

Pesticidas aplicados no ecossistema orizícola do Baixo Sado e sua influência na qualidade da água do rio Sado

Teresa PEREIRA; Maria José CEREJEIRA

Instituto Superior de Agronomia; DPPF, SAPI, Tapada da Ajuda, 1399 Lisboa Codex, Portugal

tel. 351.21.3653222; fax. 351.21.365340; tpmpereira@isa.utl.pt

Paula VIANA; Leonor SERÔDIO

Instituto do Ambiente, R. da Murgueira, Zambujal, Alfragide, 2720 Amadora, Portugal

tel. 351.21.4728334; fax. 351.21.4728379; paula.viana@dga.min-amb.pt

RESUMO

Com o objectivo de avaliar o impacte da aplicação de pesticidas na cultura de arroz sobre a qualidade dos ecossistemas aquáticos foi efectuado um estudo na região orizícola do Baixo Sado, no qual, para além da avaliação da toxicidade aguda da água superficial para organismos aquáticos, foram doseados os principais pesticidas aplicados na cultura. Neste trabalho serão focados em particular alguns dos resultados obtidos de 1998 a 2000 referentes à análise de parâmetros físico-químicos (pH, conductividade, oxigénio, teor em azoto e fósforo) e de pesticidas nas amostras de água colhidas em sete locais do rio Sado estrategicamente seleccionados. Com base nos valores de exposição da água aos pesticidas é efectuada uma avaliação teórica do perigo ambiental da presença destes compostos na água do rio Sado, recorrendo a duas abordagens: Objectivos da Qualidade da Água (OQA) e PNECs (*Predicted No Effect Concentration*). Independentemente da abordagem seguida, os resultados obtidos apontam para a existência de situações de perigo potencial para os organismos aquáticos presentes neste ecossistema. Evidencia-se, assim, a necessidade de intervenção no sentido de reduzir a presença de pesticidas aplicados na cultura de arroz nos principais cursos de água da região, assim como, a premência de realização de outros trabalhos no sentido de analisar o perigo real da presença destes compostos sobre a comunidade vegetal e animal existente.

PALAVRAS CHAVE: qualidade-água; pesticidas; arroz; Baixo-Sado

1 INTRODUÇÃO

A importância fundamental da água como “recurso natural indispensável à vida” tem sido reconhecida desde o início da humanidade. Porém, apenas nas últimas três décadas se tomou plena consciência do seu valor como elemento básico para o desenvolvimento económico-social (Leitão & Henriques, 2002). Através de diversas actividades humanas, como a agricultura, a qualidade dos recursos hídricos é constantemente ameaçada. De facto, a estreita relação entre algumas actividades agrícolas e a água, tem conduzido a que aquela seja considerada como uma actividade de elevado impacte sobre o meio aquático (EU, 2002). O arroz é um dos principais cereais produzidos a nível mundial (FAO, 2002). Assume, igualmente, elevado destaque ao nível do consumo de pesticidas devido à necessidade de combater eficazmente as infestantes, o seu principal inimigo (Adesina *et al.*, 1994; Sattin *et al.*, 1995). Para além destes aspectos, o arroz é tradicionalmente uma cultura muito exigente em recursos hídricos, que apresentam uma gestão própria e característica, sendo vários os casos em que as águas provenientes de canteiros de arroz onde foram aplicados pesticidas são directa, ou indirectamente, descarregadas para os cursos de água vizinhos, com consequências ambientais por vezes desconhecidas (Pereira & Cerejeira, 1998; Pereira *et al.*, 2000a). Com o objectivo de aumentar o conhecimento a nível nacional da prática da orizicultura, particularmente, esclarecer quais os principais pesticidas aplicados e seu impacte sobre a qualidade das águas superficiais envolventes, foi efectuado em estudo detalhado de 1998 a 2000 na Região orizícola do Baixo Sado. Para além deste aspecto, este estudo procurou dar resposta a algumas questões levantadas pela nova Directiva Quadro da Água (2000/60/EC) que reforça a necessidade da realização de estudos sobre contaminantes ambientais, e refere serem necessárias “informações sobre o tipo e a magnitude das pressões antropogénicas significativas a que o meio aquático pode estar sujeito e, em especial, identificar e avaliar os casos significativos de poluição provenientes... entre outras actividades, da agrícola”. O trabalho aqui apresentado enquadra-se num estudo abrangente onde, para além da análise da qualidade de amostras de água do rio Sado, foram analisadas detalhadamente amostras de água de canteiros de arroz e valas de descarga, entre outros aspectos (Pereira, 2003).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostragem

A região onde se desenvolveu o presente estudo é designada por Baixo Sado e encontra-se compreendida entre o Estuário do Sado e as Barragens do Vale do Gaio e Pego do Altar (Fig. 1). Como locais de amostragem foram seleccionados diversos pontos distribuídos homogeneamente ao longo do rio Sado e suas principais ribeiras. Os diversos pontos de amostragem referidos neste trabalho encontram-se assinalados na Fig. 1.

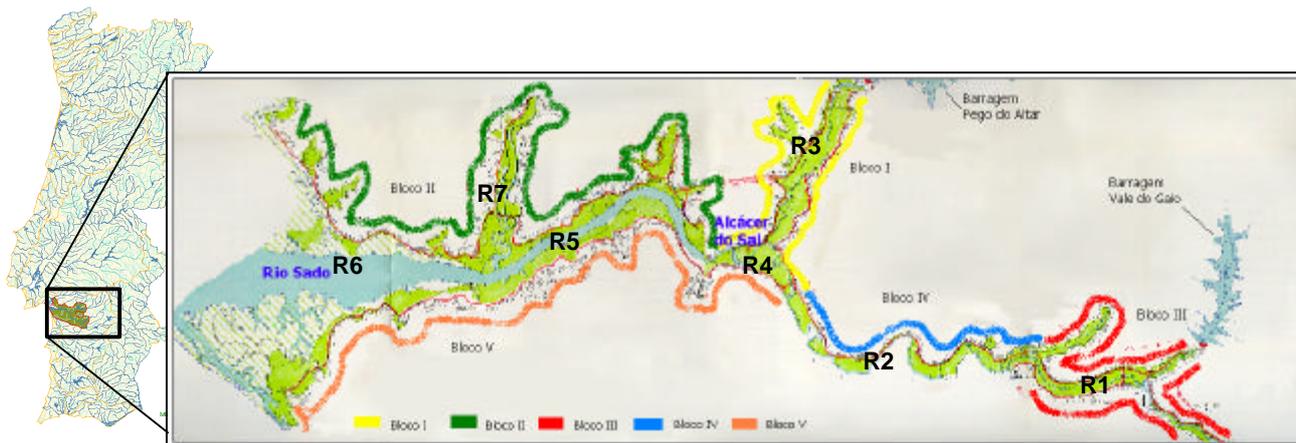


Fig. 1 – Região do Baixo Sado em estudo. (R1- S. Romão, R2- Vale de Guizo, R3- Stª Catarina, R4- Alcácer, R5- Montevil, R6- Carrasqueira, R7- Palma)

O período de amostragem decorreu entre Março e Outubro com uma periodicidade de 15 em 15 dias, durante os meses de Maio a Agosto, e de 30 em 30 dias nos restantes meses, de acordo com a principal época de aplicação de pesticidas na Região. As amostras de água do Rio Sado foram colhidas a 0,5 m de profundidade, utilizando-se uma garrafa de mergulho. Seguindo as recomendações referidas nos métodos da “Environment Canada” (1990), antes da colheita das amostras os frascos foram passados por água destilada e, posteriormente, pela própria amostra, sendo totalmente preenchidos, evitando bolhas de ar. Enquanto as amostras colhidas nos locais R1, R2, R3 e R7 do rio foram obtidas a partir de pontes aí existentes, nos locais R4, R5 e R6 as amostragens foram efectuadas de barco, uma vez que estes pontos, situados na zona do estuário, são inacessíveis por terra. Em ambos os casos as amostras foram colhidas do ponto médio do rio, tal como Barceló & Hennion (1997) e a norma ISO 5667-6:1990 (amostragem em rios) referem.

Após colheita as amostras de água foram submetidas a diferentes tipos de análises. Entre elas referem-se a determinação no campo dos valores de temperatura, condutividade, pH e oxigénio, através de um aparelho multifunções portátil (WTW -Multiline F/set-3) e em laboratório dos efeitos tóxicos (não referidos neste trabalho, mas detalhados em Pereira, 2003), níveis de exposição a pesticidas e teor de nitratos, nitritos, amónio e fosfatos (estes quatro últimos apenas em 2000). Dependendo da finalidade analítica da amostra, foram utilizados frascos de vidro ambar (resíduos de pesticidas e fosfatos) ou frascos de plástico (nitratos, nitritos e amónio). No caso das amostras destinadas a detecção de herbicidas ácidos (como o MCPA) foi necessário ajustar, imediatamente após colheita, o valor de pH para aproximadamente 2. Para tal, foi adicionado cerca de 1 mL de HCl 1 N por cada 500 mL de amostra.

Para o transporte das amostras para os respectivos laboratórios (Lab. Ecotoxicologia do Instituto Superior de Agronomia- ISA e Lab. Referência Ambiente do Instituto do Ambiente- IA) recorreu-se a arcas térmicas, com acumuladores de gelo. Uma vez nestes locais, as amostras para análise de pesticidas e de azoto e fósforo foram conservadas no frio (4°C), na ausência de luz, até um período máximo de 48h. Caso se previsse que as análises seriam efectuadas posteriormente a este período, as amostras foram congeladas.

2.2 Parâmetros físico-químicos

Os pesticidas analisados neste estudo foram seleccionados após a avaliação da sua utilização através de questionários por entrevista directa a orizicultores da região e aplicação de modelos matemáticos (modelo de Fugacidade de Mackay) para avaliação do seu potencial de contaminação da água. Assim sendo, a maioria das moléculas seleccionadas encontra-se entre os pesticidas mais frequentemente aplicados na Região e com maior afinidade para a água. A análise dos resíduos de pesticidas foi efectuada no Sector de Orgânicos do IA, com base em métodos acreditados e implementados em rotina nesse Instituto. A descrição detalhada dos métodos seguidos encontra-se no trabalho efectuado em colaboração de Pereira *et al.* (2000b). Os pesticidas analisados foram clorfenvinfos, endossulfão, MCPA, molinato, propanil, lindano, 3,4- dicloroanilina (DCA), 2,4-D e bentazona. No Quadro 1 encontra-se um resumo dos métodos utilizados para extracção e doseamento dos pesticidas da água, assim como os seus limites de detecção e percentagens de recuperação.

Quadro 1- Métodos utilizados para extracção e doseamento dos pesticidas em estudo, limites de detecção e percentagens de recuperação (*Adaptado de Pereira, 2003; Pereira et al., 2000b*)

pesticida	método de extracção	método de detecção	limite de detecção (ng/L)	recuperação (%)
clorfenvinfos			20	*
endossulfão		GC-MS	8	*
lindano	SPME	(cromatografia gasosa	7	*
molinato	(micro-extracção em fase sólida)	acoplada a espectrometria de massa)	20	*
propanil			90	*
3,4- dicloroanilina			200	*
bentazona	SPE	HPLC	100	98
2,4- D	(extracção em fase sólida)	(cromatografia líquida de alta resolução)	100	100
MCPA			100	100

* Neste método os padrões são sujeitos ao mesmo processo de extracção das amostras.

A determinação do teor em azoto e fósforo das amostras de água foi efectuada apenas em 2000, tendo as análises sido realizadas no Sector de Análises Gerais do IA. A metodologia de análise seguida encontra-se acreditada e implementada em rotina neste laboratório e recorre a métodos automáticos de fluxo contínuo segmentado. Os valores de limites de detecção dos diversos parâmetros em análise podem ser observados no Quadro 2.

Quadro 2- Valores de limites de detecção de nitratos (NO₃), nitritos (NO₂), amónia (NH₄) e fosfatos (P₂O₅)

Parâmetros	Limite de detecção (mg/L)
nitratos (NO ₃)	1
nitritos (NO ₂)	0.05
amónia (NH ₄)	0.08
ortofosfatos (P ₂ O ₅)	0.2

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante os três anos de estudo (1998-2000) foram colhidas 256 amostras de água do Rio Sado e suas ribeiras. No Quadro 3 encontram-se reunidos os intervalos de valores de alguns dos parâmetros físico-químicos analisados nestas amostras de água de 1998 a 2000.

Quadro 3- Intervalo de valores de pH, oxigênio, condutividade, nitratos, nitritos, amónio e fosfatos registados nas amostras de água colhidas nos diferentes locais do rio Sado e suas ribeiras de 1998 a 2000

Local amostragem		pH	oxig. (%)	conduct. (μ S/cm)	nitratos (mg NO ₃ /L)	nitritos (mg NO ₂ /L)	amónio (mg NH ₄ /L)	fosfatos (mg P ₂ O ₅ /L)
R1	1998	7,34 – 7,95	47,7 – 90,4	806 – 974	-	-	-	-
	1999	7,26 – 7,99	49,6 – 92,7	823 – 1013	-	-	-	-
	2000	7,25 – 7,70	48,5 – 92,4	575 – 1066	<LD – 2,42	<LD – 0,08	<LD – 0,18	<LD
R2	1998	7,51 – 8,03	43,3 – 85,1	799 – 1000	-	-	-	-
	1999	7,48 – 7,78	49,8 – 90,0	555 – 1530	-	-	-	-
	2000	7,18 – 7,94	42,0 – 70,6	640 – 2890	<LD – 3,40	<LD – 0,15	<LD – 0,15	<LD
R3	1998	6,46 – 7,40	39,1 – 76,1	200 – 543	-	-	-	-
	1999	6,68 – 7,17	32,2 – 84,3	475 – 680	-	-	-	-
	2000	6,91 – 7,28	39,8 – 70,4	444 – 790	<LD – 1,95	<LD – 0,05	<LD – 0,09	<LD
R4	1998	7,46 – 7,84	33,7 – 75,6	799 – 4850	-	-	-	-
	1999	7,35 – 7,69	36,1 – 81,7	1199 – 12200	-	-	-	-
	2000	7,43 – 8,42	31,5 – 70,0	610 – 26700	1,96 – 6,55	<LD – 0,39	<LD – 0,20	<LD – 0,22
R5	1998	7,73 – 8,47	54,1 – 95,2	20600 – 38500	-	-	-	-
	1999	7,66 – 8,11	42,9 – 89,0	22400 – 43400	-	-	-	-
	2000	7,31 – 8,03	55,4 – 75,2	13790 – 47000	-	-	-	-
R6	1998	7,69 – 8,24	47,8 – 98,1	24100 – 49700	-	-	-	-
	1999	7,67 – 7,99	38,0 – 82,5	37600 – 49200	-	-	-	-
	2000	7,42 – 7,97	53,0 – 76,3	11610 – 52300	-	-	-	-
R7	1998	-	-	-	-	-	-	-
	1999	7,44 – 8,00	39,0 – 95,6	512 – 993	-	-	-	-
	2000	7,39 – 7,97	45,0 – 91,6	311 – 2580	<LD – 2,38	<LD – 0,19	<LD – 0,61	<LD – 0,40

LD- limite de detecção, ver Quadro 2.

Observando o Quadro 3 verifica-se que a maioria dos parâmetros analisados encontra-se dentro dos valores normais para águas superficiais. Por outro lado, confrontando estes valores com os máximos admissíveis (VMA) de pH, condutividade e nitratos, definidos no Dec. Lei nº 236/98 em água destinada à rega, verifica-se que apenas a água proveniente dos troços do rio R1, R2 e R3 pode ser utilizada para este fim. No Quadro 4 pode-se observar as concentrações máximas de alguns dos pesticidas em análise nas amostras de água do rio Sado e ribeiras.

Quadro 4- Concentração máxima de alguns pesticidas aplicados na cultura de arroz no Baixo Sado em amostras de água do rio Sado e suas ribeiras

pesticida	Conc. máx. no rio Sado e suas ribeiras (µg/L)
bentazona	3,1
clorfenvinfos	31,6
2,4 D	<LD
endossulfão	0,3
MCPA	2,0
lindano	0,09
3,4-DCA	9,37
molinato	391

LD- limite de detecção, ver Quadro 1.

Da análise do Quadro 4 verifica-se que o principal composto a contribuir para elevados níveis de exposição da água do rio a pesticidas é o herbicida molinato, com um valor máximo de 391 µg/L. Também o insecticida clorfenvinfos teve uma significativa presença neste tipo de amostras, atingindo o valor máximo de 32 µg/L. Refere-se, ainda, que não foi detectada a presença de propanil apesar da sua frequente aplicação nos arrozais. Por outro lado, nas amostras colhidas ao longo do rio Sado e suas ribeiras verificou-se ser vulgar a existência de mistura de pesticidas. Efectivamente, constatou-se que 30% das amostras onde foram detectados estes tipo de compostos, apresentavam mistura de dois dos produtos em estudo, 10% apresentava mistura de três e 1% mistura de quatro. Apesar de alguns dos pesticidas em análise, como o molinato, terem sido detectados em amostras colhidas nestes locais em valores superiores aos referidos na bibliografia como causadores de mortalidade de peixes (Byard, 1999), durante o período de estudo este facto não foi constatado. Contudo, é importante evidenciar que a constante presença, em baixas concentrações, dos pesticidas, pode conduzir a efeitos crónicos. De facto, é conhecido que a contínua presença de compostos químicos na água, mesmo em baixas concentrações, pode produzir mudanças na estrutura das populações, com consequências de difícil previsão. A presença de potenciais disruptores endócrinos, como o endossulfão e lindano, nestas águas superficiais, pode ser um exemplo desta situação.

Através dos valores de exposição da água a pesticidas foi possível efectuar uma avaliação teórica do perigo ambiental da presença destes compostos na água do rio Sado. Para tal recorreu-se a duas abordagens: Objectivos da Qualidade da Água (OQA) e PNECs (*“Predicted No Effect Concentration”*). Efectivamente, devido à pressão legislativa no âmbito da protecção do meio aquático que se tem observado, encontram-se definidos actualmente para alguns pesticidas “Objectivos de Qualidade da Água”. Os OQA representam a quantidade máxima que um composto químico poderá apresentar na água sem que afecte o funcionamento e manutenção das comunidades biológicas, ou que origine efeitos adversos inadmissíveis nos ecossistemas, ou ainda, se acumule tornando-se perigoso, não só para o biota como para o homem, através das cadeias alimentares, ou de outros processos (Bro-Rasmussen *et al.*, 1994). Apesar de algumas críticas a esta abordagem, dado os valores de OQA se referirem apenas a substâncias individuais, não retratando as condições usualmente existentes de mistura de produtos, estes valores podem ser um instrumento válido para tomadas de decisão regulamentares e comparação da qualidade das águas de diferentes bacias. Por outro lado, é debatida ainda a questão de 10% dos valores de OQA serem inferiores aos limites de detecção proporcionados pela maioria da metodologia disponível para análise dos compostos. Assim sendo, não é possível, para determinados produtos, verificar se estes estão presentes na água em níveis inferiores ao seu limite de detecção, mas superiores ao OQA, ou se, efectivamente não se encontram presentes no meio em análise (Matthiessen & Law, 2002; Nowell & Resek, 1994).

Entre os diferentes pesticidas em estudo para os quais se encontram definidos OQA, destacam-se o molinato, MCPA, clorfenvinfos, endossulfão. Dado também terem sido detectados resíduos de 2,4-D e bentazona, estes foram igualmente contemplados no Quadro 5. Consultando o Dec. Lei nº 506/99, relativo à “redução da poluição aquática provocada pelas descargas pontuais e difusas de águas residuais”, verifica-se que, para Portugal, apenas se encontram definidos OQA para os pesticidas endossulfão e MCPA. Os restantes valores reunidos no Quadro 5 foram obtidos após consulta da bibliografia internacional (Bro-Rasmussen *et al.*, 1994; PSEA, 1997; Mabury *et al.*, 1996).

Quadro 5 - Objectivos de Qualidade da Água (OQA), concentrações máximas dos diferentes pesticidas encontradas na água do rio Sado e suas ribeiras e percentagem de amostras cujo valor de exposição é superior ao OQA

Pesticida	OQA (µg/L)	Referência	Conc. máx. no rio Sado ou ribeiras (µg/L)	Amostras com valores de exposição superior aos OQA (%)
bentazona	500	3	3,08	0
clorfenvinfos	0,01 *	3	31,60	17
2,4-D	1	3	< LD	0
endossulfão	0,001 *	1; 2	0,25	18
	0,003 *	3		18
MCPA	2	1; 2; 3	2,02	2
	20	3		0
molinato	20	4	391	6

1) Bro-Rasmussen *et al.* (1994); 2) Dec. Lei nº 506/99 (1999); 3) PSEA (1997); 4) Mabury *et al.*, 1996; LD- limite de detecção (0,1 µg/L); * valores inferiores ao limite de detecção do método (Quadro 1)

Apesar da interpretação dos resultados presentes no Quadro 5 ter de ser efectuada de forma cuidadosa, devido às questões acima referidas, comparando os níveis de resíduos de pesticidas em estudo, com os respectivos OQA, constata-se a necessidade de pôr em prática medidas que conduzam à mitigação do nível de resíduos nas águas superficiais da região do Baixo Sado, uma vez que são várias as situações em que o valor limite é ultrapassado. Os casos mais frequentes observam-se com os insecticidas endossulfão e clorfenvinfos, seguindo-se o molinato. Tal como é referido no Dec. Lei nº 506/99 de 20 de Novembro de 1999, “para evitar danos na saúde pública e no ambiente em geral, é necessário controlar as fontes de poluição pontual ou difusa, por forma a assegurar que a concentração dessas substâncias no meio aquático seja inferior aos OQA definidos”. Através da análise dos níveis de exposição das amostras de água colhidas no rio Sado e ribeiras aos principais pesticidas aplicados na cultura do arroz, é possível verificar que antes da cultura ter início, Março-Abril, a concentração dos pesticidas é, de um modo geral, inferior ao seu limite de detecção. Contudo, após a cultura ser instalada, a concentração de resíduos vai progressivamente aumentando, atingindo usualmente, o seu máximo em Maio- Junho, principal época de aplicação de pesticidas nos canteiros. É nesse período que alguns compostos aplicados podem ultrapassar os valores de OQA. Nessa altura a sua presença pode estar a afectar não só os ecossistemas aquáticos da região, aspecto comprovado com alguns níveis elevados de efeitos tóxicos observados em espécies de organismos aquáticos ensaiados (Pereira, 2003), como também a saúde pública, uma vez que se trata de uma zona de intensa actividade balnear e recreativa. A situação é particularmente crítica na ribeira de Palma (R7), cuja protecção não pode ser descurada, apesar de não ser o principal curso de água da região.

Para avaliação do perigo de determinadas substâncias para o ambiente poderá utilizar-se, em alternativa, o conceito de PNEC (*“Predicted No Effect Concentration”*- concentração sem efeitos previsíveis) (EEC, 1993). Este é o valor de exposição abaixo do qual não é esperado que ocorram efeitos adversos num determinado compartimento em análise. Contudo, não se pretende que seja considerada segura a presença de um dado produto a este nível. Apenas é pouco provável que ocorram efeitos tóxicos inadmissíveis. Segundo o documento técnico de apoio à Directiva 93/67/EEC, que estabelece os princípios para avaliação do perigo para o Homem e para o ambiente de novas substâncias (EC, 1996), os valores de PNEC são estabelecidos tendo por base a aplicação de factores de segurança a valores de L(E)C₅₀ ou NOECs. No Quadro 6 encontram-se reunidos os factores de segurança aconselhados para o estabelecimento de PNECs.

Quadro 6- Factores de segurança para o estabelecimento de PNECs (EC, 1996)

Pelo menos um valor de L(E)C ₅₀ agudo para cada um dos seguintes níveis tróficos: peixes, dáfnias, algas	1000
Um valor de NOEC, para peixes ou dáfnias	100
Dois valores de NOECs de espécies representativas de dois níveis tróficos: peixes, dáfnias, algas	50
Valores de NOECs para pelo menos três espécies (normalmente algas, peixes, dáfnias) representando três níveis tróficos	10
Resultados de campo ou de modelos de ecossistemas	Análise caso a caso

Segundo a Directiva 93/67/EEC, a caracterização do perigo para um determinado compartimento ambiental deve compreender uma comparação entre os níveis de exposição (neste caso concentração de pesticidas na água) e os PNECs, ou seja, estabelecer a razão exposição/PNEC. Neste estudo, para o cálculo de PNECs, recorreu-se a valores de EC₅₀ agudos para dáfnias, algas e peixes disponíveis na bibliografia e reunidos no Quadro 7.

Quadro 7- Valores de EC₅₀ (mg/L) para dáfnias, algas e peixes considerados para o cálculo de PNECs (Linders *et al.*, 1994; Tomlin, 2000)

Pesticida	dáfnias	algas	peixes
bentazona	> 100	47.3	> 100
clorfenvinfos	3.0 x 10 ⁻⁴	1.6	0.3
endossulfão	7.5 x 10 ⁻²	> 0.6	2 x 10 ⁻³
lindano	1.6	0.8	2.2 x 10 ⁻²
MCPA	> 100	> 392	232
molinato	0.6	5	13
propanil	4.8	5.1 x 10 ⁻²	8

De acordo com o documento técnico de apoio à Directiva 93/67/EEC (EC, 1996), deve-se optar pelo valor de EC₅₀ mais baixo, entre os existentes, para o conjunto destes três organismos (dáfnias, peixes, algas) e aplicar, então, um factor de segurança de 1000, dado tratar-se de valores de

toxicidade aguda. Efectuando estes cálculos para os pesticidas em estudo e comparando os níveis de exposição registados no rio Sado/ribeiras com os PNECs obtidos, pode-se determinar os casos em que este quociente é diferente do valor crítico de 1. Caso a relação exposição/PNEC seja igual ou inferior a 1 conclui-se, segundo a Directiva 93/67/EEC (EEC, 1993), que a substância em avaliação “não suscita preocupação”. Caso contrário, são várias as situações que podem ocorrer, de acordo com o valor do quociente e outros factores considerados como relevantes (propriedades físico-químicas, quantidade de emissões, entre outros). Todavia, em qualquer situação onde se verifique que os valores de exposição são superiores aos PNECs, implica que a substância em análise seja classificada como “suscita preocupação”, devendo ser postas em prática medidas mitigadoras. No Quadro 8 encontram-se reunidos os valores de PNEC obtidos para os pesticidas em estudo e a percentagem de amostras onde os valores de exposição, encontrados no rio Sado e ribeiras, foram superiores aos PNECs calculados.

Quadro 8- Valores de PNECs para os pesticidas em estudo, concentração máxima dos pesticidas encontrados no rio/ribeira e percentagem de amostras com valores de exposição > PNEC

Pesticida	PNEC ($\mu\text{g/L}$)	Conc. máx. no rio Sado ou ribeiras ($\mu\text{g/L}$)	Amostras com valores de exposição > PNEC (%)
bentazona	47.3	3.08	0
clorfenvinfos	0.0003 *	31.60	18
endossulfão	0.002 *	0.25	19
lindano	0.022	0.086	1
MCPA	100	2.02	0
molinato	0.6 *	391	47
propanil	0.051 *	<LD	0

LD- limite de detecção (0,09 $\mu\text{g/L}$); * valores inferiores ao limite de detecção do método (Quadro 1)

Analisando o Quadro 8 verifica-se que molinato, endossulfão, clorfenvinfos e lindano apresentam valores de quocientes “exposição/PNECs” superiores a 1, o que, tal como se referiu, indicia a existência de situações de possível perigo para os organismos presentes neste ecossistema. Por outro lado, apesar deste critério ter como vantagem, relativamente ao baseado em OQA, o facto de permitir o cálculo de PNEC para todos os pesticidas em estudo (não existem OQA para todos os pesticidas), apresenta as desvantagens já referidas quando da descrição da abordagem segundo OQA. Entre elas encontram-se a não consideração da influência das misturas de compostos e alguns valores de PNECs serem inferiores aos limites de detecção da metodologia analítica. O facto de alguns valores de PNEC serem inferiores aos respectivos OQA, devido ao elevado factor de segurança aplicado, conduziu a que uma maior percentagem de amostras apresentasse situações críticas. Na Fig. 2 encontra-se a percentagem de amostras com quociente exposição/PNEC superior a 1 por local de colheita.

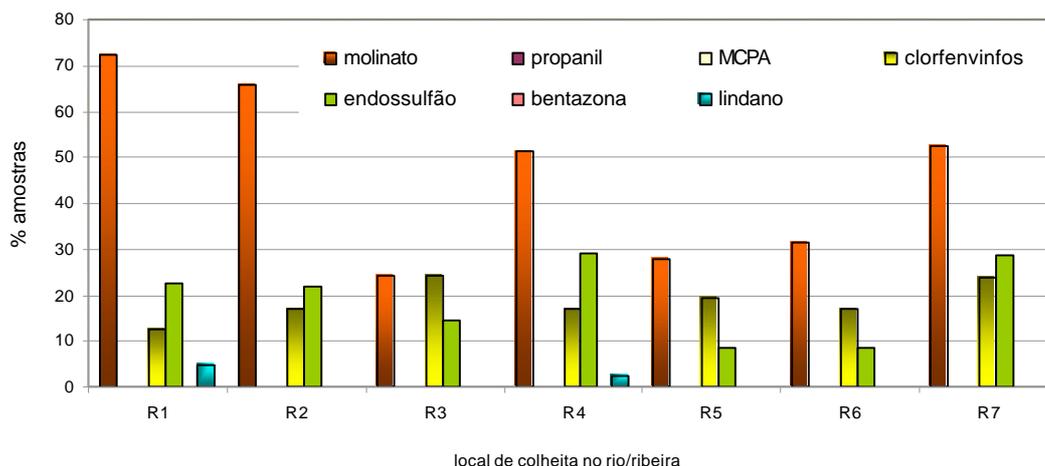


Fig. 2– Percentagem de amostras com quociente “exposição/PNEC” >1 por local de colheita no rio Sado e ribeiras (R1,2,3,4,5,6,7- ver Fig. 1)

Analisando a Fig. 4.69 verifica-se que os principais locais críticos variam de acordo com o pesticida. Para molinato destacam-se R1 (S. Romão), R2 (Vale de Guizo), R4 (Alcácer) e R7 (ribeira de Palma). Enquanto que nos locais R1 e R2, a principal justificação para a elevada percentagem de amostras com quocientes superiores a 1 ser o baixo volume de água no rio nesses locais, em R4 e R7, poderão ser as frequentes descargas de água, que se observam nestes locais, as responsáveis pelos valores obtidos. Relativamente ao insecticida endossulfão, destacam-se os locais R4 e R7, e para o clorfenvinfos o ponto R3 (St. Catarina). Independentemente do local, os valores obtidos demonstram, mais uma vez, a necessidade de intervenção no sentido de reduzir os níveis de exposição dos pesticidas aplicados na cultura de arroz nos principais cursos de água da região.

CONCLUSÕES

A Região do Baixo Sado é uma das principais áreas produtoras de arroz do país. A influência da aplicação de pesticidas na cultura sobre a qualidade das águas superficiais tem, até ao momento, sido pouco estudada. Recorrendo a uma abordagem baseada nos OQA (Objectivos Qualidade Água), ou nos valores calculados de PNEC (“*Predicted No Effect Concentration*”) para proceder a uma avaliação do ponto de vista ecotoxicológico da qualidade da água do rio Sado e suas ribeiras, verifica-se que são vários os casos onde valores limites definidos são ultrapassados, apontando para situações de perigo, quer para o biota, quer para o Homem. Evidencia-se, assim, a necessidade de intervenção ao nível da actual forma de realização da cultura de arroz e da estrutura dos canteiros e valas de descarga, tendo em vista a redução dos níveis de contaminação e efeitos tóxicos sobre o biota deste complexo ecossistema. Efectivamente, segundo o Dec. Lei nº 506/99 de 20 de Novembro de 1999 “para evitar danos na saúde pública e o ambiente em geral, é necessário controlar as fontes de poluição pontual ou difusa, de forma a assegurar que a concentração das substâncias no meio aquático seja inferior aos limites definidos”. Conclui-se, ainda, que um dos pesticidas que mais frequentemente ultrapassou os valores limites foi o insecticida endossulfão. Este pesticida frequentemente utilizado na cultura de arroz, embora não esteja homologado para este fim, pertence à lista de substâncias prioritárias da nova Directiva Quadro da Água (60/2000/EC) e apresenta características de disruptor endócrino (OSPAR, 1998). O facto de parte da zona de estudo se situar dentro dos limites da Reserva Natural do Estuário

do Sado, onde existe uma obrigatoriedade da conservação das características do ecossistema existente, reforça a necessidade de intervenção.

BIBLIOGRAFIA

- ADENISA, A., JOHNSON, D. & HEINRICHS, E. (1994)- Rice pests in the Ivory Coast, West Africa: farmer's perception and management strategies. *International Journal of Pest Management*, 40 (4): 293-299. (cit in Johnson, 1998)
- BARCELÓ, D. & HENNION, M. (1997)- Sampling of polar pesticides from water matrices. *Anal. Chem. Act.*, 338: 3-18.
- BRO-RASMUSSEN, F., CALOW, P., CANTON, J., CHAMBERS, P., SILVA-FERNANDES, A., HOFFMANN, L., JOUANY, J., KLEIN, W., PERSOONE, G., SCOULLOS, M., TARAZONA, J. & VIGHI, M. (1994)- EEC Water Quality Objectives for chemicals dangerous to aquatic environments (list 1). *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 137: 83-110.
- BYARD, J. (1999)- The impact of rice pesticides on the aquatic ecosystem of Sacramento River and Delta (California). *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 159: 95-110.
- DEC LEI (1999)- *Objectivos de qualidade para determinadas substâncias perigosas incluídas nas famílias ou grupos de substâncias da lista II do anexo XIX do Dec. Lei 236/98 de 1 de Agosto*. Dec. Lei nº 506/99 de 20 Novembro.
- EC (European Community) (1996)- *Technical guidance document in support of commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and commission regulation (EC) nº 1488/94 on risk assessment for existing substances*. Part II. European Commission, Brussels, 384p.
- EEC (European Economic Community) (1993)- *Princípios para a avaliação dos riscos para o homem e para o ambiente das substâncias notificadas em conformidade com a Directiva 67/548/EEC*. Directiva 93/67/EEC- 20 de Julho 1993.
- ENVIRONMENT CANADA (1990)- *Biological test methods: determining acute lethality of effluents to Daphnia magna*. Environmental Protection Series, Report EPS 1/RM/14, 18p.
- EU (European Union) (2002)- *Water Quality in European Union*. <http://europa.eu.int>.
- FAO (Food and Agriculture Organization) (2002) – *FAOSTAT*. <http://www.apps.fao.org>.
- JOHNSON, D., DINGKUHN, M., JONES, M. & MAHAMANE, M. (1998)- The influence of rice plant type on the effect of weed competition on *Oriza sativa* and *Oryza glaberrina*. *Weed Res.*, 38: 207-216.
- LEITÃO, A. & HENRIQUES, A. (2002)- Gestão dos recursos hídricos em Portugal nos últimos 25 anos. Deriva histórica, tendências actuais e perspectivas futuras. *Recursos Hídricos*, **Nov.**, 23: 67-84.
- LINDERS, J., JANSMA, J., MENSINK, B. & OTERMANN, K. (1994)- *Pesticides: Benefaction or pandora's box? A synopsis of the environmental aspects of 243 pesticides*. National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, Netherlands, 203p.
- MABURY, S., COX, J. & CROSBY, D. (1996)– Environmental fate of rice pesticides in California. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 147: 71-117.
- MATTHIESSEN, P. & LAW, R. (2002)- Contaminants and their effects on estuarine and costal organisms in the United Kingdom in the late twentieth century. *Environ. Pollu.*, 120: 739-757.

- NOWELL, L. & RESEK, E. (1994)- National Standards and guidelines for pesticides in water, sediment, and aquatic organisms: Application to Water- Quality assessments. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 140: 1-162.
- OSPAR (OSlo- PARis Convention) (1998)- *OSPAR Strategies with regard to hazardous substances*. OSPAR Commission, 22p. <http://www.ospar.org>.
- PEREIRA, T. (2003)- Impacte da utilização de pesticidas na cultura de arroz sobre a qualidade das águas superficiais. Tese Dout. Eng^a. Agronómica, UTL, ISA, Lisboa, 394 p.
- PEREIRA, T. & CEREJEIRA, M. (1998)- Toxicity Evaluation of Pesticide treated Waters to Aquatic Organisms – Strategy of a Study Case. *Proc. 1st inter-regional conference on environment-water: innovative issues in irrigation and drainage, 16-18 September, Lisbon*, 41-48.
- PEREIRA, T., CEREJEIRA, M., BRITO, F. & MORBEY, M. (2000a)- *Laboratory studies with microbiotests to evaluate the acute toxicity of the main pesticides used in rice crop*. In: *New microbiotests for routine toxicity screening and biomonitoring* (Persoone, G., Janssen, C. & De Coen, W. Eds), Kluwer Academic/Plenum Publishers, NY, 495-500.
- PEREIRA, T., CEREJEIRA, M., BRITO, F. & VIANA, P. (2000b)- *Exposição e efeitos de pesticidas em águas superficiais de ecossistemas orizícolas (1998-2000)*. Rel. Final Projecto, Inst. Sup. Agronomia/ Direc. Geral Amb., Lisboa, 175p.
- PSEA (Pesticide Section Environment Agency) (1997)- *Pesticides in the aquatic environment 1997*. National Centre for Ecotoxicology and Hazardous Substances, Environment Agency, Oxon, 38p.
- SATTIN, M., BERTI, A. AND ZANIN, G. (1995)- *Agronomic aspects of herbicide use*. In: *Pesticide risk in groundwater* (Vighi, M. & Funari, E., Eds), Lewis Publishers, Florida, 45-70.
- TOMLIN, C. (Ed.) (2000)- *Pesticide manual*. Crop Protection Publications, 12^{ve} edition, Surrey, 1341p.