todas as datas de colheita, nomeadamente em 22 de junho e 27 de julho. Os fungicidas azoxistrobina, flutriafol, os herbicidas azimsulfurão, imazamox, MCPA e oxadiazão, e o inseticida flonicamida foram, inclusive, apenas detetados naquele local de colheita (Quadro 4; Figura 7).

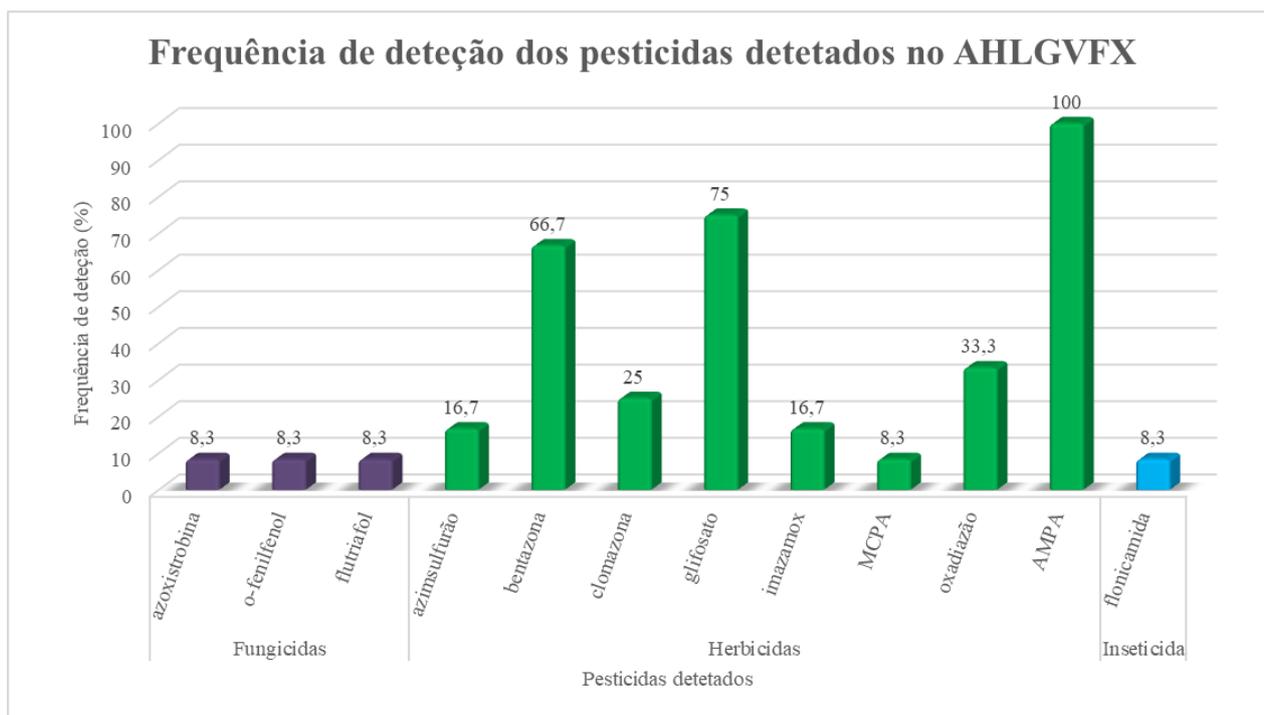


Figura 7 - Frequência de detecção dos pesticidas em amostras de águas de superfície do AHLGVFX.

O Quadro 5 reúne os valores das propriedades físico-químicas e de partição ambiental, recolhidos de uma base de dados sobre pesticidas (University of Hertfordshire, s.d.) e de MacBean (2012), assim como da respetiva distribuição ambiental prevista para o compartimento água calculada para os pesticidas detetados em águas de superfície do AHLGVFX.

Por observação dos valores calculados da distribuição ambiental prevista na água (Quadro 5) para os pesticidas detetados em amostras de água de superfície do AHLGVFX, constatamos que o fungicida o-fenilfenol, o herbicida oxadiazão e o metabolito do glifosato, AMPA, apresentam uma afinidade muito baixa para o compartimento água ($PED < 20\%$); o herbicida glifosato e o fungicida azoxistrobina, afinidade baixa ($20\% \leq PED < 40\%$) e média ($40\% \leq PED < 60\%$), respetivamente; o herbicida clomazona, apresentou afinidade elevada ($60\% \leq PED < 80\%$), enquanto o fungicida flutriafol, o inseticida flonicamida e os herbicidas azimsulfurão, imazamox, bentazona e MCPA, apresentaram uma afinidade muito elevada para o compartimento água ($PED \geq 80\%$).

Com base na consulta ao Sistema de Gestão das Autorizações de Produtos Fitofarmacêuticos, SIFITO (DGAV, s.d., *vide* Anexo V) sobre finalidades autorizadas e canceladas, podemos observar que todos os pesticidas detetados são, atualmente, autorizados para a cultura do

arroz, aquela que ocupa a maior área no AHLGVFX, à exceção do o-fenilfenol e do oxadiazão. A utilização do herbicida oxadiazão já não está aprovada em Portugal e deixou de ser comercializado a 31 de dezembro de 2020, mas foi permitido ser utilizado até 30 de junho de 2021, segundo pesquisa de autorizações de venda canceladas (DGAV, s.d.). Além disso, esta substância ativa é muito persistente no solo (DT50=502 dias) e apresenta degradação lenta na fase aquática (DT50=17,9 dias), segundo a classificação do *Pesticide Properties Database* (University of Hertfordshire, s.d.). O herbicida glifosato, o segundo composto de pesticida mais frequentemente detetado nas amostras de água de superfície recolhidas em A1, A3 e A13 no AHLGVFX, encontra-se homologado para duas das três principais culturas da Lezíria Grande de Vila Franca de Xira, arroz e milho, assim como para outras culturas com menor expressão agrícola, como são a batata, ervilha, girassol e sorgo. O herbicida bentazona, o terceiro pesticida mais frequentemente detetado, foi quantificado com a maior concentração (8 µg/l), estando também registado para culturas ocupantes do AHLGVFX, nomeadamente as culturas do arroz, milho, batata, ervilha, luzerna e sorgo. O fungicida o-fenilfenol é o único pesticida que não está autorizado para culturas presentes na Lezíria Grande de Vila Franca de Xira.

A maior diversidade de substâncias ativas determinadas ocorreu em amostras de água de superfície determinadas no local de colheita A3, uma tomada de água mais a Sul, no rio do Risco. Este ponto está localizado nos blocos finais do AH do Vale do Sorraia, cujas maiores áreas cultivadas são de arroz e milho (ARBVS, s.d.). A maior exposição a pesticidas, em A3, pode ser devida, muito provavelmente, à utilização destes compostos no Vale de Sorraia e consequentes escorrências, enquanto o ponto mais a montante, capta num ponto do rio Tejo, com maior diluição e com menor influência de culturas agrícolas, a montante. No entanto, o fungicida o-fenilfenol só foi detetado no local de colheita A13, outra tomada de água do rio Risco.

Quadro 4 - Pesticidas detetados em amostras de águas de superfície do AHLGVFX recolhidas em A1, A3 e A13, em 2021.

Pesticida	Concentração (incerteza) (µg/L)											
	A1 - Montante EE Conchoso				A3 - Montante das Portas de Água da Marqueira				A13 - Montante EE Calça			
	27/04	22/06	27/07	20/10	27/04	22/06	27/07	20/10	27/04	22/06	27/07	20/10
Fungicida												
azoxistrobina	nd ^(a)	nd	nd	nd	nd	nd	0,04 (± 0,02)	nd	nd	nd	nd	nd
o-fenilfenol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,53 (±0,27)	nd	nd
flutriafol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,056 (±0,028)	nd	nd	nd	nd
Herbicida												
azimsulfurão	nd	nd	nd	nd	nd	0,2 (± 0,1)	0,12 (± 0,06)	nd	nd	nd	nd	nd
bentazona	nd	nd	0,2 (± 0,1)	nd	0,51 (±0,26)	3,4 (± 1,7)	8,0 (± 4,0)	2,8 (±1,4)	0,12 (±0,06)	nd	0,21 (±0,11)	0,06 (± 0,03)
clomazona	nd	nd	nd	nd	0,1 (± 0,1)	0,16 (± 0,08)	nd	nd	0,16 (±0,08)	nd	nd	nd
glifosato	0,058 (±0,029)	0,19 (±0,10)	0,061 (±0,031)	nd	0,13 (±0,07)	0,24 (± 0,12)	0,091 (±0,046)	0,095 (±0,048)	0,081 (±0,041)	0,15 (±0,08)	nd	nd
imazamox	nd	nd	nd	nd	nd	0,092 (±0,046)	0,09 (±0,05)	nd	nd	nd	nd	nd
MCPA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,066 (±0,033)	nd	nd	nd	nd	nd
oxadiazão	nd	nd	nd	nd	0,031 (±0,016)	0,077 (±0,039)	0,16 (± 0,08)	0,058 (±0,029)	nd	nd	nd	nd
Metabolito do glifosato												
AMPA	0,41 (±0,21)	0,62 (±0,31)	0,62 (±0,31)	0,25 (±0,13)	0,36 (±0,18)	0,58 (± 0,29)	0,68 (± 0,34)	0,43 (±0,22)	0,42 (±0,21)	0,54 (±0,27)	0,49 (±0,25)	0,25 (± 0,13)
Inseticida												
flonicamida	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,079 (±0,040)	nd	nd	nd	nd	nd

(a) nd – Não detetado.

Quadro 5 - Valores das propriedades físico-químicas e de partição ambiental, assim como da respetiva distribuição ambiental prevista para o compartimento água, dos pesticidas detetados em águas de superfície do AHLGVFX, em 2021.

Pesticida	Massa molecular (g/mol)	Ponto de fusão (°C)	Pressão de vapor (Pa)	Solubilidade em água (mg/L)	Constante da lei de Henry (Pa/m ³ /mol)	Classificação dos pesticidas (Mackay et al., 1996b)	Coefficiente de partição octanol-água (log Kow)	Coefficiente de partição carbono orgânico-água (K _{oc})	Distribuição ambiental prevista água (PED) ⁽²⁾ (%)	Classificação PED para a água ^{(3) (4)}
Fungicida										
azoxistrobina	403,4	116	1,1x10 ⁻¹⁰	6,7	7,4x10 ⁻⁹	2	2,5	589	42,27	AM
o-fenilfenol	170,21	56,7	0,474	560	0,14	1	3,18	2020 ⁽³⁾	18,21	AMB
flutriafol	301,29	130	4x10 ⁻⁷	95	1,27x10 ⁻⁶	1	2,3	75,9 ⁽³⁾	85,64	AME
Herbicida										
azimsulfurão	424,40	170	4x10 ⁻⁹	1050	5x10 ⁻¹⁰	2	-1,4	73,8	85,98	AME
bentazona	240,3	139	1,7x10 ⁻⁴	7112	7,02x10 ⁻⁵	1	-0,46	55,3	89,11	AME
clomazona	239,7	33,9	2,7x10 ⁻²	1212	5,9x10 ⁻³	1	2,58	300	60,09	AE
glifosato	169,1	189,5	1,31x10 ⁻⁵	10500	2,10x10 ⁻⁷	1	-3,2	1424	24,12	AB
imazamox	305,34	166,3	1,33x10 ⁻⁵	626000	4,9x10 ⁻¹²	1	5,36	11,6	96,42	AME
MCPA	200,62	116	0,4x10 ⁻³	29390	5,50x10 ⁻⁵	1	-0,81	74	85,95	AME
oxadiazão	345,2	88,5	6,7x10 ⁻⁴	0,57	3,8x10 ⁻²	1	5,33	3200	12,36	AMB
Metabolito do glifosato										
AMPA ⁽¹⁾	111	290 ⁽⁴⁾	2,88x10 ⁻⁴⁽⁴⁾	1466561	1,60x10 ⁻¹	1	-1,63	2002	18,33	AMB
Inseticida										
flonicamida	229,16	157,5	9,43x10 ⁻⁷	5200	4,20x10 ⁻⁸	1	-0,24	1,6	99,65	AME

Ácido aminometilfosfónico (AMPA) (metabolito do glifosato). (2) (Silva & Cerejeira, 2012). (3) Se PED<20%: Afinidade muito baixa (AMB); se 20%≤PED<40%: Afinidade baixa (AB); se 40%≤PED<60%:

Afinidade média (AM); se 60%≤PED<80%: Afinidade elevada (AE); se PED≥80%: Afinidade muito elevada (AME). (4) (EPA, s.d.)

5.2 Avaliação do risco dos pesticidas individuais para o ecossistema aquático

Nenhum dos pesticidas detetados é uma substância prioritária em águas de superfície (*vide* Quadro 1). No entanto, o herbicida bentazona é um poluente específico em Portugal, mas não ultrapassa a respetiva norma de qualidade em águas superficiais interiores (80 µg/l; *vide* Quadro 2). O herbicida oxadiazão esteve incluído na primeira lista de vigilância das substâncias para monitorização a nível da União, tal como estabelece o artigo 8.o-B da Diretiva 2008/105/CE (PECUE, 2015). Em 2017, a Comissão analisou os dados do primeiro ano de monitorização das substâncias da primeira lista de vigilância. Com base nessa análise, concluiu que se dispunha de dados de monitorização de alta qualidade suficientes para a substância oxadiazão e outras mais, pelo que deviam ser retiradas da lista de vigilância (PECUE, 2018).

Tendo em conta as propostas de normas de qualidade para alguns dos pesticidas detetados (fungicida azoxistrobina, os herbicidas bentazona, glifosato, MCPA e o metabolito AMPA) estabelecidas pelo *Ecotox Centre* do *Federal Office for the Environment* na Suíça (*Ecotox Centre*, s.d.); Quadro 6), nomeadamente com a norma de qualidade ambiental que avalia a probabilidade de potenciais efeitos tóxicos para os organismos aquáticos nas próximas 24 a 96 horas, não existe risco para o ecossistema aquático provocado pela exposição individual a curto prazo daqueles pesticidas, quando comparada com as respetivas concentrações medidas. Para os restantes pesticidas detetados, foram recolhidos da base de dados NORMAN Ecotoxicology Database ((NORMAN, s.d.) ; Quadro 6), as normas de qualidade ambiental expressas em valor médio anual ou concentração previsível sem efeitos com base em dados de toxicidade crónica e experimentais. Na inexistência de *endpoints* empíricos suficientes para os organismos aquáticos, o valor P-PNEC provisório foi calculado com base em resultados de previsões dos modelos quantitativos de relação estrutura-atividade (QSAR, *Quantitative Structure-Activity Relationship*). Neste caso, a norma de qualidade ambiental expressa em valor médio anual tem como objetivo garantir a proteção contra a exposição a longo prazo a poluentes no ambiente aquático e deve ser comparada com a média aritmética das concentrações da substância prioritária ou outro poluente medido num determinado ano. A concentração média dos pesticidas em causa não foi calculada porque não foram efetuadas medições ao longo de um período de um ano.

Quadro 6 - Concentração previsivelmente sem efeitos relativa a exposição a curto prazo e prolongada para o compartimento aquático dos pesticidas detetados em amostras de águas de superfície do AHLGVFX, em 2021.

Pesticida	Tipo de norma de qualidade ambiental	Concentração (µg/L)
Fungicida		
azoxistrobina	CMA-NQA	0,55 ⁽¹⁾
o-fenilfenol	Norma de qualidade água provisória	0,9 ⁽²⁾
flutriafol	MA-NQA, poluente específico Dinamarca	31 ^(2,3)
Herbicida		
azimsulfurão	Concentração de qualidade água provisória	0,012 ⁽²⁾
bentazona	CMA-NQA	470 ⁽¹⁾
clomazona	MA-NQA	0,56 ⁽²⁾
glifosato	CMA-NQA	360 ⁽¹⁾
imazamox	Norma de qualidade água provisória	0,011 ⁽²⁾
MCPA	CMA-NQA	6,4 ⁽¹⁾
oxadiazão	Norma de qualidade água provisória	0,088 ⁽²⁾
Metabolito do glifosato		
AMPA	CMA-NQA	1500 ⁽¹⁾
Inseticida		
flonicamida	MA-NQA	62 ⁽²⁾

(1) (Ecotox Centre, s.d.) . (2) (NORMAN, s.d.). (3) (Imer et al., 2014). MA: média anual; CMA: concentração máxima admissível.

Dada a diversidade de valores de normas de qualidade ambiental de diferentes tipos estabelecidos por várias entidades, foram calculadas neste estudo as concentrações previsivelmente sem efeitos para exposição a curto prazo, dividindo o valor mais baixo de dados sobre ecotoxicidade a curto prazo, recolhidos de uma base de dados sobre pesticidas (University of Hertfordshire, s.d.), pelo fator de avaliação 100. No Quadro 7 são apresentados os respetivos valores da concentração letal (efetiva) média para os organismos algas, *Daphnia* e peixes, assim como da respetiva concentração previsivelmente sem efeitos calculada para os pesticidas detetados em amostras de águas de superfície do AHLGVFX recolhidas em A1, A3 e A13, em 2021.

Quadro 7 - Valores da concentração letal (efetiva) média para os organismos algas, *Daphnia* e peixes, assim como da respetiva concentração previsivelmente sem efeitos calculada para os pesticidas detetados em amostras de águas de superfície do AHLGVFX, em 2021.

Pesticida	Algas	<i>Daphnia</i>	Peixes	PNEC
	EC ₅₀	EC ₅₀	LC ₅₀	(AF100)
μg/L				
Fungicida				
azoxistrobina	360	230	470	2,3
o-fenilfenol	850	2700	4000	8,5
flutriafol	12000	67000	33000	120
Herbicida				
azimsulfurão	11	378000	154000	0,11
bentazona	10100	100000	100000	101
clomazona	136	12700	14400	1,36
glifosato	19000	100000	100000	190
imazamox	29100	100000	97000	291
MCPA	79800	190000	72000	720
oxadiazão	4	2400	1200	0,04
Metabolito do glifosato				
AMPA	191000	100000	100000	1000
Inseticida				
flonicamina	100000	100000	100000	1000

5.3 Avaliação do risco das misturas de pesticidas para o ecossistema aquático: abordagem com base no modelo adição da concentração e nos quocientes de risco

No Quadro 8 é apresentada a frequência de excedência do $RQ_{MEC/PNEC}$, RQ_{STU} e do STU máximo para algas, *Daphnia* e peixes dos compostos de pesticidas detetados em águas de superfície do AHLGVFX.

Apenas o local de amostragem A3 no AHLGVFX apresentou os quocientes de risco das misturas, $RQ_{MEC/PNEC}$ e RQ_{STU} , superiores a 1, em três amostras de águas de superfície recolhidas em junho, julho e outubro, sendo que a relação entre ambos foi inferior ao número considerado de níveis tróficos, como demonstrado por Backhaus e Faust (2012), alcançando valores próximos de 1. Este resultado indica a ausência de mecanismos específicos dos

componentes da mistura para os três diferentes grupos de organismos aquáticos, ocorrendo domínio da sensibilidade das espécies, protagonizado pelas algas. Este grupo taxonómico apresentou a maior sensibilidade prevista para as misturas de pesticidas (máxima soma das unidades tóxicas de todos os níveis tróficos considerados) detetados em amostras de águas de superfícies do AHLGFVX (Quadro 8). Este resultado é consistente com os perfis ecotoxicológicos dos compostos de pesticidas detetados, principalmente de herbicidas para os quais as algas são mais sensíveis do que os animais aquáticos, assim como com a maior concentração e frequência de deteção.

Quadro 8 - Frequência de excedência de $RQ_{MEC/PNEC}$, RQ_{STU} e frequência do máximo STU para algas, *Daphnia* e peixes em amostras de águas de superfície do AHLGVFX.

Local de colheita	Nº de amostras	Freq. $RQ_{MEC/PNEC}$ (%)	Freq. RQ_{STU} (%)	Freq. máx (%)			Pesticida
				STUalgas	STU <i>Daphnia</i>	STUpeixes	
A1	4	0	0	0	0	0	-
A3	4	75	75	100	0	0	oxadiazão
A13	4	0	0	0	0	0	-

(a) Frequência de excedência do $RQ_{MEC/PNEC} = \sum n/N$, em que n representa o número de amostras com $RQ_{MEC/PNEC} > 1$ e N representa o número total de amostras de água de superfície recolhidas, em cada local de colheita, no AHLGVFX. (b) Frequência de excedência do $RQ_{STU} = \sum n/N$, em que n representa o número de amostras com $RQ_{STU} > 1$ e N representa o número total de amostras de água de superfície recolhidas, em cada local de colheita, no AHLGVFX. (c) Frequência do STU máximo = $\sum n/N$, em que n representa o número de amostras com o valor mais elevado de STU para algas, *Daphnia* e peixes e N representa o número total de amostras de água de superfície, em cada local de colheita, no AHLGVFX, com $RQ_{STU} > 1$. (d) Pesticida(s) com maior TU para algas, *Daphnia* ou peixes no RQ_{STU} .

A Figura 8 apresenta gráficos de dispersão da relação cumulativa máxima (escala linear, mínimo 1) *versus* o quociente de risco da soma das unidades tóxicas para as algas (escala logarítmica) dos compostos de pesticidas detetados em águas de superfície do AHLGVFX. Tal como se observa na Figura 8, nas três amostras com o quociente de risco da soma das unidades tóxicas para as algas superior a 1, os valores da relação cumulativa máxima foram de 2,024, 1,296 e 1,020, indicando que o herbicida oxadiazão contribuiu com 49, 77 e 98% da toxicidade da mistura, respetivamente. Este resultado deve-se sobretudo ao facto de, nestas três amostras, ser o pesticida com maior toxicidade para o grupo taxonómico algas, seguido do herbicida azimsulfurão (*vide* Quadro 7).

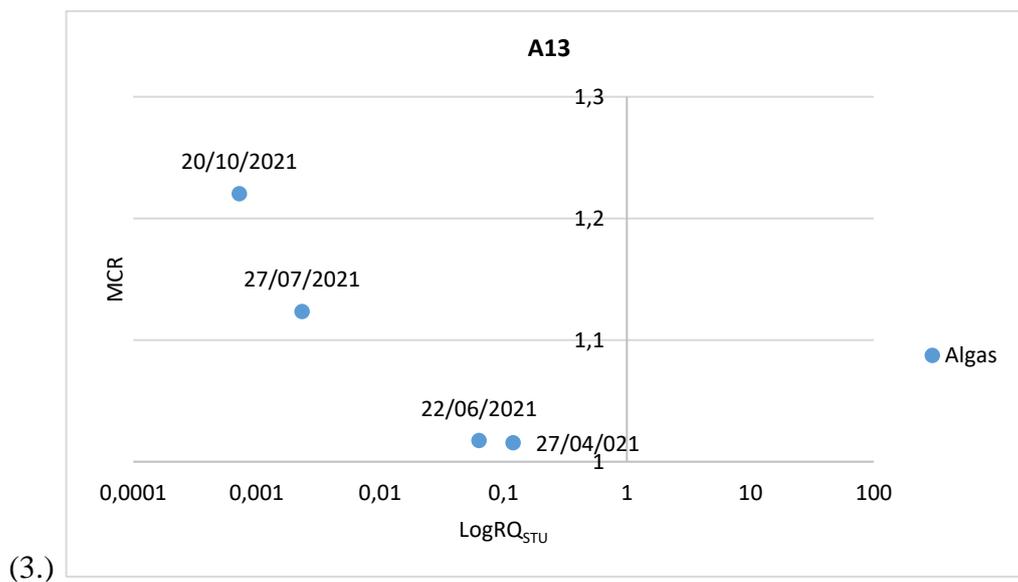
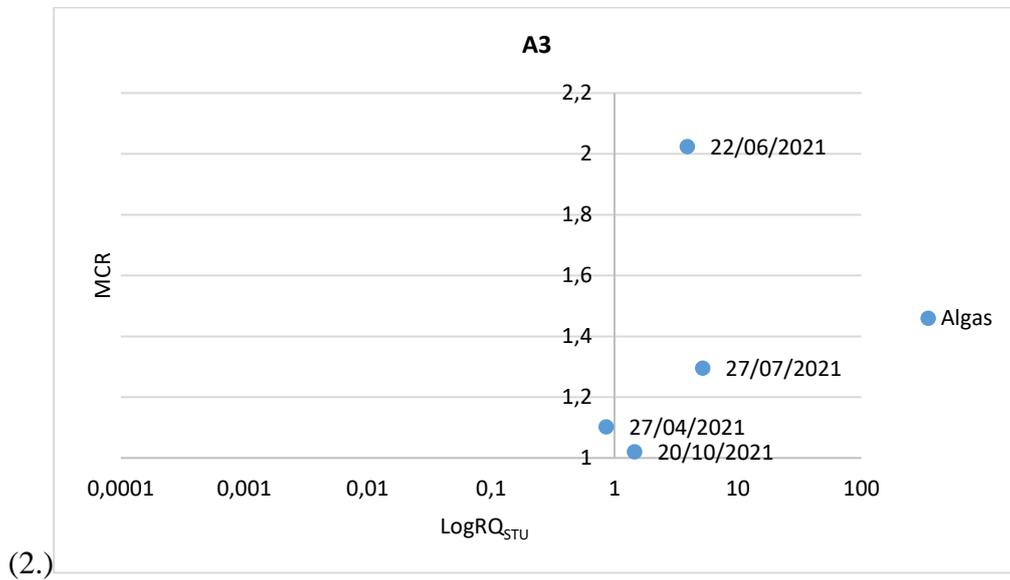
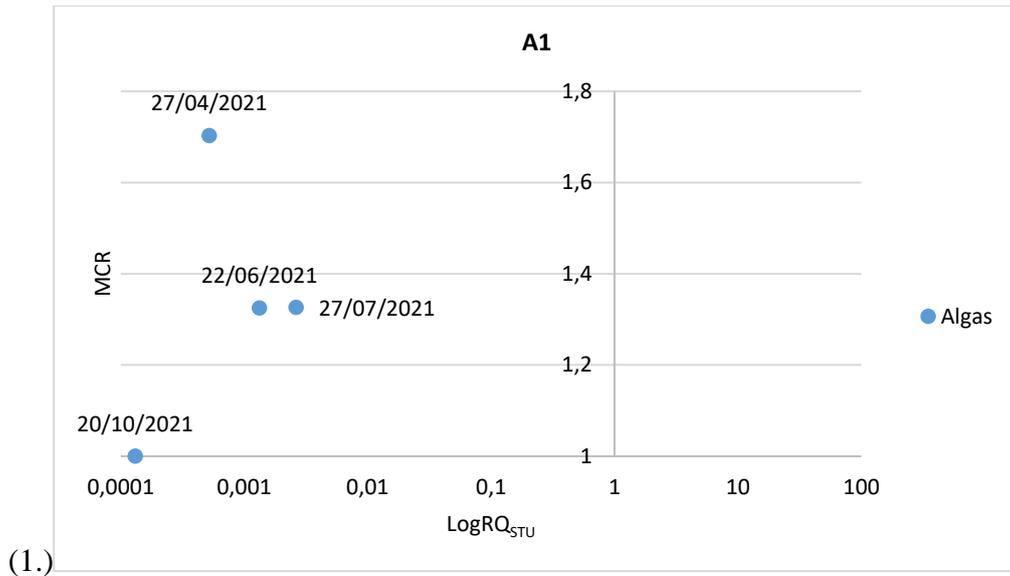


Figura 8 - Log-linear MCR *versus* maxRQ_{STU} para as algas em compostos de pesticidas detetados nas águas superficiais dos locais de amostragem A1 (1.), A3 (2.) e A13 (3.) no AHLGVFX, em 2021.

Os herbicidas oxadiazão e azimsulfurão possuem modos de ação diferentes relativamente ao seu combate a infestantes, com base na consulta ao *Herbicide Resistance Action Committee* (HRAC, s.d.), nomeadamente ao nível da produção de espécies reativas de oxigénio pela ativação da luz e do metabolismo celular, respetivamente. No entanto, dada a proximidade taxonómica das plantas com as algas, a sensibilidade é maior para estes organismos pertencentes também aos produtores primários. Este facto comprova que a presença dos resíduos de pesticidas não representa, por si só, risco, dependendo este aspeto da concentração e da toxicidade relativa dos compostos para os organismos presentes no ecossistema.

Junghans et al. (2006) observou que a relação cumulativa máxima, ou seja, a razão da soma das unidades tóxicas sobre a unidade tóxica máxima, para um determinado grupo taxonómico, serve também para informar se os modelos da adição da concentração e ação independente produzem estimativas similares ou divergentes da toxicidade da mistura. Tendo em consideração que o grupo taxonómico algas foi o que apresentou a maior soma das unidades tóxicas para todas as amostras de águas de superfície do AHLGVFX, o Quadro 9 apresenta a relação máxima possível entre os valores de EC₅₀ das misturas de pesticidas previstos pelos modelos ação independente e adição da concentração, tendo em consideração o número de componentes da mistura.

Quadro 9 - Relação cumulativa máxima (MCR) pelo qual o modelo adição da concentração pode prever uma toxicidade superior à estimada pelo modelo ação independente, tendo em conta o número de componentes da mistura e o grupo taxonómico com maior soma das unidades tóxicas (algas), em águas de superfície do AHLGVFX, em 2021.

Local de colheita	27/04		22/06		27/07		20/10	
	N.º comp. mistura	MCR						
A1	2	1,703	2	1,325	3	1,326	1	1
A3	5	1,103	7	2,024	9	1,296	5	1,020
A13	4	1,016	3	1,017	2	1,123	2	1,220

Para cada amostra de água de superfície recolhida no AHLGVFX, a relação cumulativa máxima pelo qual o modelo adição da concentração estima uma toxicidade superior à do modelo ação independente é inferior ao número de componentes da mistura (entre um e nove) e nunca excede um fator de 2,024 (para 7 componentes). Por outro lado, este valor indica também que são subestimados valores iguais ou inferiores a 51% da toxicidade da amostra, em caso de opção pela abordagem de avaliação do risco produto-a-produto.

5.4 Avaliação do risco das misturas dos pesticidas para o ecossistema aquático: abordagem com base na distribuição da sensibilidade de espécies e nos modelos adição da concentração e ação independente

No Quadro 10 são apresentados os valores estimados em logaritmo decádico da concentração média ($MuAcute-EC_{50}$) e do declive ($SigmaAcute-EC_{50}$) da distribuição da sensibilidade de espécies para cada pesticida detetado em amostras de água de superfície do AHLGVFX, assim como o número de dados de toxicidade aguda ($ToxData-Acute EC_{50}$), o número de espécies ($Species-Acute EC_{50}$), os principais taxa (principalmente classes e ordens taxonómicas; $TaxClass-Acute EC_{50}$), e o código de qualidade quatro dígitos ($QualityScore-Acute EC_{50}$). Este último indica o tipo de informação utilizado na distribuição da sensibilidade de espécies de cada pesticida, nomeadamente a disponibilidade de dados, o número de taxa avaliados, e a qualidade dos dados originados e da extrapolação, conforme descrito por Posthuma et al. (2019b) (*vide* Anexo VI).

Quadro 10 - Concentração média e desvio padrão estimados, ajustando o modelo log-normal da distribuição da sensibilidade de espécies a um conjunto de dados ecotoxicológicos agudos ¹⁰log-transformados, observados em ensaios padronizados de uma única espécie e substância química.

Pesticida	ToxData-Acute EC ₅₀	Species-Acute EC ₅₀	TaxClass-Acute EC ₅₀	QualityScore- Acute EC ₅₀	MuAcute EC ₅₀	SigmaAcute EC ₅₀
Fungicida						
azoxistrobina	28	19	6	1111	2,65	0,47
o-fenilfenol	29	27	3	1111	3,45	0,80
flutriafol	20	15	7	1111	4,06	0,74
Herbicida						
azimsulfurão	-	-	-	-	-	-
bentazona	14	11	4	1111	5,12	0,59
clomazona	13	36	5	1111	3,91	0,81
glifosato	75	36	10	1111	4,63	0,88
imazamox	20	10	6	1225	3,7	1,63

Pesticida	ToxData-Acute EC₅₀	Species-Acute EC₅₀	TaxClass-Acute EC₅₀	QualityScore- Acute EC₅₀	MuAcute EC₅₀	SigmaAcute EC₅₀
MCPA	40	22	8	1111	4,46	1,11
oxadiazão	35	14	3	1111	3,16	0,51
Metabolito do glifosato						
AMPA	4	4	4	1311	5,3	0,55
Inseticida						
flonicamida	10	7	4	1211	4,98	0,22

- sem dados.

No Quadro 11 é apresentada a pressão tóxica, em termos da fração de espécies potencialmente afetada, calculada através da aplicação da distribuição da sensibilidade de espécies e dos modelos da adição da concentração e da ação independente, em amostras de água de superfície da AHLGVFX. Os valores obtidos, muito próximos de zero, não diferem relativamente aos dois modelos de previsão de toxicidade das misturas, sendo maiores para as amostras de águas de superfícies recolhidas no local de colheita A3 no AHLGVFX, em junho e julho de 2021. A probabilidade da concentração aguda EC₅₀ ser excedida para quaisquer dos pesticidas e dos organismos aquáticos expostos, nestas duas amostras, situa-se entre 0,180 e 0,184%, o que significa que uma proporção de 0,180-0,184 das espécies pode ser afetada.

Quadro 11 - Pressão tóxica, em termos da fração de espécies potencialmente afetada (%), calculada através da aplicação da abordagem da distribuição da sensibilidade de espécies e dos modelos da adição da concentração e da ação independente, em amostras de água de superfície do AHLGVFX, em 2021.

Local de colheita no AHLGVFX	27/04		22/06		27/07		20/10	
	CA	IA	CA	IA	CA	IA	CA	IA
A1	1,309x10 ⁻⁹	1,310x10 ⁻⁹	5,973x10 ⁻⁸	5,975x10 ⁻⁸	1,551x10 ⁻⁹	1,555x10 ⁻⁹	0	0
A3	8,559x10 ⁻⁸	2,438x10 ⁻⁷	0,183	0,184	0,180	0,182	6,717x10 ⁻⁹	1,168x10 ⁻⁸
A13	3,168x10 ⁻⁷	5,041x10 ⁻⁷	1,649 x10 ⁻⁴	1,749 x10 ⁻⁴	0	0	0	0

CA-modelo da adição da concentração; IA-modelo da ação independente

Como se utilizaram dados ecotoxicológicos agudos EC₅₀ para calcular as distribuições da sensibilidade de espécies, uma fração de espécies potencialmente afetada para múltiplas

substâncias de 0,180-0,184% significa, também, que podemos interpretar estes resultados, com base na associação empírica entre o fração potencialmente afetada-EC₅₀ e a perda de espécies encontrada em múltiplos estudos, com redução na biodiversidade (Posthuma et al., 2019b).

6. Conclusões

Este trabalho de dissertação teve como principal objetivo a avaliação do risco aquático de misturas de pesticidas no Aproveitamento Hidroagrícola Lezíria Grande de Vila Franca de Xira (AHLGVFX), através de métodos baseados nos componentes das misturas. Apresentam-se seguidamente as principais conclusões deste estudo.

As águas de superfície foram recolhidas em três locais importantes de adução do aproveitamento hidroagrícola da Lezíria Grande de Vila Franca de Xira (AHLGVFX), A1, A3 e A13, em 27/04, 22/06, 27/07 e 20/10, em 2021, durante o período de rega e aplicação de pesticidas, totalizando 12 amostras. As 12 amostras de águas de superfície foram analisadas relativamente a pacotes analíticos de amplo espectro de pesticidas e revelaram a ocorrência de misturas de pesticidas.

Os pesticidas detetados foram os herbicidas azimsulfurão, bentazona, clomazona, imazamox, MCPA e glifosato, os fungicida azoxistrobina, o-fenilfenol, flutriafol e o insecticida flonicamida, além do metabolito do herbicida glifosato, AMPA. As suas concentrações nas amostras de águas de superfície refletem o seu potencial de contaminação para aquele compartimento, calculado através do modelo de fugacidade de Mackay (Nível I), os fatores ambientais, a sua utilização nas principais culturas do AHLGVFX, assim como no AH do Vale de Sorraia, nomeadamente na cultura do arroz, e a estreita relação do modo de produção desta cultura com a água.

Dos pesticidas detetados, e tendo em conta a lista das substâncias prioritárias e dos poluentes específicos para avaliação do estado químico e do estado ecológico nas massas de água superficiais, respetivamente, apenas o herbicida bentazona é um poluente específico em Portugal. Apesar de ter sido o pesticida com maior concentração quantificada (8 µg/L), não ultrapassou a respetiva norma de qualidade ambiental (80 µg/L).

Os 12 pesticidas detetados não constituem risco individual para os organismos aquáticos. No entanto, em três amostras recolhidas no local de amostragem A3 no AHLGVFX, em junho, julho e outubro, as misturas de pesticidas encontradas revelaram risco para o ecossistema aquático, através do cálculo de dois tipos de quocientes de risco para as misturas. Os produtores primários, representados pelas algas, são o grupo taxonómico mais sensível às misturas detetadas nestas amostras, contribuindo o herbicida oxadiazão com pelo menos 50% da toxicidade da mistura.

Neste estudo, a aplicação do conceito da relação cumulativa máxima revelou que a quantidade de informação, relativamente ao risco das 12 amostras de águas de superfície, “perdida” por não se efetuar uma avaliação de risco cumulativa, é igual ou inferior a 51%. Tendo em conta o número de componentes da mistura, entre um e nove, os baixos valores de relação cumulativa máxima

implicam que os modelos de adição e ação independente estimam toxicidades semelhantes da mistura.

A avaliação do risco das misturas dos pesticidas para o ecossistema aquático em águas de superfície do AHLGVFX revelou que a maior fração de espécies potencialmente afetada ou pressão tóxica, representando um nível superior com maior utilidade e relevância para gestão do risco, ocorreu no local de colheita A3 no AHLGVFX. Estes resultados, sendo bastante próximos de zero, permitem concluir que a probabilidade de exceder as concentrações EC_{50} para as espécies aquáticas é muito baixa, além de que existe apenas uma pequena diferença entre a avaliação assumindo os modelos adição da concentração e ação independente.

Vários estudos já demonstraram que, em águas de superfície, o cálculo do risco das misturas de pesticidas é normalmente limitado a um reduzido número de substâncias dominantes. Por esta razão, a construção de bases de dados de exposição e de efeitos para a frequência de ocorrência de combinações de pesticidas, suscetíveis de dominar o potencial de risco em massas de água de zonas agrícolas é um importante caminho a desenvolver.

Em síntese, os resultados obtidos são importantes para identificar locais de não conformidade com a legislação, em termos de qualidade ambiental, possibilitando a criação de uma lista prioritária de misturas de pesticidas com potencial risco aquático e assim reforçar as abordagens preditivas utilizadas para fins regulamentares. Este estudo pode, ainda, ser útil para avaliar as atuais medidas de controlo que se baseiam principalmente em substâncias químicas individuais. As conclusões aqui apresentadas são também um importante ponto de partida para o início de outros estudos sobre a qualidade de água de rega e os seus efeitos tóxicos sobre organismos aquáticos e terrestres, nomeadamente sobre culturas agrícolas.

No âmbito da utilização sustentável de produtos fitofarmacêuticos é importante que os utilizadores profissionais saibam dar preferência aos produtos fitofarmacêuticos de baixo risco ou a alternativas não químicas, à utilização de tecnologias de redução da deriva e a medidas de redução dos riscos, devendo receber formação adequada sobre o destino, comportamento ambiental, toxicologia e ecotoxicologia destes produtos.

7. Referências bibliográficas

- ABLGVFX, Associação de Beneficiários da Lezíria Grande de Vila Franca de Xira (s.d.). *Associação de Beneficiários da Lezíria Grande de Vila Franca de Xira*. Acedido em janeiro 10, 2022, de www.ablgvfx.pt
- ABLGVFX, Associação de Beneficiários da Lezíria Grande de Vila Franca de Xira (2019). *AH Lezíria Grande de Vila Franca de Xira - Desafios para além da gestão da água. XII Jornadas FENAREG 2019*.
- Aldenberg, T., Jaworska, J., & Traas, T. (2002). Normal species sensitivity distributions in probabilistic ecological risk assessment. In L. Posthuma, G. Suter, & T. Traas (Eds.), *Species sensitivity distributions in ecotoxicology* (Lewis Publ, pp. 49–102).
- Altenburger, R., Arrhenius, Å., Backhaus, T., Coors, A., Faust, M., & Zitzkat, D. (2014). Ecotoxicological combined effects from chemical mixtures - Part 1: relevance and adequate consideration in environmental risk assessment of plant protection products and biocides. Report No. (UBA-FB) 001789/1. In *Environmental Research of the Federal Ministry of the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety* (Section IV). Federal Environment Agency. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte_92-2013_ecotoxicological_combined_effects_from_chemical_mixtures_part_1.pdf%0Apapers3://publication/uuid/40058FA6-D57A-43B8-9E94-A7C5711DD37C
- APA, Agência Portuguesa do Ambiente (2021). Critérios para a Classificação das Massas de Água - Ficha Técnica. *Ficha Técnica, DRH/DEQA 2021*.
- ARBVS. (s.d.). *Associação de Regantes e Beneficiários do Vale do Sorraia*. Acedido em fevereiro 4, 2022, de www.arbvs.pt
- Backhaus, T., & Faust, M. (2012). Predictive environmental risk assessment of chemical mixtures: A conceptual framework. *Environmental Science and Technology*, 46(5), 2564–2573. <https://doi.org/10.1021/es2034125>
- Brack, W., Hollender, J., de Alda, M. L., Müller, C., Schulze, T., Schymanski, E., Slobodnik, J., & Krauss, M. (2019). High-resolution mass spectrometry to complement monitoring and track emerging chemicals and pollution trends in European water resources. *Environmental Sciences Europe*, 31(1). <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0230-0>
- Braga, L. M. de C. S. e C. (2009). *Aplicação prática da Norma NP EN ISO / IEC 17025* :

Apresentação de dois casos de estudo. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

- Brock, T. C. M. (2013). Priorities to improve the ecological risk assessment and management for pesticides in surface water. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 9(3), e64–e74. <https://doi.org/10.1002/ieam.1429>
- Calamari, D., & Vighi, M. (1992). A proposal to define quality objectives for aquatic life for mixtures of chemical substances. *Chemosphere*, 25(4), 531–542. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(92\)90285-Y](https://doi.org/10.1016/0045-6535(92)90285-Y)
- Campos, J., & Madaleno, C. (2020). A complexidade do aproveitamento hidroagrícola da Lezíria Grande de Vila Franca de Xira. *AGROTEC*, 34, 22–24.
- Carvalho, R. N., Arukwe, A., Ait-Aissa, S., Bado-Nilles, A., Balzamo, S., Baun, A., Belkin, S., Blaha, L., Brion, F., Conti, D., Creusot, N., Essig, Y., Ferrero, V. E. V., Flander-Putrlé, V. V., Fürhacker, M., Grillari-Voglauer, R., Hogstrand, C., Jonáš, A., Kharlyngdoh, J. B., ... Lettieri, T. (2014). Mixtures of chemical pollutants at European legislation safety concentrations: How safe are they? *Toxicological Sciences*, 141(1), 218–233. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfu118>
- Cerejeira, M. J., & Silva, E. (2019). *Aquatic risk assessment of pesticides. Concepts and applications in portuguese river basins.* ISAPress.
- De Zwart, D., & Posthuma, L. (2005). Complex mixture toxicity for single and multiple species: Proposed methodologies. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(10), 2665–2676. <https://doi.org/10.1897/04-639R.1>
- DGAV, Direção Geral da Alimentação e Veterinária. (s.d.). *SIFITO - Sistema de gestão das autorizações de produtos fitofarmacêuticos.* Acedido em janeiro 10, 2022, de <https://sifito.dgav.pt>
- EC, European Commission (2005). *Guidance document n° 13. Overall approach to the classification of ecological status and ecological potential.* Working Group 2A.
- EC, European Commission (2011). *Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance document N° 27. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards.* European Commission, Technical Report 2011-055. <https://doi.org/10.2779/43816>
- EC, European Commission (2018). *Technical Guidance For Deriving Environmental Quality*

- Standards Guidance Document No. 27 -Updated version 2018. Document endorsed by EU Water Directors at their meeting in Sofia on 11-12 June 2018. *European Community Report*, 27, 210p.
- ECHA, European Chemicals Agency (s.d.). *C&L Inventory*. Acedido em janeiro 14, 2021, de <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database>
- ECHA, European Chemicals Agency (2011). *Guia de orientação sobre requisitos de informação e avaliação da segurança química Parte B : Avaliação do perigo. 2.1*, 74.
- Ecotox Centre. (s.d.). *Proposals for acute and chronic quality standards*. Acedido em fevereiro 14, 2021, de <https://www.ecotoxcentre.ch/expert-service/quality-standards/proposals-for-acute-and-chronic-quality-standards/>
- EEA, European Environmental Agency (2018a). *Chemicals in European waters. Knowledge developments. Report No 18/2018* (Issue 18). Office of the European Union.
- EEA, European Environmental Agency (2018b). *European waters-assessment of status and pressures. Report No 7/2018* (EEA Report). Office of the European Union. <https://doi.org/10.4324/9780203938607>
- EPA, Environmental Protection Agency (s.d.). *Composition toxic chemicals dashboard*. Acedido em outubro 3, 2021, de <https://comptox.epa.gov/dashboard/>
- Eurofins. (s.d.). *Worldwide excellence in bio-analytical testing*. Acedido em outubro 7, 2021, de <https://www.eurofins.pt/>
- Faust, M., Backhaus, T., Altenburger, R., Dulio, V., van Gils, J., Ginebreda, A., Kortenkamp, A., Munthe, J., Posthuma, L., Slobodnik, J., Tollefsen, K. E., van Wezel, A., & Brack, W. (2019). Prioritisation of water pollutants: the EU Project SOLUTIONS proposes a methodological framework for the integration of mixture risk assessments into prioritisation procedures under the European Water Framework Directive. *Environmental Sciences Europe*, 31(1). <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0239-4>
- FRAC, Fungicide Resistance Action Committee (2021). FRAC Code List ©* 2021: Fungal control agents sorted by cross resistance pattern and mode of action (including coding for FRAC Groups on product labels). In *Fungicide Resistance Action Committee*. https://www.frac.info/docs/default-source/publications/frac-code-list/frac-code-list-2021-final.pdf?sfvrsn=f7ec499a_2
- Gustavsson, B. M., Kreuger, J., Bundschuh, M., & Backhaus, T. (2017a). Pesticide mixtures

- in the Swedish streams: Environmental risks, contributions of individual compounds and consequences of single-substance oriented risk mitigation. *Science of the Total Environment*, 598, 973–983. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.122>
- Gustavsson, B. M., Magnér, J., Carney Almroth, B., Eriksson, M. K., Sturve, J., & Backhaus, T. (2017b). Chemical monitoring of Swedish coastal waters indicates common exceedances of environmental thresholds, both for individual substances as well as their mixtures. *Marine Pollution Bulletin*, 122(1–2), 409–419. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.082>
- HRAC, Herbicide Resistance Action Committee (s.d.). *Global herbicide classification lookup*. Acedido em agosto 30, 2021, de <https://hracglobal.com/tools/classification-lookup/?s=Terbutryn+&mode=&letter=&number=#classificationLookup>
- INE, Instituto Nacional de Estatísticas (2021). *Recenseamento Agrícola - Análise dos principais resultados - 2019* (Instituto Nacional de Estatística (ed.)). <https://www.ine.pt>
- IRAC, Insecticide Resistance Action Committee (2020). IRAC mode of action classification scheme version 9.4. In Crop Life (Ed.), *Insecticide Resistance Action Committee* (Issue March). www.irc-online.org
- Irmer, U., Rau, F., Arle, J., Claussen, U., & Mohaupt, V. (2014). *Ecological environmental quality standards of “River Basin Specific Pollutants” in surface waters - update and development analysis of a comparison between EU member states. March 2014.*
- Junghans, M., Backhaus, T., Faust, M., Scholze, M., & Grimme, L. H. (2006). Application and validation of approaches for the predictive hazard assessment of realistic pesticide mixtures. *Aquatic Toxicology*, 76(2), 93–110. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.10.001>
- Kortenkamp, A. (2009). State of the art report on mixture toxicity-final report. *ECCM 2016 - Proceeding of the 17th European Conference on Composite Materials, December.*
- Kortenkamp, A., Faust, M., Backhaus, T., Altenburger, R., Scholze, M., Müller, C., Ermler, S., Posthuma, L., & Brack, W. (2019). Mixture risks threaten water quality: the European Collaborative Project SOLUTIONS recommends changes to the WFD and better coordination across all pieces of European chemicals legislation to improve protection from exposure of the aquatic environment to . *Environmental Sciences Europe*, 31(1). <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0245-6>

- Lanças, F. M. (2009). A cromatografia líquida moderna e a espectrometria de massas: Finalmente “compatíveis”? *Scientia Chromatographica*, *1*, 35–61. <http://doi.editoracubo.com.br/10.4322/sc.2013.005>
- Lindim, C., de Zwart, D., Cousins, I. T., Kutsarova, S., Kühne, R., & Schüürmann, G. (2019). Exposure and ecotoxicological risk assessment of mixtures of top prescribed pharmaceuticals in Swedish freshwaters. *Chemosphere*, *220*, 344–352. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.118>
- Loewe, S., & Muischnek, H. (1926). Über Kombinationswirkungen. 1. Mitteilung: Hilfsmittel der Fragestellung. *Naunyn-Schmiedebergs Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.*, *114*, 313–326.
- MacBean, C. (2012). *The pesticide manual: a world compendium*. (sixteenth). British Crop Protection Council.
- Mackay, D. (2001). *Multimedia environmental models: The fugacity approach* (Second). Lewis Publishers.
- Mackay, D., Di Guardo, A., Paterson, S., & Cowan, C. E. (1996a). Evaluating the environmental fate of a variety of types of chemicals using the EQC model. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *15*(9), 1627–1637. <https://doi.org/10.1002/etc.5620150929>
- Mackay, D., Di Guardo, A., Paterson, S., Kicsi, G., & Cowan, C. E. (1996b). Assessing the fate of new and existing chemicals: A five-stage process. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *15*(9), 1618–1626. <https://doi.org/10.1002/etc.5620150928>
- Mackay, D., Shiu, W. Y., Ma, K., & Lee, S. C. (2006). Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. In *Chemphyschem A European Journal Of Chemical Physics And Physical Chemistry: Vols. I, II, III* (Second, Issue 14). CRC Press. <http://www.crcnetbase.com/doi/book/10.1201/9781420044393>
- Malaj, E., Von Der Ohe, P. C., Grote, M., Kühne, R., Mondy, C. P., Usseglio-Polatera, P., Brack, W., & Schäfer, R. B. (2014). Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *111*(26), 9549–9554. <https://doi.org/10.1073/pnas.1321082111>
- Massei, R., Busch, W., Wolschke, H., Schinkel, L., Bitsch, M., Schulze, T., Krauss, M., &

- Brack, W. (2018). Screening of Pesticide and Biocide Patterns As Risk Drivers in Sediments of Major European River Mouths: Ubiquitous or River Basin-Specific Contamination? *Environmental Science and Technology*, 52(4), 2251–2260. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04355>
- Munz, N. A., Burdon, F. J., de Zwart, D., Junghans, M., Melo, L., Reyes, M., Schönenberger, U., Singer, H. P., Spycher, B., Hollender, J., & Stamm, C. (2017). Pesticides drive risk of micropollutants in wastewater-impacted streams during low flow conditions. *Water Research*, 110, 366–377. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.001>
- Napierska, D., Sanseverino, I., Loos, R., Gómez Cortés, L., Niegowska, M., & Lettieri, T. (2018). *Modes of action of the current Priority Substances list under the Water Framework Directive and other substances of interest*. Publications Office of the European Union. <https://doi.org/10.2760/226911>
- Natural.PT. (s.d.). *Reserva Natural do Estuário do Tejo*. Acedido em setembro 29, 2021, de <https://natural.pt/protected-areas/reserva-natural-estuário-tejo?locale=pt>
- NORMAN. (s.d.). *NORMAN - Ecotoxicology Database*. Acedido em fevereiro 13, 2022, de <https://www.norman-network.com/nds/ecotox/>
- Parnis, J. M., & Mackay, D. (2021). *Multimedia environmental models - the fugacity approach* (Third). CRC Press.
- PECUE, Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia (2000). Directiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Outubro de 2000, que estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água. *Jornal Oficial Das Comunidades Europeias L 327 de 22.12.2001*, 7, 1–72.
- PECUE, Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia (2006). Regulamento (CE) n.º 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho de 18 de Dezembro de 2006 relativo ao registo, avaliação, autorização e restrição de substâncias químicas (REACH), que cria a Agência Europeia das Substâncias Químicas, que altera a Direct. *Jornal Oficial Da União Europeia L 327 de 22-12-2001*, 1–73.
- PECUE, Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia (2008). Directiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Dezembro de 2008 , relativa a normas de qualidade ambiental no domínio da política da água, que altera e subsequentemente revoga as Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE,

84/491/C. *Journal Oficial Da União Europeia L. 348 de 24.12.2008*, 14.

PECUE, Parlamento Europeu e do Concelho da União Europeia (2013). Directiva 2013/39/UE do Parlamento Europeu e do Conselho de 12 de Agosto de 2013, que altera as Diretivas 2000/60/CE e 2008/105/CE no que respeita às substâncias prioritárias no domínio da política da água. *Jornal Oficial Das Comunidades Europeias L. 226 de 24.08.2013, 2013*, 1–17.

PECUE, Parlamento Europeu e do Concelho da União Europeia (2015). Decisão de Execução (UE) 2015/495 da Comissão, de 20 de março de 2015 , que estabelece uma lista de vigilância das substâncias para monitorização a nível da União no domínio da política da água nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do. *Jornal Oficial Da União Europeia L 78 de 24-03-2015*, 40–42.

PECUE, Parlamento Europeu e do Concelho da União Europeia (2018). Decisão de Execução (UE) 2018/840 da Comissão, de 5 de junho de 2018, que estabelece uma lista de vigilância das substâncias a monitorizar a nível da União no domínio da política da água, nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conse. *Jornal Oficial Da União Europeia L. 141 de 07.06.2018*, 9–12. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018D0840&from=EN>

PECUE, Parlamento Europeu e do Concelho da União Europeia (2020). Decisão de Execução (EU) 2020/1161 da Comissão de 4 de agosto de 2020 que estabelece uma lista de vigilância das substâncias a monitorizar a nível da União no domínio da política da água, nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conse. *Jornal Oficial Da União Europeia L. 257 de 06.08.2020, 5*, 32–35.

Posthuma, L. (2021). Ecological ERA – Tier 3 ecological risk assessment for combined exposure to multiple chemicals – SSD based mixture risk. *European Food Safety Authority Course*, 15.

Posthuma, L., Altenburger, R., Backhaus, T., Kortenkamp, A., Müller, C., Focks, A., de Zwart, D., & Brack, W. (2019a). Improved component-based methods for mixture risk assessment are key to characterize complex chemical pollution in surface waters. *Environmental Sciences Europe*, 31(1). <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0246-5>

Posthuma, L., Brown, C. D., de Zwart, D., Diamond, J., Dyer, S. D., Holmes, C. M., Marshall, S., & Burton, G. A. (2018). Prospective mixture risk assessment and management prioritizations for river catchments with diverse land uses. *Environmental*

Toxicology and Chemistry, 37(3), 715–728. <https://doi.org/10.1002/etc.3960>

Posthuma, L., Gils, J. van, Zijp, M. C., Meent, D. van de, & Zwart, D. de. (2019b). Species sensitivity distributions for use in environmental protection, assessment, and management of aquatic ecosystems for 12 386 chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 38(4), 905–917. <https://doi.org/10.1002/etc.4373>

Posthuma, L., Richards, S., De Zwart, D., Dyer, S., Sibley, P., Hickey, C., & Altenburger, R. (2008). *Mixture extrapolation approaches*.

Price, P. S., & Han, X. (2011). Maximum cumulative ratio (MCR) as a tool for assessing the value of performing a cumulative risk assessment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 8(6), 2212–2225. <https://doi.org/10.3390/ijerph8062212>

Schäfer, R. B., Gerner, N., Kefford, B. J., Rasmussen, J. J., Beketov, M. A., De Zwart, D., Liess, M., & Von Der Ohe, P. C. (2013). How to characterize chemical exposure to predict ecologic effects on aquatic communities? *Environmental Science and Technology*, 47(14), 7996–8004. <https://doi.org/10.1021/es4014954>

Schäfer, R. B., Kühn, B., Malaj, E., König, A., & Gergs, R. (2016). Contribution of organic toxicants to multiple stress in river ecosystems. *Freshwater Biology*, 61(12), 2116–2128. <https://doi.org/10.1111/fwb.12811>

Silva, E., & Cerejeira, M. J. (2012). Avaliação do risco de pesticidas individuais e suas misturas em águas de superfície. *Revista de Ciências Agrárias*, 35(2), 32–42.

Silva, E., & Cerejeira, M. J. (2015). Concentration addition-based approach for aquatic risk assessment of realistic pesticide mixtures in Portuguese river basins. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(9), 6756–6765. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3857-9>

Silva, E., Daam, M. A., & Cerejeira, M. J. (2015). Predicting the aquatic risk of realistic pesticide mixtures to species assemblages in Portuguese river basins. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 31, 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.11.006>

University of Hertfordshire. (s.d.). *PPDB: Pesticide Properties Data Base*. Acedido em fevereiro 26, 2022, de <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>

Van Gils, J., Posthuma, L., Cousins, I. T., Lindim, C., de Zwart, D., Bunke, D., Kutsarova, S., Müller, C., Munthe, J., Slobodnik, J., & Brack, W. (2019). The European Collaborative

Project SOLUTIONS developed models to provide diagnostic and prognostic capacity and fill data gaps for chemicals of emerging concern. *Environmental Sciences Europe*, 31(1), 8. <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0248-3>

Van Straalen, N. M. (2002). Theory of ecological risk assessment based on species sensitivity distributions. In L. Posthuma, G. Suter, & T. Traas (Eds.), *Species sensitivity distributions in ecotoxicology* (Lewis Publ, pp. 37–48).

ANEXOS

Anexo I: Screening de pesticidas com a técnica de separação analítica LC-MS/MS e técnica de separação analítica LC-MS/MS, apresentando o LOQ para cada pesticida.

Parameters	Parameter	Test	LOQ
	2,4,5-T	SFRT5	0.05 µg/l
	2,4-D	SFRT3	0.05 µg/l
	2,4-DB	SFRT4	0.05 µg/l
	4-CPA	SF5AS	0.05 µg/l
	Bentazone	SFRSR	0.05 µg/l
	Bromoxynil	SFRSS	0.05 µg/l
	Clofinafop	SFRSM	0.05 µg/l
	Clopyralid	SFRT9	0.05 µg/l
	Dalapon	SF5AT	0.5 µg/l
	Dicamba	SFRT7	0.05 µg/l
	Dichlorprop	SFRT6	0.05 µg/l
	Diclofop	SFRSN	0.05 µg/l
	Diffufenzopyr	SFRST	0.05 µg/l
	Dinoseb	SFRTM	0.05 µg/l
	Dinoterb	SFRTN	0.05 µg/l
	DNOC	SFRTP	0.05 µg/l
	Fenoprop	SFRSU	0.05 µg/l
	Fluazifop	SFRSP	0.05 µg/l
	Fluroxypyr	SFRTA	0.05 µg/l
	Haloxifop	SFRT8	0.05 µg/l
	Imazamethabenz acid	SFSZW	0.05 µg/l
	Imazamox	SFRSV	0.05 µg/l
	Imazapic	SFRSW	0.05 µg/l
	Imazapyr	SFRSX	0.05 µg/l
	Imazaquin	SFRSY	0.05 µg/l
	Imazethapyr	SFRSQ	0.05 µg/l
	ioxynil	SFRSZ	0.05 µg/l
	MCPA	SFRSH	0.05 µg/l
	MCPB	SFRSK	0.05 µg/l
	Mecoprop (MCPP)	SFRSL	0.05 µg/l
	Mesotrione	SFRSI	0.05 µg/l
	Naptalam	SFRT2	0.05 µg/l
	Picloram	SFRTB	0.1 µg/l
	Quinclorac	SFRSJ	0.05 µg/l
	Quinmerac	SFRTD	0.05 µg/l
	Quizalofop	SFAAR	0.05 µg/l
	Sulcotrione	SFRTO	0.05 µg/l
	Triclopyr	SFRTC	0.05 µg/l
	Other screened pesticides	SFRT1	
	Screened pesticides	SF9QM	

Parameter	Test	LOQ			
2,4'-Formoxylidid (Amitraz Metabolite)	SF6YQ	0.05 µg/l			
3-Hydroxycarbofuran	SF6UG	0.05 µg/l			
6-Chlor-3-phenylpyridazin-4-ol (Pyridafol)	SF6Z2	0.05 µg/l			
Abamectin	SF6BBB	0.05 µg/l			
Acephate	SF6XJ	0.05 µg/l			
Acetamiprid	SF6YH	0.05 µg/l			
Acetochlor	SF6V2	0.05 µg/l			
Alachlor	SF6T1	0.05 µg/l			
Aldicarb	SF6R4	0.05 µg/l			
Aldicarb (sum)	SF6BBH				
Aldicarb-sulfone	SF6UH	0.05 µg/l			
Aldicarb-sulfoxide	SF6UI	0.05 µg/l			
Ametoctradin	SF6ZF	0.05 µg/l			
Ametryn	SF6R5	0.05 µg/l			
Amidosulfuron	SF6Q5	0.05 µg/l			
Aminocarb	SF6R6	0.05 µg/l			
Amitraz	SF6R7	0.05 µg/l			
Amitraz (sum)	SF6YP				
Ancymidol	SF6YV	0.05 µg/l			
Atrazin, desethyl-	SF6TJ	0.05 µg/l			
Atrazine	SF6P5	0.05 µg/l			
Azaconazole	SF6Q2	0.05 µg/l			
Azamethiphos	SF6US	0.05 µg/l			
Aziprotryn	SF6S2	0.05 µg/l			
Azoxystrobin	SF6XK	0.05 µg/l			
Benalaxyl including other mixtures of constituent isomers including benalaxyl-M (sum of isomers)	SF6SR	0.05 µg/l			
Bendiocarb	SF6R8	0.05 µg/l			
Benfuracarb	SF6UD	0.05 µg/l			
Benodanil	SF6XH	0.05 µg/l			
Benomyl	SF6P3	0.05 µg/l			
Bensulfuron methyl	SF6NZ	0.05 µg/l			
Benthiavalicarb, isopropyl-	SF6PU	0.05 µg/l			
Bifentanol	SF6TK	0.05 µg/l			
Boscalid	SF6QD	0.05 µg/l			
Bromacil	SF6T0	0.05 µg/l			
Bromuconazole (Sum)	SF6X4				
Bupirimate	SF6QN	0.05 µg/l			
Buprofezin	SF6VT	0.05 µg/l			
Butachlor	SF6QA	0.05 µg/l			
Butocarboxim	SF6R9	0.05 µg/l			
Butocarboxim (sum)	SF6Y1				
Butocarboxim-sulfoxide	SF6PV	0.05 µg/l			
Butoxycarboxim	SF6UJ	0.05 µg/l			
Buturon	SF6W4	0.05 µg/l			
Cadusafos	SF6UR	0.05 µg/l			
Carbaryl	SF6RB	0.05 µg/l			
Carbendazim	SF6QW	0.05 µg/l			
Carbendazim/Benomyl (sum)	SF6BC				
Carbofuran	SF6RD	0.05 µg/l			
Carbofuran (sum)	SF6X5				
Carbosulfan	SF6UE	0.05 µg/l			
Carboxin	SF6TL	0.05 µg/l			
Chlorantraniliprole	SF6XG	0.05 µg/l			
Chlorbromuron	SF6T1	0.05 µg/l			
Chlorfluazuron	SF6XA	0.05 µg/l			
Chloridazone	SF6XL	0.05 µg/l			
Chlorotoluron	SF6PY	0.05 µg/l			
Chloroxuron	SF6PL	0.05 µg/l			
Chlorsulfuron	SF6P0	0.05 µg/l			
Cinidon-ethyl	SF6VL	0.05 µg/l			
Cinosulfuron	SF6Q6	0.05 µg/l			
Clothodim	SF6YD	0.05 µg/l			
Clofentalop-propargyl	SF6WS	0.05 µg/l			
Clofentezine	SF6SU	0.05 µg/l			
Clomazone	SF6TM	0.05 µg/l			
Clothianidin	SF6QM	0.05 µg/l			
Cyanazine	SF6XM	0.05 µg/l			
Cyazofamid	SF6Z5	0.05 µg/l			
Cymoxanil	SF6RE	0.05 µg/l			
Cyproconazole	SF6RF	0.05 µg/l			
Cyprodinil	SF6V4	0.05 µg/l			
Cyprofluram	SF6YU	0.05 µg/l			
Cyromazine	SF6VU	0.05 µg/l			
Demeton	SF6TP	0.05 µg/l			
Demeton-S-methyl	SF6TQ	0.05 µg/l			
Demeton-S-methyl-sulfone	SF6TT	0.05 µg/l			
Desmedipham	SF6YF	0.05 µg/l			
Desmetryn	SF6ST	0.05 µg/l			
Diazinon	SF6OQ	0.05 µg/l			
Dichlorvos	SF6RG	0.05 µg/l			
Diclobutrazol	SF6RH	0.05 µg/l			
Diethofencarb	SF6WT	0.05 µg/l			
Diethyltoluamide	SF6V8	0.05 µg/l			
Difenoconazole	SF6RI	0.05 µg/l			
Difenoconazole	SF6U9	0.05 µg/l			
Diflubenzuron	SF6U7	0.05 µg/l			
Diflufenican	SF6WU	0.05 µg/l			
Dimexox	SF6TR	0.05 µg/l			
Dimofuron	SF6YA	0.05 µg/l			
Dimethenamid including other mixtures of constituent isomers including dimethenamid-P (sum of isomers)	SF6V7	0.05 µg/l			
Dimethoate	SF6RJ	0.05 µg/l			
Dimethomorph	SF6UB	0.05 µg/l			
Dimetilan	SF6PP	0.05 µg/l			
Dimoxystrobin	SF6QE	0.05 µg/l			
Dinotefuran	SF6V0	0.05 µg/l			
Disulfoton	SF6RL	0.05 µg/l			
Disulfoton-sulfon	SF6PJ	0.05 µg/l			
Disulfoton-sulfoxide	SF6PK	0.05 µg/l			
Diuron	SF6RM	0.05 µg/l			
Emamectin (Sum)	SF6ZC	0.05 µg/l			
Epoxiconazole	SF6V5	0.05 µg/l			
Ethiofencarb	SF6RN	0.05 µg/l			
Ethiofencarb (sum)	SF6YL				
Ethiofencarb-sulfone	SF6VM	0.05 µg/l			
Ethiofencarb-sulfoxide	SF6VN	0.05 µg/l			
Ethiprole	SF6R1	0.05 µg/l			
Ethofumesat (Sum)	SF6ZE				
Ethofumesat-2-keto	SF6Z1	0.05 µg/l			
Ethofumesate	SF6WC	0.05 µg/l			
Ethoprophos	SF6RP	0.05 µg/l			
Etofenprox	SF6W1	0.05 µg/l			
Etoxazole	SF6WV	0.05 µg/l			
Famoxadone	SF6X1	0.05 µg/l			
Fenamidone	SF6Y7	0.05 µg/l			
Fenamiphos	SF6SS	0.05 µg/l			
Fenamiphos (sum)	SF6CP				
Fenamiphos-sulfone	SF6VK	0.05 µg/l			
Fenamiphos-sulfoxide	SF6VJ	0.05 µg/l			
Fenarimol	SF6P9	0.05 µg/l			
Fenazaquin	SF6WJ	0.05 µg/l			
Fenbuconazole (sum of constituent enantiomers)	SF6TD	0.05 µg/l			
Fenhexamid	SF6Y4	0.05 µg/l			
Fenobucarb	SF6QB	0.05 µg/l			
Fenoxaprop-ethyl	SF6YW	0.05 µg/l			
Fenoxycarb	SF6TE	0.05 µg/l			
Fenpiclonil	SF6PN	0.05 µg/l			
Fenpropidin	SF6QZ	0.05 µg/l			
Fenpropimorph	SF6SV	0.05 µg/l			
Fenpyroximate	SF6WR	0.05 µg/l			
Fensulfthion	SF6RQ	0.05 µg/l			
Fensulfthion-oxon-sulfone	SF6W6	0.05 µg/l			
Fensulfthion-oxon-sulfoxide	SF6YG	0.05 µg/l			
Fensulfthion-sulfone	SF6PW	0.05 µg/l			
Fenthion	SF6RR	0.05 µg/l			
Fenthion (sum)	SF6XU				
Fenthion-oxon	SF6WM	0.05 µg/l			
Fenthion-oxon-sulfone	SF6W7	0.05 µg/l			
Fenthion-oxon-sulfoxide	SF6WN	0.05 µg/l			
Fenthion-sulfone	SF6WB	0.05 µg/l			
Fenthion-sulfoxide	SF6TH	0.05 µg/l			
Fenuron	SF6T2	0.05 µg/l			
Flazasulfuron	SF6QR	0.05 µg/l			
Flonicamid	SF6F5	0.05 µg/l			
Florasulam	SF6YE	0.05 µg/l			
Flazifop-P-butyl	SF6XN	0.05 µg/l			
Flazazuron	SF6Z0	0.05 µg/l			
Flucycloxuron	SF6WQ	0.05 µg/l			
Fludioxonil	SF6V6	0.05 µg/l			
Flufenacet	SF6P6	0.05 µg/l			
Flufenoxuron	SF6X9	0.05 µg/l			
Fluometuron	SF6Y8	0.05 µg/l			
Fluopicolid	SF6VE	0.05 µg/l			
Flurochloridone	SF6SY	0.05 µg/l			
Flurprimidol	SF6PG	0.05 µg/l			
Flusilazole	SF6RS	0.05 µg/l			
Flutriafol	SF6UP	0.05 µg/l			
FM-6-1 (metabolite triflumizole)	SF6ZG	0.05 µg/l			
Formetanate	SF6YR	0.05 µg/l			
Fosfthiazate	SF6PZ	0.05 µg/l			
Fuberidazole	SF6UV	0.05 µg/l			
Furathiocarb	SF6UQ	0.05 µg/l			
Habfenoazole	SF6VC	0.05 µg/l			

Haloxypol-2-ethoxyethyl	SF6YY	0.05 µg/l	Propoxycarbazon	SF6PQ	0.05 µg/l
Haloxypol-methyl	SF6YC	0.05 µg/l	Proquinazid	SF6VG	0.05 µg/l
Hexaconazole	SF6RT	0.05 µg/l	Prosulfocarb	SF6UC	0.05 µg/l
Hexaflumuron	SF6X8	0.5 µg/l	Prosulfuron	SF6Q9	0.05 µg/l
Hexazinone	SF6TU	0.05 µg/l	Pymetrozine	SF6PE	0.05 µg/l
Hexythiazox	SF6V9	0.05 µg/l	Pyraclostrobin	SF6QV	0.05 µg/l
Imazalil (any ratio of constituent isomers)	SF6QK	0.05 µg/l	Pyraflufen-ethyl	SF6YT	0.05 µg/l
Imibenconazole	SF6QF	0.05 µg/l	Pyrethrins	SF6F4	5 µg/l
Imidacloprid	SF6JU	0.05 µg/l	Pyridate	SF6T9	0.05 µg/l
Indoxacarb (sum, R+S isomers)	SF6X0	0.05 µg/l	Pyrimethanil	SF6VA	0.05 µg/l
Iodosulfuron methyl	SF6Z1	0.05 µg/l	Pyrimidifen	SF6R2	0.05 µg/l
Iprovalicarb	SF6WV	0.05 µg/l	Pyriproxyfen	SF6WZ	0.05 µg/l
Isoprocarb	SF6XP	0.05 µg/l	Quizalofop ethyl	SF6R0	0.05 µg/l
Isoprotiolane	SF6Q3	0.05 µg/l	Rabenzazole	SF6UZ	0.05 µg/l
Isoproturon	SF6T3	0.05 µg/l	Rimsulfuron	SF6YB	0.05 µg/l
Isoxaben	SF6UN	0.05 µg/l	Rotenone	SF6WL	0.05 µg/l
Isoxaflutole	SF6P8	0.05 µg/l	Sebuthylazine	SF6TA	0.05 µg/l
Isoxathion	SF6W9	0.05 µg/l	Sethoxydim	SF6R3	0.05 µg/l
Lenacil	SF6RU	0.05 µg/l	Silaflofen	SF6RA	0.05 µg/l
Linuron	SF6RV	0.05 µg/l	Simazine	SF6PA	0.05 µg/l
Lufenuron	SF6XB	0.5 µg/l	Simazine, desethyl-	SF6Z3	0.05 µg/l
Malaaxon	SF6T4	0.05 µg/l	Simeconazole	SF6VP	0.05 µg/l
Malathion	SF6QP	0.05 µg/l	Spinosad (sum)	SF6Y5	0.05 µg/l
Malathion/Malaaxon (sum)	SF6XV		Spirodiclofen	SF6VH	0.05 µg/l
Mandipropamid (any ratio of constituent isomers)	SF6WP	0.05 µg/l	Spiromesifen	SF6QH	0.05 µg/l
Mepanipyrim	SF6Q4	0.05 µg/l	Spirotetramat	SF6XF	0.05 µg/l
Metaxyl	SF6RW	0.05 µg/l	Spiroxamine	SF6PI	0.05 µg/l
Metamitron	SF6W5	0.05 µg/l	Tebuconazole	SF6PR	0.05 µg/l
Metazachlor	SF6SW	0.05 µg/l	Tebufenozide	SF6SJ	0.05 µg/l
Melconazole	SF6WY	0.05 µg/l	Tebufenpyrad	SF6TG	0.05 µg/l
Methabenzthiazuron	SF6VV	0.05 µg/l	Teflubenzuron	SF6VR	0.5 µg/l
Methacifos	SF6RZ	0.05 µg/l	TEPP	SF6WB	0.05 µg/l
Methamidophos	SF6RY	0.05 µg/l	Terbacil	SF6SI	0.05 µg/l
Methidathion	SF6S0	0.05 µg/l	Terbufos	SF6TB	0.05 µg/l
Methiocarb	SF6XQ	0.05 µg/l	Terbufos-sulfone	SF6BG	0.05 µg/l
Methiocarb (sum)	SF6YM		Terbufos-sulfoxide	SF6W2	0.05 µg/l
Methiocarb-sulfone	SF6UK	0.05 µg/l	Terbutylazine	SF6PT	0.05 µg/l
Methiocarb-sulfoxide	SF6RC	0.05 µg/l	Terbutylazine, desethyl-	SF6Z4	0.05 µg/l
Methomyl	SF6S1	0.05 µg/l	Terbutryn	SF6PD	0.05 µg/l
Methoprotryne	SF6T5	0.05 µg/l	Tetraconazole	SF6VB	0.05 µg/l
Methoxyfenozide	SF6Y1	0.05 µg/l	Thiabendazole	SF6QJ	0.05 µg/l
Metobromuron	SF6T6	0.05 µg/l	Thiabendazole, 5-hydroxy-	SF6PS	0.05 µg/l
Metolachlor	SF6S2	0.05 µg/l	Thiacloprid	SF6QI	0.05 µg/l
Metolcarb	SF6VF	0.05 µg/l	Thiamethoxam	SF6Y6	0.05 µg/l
Metoxuron	SF6T7	0.05 µg/l	Thiazafuron	SF6VQ	0.05 µg/l
Meflufenone	SF6QG	0.05 µg/l	Thiencarb	SF6P2	0.05 µg/l
Metribuzin	SF6PC	0.05 µg/l	Thiencarb	SF6UM	0.05 µg/l
Metsulfuron-methyl	SF6P1	0.05 µg/l	Thiencarb	SF6SK	0.05 µg/l
Molinate	SF6TY	0.05 µg/l	Thiencarb-sulfone	SF6YJ	0.05 µg/l
Monocrotophos	SF6TV	0.05 µg/l	Thiencarb-sulfoxide	SF6YK	0.05 µg/l
Monolinuron	SF6S3	0.05 µg/l	Thiometon	SF6SL	0.05 µg/l
Monuron	SF6U8	0.05 µg/l	Thionazin	SF6TC	0.05 µg/l
Napropamide	SF6TW	0.05 µg/l	Thiophanate (-ethyl)	SF6Y0	0.05 µg/l
Neburon	SF6T8	0.05 µg/l	Thiophanate-methyl	SF6P4	0.05 µg/l
Nicosulfuron	SF6Q8	0.05 µg/l	Tiocardiazil	SF6XC	0.05 µg/l
Novaluron	SF6QL	0.5 µg/l	Triadimefon	SF6XW	0.05 µg/l
Nuarimol	SF6V1	0.05 µg/l	Triadimenol	SF6XY	0.05 µg/l
Ofurace	SF6X1	0.05 µg/l	Triamphos	SF6UW	0.05 µg/l
Omethoate	SF6PB	0.05 µg/l	Triasulfuron	SF6UT	0.05 µg/l
Orbencarb	SF6PH	0.05 µg/l	Triazamate	SF6QC	0.05 µg/l
Oxadixyl	SF6S4	0.05 µg/l	Triazophos	SF6SM	0.05 µg/l
Oxamyl	SF6UL	0.05 µg/l	Trbenuron-methyl	SF6QS	0.05 µg/l
Oxamyl-oxime	SF6VW	0.05 µg/l	Trichlorfon	SF6SN	0.05 µg/l
Oxydemeton-methyl	SF6WA	0.05 µg/l	Tricyclazole	SF6QI	0.05 µg/l
Oxydemeton-methyl (sum)	SF6X7		Tridemorph	SF6UF	0.05 µg/l
Paclobutrazol	SF6S5	0.05 µg/l	Trietazine	SF6YZ	0.05 µg/l
Paraoxon-ethyl	SF6XR	0.05 µg/l	Trifloxystrobin	SF6PF	0.05 µg/l
Paraoxon-methyl	SF6XS	0.05 µg/l	Trifloxysulfuron	SF6QT	0.05 µg/l
Penconazole	SF6S6	0.05 µg/l	Triflumizol/FM-G-1 (Sum)	SF6ZH	
Pencycuron	SF6NY	0.05 µg/l	Triflumizole	SF6WK	0.05 µg/l
Pendimethalin	SF6S7	0.05 µg/l	Triflumuron	SF6VS	0.05 µg/l
Pentachlor	SF6YS	0.05 µg/l	Triflusulfuron-methyl	SF6QU	0.05 µg/l
Phenmedipham	SF6U0	0.05 µg/l	Triflorine	SF6SP	0.05 µg/l
Phorate	SF6S8	0.05 µg/l	Trimethacarb, 3,4,5-	SF6BA	0.05 µg/l
Phorate (sum)	SF6U1		Triconazole	SF6PM	0.05 µg/l
Phorate-sulfone	SF6BF	0.05 µg/l	Uniconazole	SF6XZ	0.05 µg/l
Phorate-sulfoxide	SF6B9	0.05 µg/l	Vamidothion	SF6SO	0.05 µg/l
Phosmet	SF6S9	0.05 µg/l	Vamidothion-sulfone	SF6VY	0.05 µg/l
Phosphamidon	SF6U4	0.05 µg/l	Vamidothion-sulfoxide	SF6VZ	0.05 µg/l
Phoxim	SF6UY	0.05 µg/l	Zoxamide	SF6VI	0.05 µg/l
Picoxystrobin	SF6Q0	0.05 µg/l	Other screened pesticides	SF6XE	
Piperonyl butoxide	SF6XT	0.05 µg/l	Screened pesticides	SF6XD	
Pirimicarb	SF6SA	0.05 µg/l			
Pirimicarb, desmethyl-	SF6VH	0.05 µg/l			
Pirimicarb, desmethyl-formamido-	SF6VD	0.05 µg/l			
Primsulfuron-methyl	SF6Q7	0.05 µg/l			
Prochloraz	SF6U5	0.05 µg/l			
Promecarb	SF6SB	0.05 µg/l			
Prometon	SF6U6	0.05 µg/l			
Prometryn	SF6SC	0.05 µg/l			
Propamocarb (Sum of propamocarb and its salts, expressed as propamocarb)	SF6UA	0.05 µg/l			
Propargite	SF6TF	0.05 µg/l			
Propazine	SF6SD	0.05 µg/l			
Propam	SF6SE	0.5 µg/l			
Propiconazole (sum of isomers)	SF6SF	0.05 µg/l			
Propoxur	SF6SG	0.05 µg/l			
Propoxycarbazon	SF6PQ	0.05 µg/l			

Anexo II: Screening de pesticidas com a técnica de separação analítica GC-MS/MS, apresentando o LOQ para cada pesticida.

Parameter	Test	LOQ				
2,4-D Ethyl ester	SFDNL	0.030 µg/l		Dibromobenzophenone, p,p-	SF3T8	0.030 µg/l
2,4,5-T-Methylester	SF3TN	0.030 µg/l		Dicaphon	SF3RJ	0.030 µg/l
2,4-D-butyl ester	SFDNM	0.030 µg/l		Dichlobenil	SF3LQ	0.030 µg/l
2,4-D-Methylester	SF3TP	0.030 µg/l		Dichlofenthion	SF3LR	0.030 µg/l
Acetochlor	SF3QK	0.030 µg/l		Dichlofluanid	SF3LS	0.030 µg/l
Acifluorfen	SF3QL	0.030 µg/l		Dichlorvos	SF3LU	0.030 µg/l
Acrinathrin	SF3QD	0.030 µg/l		Diclobutrazol	SFDNG	0.030 µg/l
Alachlor	SF3PK	0.030 µg/l		Diclofop-methyl	SF3P4	0.030 µg/l
Aldrin	SF3KM	0.030 µg/l		Dicloran	SF3LT	0.030 µg/l
Amidithion	SF3TK	0.030 µg/l		Dicofol, o,p-	SF3KY	0.030 µg/l
Anthraquinone	SF3QI	0.030 µg/l		Dicofol, p,p-	SF3LV	0.030 µg/l
Atrazine	SF3JB	0.030 µg/l		Dieldrin	SF3KN	0.030 µg/l
Azaconazole	SF3K3	0.030 µg/l		Difenoconazole	SF3LV	0.030 µg/l
Azinphos-ethyl	SF3S3	0.030 µg/l		Diflufenican	SF3S5	0.030 µg/l
Azinphos-methyl	SF3SK	0.030 µg/l		Dimetiporate	SFDNB	0.030 µg/l
Azoxystrobin	SF3SM	0.030 µg/l		Dimethachlor	SF3P5	0.030 µg/l
Benazolin-ethyl	SFDNN	0.030 µg/l		Dimethipin	SF3KI	0.030 µg/l
Benfluralin	SF3L3	0.030 µg/l		Dimethoate	SF3LY	0.030 µg/l
Benodanil	SFDNP	0.030 µg/l		Dimethomorph	SF3Q6	0.030 µg/l
Benoxacor	SF3JC	0.030 µg/l		Diniconazole	SF3QN	0.030 µg/l
Benzoylprop-ethyl	SF3RT	0.030 µg/l		Dinitramine	SF3PS	0.030 µg/l
Bifenox	SF3LD	0.030 µg/l		Diphenylamine	SFDN8	0.030 µg/l
Bifenthrin	SF3SN	0.030 µg/l		Disulfoton	SF3LZ	0.030 µg/l
Bioresmethrin	SFDNQ	0.030 µg/l		Disulfoton-sulfon	SF3JU	0.030 µg/l
Biphenyl	SFDND	0.030 µg/l		Ditalimfos	SF3M0	0.030 µg/l
Boscalid	SF3KD	0.030 µg/l		Edifenphos	SF3PT	0.030 µg/l
Bromfenoxiphos	SF7ZD	0.030 µg/l		Endosulfan sulphate	SF3P6	0.030 µg/l
Bromocyclen	SF3L5	0.030 µg/l		Endosulfan, alpha-	SF3JV	0.030 µg/l
Bromophos-ethyl	SF3L6	0.030 µg/l		Endosulfan, beta-	SF3JY	0.030 µg/l
Bromophos-methyl	SF3SP	0.030 µg/l		Endrin	SF3KP	0.030 µg/l
Bromopropylate	SF3L7	0.030 µg/l		Endrin ketone	SF3QW	0.030 µg/l
Bromuconazole	SFDNR	0.030 µg/l		EPN	SF3M2	0.030 µg/l
Buprofezin	SF3QZ	0.030 µg/l		Epoxiconazole	SF3QP	0.030 µg/l
Butachlor	SF3K4	0.030 µg/l		Etaconazole	SF3SW	0.030 µg/l
Butafenaol	SFDNE	0.030 µg/l		Ethalfuralin	SF3PU	0.030 µg/l
Butamifos	SF3QR	0.030 µg/l		Ethion	SF3KW	0.030 µg/l
Butralin	SF3PM	0.030 µg/l		Ethofumesate	SF3RS	0.030 µg/l
Cadusafos	SF3QC	0.030 µg/l		Ethoprophos	SF3M3	0.030 µg/l
Captan	SF3L9	0.030 µg/l		Etridiazole	SF3PV	0.030 µg/l
Carbophenothion	SF3P1	0.030 µg/l		Etrifos	SF3M4	0.030 µg/l
Carbophenothion-methyl	SF3R1	0.030 µg/l		Famophos	SF3RK	0.030 µg/l
Carfentrazone-ethyl	SF3K5	0.030 µg/l		Famoxadone	SF3SA	0.030 µg/l
Chinomethionate	SF3K1	0.030 µg/l		Fenamidone	SF3TD	0.030 µg/l
Chloramben-Methyl	SFDNS	0.030 µg/l		Fenamiphos	SF3NU	0.030 µg/l
Chlorbenside	SF3P2	0.030 µg/l		Fenarimol	SF3JU	0.030 µg/l
Chlordane, cis-	SFAZD	0.030 µg/l		Fenbuconazole (sum of constituent enantiomers)	SF3PH	0.030 µg/l
Chlordane, oxy-	SF3RD	0.030 µg/l		Fenchlorphos	SF3M5	0.030 µg/l
Chlordane, trans-	SF3RU	0.030 µg/l		Fenchlorphos oxon	SFDNY	0.030 µg/l
Chlorethoxyfos	SF3R3	0.030 µg/l		Fenhexamid	SF3TC	0.030 µg/l
Chlorfenapyr	SF3S3	0.030 µg/l		Fenitrothion	SF3M6	0.030 µg/l
Chlorfenprop-methyl	SF3R7	0.030 µg/l		Fenothiocarb	SFDNZ	0.030 µg/l
Chlorfenson	SF3LA	0.030 µg/l		Fenoxaprop-ethyl	SF3TQ	0.030 µg/l
Chlorfenvinphos	SF3LB	0.030 µg/l		Fenpiclonil	SF3JV	0.030 µg/l
Chlorflurenol-methyl	SFDNT	0.030 µg/l		Fenpropathrin	SF3M7	0.030 µg/l
Chloridazone	SF3SQ	0.030 µg/l		Fenpropimorph	SF3NV	0.030 µg/l
Chlormephos	SF3LC	0.030 µg/l		Fenson	SF3M8	0.030 µg/l
Chlorobenzilate	SF3R6	0.030 µg/l		Fensulfothion	SF3M9	0.030 µg/l
Chloroneb	SF3JE	0.030 µg/l		FENTRAZAMIDE	SFDP0	0.030 µg/l
Chloropropylate	SF3QF	0.030 µg/l		Fenvalerate (RR-/SS-Isomers)	SF3K8	0.030 µg/l
Chlorothalonil	SF3LD	0.030 µg/l		Fenvalerate (RS-/SR-Isomers)	SF3K9	0.030 µg/l
Chlorpropham	SFDN7	0.030 µg/l		Fipronil	SF3KH	0.030 µg/l
Chlorpyrifos (-ethyl)	SF3L1	0.030 µg/l		Fipronil, desulfinyl-	SF3RY	0.030 µg/l
Chlorpyrifos-methyl	SF3LE	0.030 µg/l		Fipronil-sulfide	SF3RZ	0.030 µg/l
Chlorthal-dimethyl	SF3PJ	0.030 µg/l		Fipronil-sulfone	SF3S0	0.030 µg/l
Chlorthion	SF3LF	0.030 µg/l		Flamprop-isopropyl	SF3TR	0.030 µg/l
Chlorthiophos	SF3SR	0.030 µg/l		Flamprop-methyl	SF3QM	0.030 µg/l
Chlzolinate	SF3LG	0.030 µg/l		Flonicamid	SF3TF	0.030 µg/l
Cinidon-ethyl	SF3QU	0.030 µg/l		Fluazifop-butyl	SF3TS	0.030 µg/l
Clodinafop-propargyl	SF3S4	0.030 µg/l		Flubendamide	SFDP1	0.030 µg/l
Cloquintocet-mexyl	SFDN9	0.030 µg/l		Fluchloralin	SF3JG	0.030 µg/l
Coumaphos	SF3JK	0.030 µg/l		Flucythrinate	SF3RH	0.030 µg/l
Crotaxiphos	SF3PN	0.030 µg/l		Flufenoxuron	SF3SD	0.030 µg/l
Cruformate	SFDNU	0.030 µg/l		Flumetralin	SF3R9	0.030 µg/l
Cyanofenphos	SF3LH	0.030 µg/l		Fluopicolid	SF3QT	0.030 µg/l
Cyanophos	SF3LJ	0.030 µg/l		Fluorodifen	SF3P7	0.030 µg/l
Cyfluthrin	SF3LJ	0.030 µg/l		Fluoroglycofen-ethyl	SFDP2	0.030 µg/l
Cyhalothrin, lambda-(incl. Cyhalothrin, gamma-)	SF3Q9	0.030 µg/l		Fluquinconazole	SF3S1	0.030 µg/l
Cypermethrin	SF3LK	0.030 µg/l		Flurenol-butyl	SF3QA	0.030 µg/l
Cyphenothrin	SF3RF	0.060 µg/l		Flurochloridone	SF3P0	0.030 µg/l
Cyproconazole	SF3LL	0.030 µg/l		Flurtamone	SF3K6	0.030 µg/l
DDD, o,p-	SF3SS	0.030 µg/l		Flusilazole	SF3M4	0.030 µg/l
DDD, p,p'-	SFDNV	0.030 µg/l		Fluvalinate (sum of isomers)	SF3S7	0.030 µg/l
DDE, o,p-	SF3SU	0.030 µg/l		Folpet	SF3QY	0.030 µg/l
DDE, p,p'-	SFDNF	0.030 µg/l		Fonofos	SF3MB	0.030 µg/l
DDT, o,p-	SFDNA	0.030 µg/l		Formothion	SF3MC	0.030 µg/l
DDT, p,p'-	SFDNW	0.030 µg/l		Furametypr	SFDP3	0.030 µg/l
Deltamethrin	SF3LP	0.030 µg/l		Genite	SF3RA	0.030 µg/l
Dialifos	SF3P3	0.030 µg/l		Hallenprox	SF3KB	0.030 µg/l
Diallate	SF3PP	0.030 µg/l		Haloxypol-2-ethoxyethyl	SF3TT	0.030 µg/l
Diazinon	SF3KT	0.030 µg/l				

Haloxypol-methyl	SF3TE	0.030 µg/l			
HCH, alpha-	SF3L2	0.030 µg/l	Profluralin	SF3JH	0.030 µg/l
HCH, beta-	SF3L4	0.030 µg/l	Propachlor	SF3JI	0.030 µg/l
HCH, delta-	SF3LN	0.030 µg/l	Propanil	SF3JJ	0.030 µg/l
HCH, epsilon-	SF7ZC	0.030 µg/l	Propazine	SF3N9	0.030 µg/l
Heptachlor	SF3KL	0.030 µg/l	Propetamphos	SF3NA	0.030 µg/l
Heptachlor epoxide, cis-	SF3RV	0.030 µg/l	Propiconazole (sum of isomers)	SF3NB	0.030 µg/l
Heptachlor epoxide, trans-	SF3RW	0.030 µg/l	propisochlor	SFDP7	0.030 µg/l
Heptenophos	SF3MD	0.030 µg/l	Propyzamide	SF3PF	0.030 µg/l
Hexachlorobenzene (HCB)	SF3KK	0.030 µg/l	Prothiofos	SF3TG	0.030 µg/l
Hexaconazole	SF3ME	0.030 µg/l	Prothoate	SF3RN	0.030 µg/l
Indoxacarb (sum, R+S isomers)	SF3S9	0.030 µg/l	Pyraclolos	SF3SC	0.030 µg/l
Iodofenphos	SF3MF	0.030 µg/l	Pyraflufen-ethyl	SF3TH	0.030 µg/l
Ioxynil-octanoate	SF3QV	0.030 µg/l	Pyrazophos	SF3NC	0.030 µg/l
Iprobenfos	SF3RL	0.030 µg/l	Pyridaben	SF3PI	0.030 µg/l
Iprodione	SF3MG	0.030 µg/l	Pyridaphenthion	SF3RP	0.030 µg/l
Isazophos	SF3SZ	0.030 µg/l	Pyriproxyfen	SF3QE	0.030 µg/l
Isobenzan	SF3RB	0.030 µg/l	Quinalphos	SF3NE	0.030 µg/l
Isocarbofos	SF3K7	0.030 µg/l	Quinoxifen	SF3S6	0.030 µg/l
Isodrin	SF3MH	0.030 µg/l	Quintozene	SF3NF	0.030 µg/l
Isufenphos	SF3MI	0.030 µg/l	Quizalofop ethyl	SF3KZ	0.030 µg/l
Isufenphos-methyl	SF3TU	0.030 µg/l	Resmethrin	SF3S2	0.090 µg/l
Isomethiozin	SF3TI	0.030 µg/l	S 421	SF3T7	0.030 µg/l
Isopropalin	SF3Q5	0.030 µg/l	Spiromesifen	SF3KG	0.030 µg/l
Isoxadifen-ethyl	SF3KE	0.030 µg/l	Sulfotep	SF3NG	0.030 µg/l
Kresoxim-methyl	SF3P8	0.030 µg/l	Sulprofos	SF3JM	0.030 µg/l
Lactofen	SF3TW	0.060 µg/l	Swep	SF3TG	0.030 µg/l
Leptophos	SF3JQ	0.030 µg/l	Tebupirifos	SF3TL	0.030 µg/l
Lindane (gamma-HCH)	SF3T0	0.030 µg/l	Tecnazene	SF3NH	0.030 µg/l
Lufenuron	SF3SE	0.030 µg/l	Tefluthrin	SF3O8	0.030 µg/l
Malaaxon	SF3P9	0.030 µg/l	Terbacil	SFDNJ	0.030 µg/l
Malathion	SF3KJ	0.030 µg/l	Terbufos	SF3PG	0.030 µg/l
MCPA - butoxyethylester	SFDNC	0.030 µg/l	Tetrachlorvinphos	SF3JN	0.030 µg/l
MCPA-metylester	SFDP4	0.030 µg/l	Tetraconazole	SF3QQ	0.030 µg/l
Mecarbam	SF3MQ	0.030 µg/l	Tetradifon	SF3NI	0.030 µg/l
Mephosfolan	SF3Q0	0.030 µg/l	Tetrahydrophthalimide (THPI)	SFDP9	0.060 µg/l
Metazachlor	SF3NW	0.030 µg/l	Tetramethrin	SF3NJ	0.030 µg/l
Methacrifos	SF3MR	0.030 µg/l	Tetrasul	SF3NK	0.030 µg/l
Methidathion	SF3MS	0.030 µg/l	Thiometon	SFDNK	0.030 µg/l
Methoxychlor	SF3KR	0.030 µg/l	Tiocarbazil	SFDP8	0.030 µg/l
Metolachlor	SF3MT	0.030 µg/l	Tolclofos-methyl	SF3NL	0.030 µg/l
Metrifenone	SF3KF	0.030 µg/l	Tolyfluanid	SF3NM	0.030 µg/l
Metribuzin	SF3JR	0.030 µg/l	Transfluthrin	SF3KC	0.030 µg/l
Mevinphos	SF7ZB	0.030 µg/l	Triadimefon	SF3T9	0.030 µg/l
Mirex	SF3KQ	0.030 µg/l	Triallate	SF3NN	0.030 µg/l
Molinate	SF3Q2	0.030 µg/l	Triazophos	SF3NP	0.030 µg/l
Myclobutanil	SF3MU	0.030 µg/l	Tribufos	SF3K0	0.030 µg/l
Nitralin	SF3PW	0.030 µg/l	Trichloronat	SF3NQ	0.030 µg/l
Nitrapyrin	SF3PY	0.030 µg/l	Tridiphane	SF3JA	0.030 µg/l
Nitrofen	SF3MV	0.030 µg/l	Trifloxystrobin	SF3JT	0.030 µg/l
Nitrothal-isopropyl	SF3JS	0.030 µg/l	Trifluralin	SF3NR	0.030 µg/l
Norflurazon	SF3PZ	0.030 µg/l	Vinclozolin	SF3NT	0.030 µg/l
Nuarimol	SF3QJ	0.030 µg/l	Other screened pesticides	SF3SH	
o-Phenylphenol	SFDN6	0.030 µg/l	Screened pesticides	SF3SG	
Oxadiazon	SF3MVV	0.030 µg/l			
Oxadixyl	SFDNH	0.030 µg/l			
Oxyfluorfen	SF3PB	0.030 µg/l			
Paclobutrazol	SF3MY	0.030 µg/l			
Paraoxon-ethyl	SF3T2	0.030 µg/l			
Paraoxon-methyl	SF3T3	0.030 µg/l			
Parathion	SF3KV	0.030 µg/l			
Parathion-methyl	SF3KU	0.030 µg/l			
PCB 101	SF3ML	0.030 µg/l			
PCB 118	SF7Y2	0.030 µg/l			
PCB 138	SF3MM	0.030 µg/l			
PCB 153	SF3MN	0.030 µg/l			
PCB 180	SF3MP	0.030 µg/l			
PCB 28	SF3MJ	0.030 µg/l			
PCB 52	SF3MK	0.030 µg/l			
Penconazole	SF3MZ	0.030 µg/l			
Pendimethalin	SF3N0	0.030 µg/l			
Pentachloranisole	SF3N1	0.030 µg/l			
Pentachloroaniline	SF3T4	0.030 µg/l			
Pentachlorobenzene	SF3N2	0.030 µg/l			
Pentachlorothiobanisole	SF3R2	0.030 µg/l			
Permethrin	SF3N3	0.030 µg/l			
Perthane	SF3PD	0.030 µg/l			
Phenkapton	SF3PE	0.030 µg/l			
Phenothrin	SF3TM	0.030 µg/l			
Phenthoate	SF3Q4	0.030 µg/l			
Phorate	SFDNI	0.030 µg/l			
Phosalone	SF3N4	0.030 µg/l			
Phosfolan	SF3RR	0.030 µg/l			
Phosmet	SF3N5	0.030 µg/l			
Phosphamidon	SFDP5	0.030 µg/l			
Picolinafen	SF3KA	0.030 µg/l			
Picoxystrobin	SF3K2	0.030 µg/l			
Piperonyl butoxide	SFDP6	0.030 µg/l			
Piperophos	SF3SB	0.030 µg/l			
Pirimiphos-ethyl	SF3N6	0.030 µg/l			
Pirimiphos-methyl	SF3T5	0.030 µg/l			
Pifenate	SF3RC	0.030 µg/l			
Prallethrin	SF3S8	0.030 µg/l			
Procymidone	SF3N7	0.030 µg/l			
Profenofos	SF3N8	0.030 µg/l			

Anexo III: Métodos analíticos internos (sublinhados a verde) e DIN 38407-F36, 2014-09 (sublinhados a vermelho) e respetivos resultados.

Chemistry	Results (uncertainty)
SF004 <u>SF_Glyphosate, AMPA, Glufosinate in water</u> <u>Method : Internal Method</u>	
(a) <u>Aminomethylphosphonic acid (AMPA)</u>	0.58 (\pm 0.29) μ g/l
(a) <u>Glyphosate</u>	0.24 (\pm 0.12) μ g/l
(a) <u>Other screened pesticides</u>	<LOQ
SFAZH <u>SF_Azimsulfuron</u> <u>Method : DIN 38407-F36, 2014-09</u>	
(a) <u>Azimsulfuron</u>	0.3 (\pm 0.1) μ g/l
SFB0Y <u>SF_Cycloxydim</u> <u>Method : DIN 38407-F36, 2014-09</u>	
(a) <u>Cycloxydim</u>	<0.05 μ g/l
SFB1E <u>SF_Azadirachtin</u> <u>Method : DIN 38407-F36, 2014-09</u>	
(a) <u>Azadirachtin</u>	<0.05 μ g/l
SFB1H <u>SF_Metazumizone (sum of E- and Z- isomers)</u> <u>Method : DIN 38407-F36, 2014-09</u>	
(a) <u>Metazumizone (sum of E- and Z- isomers)</u>	<0.05 μ g/l
SFB1C <u>SF_Halosulfuron-methyl</u> <u>Method : DIN 38407-F36, 2014-09</u>	
(a) <u>Halosulfuron-methyl</u>	<0.05 μ g/l
SFB0H <u>SF_Penthiopyrad</u> <u>Method : DIN 38407-F36, 2014-09</u>	
(a) <u>Penthiopyrad</u>	<0.05 μ g/l
SFB0T <u>SF_Bifenazate</u> <u>Method : DIN 38407-F36, 2014-09</u>	
(a) <u>Bifenazate</u>	<0.05 μ g/l
SFB0L <u>SF_Foramsulfuron</u> <u>Method : DIN 38407-F36, 2014-09</u>	
(a) <u>Foramsulfuron</u>	<0.05 μ g/l
SFB9W <u>SF_Oxadiazon</u> <u>Method : DIN 38407-F36, 2014-09</u>	
(a) <u>Oxadiazon</u>	<0.05 μ g/l
SFB4M <u>SF_Isopyrazam</u> <u>Method : DIN 38407-F36, 2014-09</u>	
(a) <u>Isopyrazam</u>	<0.05 μ g/l
SFB4L <u>SF_Valifenalate</u> <u>Method : DIN 38407-F36, 2014-09</u>	
(a) <u>Valifenalate</u>	<0.05 μ g/l
SFB4K <u>SF_Fluopyram</u> <u>Method : DIN 38407-F36, 2014-09</u>	
(a) <u>Fluopyram</u>	<0.05 μ g/l
SFBAL <u>SF_Propaquizafop</u> <u>Method : DIN 38407-F36, 2014-09</u>	
(a) <u>Propaquizafop</u>	<0.05 μ g/l
SFB2C <u>SF_Penoxsulam</u> <u>Method : DIN 38407-F36, 2014-09</u>	
(a) <u>Penoxsulam</u>	<0.05 μ g/l
SFB2L <u>SF_Tritosulfuron</u> <u>Method : DIN 38407-F36, 2014-09</u>	
(a) <u>Tritosulfuron</u>	<0.05 μ g/l
SFB22 <u>SF_Cyhalofop-butyl</u> <u>Method : DIN 38407-F36, 2014-09</u>	
(a) <u>Cyhalofop-butyl</u>	<0.05 μ g/l
SFB21 <u>SF_Cyflufenamid</u> <u>Method : DIN 38407-F36, 2014-09</u>	
(a) <u>Cyflufenamid</u>	<0.05 μ g/l
SFB41 <u>SF_Pethoxamid</u> <u>Method : DIN 38407-F36, 2014-09</u>	
(a) <u>Pethoxamid</u>	<0.05 μ g/l
SFB42 <u>SF_IPCONAZOLE</u> <u>Method : DIN 38407-F36, 2014-09</u>	
(a) <u>IPCONAZOLE</u>	<0.05 μ g/l
SFB31 <u>SF_Tembotrione</u> <u>Method : DIN 38407-F36, 2014-09</u>	
(a) <u>Tembotrione</u>	<0.05 μ g/l
SFB3E <u>SF_Spinetoram</u> <u>Method : DIN 38407-F36, 2014-09</u>	
(a) <u>Spinetoram</u>	<0.05 μ g/l
SF002 <u>SF_Dithiocarbamates in water</u> <u>Method : Internal Method</u>	
(a) <u>Dithiocarbamates (as CS2)</u>	<0.1 μ g/l
SF3L1 <u>SF_Chlorpyrifos (-ethyl)</u> <u>Method : Internal Method</u>	
(a) <u>Chlorpyrifos (-ethyl)</u>	<0.03 μ g/l
SF3LE <u>SF_Chlorpyrifos-methyl</u> <u>Method : Internal Method</u>	
(a) <u>Chlorpyrifos-methyl</u>	<0.03 μ g/l

Anexo IV: Finalidades autorizadas para os compostos de pesticidas detetados no AHLGVFX (DGAV, s.d.).

Pesticida	Situação de utilização/ Cultura autorizada	Autorização para situação particular
azimsulfurão	Arroz	Pós-emergência
imazamox	Girassol	...
	Arroz	...
bentazona	Arroz	Semeado/Transplantado/Aplicação aérea e terrestre
	Azevém (forragem)	...
	Festuca (forragem)	...
	Luzerna (=alfafa) (forragem)	...
	Trevo-branco (forragem)	...
	Batateira	...
	Milho	Aplicação aérea e terrestre/Milho para grão/Milho forrageiro/Milho doce
	Sorgo	...
	Trigo	...
oxadiazão (Finalidades canceladas)	Arroz	...
	Tomateiro	...
AMPA	metabolito do glifosato	...

glifosato	Abóbora (abóbora-porqueira)	Sementes de abóbora
	Arroz	Marachas dos arrozais
	Batateira	...
	Bordaduras de culturas	...
	Girassol	Sementes de girassol/Sementeira direta
	Ervilheira	...
	Cereais Prados e pastagens	Antes da sementeira/Sementeira direta
	Infestantes aquáticas	...
	Milho	Sementeira direta
	Restolho de cereais: Trigo, centeio, cevada, milho e sorgo	Após a colheita de cereais
	Sorgo	...
	Valas e canais	Margens de canais
	Trigo	Sementeira direta/Pré-sementeira/ Pré-colheita e pós-colheita
clomazona	Arroz	Infestantes anuais (monocotiledóneas e dicotiledóneas)
		Infestantes anuais (monocotiledóneas e dicotiledóneas)
	Batateira	Infestantes anuais (monocotiledóneas e dicotiledóneas)
		Infestantes anuais (monocotiledóneas e dicotiledóneas)
	Ervilheira	Transplantação
		Couve de inflorescência
	Milho	
Pimenteiro		
Couve-brócolo		

MCPA	Arroz	Aplicação aérea, apenas permitido através de aprovação prévia de um Plano de Aplicação Aérea (PAA)/Aplicação terrestre médio e alto volume Aplicação aérea. Apenas permitido através de aprovação de um PAA e/ou autorização por extensão por uso menor/Aplicação terrestre médio e alto volume Prados permanentes, azevém, bromo, dactilo-comum, festuca e timóteo ou rabo-de-gato instalados (pradarias de > 1 ano)/Prados permanentes de gramíneas ou trevo branco/Prados temporárias de gramíneas ou trevo
	Milho	Trigo de Primavera Aplicação aérea, apenas permitido através de aprovação prévia de um Plano de Aplicação Aérea (PAA)/Aplicação terrestre médio e alto volume/ Áreas industriais, arruamentos, caminhos, bermas de estradas, campos de aviação, campos de jogos, cemitérios, vias férreas
	Prados e pastagens permanentes	
	Trigo	
	Zonas não cultivadas/ vias de comunicação	
azoxistrobina	Abóbora	...
	Arroz	...
	Batateira	...
	Couve-brócolo	...
	Ervilheira	Míldio - fins industriais
	Ervilheira (forrageira)	Baby-leaf
	Girassol	...
	Meloeiro	...
	Pimenteiro	...
	Tomateiro	...
	Trigo	...

flonicamida	Abóbora (abóbora-menina)	...
	Arroz	...
	Pimenteiro	...
	Tomateiro	...

flutriafol	Tomateiro	...
	Beringela	...
	Pimenteiro	...
	Trigo	...
	Arroz	...

o-fenilfenol	Laranjeira	...
	Limoeiro	...
	Tangerineira	...

Anexo V: Descrição do código de qualidade de acordo com Posthuma et al. (2019b).

Test endpoint	SSD quality code	SSD Fullness	Biodiversity coverage	Data origin quality	Extrapolation quality	Number of substances
Acute EC50	1111	Data on full SSD available (Mu and Sigma)	Number of taxa evaluated > 10	Strictly measured	Not extrapolated	1058
Acute EC50	1122	Data on full SSD available (Mu and Sigma)	Number of taxa evaluated > 10	Extrapolated	Single-step extrapolation	9
Acute EC50	1124	Data on full SSD available (Mu and Sigma)	Number of taxa evaluated > 10	Extrapolated	Triple-step extrapolation	7
Acute EC50	1125	Data on full SSD available (Mu and Sigma)	Number of taxa evaluated > 10	Extrapolated	All available data extrapolation	1
Acute EC50	1211	Data on full SSD available (Mu and Sigma)	Number of taxa evaluated > 5	Strictly measured	Not extrapolated	563
Acute EC50	1222	Data on full SSD available (Mu and Sigma)	Number of taxa evaluated > 5	Extrapolated	Single-step extrapolation	12
Acute EC50	1223	Data on full SSD available (Mu and Sigma)	Number of taxa evaluated > 5	Extrapolated	Double-step extrapolation	5
Acute EC50	1224	Data on full SSD available (Mu and Sigma)	Number of taxa evaluated > 5	Extrapolated	Triple-step extrapolation	10
Acute EC50	1225	Data on full SSD available (Mu and Sigma)	Number of taxa evaluated > 5	Extrapolated	All available data extrapolation	5
Acute EC50	1311	Data on full SSD available (Mu and Sigma)	Number of taxa evaluated > 2	Strictly measured	Not extrapolated	3180
Acute EC50	1322	Data on full SSD available (Mu and Sigma)	Number of taxa evaluated > 2	Extrapolated	Single-step extrapolation	1518
Acute EC50	1323	Data on full SSD available (Mu and Sigma)	Number of taxa evaluated > 2	Extrapolated	Double-step extrapolation	4
Acute EC50	1324	Data on full SSD available (Mu and Sigma)	Number of taxa evaluated > 2	Extrapolated	Triple-step extrapolation	25
Acute EC50	1325	Data on full SSD available (Mu and Sigma)	Number of taxa evaluated > 2	Extrapolated	All available data extrapolation	506
Acute EC50	1336	Data on full SSD available (Mu and Sigma)	Number of taxa evaluated > 2	Read-across	Read-across	2601
Acute EC50	2311	Not sufficient data to calculate SSD slope (Sigma)	Number of taxa evaluated > 2	Strictly measured	Not extrapolated	191
Acute EC50	2411	Not sufficient data to calculate SSD slope (Sigma)	Number of taxa evaluated < 3	Strictly measured	Not extrapolated	2377
Acute EC50	2436	Not sufficient data to calculate SSD slope (Sigma)	Number of taxa evaluated < 3	Read-across	Read-across	142
Total number of acute SSDs						12214