

AVALIAÇÃO DO RISCO DE PESTICIDAS INDIVIDUAIS E SUAS MISTURAS EM ÁGUAS DE SUPERFÍCIE

RISK ASSESSMENT OF INDIVIDUAL PESTICIDES AND THEIR MIXTURES IN SURFACE WATERS

Emília Silva¹ e Maria José Cerejeira¹

RESUMO

Este estudo pretendeu avaliar o risco dos pesticidas e das suas misturas em águas de superfície de áreas agrícolas do concelho da Golegã. De 12 pesticidas analisados por SPME/GC-MS, foram detetadas as substâncias prioritárias alacloro, atrazina, clorfenvinphos, clorpirifos e outros poluentes (3,4-DCA, etofumesato, metolacloro e terbutilazina). O alacloro e o clorpirifos foram determinados com concentrações superiores às respetivas normas de qualidade ambiental para as águas de superfície. Segundo o método da soma das unidades tóxicas, apenas em duas amostras colhidas na Alverca do Campo eram esperados efeitos tóxicos superiores a 50% sobre *Daphnia* e algas, devido principalmente a Z-clorfenvinphos e alacloro, respetivamente. A aplicação deste método permite usar a informação existente sobre a avaliação do risco de pesticidas individuais, requerendo apenas investigação mais exigente e avaliação da necessidade de medidas de mitigação do risco para aqueles pesticidas com maior risco aquático nas misturas.

Palavras-chave: Água de superfície, ecossistema aquático, mistura de pesticidas, pesticida individual, risco ambiental.

ABSTRACT

This study aims to evaluate the risk of pesticides and their mixtures in surface waters of agricultural areas of the Golegã council. From 12 pesticides analysed by SPME/GC-MS, the priority substances alachlor, atrazine, chlorfenvinphos, chlorpyrifos and other pollutants (3,4-DCA, ethofumesate, metolachlor and terbutylazine) were detected. Alachlor and chlorpyrifos were determined with concentrations higher than their respective environmental quality standards for surface waters. According to the toxic unit summation method, only in two samples collected at Alverca do Campo were expected elicit effects larger than 50% on *Daphnia* and algae, due mainly to chlorfenvinphos and alachlor, respectively. The application of this method enables to use the existing information on risk assessment of individual pesticides, requiring only more demanding research and evaluation of the need of risk mitigation measures for those pesticides with greater aquatic risk in the mixtures.

Keywords: Aquatic ecosystem, environmental risk, individual pesticide, pesticide mixtures, surface water.

INTRODUÇÃO

Os ecossistemas estão normalmente expostos a uma mistura de substâncias, ao invés de uma única. Tal é particularmente apa-

¹ Centro de Engenharia dos Biosistemas (CEER), Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa (ISA/UTL), Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa

rente nas águas de superfície, onde a diversidade de substâncias potencialmente tóxicas ocorre nos cursos de água, em resultado de atividades humanas realizadas por toda a bacia hidrográfica. No caso dos produtos fitofarmacêuticos, podem ser aplicadas várias substâncias ativas à mesma cultura, estando normalmente presentes vários tipos destas numa bacia agrícola, pelo que os ecossistemas aquáticos podem estar expostos a complexas misturas de pesticidas, com variabilidade espacial e temporal.

A Diretiva-quadro no domínio da política da água (CE, 2000) determina mudanças fundamentais na forma como devem ser geridas as massas de água. Esta directiva especifica a necessidade de proteger os ecossistemas aquáticos como um todo e não apenas com base nos objetivos de qualidade da água, definidos como concentrações com risco aceitável das substâncias individuais. Para que as massas de água europeias alcancem um estado ecológico satisfatório, é necessário desenvolver ferramentas para a definição de objetivos de qualidade da água para misturas de substâncias (Vighi *et al.*, 2003).

Na previsão da resposta toxicológica a uma mistura de substâncias, com o mesmo ou com diferentes modos de acção, foram desenvolvidos dois modelos, adição da concentração e acção independente, respetivamente, sendo que a resposta calculada com o primeiro é normalmente superior, podendo ser assumido como um *worst case* (Junghans *et al.*, 2006).

Os objetivos deste estudo são a avaliação: (1) da exposição de águas de superfície a pesticidas individuais e suas misturas, em áreas agrícolas do concelho da Golegã; (2) do risco dos pesticidas individuais para o ecossistema aquático por comparação dos níveis de concentração com as normas de qualidade ambiental para substâncias prioritárias aplicáveis às águas de superfície; (3) e do risco representado pelas misturas de pesticidas para os organismos indicadores representativos da cadeia trófica aquática (algas, *Daphnia* e peixes) com base no método da soma das unidades tóxicas, numa aplicação direta

do conceito da adição da concentração. Este método permite 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.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo

O caso de estudo foi realizado em áreas agrícolas do concelho da Golegã (região do Ribatejo, parte central de Portugal Continental). O milho, a beterraba sacarina, as culturas hortícolas (ex: pimento, cebola, couve e brócolo) e industriais (ex: tomate), e a batata ocupam as maiores áreas daquele concelho (RGA, 2009), as quais são regadas pelos métodos da gravidade (sulcos), aspersão (aspersores, pivot) e localizada (gota-a-gota) com água subterrânea captada de furos.

A área de estudo está inserida no sistema aquífero Aluviões do Tejo, cujos materiais do sistema são de origem fluvial: aluviões modernas (Holocénico) e terraços (Plistocénico), pertencendo à mais importante unidade hidrogeológica do País: a Bacia do Tejo-Sado (Almeida, 2000). Estudos anteriores (Paralta *et al.*, 2001) concluíram que a área de estudo é de alta vulnerabilidade à contaminação agrícola. Em virtude das características hidrogeológicas e da ocupação agrícola intensiva, esta área foi designada como Zona Vulnerável do Tejo, de acordo com a Directiva n.º 91/676/CEE relativa à proteção das águas contra a poluição causada por nitratos de origem agrícola (CEE, 1991a).

Caracterização dos pesticidas seleccionados para estudo

- Toxicologia, comportamento ambiental e ecotoxicologia

Os herbicidas alacloro, atrazina, simazina e trifluralina, e os inseticidas clorfenvin-

fos, clorpirifos, endossulfão e lindano foram seleccionados, por serem indicados na lista de substâncias prioritárias no domínio da política da água (CE, 2008a). Os herbicidas etofumesato, metolaclo, terbutilazina e o metabolito 3,4-dicloroanilina (3,4-DCA) foram também incluídos no estudo devido à quantidade vendida em Portugal nos últimos anos (DGADR, 2008) e/ou à detecção em es-

tudos realizados anteriormente em Portugal (Batista, 2003; Batista *et al.*, 2001, 2002; Cerejeira *et al.*, 2000, 2003; Pereira, 2003; Silva *et al.*, 2006, 2011, 2012).

Nos termos do Regulamento n.º 1272/2008 relativo à classificação, rotulagem e embalagem de substâncias e misturas, apresentam-se, no Quadro 1, as classificações harmonizadas ao nível comunitário dos

Quadro 1 - Lista de classificações harmonizadas ao nível comunitário dos pesticidas, nos termos do disposto no Regulamento n.º 1272/2008 (CE, 2008b).

Pesticida	Código(s) das classes e categoria de perigo	Classificação	Código(s) das advertências de perigo
Herbicida alacloro	Tox. aguda 4 *	H302 Nocivo por ingestão	
	Sens. cutânea 1 Carc. 2	H317 Pode provocar uma reacção alérgica cutânea H351 Suspeito de provocar cancro	
atrazina	Aguda aquática 1 Crónica aquática 1	H400 Muito tóxico para os organismos aquáticos	
	Sens. cutânea 1	H410 Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros	
etofumesato metolaclo simazina	Tox. para órgãos-alvo específicos após exposição repetida 2 *	H373 **Pode afectar os órgãos após exposição prolongada ou repetida	
	Aguda aquática 1 Crónica aquática 1	H400 Muito tóxico para os organismos aquáticos H410 Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros	
terbutilazina trifluralina	Tox. aguda 4 *	H302 Nocivo por ingestão	
	Carc. 2	Nenhuma classificação H351 Suspeito de provocar cancro	
etofumesato metolaclo simazina	Aguda aquática 1 Crónica aquática 1	H400 Muito tóxico para os organismos aquáticos H410 Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros	
	Sens. cutânea 1	Nenhuma classificação	
Metabolito 3,4-dicloroanilina	Carc. 2	H317 Pode provocar uma reacção alérgica cutânea H351 Suspeito de provocar cancro	
	Aguda aquática 1 Crónica aquática 1	H400 Muito tóxico para os organismos aquáticos H410 Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros	
Inseticida clorfenvinfos	Sens. cutânea 1	H317 Pode provocar uma reacção alérgica cutânea	
	Carc. 2	H351 Suspeito de provocar cancro	
clorpirifos	Aguda aquática 1 Crónica aquática 1	H400 Muito tóxico para os organismos aquáticos H410 Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros	
	Tox. aguda 3 *	H301 Tóxico por ingestão	
endossulfão	Aguda aquática 1 Crónica aquática 1	H400 Muito tóxico para os organismos aquáticos H410 Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros	
	Tox. aguda 3 *	H311 Tóxico em contacto com a pele	
lindano	Sens. cutânea 1	H317 Pode provocar uma reacção alérgica cutânea	
	Lesões oculares graves 1	H318 Provoca lesões oculares graves	
clorpirifos	Tox. aguda 3 *	H331 Tóxico por inalação	
	Aguda aquática 1 Crónica aquática 1	H400 Muito tóxico para os organismos aquáticos H410 Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros	
endossulfão	Tox. aguda 2 *	H300 Mortal por ingestão	
	Tox. aguda 3 *	H311 Tóxico em contacto com a pele	
lindano	Aguda aquática 1 Crónica aquática 1	H400 Muito tóxico para os organismos aquáticos H410 Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros	
	Tox. aguda 2 *	H300 Mortal por ingestão	
clorpirifos	Tox. aguda 4 *	H312 Nocivo em contacto com a pele	
	Tox. aguda 2 *	H330 Mortal por inalação	
endossulfão	Aguda aquática 1 Crónica aquática 1	H400 Muito tóxico para os organismos aquáticos H410 Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros	
	Tox. aguda 3 *	H301 Tóxico por ingestão	
lindano	Tox. aguda 4 *	H312 Nocivo em contacto com a pele	
	Tox. aguda 4 *	H332 Nocivo por inalação	
lindano	Lact.	H362 Pode ser nocivo para as crianças alimentadas com leite materno	
	Tox. para órgãos-alvo específicos após exposição repetida 2 *	H373 ** Pode afectar os órgãos após exposição prolongada ou repetida	
lindano	Aguda aquática 1 Crónica aquática 1	H400 Muito tóxico para os organismos aquáticos H410 Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros	

pesticidas seleccionados para estudo (EC, 2011). Os herbicidas alacloro, atrazina, simazina e trifluralina, e o inseticida lindano possuem propriedades desreguladoras do sistema endócrino, por serem classificados como substâncias cancerígenas da categoria 2 e terem efeitos tóxicos nos órgãos endócrinos.

Com base no conjunto de propriedades físico-químicas e de coeficientes de partição ambiental seleccionados de bases de dados (Footprint, 2011; Hornsby *et al.*, 1996; Tomlin, 2006), foi avaliada a exposição ambiental *a priori* através do nível I do modelo de fugacidade de Mackay (Mackay, 2001) e dos índices de lixiviação desenvolvidos por Bacci e Gaggi (1994) e Gustafson (1989). Com base nestes cálculos, apresenta-se, no Quadro 2, a distribuição ambiental prevista (*Predicted Environmental Distribution*, PED) para a água e o potencial de lixiviação, de cada pesticida, considerando os critérios

estabelecidos pelos autores (Bacci, 1994; Gustafson, 1989).

Os valores da concentração de efeito médio (CE₅₀ e CL₅₀) para o crescimento das algas, imobilização da *Daphnia* e letalidade dos peixes, de cada pesticida, foram seleccionados de Footprint (2011) e Tomlin (2006) (Quadro 3).

Tendo em conta que a Autoridade Fitosanitária Nacional adotou, em Portugal, a classificação toxicológica dos pesticidas para abelhas, idêntica à da Environmental Protection Agency (com referência a quatro classes de toxicidade para abelhas; WSDA, 2010), apenas os inseticidas são classificados de moderadamente tóxicos e/ou altamente tóxicos, enquanto os herbicidas de ligeiramente tóxicos e/ou não tóxicos, tendo por base os valores seleccionados de Footprint (2011) e Tomlin (2006) da dose de efeito médio (CL50) para a letalidade das abelhas após exposição oral ou por contacto do pesticida (em µg/abelha).

Quadro 2 - Distribuição ambiental prevista (PED) para a água e o potencial de lixiviação dos pesticidas.

Pesticida	PED para a água (%) ^a	Índice Bacci e Gaggi ^b	Índice GUS ^c
Herbicida			
alacloro	47,3 (AM)	0,16 (L)	2,08 (T)
atrazina	77,7 (AE)	0,62 (L)	3,56 (L)
etofumesato	68,8 (AE)	0,20 (L)	2,17 (T)
metolacloro	58,1 (AM)	0,56 (L)	3,32 (L)
simazina	89,8 (AME)	0,56 (L)	3,35 (L)
terbutilazina	40,5 (AM)	0,44 (L)	3,18 (L)
trifluralina	1,56 (AMB)	0,02 (T)	0,17 (NL)
Metabolito			
3,4-dicloroanilina	67 (AE)	0,64 (L)	3,77 (L)
Inseticida			
Z-clorfenvinfos	13,5 (AMB)	0,11 (L)	1,87 (T)
E-clorfenvinfos	6,23 (AMB)	0,11 (L)	1,87 (T)
clorpirifos	2,15 (AMB)	1,08E-2 (T)	0,32 (NL)
α-endossulfão	1,96 (AMB)	8,79E-3 (NL)	-0,16 (NL)
β-endossulfão	1,75 (AMB)	8,79E-3 (NL)	-0,16 (NL)
lindano	25,7 (AB)	0,3 (L)	2,49 (T)

^aModelo de fugacidade de Mackay ('Nível I, versão 3.00, 2004, Universidade de Trentu, Canadá') se PED_A < 20%: Afinidade muito baixa (AMB); se 20% ≤ PED_A < 40%: Afinidade baixa (AB); se 40% ≤ PED_A < 60%: Afinidade média (AM); se 60% ≤ PED_w < 80%: Afinidade elevada (AE); se PED_A ≥ 80%: Afinidade muito elevada (AME).

^bSe índice ≥ 1E-1: Lixiviável (L); se 1E-2 ≤ índice ≤ 9E-2: Transição (T); se 1E-4 ≤ índice ≤ 9E-3: Não lixiviável (NL) (Bacci 1994).

^cSe GUS > 2.8: Lixiviável (L); se 1.8 < GUS < 2.8: Transição (T); se GUS < 1.8: Não lixiviável (NL) (Gustafson 1989).

Quadro 3 - Efeitos tóxicos nos organismos aquáticos, algas, *Daphnia* e peixes, dos pesticidas.

Pesticida	CE ₅₀ (72h) algas mg L ⁻¹	CE ₅₀ (48h) <i>Daphnia</i> mg L ⁻¹	CL ₅₀ (96h) peixes mg L ⁻¹
Herbicida			
alacloro	0,012	13	2,1
atrazina	0,043	6,9	4,3
etofumesato	3,9	13,52	10,92
metolacoloro	0,1	25	3,9
simazina	0,042	>100	49
terbutilazina	0,016	21	3,8
trifluralina	0,0122	0,245	0,088
Metabolito			
3,4-dicloroanilina	1,65	0,12	1,94
Inseticida			
clorfenvinfos	1,6	0,0003	0,04
clorpirifos	0,48	0,0017	0,002
endossulfão	>0,56	0,075	0,002
lindano	2,5	1,6	0,022

Avaliação do risco dos pesticidas pela Diretiva-quadro da água (2000/60/CE)

A Directiva 2008/105/CE relativa a normas de qualidade ambiental no domínio da política da água estabelece normas de qualidade ambiental (NQA) para substâncias prioritárias e para outros poluentes, incluindo alguns pesticidas, a fim de alcançar um bom estado químico das águas de superfície (CE, 2008a). No Quadro 4 apresentam-se os parâmetros NQA para os pesticidas, expresso como concentração máxima admissível (NQA-CMA), a fim de garantir a protecção adequada do ambiente aquático e da saúde humana contra a exposição a curto prazo. Para dada massa de água de superfície, o cumprimento de uma NQA-CMA significa que a concentração medida não pode exceder a norma em nenhum ponto de monitorização representativo, situado na massa de água.

Os inseticidas endossulfão e lindano satisfazem os três critérios de um poluente orgânico persistente (POP) e o primeiro é também considerado substância persistente, bioacumulável e tóxica (PBT) (JRC, 2011).

Método da avaliação do risco das misturas - Soma das unidades tóxicas (SUT)

O método da soma das unidades tóxicas (SUT) é uma aplicação directa do conceito da adição da concentração, sendo definido pela fórmula:

$$SUT = \sum_{i=1}^n UT_i = \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{CE_{x_i}}$$

onde c_i são as concentrações (ou doses) reais das substâncias individuais numa mistura e CE_{x_i} designam as concentrações (ou doses) equi-efectivas dessas substâncias, quando presentes individualmente (ex: CE₅₀). Os quocientes c_i/CE_{x_i} são denominados unidades tóxicas (UT). As unidades tóxicas re-dimensionam as concentrações (ou doses) absolutas das substâncias para as suas diferentes potências tóxicas individuais. Estas expressam as concentrações (ou doses) dos componentes da mistura como fracções das concentrações (ou doses) individuais equi-efetivas CE_{x_i} . Tipicamente, é escolhido $x=50\%$ (CE₅₀) como nível de referência, mas a SUT pode também ser calculada para

Quadro 4 - Normas de qualidade ambiental dos pesticidas (CE, 2008a).

Pesticida	NQA-CMA*	NQA-CMA*
	Água de superfície interior $\mu\text{g L}^{-1}$	Outra água de superfície $\mu\text{g L}^{-1}$
alacoloro	0,7	0,7
atrazina	2,0	2,0
clorfenvinfos	0,3	0,3
clorpirifos	0,1	0,1
endossulfão**	0,01	0,004
lindano (γ -hexaclorociclohexano)**	0,04	0,02
simazina	4	4
trifluralina	não aplicável	não aplicável

*Este parâmetro constitui a NQA expressa em concentração máxima admissível (NQA-CMA). Quando se indica 'não aplicável' nas colunas, significa que se considera que os valores NQA-Média Anual protegem contra picos de poluição de curta duração em descargas contínuas, visto que são significativamente inferiores aos valores determinados com base na toxicidade aguda.

**Identificada como substância perigosa prioritária.

qualquer outro nível de efeito x . Se $SUT=1$, é esperado que a mistura provoque o efeito total x . Se a soma das unidades tóxicas for inferior ou superior a 1, é esperado que a mistura provoque efeitos inferiores ou superiores a x , respetivamente (Kortenkamp *et al.*, 2009).

Amostragem das águas de superfície e análise dos pesticidas

Na Alverca do Campo (em dois locais: AC1 e AC2), numa massa de água de superfície interior, e no rio Almonda (em dois locais, a montante e jusante: rAM e rAJ) foram colhidas seis e oito amostras de águas de superfície, respectivamente. No Verão, o nível hídrico da Alverca do Campo é mantido artificialmente, recorrendo a bombagem de água do rio Tejo, enquanto o rio Almonda é alimentado por uma nascente cársica perene. As amostras de águas de superfície foram colhidas em frascos de vidro de 50 mL e posteriormente transportadas, em condições refrigeradas, para o Laboratório de Ecotoxicologia/ISA, onde foram analisadas por micro-extracção em fase sólida (SPME) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS).

A amostragem das águas de superfície foi realizada entre Junho e Agosto de 2008, durante o principal período das práticas cul-

turais, tanto em termos da aplicação de pesticidas como da rega.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os herbicidas atrazina, etofumesato, metolacoloro e terbutilazina foram detectados em todas as amostras de águas de superfície da Alverca do Campo. A concentração máxima foi determinada para o metolacoloro ($1,83 \mu\text{g L}^{-1}$) a 27 de Junho, quando o total dos pesticidas ($2,69 \mu\text{g L}^{-1}$) também atingiu a sua maior concentração (Figura 1A). No entanto, a soma das unidades tóxicas de todas as substâncias ativas, com base nos efeitos nos organismos aquáticos, algas, *Daphnia* e peixes (*vide* Quadro 3), foi inferior a 1 (Figura 2A).

Os herbicidas alacoloro e terbutilazina, os inseticidas clorpirifos e clorfenvinfos (Z+E), e o metabolito 3,4-dicloroanilina (3,4-DCA) foram detetados nas amostras de águas de superfície do rio Almonda. A concentração total de pesticidas foi superior à quantificada nas águas de superfície da Alverca do Campo, em todas as datas de amostragem, atingindo o valor máximo ($32,63 \mu\text{g L}^{-1}$) no local de amostragem mais a jusante do rio Almonda a 22 de Julho, devido principalmente à presença de 3,4-DCA e alacoloro com 20,19 e $10,75 \mu\text{g L}^{-1}$, respetivamente (Figura

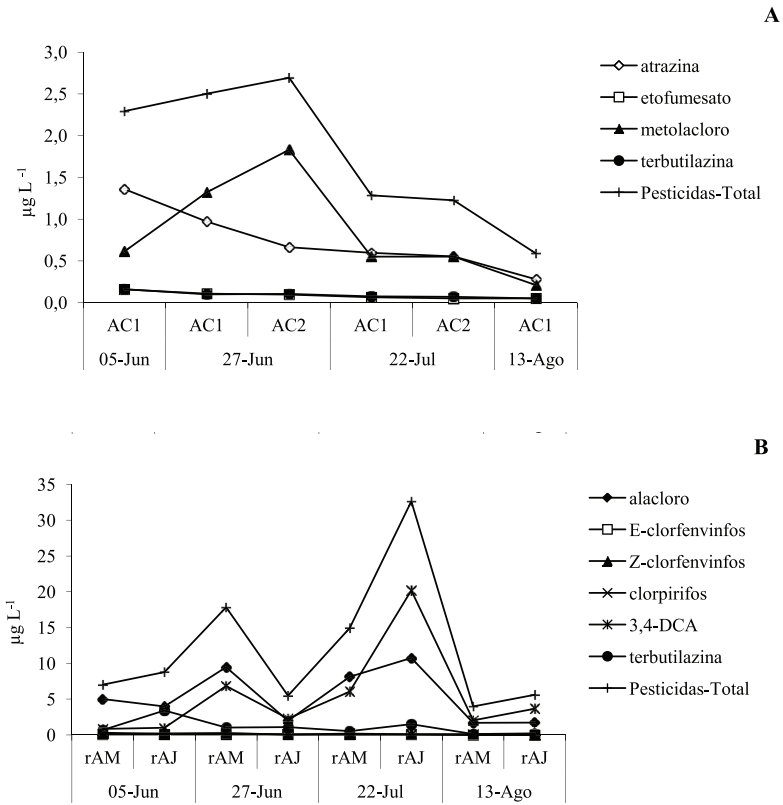


Figura 1 - Evolução dos níveis de concentração dos compostos de pesticidas nas (A) águas de superfície colhidas em dois locais da Alverca do Campo (AC1 e AC2); (B) águas de superfície colhidas no rio Almonda (a montante e jusante, rAM e rAJ).

1B). Tal pode estar relacionado com a menor diluição dos compostos nas águas de superfície do rio Almonda, apenas mantida no Verão pelo carácter perene da alimentação subterrânea, enquanto na Alverca do Campo ocorre maior quantidade e dinâmica do fluxo de água devido ao bombeamento do rio Tejo. Por outro lado, o rio Almonda é mais susceptível ao impacto das atividades agrícolas, devido à proximidade das suas margens às áreas cultivadas ao longo do seu percurso. De facto, nas duas amostras de águas de superfície com a maior concentração total de pesticidas, colhidas nos locais de amostra-

gem mais a montante (27 Junho) e jusante (a 22 de Julho) do rio Almonda, a soma das unidades tóxicas de todas as substâncias ativas foi superior a 1 para *Daphnia* e algas (Figura 2B), devido principalmente à presença de Z-clorfenvinfos e alacloro, respetivamente. As concentrações de alacloro e clorpirifos foram superiores às normas de qualidade ambiental-concentração máxima admissível (0.7 e 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$, respetivamente) para substâncias prioritárias no domínio da política da água (CE, 2008a) (*vide* Quadro 4) em oito (todas) e cinco amostras de águas de superfície do rio Almonda, respetivamente.

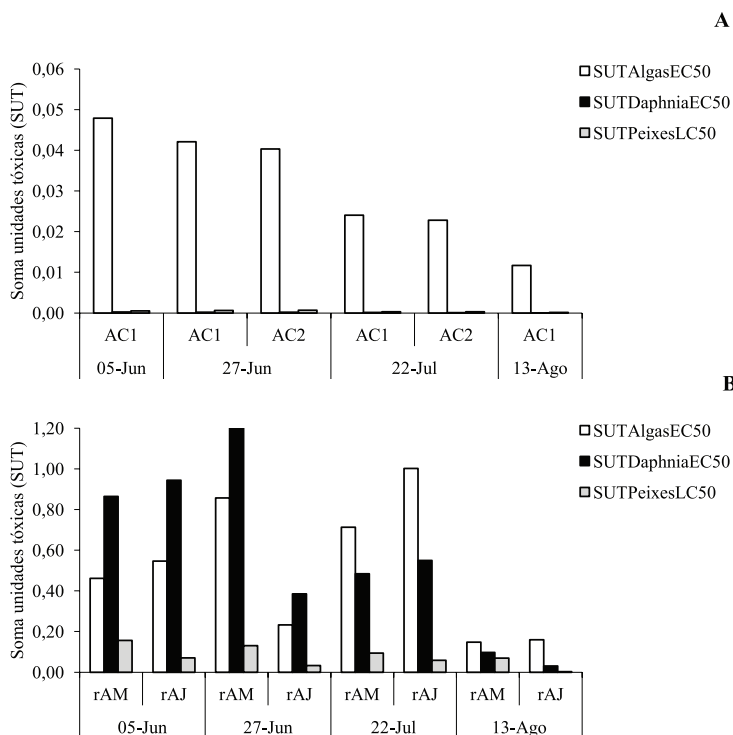


Figura 2 - Soma das unidades tóxicas para algas, *Daphnia* e peixes nas (A) águas de superfície colhidas em dois locais da Alverca do Campo (AC1 e AC2); (B) águas de superfície colhidas no rio Almonda (a montante e jusante, rAM e rAJ).

Os herbicidas simazina e trifluralina e os inseticidas endossulfão e lindano não foram detetados nas amostras de águas de superfície. Relativamente aos compostos de pesticidas que foram detetados, o alacloro, a atrazina, o etofumesato, o metolacolor, a terbutilazina e a 3,4-DCA apresentam afinidade média ou elevada para o compartimento de água, o que não se verifica com os outros, como o clorfenvinfos (Z+E) e clorpirifos (vide Quadro 2). Alguns dos pesticidas que não foram detetados têm a afinidade baixa ou muito baixa para a água, como a trifluralina, o endossulfão ($\alpha+\beta$) e o lindano. No entanto, a simazina tem a afinidade muito elevada para este compartimento ambiental (vide Quadro 2), mas já não estava registada para uso no período do estudo. Além disso, não era usada nas principais culturas da área de

estudo. A atrazina era esperada, uma vez que apresenta elevada afinidade para o compartimento água (vide Quadro 2). Todos os pesticidas detetados, à exceção do etofumesato e clorfenvinfos, estiveram aprovados para uso no milho, a cultura principal do concelho da Golegã. O etofumesato estava autorizado para uso em beterraba sacarina, enquanto o clorfenvinfos estava registado para couve até 2007, culturas também da área de estudo. O composto 3,4-DCA pode ser um metabolito dos herbicidas diurão, linurão e propanil. Contudo, é mais provável que o composto-mãe seja o linurão, considerando que estava registado para culturas com importância na área de estudo (ex, batata, cebola e milho), enquanto os herbicidas diurão e propanil eram geralmente aplicados em pomares e arroz, respetivamente.

Dos pesticidas detectados, nenhuma substância ativa é considerada de baixo risco, de acordo com o Regulamento n.º 1272/2008 (CE, 2008b), e apenas os pesticidas clorpirifos, etofumesato e terbutilazina têm, à data desta publicação, venda autorizada em Portugal. Todos os outros produtos não podem ser mais comercializados e utilizados na União Europeia devido à não-inclusão no Anexo I (substâncias ativas aprovadas para a utilização em produtos fitofarmacêuticos) da Directiva 91/414/CEE relativa à colocação dos produtos fitofarmacêuticos no mercado (CEE, 1991b). A data limite para sua utilização foi anterior ao período de estudo (metolaclo: 2004; atrazina, clorfenvinfos: 2007) e durante este (alaclo: 2008) (DGA-DR, 2011).

CONCLUSÕES

- De 12 compostos de pesticidas analisados por SPME/GC-MS, foram detetadas as substâncias prioritárias alaclo, atrazina, clorfenvinfos, clorpirifos e outros poluentes (3,4-DCA, etofumesato, metolaclo e terbutilazina) em águas de superfície de áreas agrícolas do concelho da Golegã.
- O alaclo e o clorpirifos foram determinados com concentrações superiores às respetivas normas de qualidade ambiental-concentração máxima admissível para as águas de superfície.
- Com base no método da soma das unidades tóxicas para as misturas de pesticidas, apenas em duas amostras de águas de superfície colhidas em dois locais da Alverca do Campo eram esperados efeitos tóxicos superiores a 50% sobre a imobilização aguda da *Daphnia* e o crescimento de algas verdes unicelulares, devido principalmente à presença do inseticida Z-clorfenvinfos e do herbicida alaclo, respetivamente.
- A aplicação do método da soma das unidades tóxicas permite fornecer critérios para a tomada de decisão sobre a realização de estudos adicionais de maior complexidade para misturas de pesticidas consideradas prioritárias, ou seja, de maior risco para o ambiente aquático, constituindo, ainda, uma ferramenta para a avaliação da necessidade de medidas de mitigação do seu risco aquático.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida, C.; Mendonça, J.J.L.; Jesus, M.R. e Gomes, A.J. (2000) - *Sistemas aquíferos de Portugal Continental. Sistema aquífero: Aluviões do Tejo (T7)*. Lisboa, Portugal, Instituto da Água, 14 p.
- Bacci, E. (1994) - *Ecotoxicology of organic contaminants*. Boca Raton, Florida, USA, CRC Press/Lewis Publishers Inc., 165 p.
- Bacci, E. e Gaggi, C. (1994) - Simple models for ranking pesticide mobility from soils. In: Del Re A.M.; Capri E.; Evans S.P.; Natali P. e Trevisan M. (Eds.) - *Proceedings IX Symposium on pesticide chemistry. Mobility and degradation of xenobiotics*. Piacenza, 11-13 October 1993. Lucca, Italy, Edizioni G. Biagini, p. 209-219.
- Batista, S. (2003) - *Exposição da água subterrânea a pesticidas e nitratos em ecossistemas agrícolas do Ribatejo e Oeste e da Beira Litoral*. Dissertação de doutoramento. Lisboa, Universidade Técnica de Lisboa, 464 p.
- Batista, S.; Silva, E.; Cerejeira, M.J. e Silva-Fernandes, A.M. (2001) - Exposure of ground water to alachlor, atrazine and metolachlor in maize areas of Ribatejo and Oeste (Portugal). *Toxicol. Environ. Chem.*, 79(3): 223-232.
- Batista, S.; Silva, E.; Galhardo, S.; Viana, P. e Cerejeira, M.J. (2002) - Evaluation of pesticide contamination of ground water in two agricultural areas of Portugal. *Int. J. Environ. An. Ch.*, 82 (8-9): 601-609.
- CE - Comunidade 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. *JO L 327 de 22.12.2000*, p. 1-73.

- CE - Comunidade Europeia (2008a) - 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/CEE e 86/280/CEE do Conselho, e que altera a Directiva 2000/60/CE. *JO L 348 de 24.12.2008*, p. 84-97.
- CE - Comunidade Europeia (2008b) - Regulamento (CE) n.º 1272/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Dezembro de 2008, relativo à classificação, rotulagem e embalagem de substâncias e misturas, que altera e revoga as Directivas 67/548/CEE e 1999/45/CE, e altera o Regulamento (CE) n.º 1907/2006. *JO L 353 de 31.12.2008*, p. 1-1355.
- CEE - Comunidade Económica Europeia (1991a) - Directiva 91/676/CEE do Conselho, de 12 de Dezembro de 1991, relativa à protecção das águas contra a poluição causada por nitratos de origem agrícola. *JO L 375 de 31.12.1991*, p. 1-8.
- CEE - Comunidade Económica Europeia (1991b) - Directiva 91/414/CEE do Conselho, de 15 de Julho de 1991, relativa à colocação dos produtos fitofarmacêuticos no mercado. *JO L 230 de 19.8.1991*, p. 1-32.
- Cerejeira, M.J.; Silva, E.; Batista, S.; Trancoso, A.; Centeno, M.S.L. e Silva-Fernandes A. (2000) - Simazine, metribuzine and nitrates in ground water of agricultural areas of Portugal. *Toxicol. Environ. Chem.*, 75(3): 245-253.
- Cerejeira, M.J.; Viana, P.; Batista, S.; Pereira, T.; Silva, E.; Valério, M.J.; Silva, A.; Ferreira, M. e Silva-Fernandes, A.M. (2003) - Pesticides in Portuguese surface and ground waters. *Water Res.*, 37(5): 1055-1063.
- DGADR (Direcção-Geral de Agricultura e Desenvolvimento Rural) - *Informação sobre vendas* (Acesso em 2008). Disponível em < <http://www.dgadr.pt/> >.
- DGADR (Direcção-Geral de Agricultura e Desenvolvimento Rural) - *Listagem de cancelamento a partir de 01-01-2001* (Acesso em 2011). Disponível em < <http://www.dgadr.pt/> >.
- EC - European Commission (2011) - *EU Pesticides Database (EUPd)*. (Acesso em 2011). Disponível em < http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm >
- Footprint (2011) - *The footprint pesticides properties database*. Agriculture and Environment Research Unit (AERU). Hatfield, Hertfordshire, UK., University Hertfordshire. (Acesso em 2011). Disponível em < <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/> >.
- Gustafson, D.I. (1989) - Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.*, 8(4): 339-357.
- Hornsby, A.G.; Wauchope; R.D. e Herner A.E. (1996) - *Pesticide properties in the environment*. New York, USA, Springer-Verlag, 227 p.
- JRC (Joint Research Centre) - *Institute for Health and Consumer Protection (IHCP). PBT* (Acesso em 2011). Disponível em < <http://esis.jrc.ec.europa.eu/index.php?PGM=pbt> >.
- Junghans, M.; Backhaus, T.; Faust, M.; Scholze, M. e Grimme, L. H. (2006) - Application and validation of approaches for the predictive hazard assessment of realistic pesticide mixtures. *Aquat. Toxicol.*, 76(2): 93-110.
- Kortenkamp, A.; Backhaus, T. e Faust, M. (2009) - *State of the art review on mixture toxicity-Final report, executive summary*. Report to the Commission of the European Union (Directorate General for the Environment), 391 p.
- Mackay, D. (2001) - *Multimedia environmental models: The fugacity approach-Second edition*. Boca Raton, Florida, USA, Lewis Publishers, 261 p.
- Paralta, E.A.; Oliveira, M.M.; Batista, S.B.; Francés, A.P.; Ribeiro, L.F. e Cerejeira, M.J. (2001) - Aplicação de SIG na avaliação da vulnerabilidade aquífera e cartografia da contaminação agrícola por pesticidas e nitratos na região do Ribatejo. In: *Actas Seminário sobre A*

- Hidroinformática em Portugal*. Lisboa, Portugal, 16 p.
- Pereira, T. (2003) - *Impacte da utilização de pesticidas em ecossistemas orizícolas sobre a qualidade de águas superficiais*. Dissertação de doutoramento. Lisboa, Universidade Técnica de Lisboa, 394 p.
- RGA (Recenseamento Geral da Agricultura) (2009) - *Principais Resultados - Ribatejo e Oeste*. (Acesso em 2011). Disponível em < www.ine.pt >.
- Silva, E.; Batista, S.; Viana, P.; Antunes, P.; Serôdio, L.; Cardoso, A.T. e Cerejeira, M.J. (2006) - Pesticides and nitrates in groundwater from oriziculture areas of the 'Baixo Sado' region (Portugal). *Int. J. Environ. An. Ch.*, 86(13): 955-972.
- Silva, E.; Batista, S.; Caetano, L.; Cerejeira, M.J., Chaves, M. e Jacobsen, S-E. (2011) - Integrated approach for the quality assessment of freshwater resources in a vineyard area (South Portugal). *Environ. Monit. Assess.*, 176(1-4): 331-341.
- Silva, E.; Mendes, M.P.; Ribeiro, L. e Cerejeira, M.J. (2012) - Exposure assessment of pesticides in a shallow groundwater of the Tagus vulnerable zone (Portugal): a multivariate statistical approach (JCA). *Environ. Sci. Pollut. Res.* DOI 10.1007/s11356-012-0761-z (em publicação).
- Tomlin, C.D.C. (2006) - *A World compendium. The pesticide manual*. 14th ed. Hampshire, BCPC, 1349 p.
- Vighi, M.; Altenburger, R.; Arrhenius, Å.; Backhaus, T.; Bødeker, W.; Blanck, H.; Consolaro, F.; Faust, M.; Finizio, A.; Froehner, K.; Gramatica, P.; Grimme, L. H.; Grönvall, F.; Hamer, V.; Scholze, M. e Walter, H. (2003) - Water quality objectives for mixtures of toxic chemicals: problems and perspectives. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 54(2): 139-150.
- WSDA (Washington State Department of Agriculture) (2010) - *Pollinator protection requirements for Section 18 Emergency Exemptions and Section 24(c) special local need registration in Washington State*. Registration Services Program Pesticide Management Division WSDA, 9 p.