

PESTICIDAS E NITRATOS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NA REGIÃO DO RIBATEJO E OESTE EM 1996

Sofia B.A. BATISTA ⁽¹⁾; Maria José A.P.A. CEREJEIRA ⁽²⁾;
Ascensão TRANCOSO ⁽³⁾; Maria São Luis CENTENO ⁽⁴⁾;
António Manuel S. SILVA FERNANDES ⁽⁵⁾

RESUMO

As águas subterrâneas são um recurso natural precioso, representando em muitos países a principal origem de água para abastecimento público. No entanto, as águas subterrâneas estão expostas a vários tipos de contaminações, nomeadamente com pesticidas e nitratos, que podem representar uma ameaça para a saúde humana.

Na sequência de estudos realizados no nosso país, que evidenciaram contaminações com aqueles produtos nalgumas zonas agrícolas do Ribatejo, procedeu-se a um estudo mais abrangente no Ribatejo e Oeste (no âmbito do projecto PAMAF-IED nº 4024), cujos resultados obtidos em 1996 se apresentam. Recorreu-se à técnica ELISA (“enzyme-linked immunosorbent assay”) para uma triagem inicial de amostras e procedeu-se à confirmação de resultados positivos por cromatografia gasosa (GC). Foram detectados por GC e confirmados por espectrometria de massa resíduos dos herbicidas alacloro, atrazina, metolacoloro, metribuzina e simazina, tendo sido doseados níveis máximos respectivamente de 4,59 µg/L, 0,60 µg/L, <0,05 µg/L, 0,22 µg/L e 0,35 µg/L. Em 14% das amostras analisadas por GC foram doseados níveis de resíduos superiores a 0,1 µg/L, de pelo menos um dos pesticidas em análise, em particular de alacloro e simazina, em amostras de água para consumo humano, e de alacloro, atrazina, metribuzina e simazina, em amostras de água recolhidas em furos de rega.

Em relação à determinação da concentração do ião nitrato verificou-se que em 20% das amostras de água para consumo humano e em 34% das amostras de água para rega o VMA de NO₃⁻, respectivamente de 50 mg/L e 30 mg/L, foi ultrapassado.

Palavras-chave: água subterrânea, contaminação, pesticidas, nitratos.

1 - INTRODUÇÃO

⁽¹⁾ Eng. Agrónomo, Bolseira de Investigação - Instituto Superior de Agronomia (ISA), SAPI/DPPF, Lisboa, Portugal.

⁽²⁾ Eng. Agrónomo, Professora Auxiliar - ISA, SAPI/DPPF, Lisboa, Portugal.

⁽³⁾ Eng. Químico, Investigadora Auxiliar - Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (INETI), LAACQ, Lisboa.

⁽⁴⁾ Eng. Agrónomo - Direcção Regional de Agricultura do Ribatejo e Oeste (DRARO), Vila Franca de Xira.

⁽⁵⁾ Eng. Agrónomo, Professor Catedrático - ISA, SAPI/DPPF, Lisboa, Portugal.

A água subterrânea é um recurso natural precioso, uma vez que constitui uma importante fonte de abastecimento de água doce, representando em muitos países a principal origem de água para diferentes finalidades, nomeadamente para abastecimento público (BACHMAT, 1994; MANDL *et al.*, 1994). Em Portugal, os reservatórios de água subterrânea são relativamente escassos devido às características geológicas de grande parte do País. Ainda assim, 53% da água para abastecimento público resulta da exploração deste recurso (CORREIA *et al.*, 1995).

As águas subterrâneas são geralmente puras do ponto de vista microbiológico (VIGHI e FUNARI, 1995). Deste modo, mesmo em países onde a água superficial é abundante, a boa qualidade da água subterrânea, que geralmente se verifica, a sua acessibilidade e os custos de exploração relativamente baixos são factores que promovem o aumento da exploração deste recurso (WILLIS e YEH, 1987).

No entanto, as águas subterrâneas poderão ser expostas a vários tipos de contaminações que deterioram a sua qualidade e, se usadas para consumo humano, representam uma ameaça para a saúde humana (VIGHI e FUNARI, 1995).

Os pesticidas encontram-se entre os eventuais contaminantes, apesar de durante muitos anos se ter aceite que os processos envolvidos na sua degradação evitariam que elas atingissem as águas subterrâneas (FUNARI *et al.*, 1995; SILVA-FERNANDES, 1991). Uma das primeiras referências sobre a detecção de pesticidas, que não organoclorados, nas águas subterrâneas foi apresentada por RICHARD *et al.*, em 1974 (FUNARI *et al.*, 1995). Desde o início dos anos 80 o número de pesticidas detectados aumentou significativamente (FUNARI *et al.*, 1995), devido à intensificação dos estudos de monitorização e aos avanços verificados nas metodologias analíticas (MANDL *et al.*, 1994; SILVA-FERNANDES, 1991). De entre os vários tipos de pesticidas, os herbicidas são os mais frequentemente detectados nas águas subterrâneas (CEC, 1991; FUNARI *et al.*, 1995; HALLBERG, 1989), devido a vários aspectos relacionados com a sua utilização e características intrínsecas (FUNARI *et al.*, 1995).

A evolução dos estudos de monitorização conduziu a uma crescente preocupação nomeadamente com o problema da contaminação da água subterrânea com pesticidas. Em 1980 a Comunidade Europeia publicou a directiva 80/778/EEC sobre a qualidade da água para consumo humano, onde se incluíram critérios de qualidade para diversos parâmetros, nomeadamente para os pesticidas. As concentrações máximas admissíveis na água para consumo humano foram estabelecidas em 0,1µg/L para os pesticidas individualizados e 0,5µg/L para a totalidade dos pesticidas presentes na água (EEC, 1980). Em 1990 o Governo português implementou a lei da água (Decreto Lei 74/90, de 7 de Março), na qual fixou estes mesmos valores (DIÁRIO DA REPÚBLICA, 1990).

Na sequência de estudos realizados no nosso País (BATISTA, 1996; CEREJEIRA, 1993; CEREJEIRA *et al.*, 1995 a, b; MOURA, 1996), que evidenciaram contaminações de águas subterrâneas com pesticidas, em áreas agrícolas do Ribatejo, procedeu-se a um estudo mais alargado (no âmbito do projecto PAMAF-IED nº 4024) de avaliação da exposição de águas subterrâneas, abrangendo várias áreas agrícolas do Ribatejo e Oeste. Após estudos prévios, seleccionaram-se furos de abastecimento público e de rega com vista à colheita de amostras de água para doseamento de pesticidas com elevada utilização na região e considerável afinidade para a água.

Numa primeira fase da prospecção, desenvolvida em 1996, recorreu-se à técnica ELISA (“enzyme-linked immunosorbent assay”) para uma triagem inicial de amostras, uma vez que esta técnica é considerada mais expedita que os métodos de análise convencional de cromatografia, permitindo seleccionar amostras positivas e eliminar as negativas de posterior análise, com redução de custos relativamente às técnicas convencionais (KROTZKY e ZEEH,

1995; SHERRY e BORGMANN, 1993). No entanto, dado que a técnica ELISA conduz frequentemente à sobreavaliação dos resíduos (BATISTA, 1996; BATISTA e CEREJEIRA, em publicação; CEREJEIRA *et al.*, em publicação; KROTZKY e ZEEH, 1995), recorreu-se à cromatografia gasosa (GC) para confirmação dos resultados positivos.

Procedeu-se, ainda, ao doseamento de nitratos, que constituem outro tipo de contaminantes frequentemente detectados nas águas subterrâneas (ALPENDURADA, 1988; CEREJEIRA *et al.*, 1995 a, b; DAVIES e ARCHER, 1990; SKRIVER, 1990) e que nas regiões agrícolas provêm, em grande parte, da aplicação intensiva de adubos azotados (DAVIES e ARCHER, 1990). A contaminação das águas e dos alimentos com nitratos podem, igualmente, colocar em risco a saúde humana (RISCH *et al.*, 1985), pelo que na legislação em vigor se encontram fixados os valores máximos recomendáveis (VMR) e admissíveis (VMA) de nitratos, respectivamente de 25 mg/L e 50 mg/L, em águas para consumo humano, e de 5 mg/L e 30 mg/L, em águas para rega.

2 - MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - Amostragem da água subterrânea

Na selecção dos potenciais locais de estudo privilegiaram-se zonas consideradas mais vulneráveis a contaminações devido à importância da área agrícola, em particular de culturas regadas, com elevado consumo de pesticidas, e a características de solo e hidrogeológicas. Para amostragem da água subterrânea foram seleccionados 144 furos, 55 de abastecimento público e 89 de rega, com o apoio dos técnicos das várias Zonas Agrárias da Direcção Regional de Agricultura do Ribatejo e Oeste (DRARO) e/ou dos Serviços Municipalizados de diversas Câmaras Municipais.

De cada furo foram recolhidas, após um período de bombagem, uma amostra de 25dL, para submeter à técnica ELISA, três amostras de 1L, para doseamento cromatográfico, e ainda uma amostra de 100mL, para doseamento de nitratos.

O período de colheita de amostras decorreu de Junho a Setembro de 1996.

2.2 - Doseamento de resíduos de pesticidas

Analisaram-se os pesticidas alacloro, atrazina, metolacloro, metribuzina e simazina, dado que estes herbicidas apresentam uma elevada afinidade para o compartimento água (avaliada pela aplicação do nível I do modelo de fugacidade de Mackay) e a sua utilização é considerada importante na região em estudo.

2.2.1 - Doseamento de resíduos de pesticidas pela técnica ELISA

No doseamento dos resíduos de pesticidas pela técnica ELISA, efectuado no Laboratório de Ecotoxicologia do ISA, utilizaram-se os seguintes testes da Millipore: “EnviroGard Test Kit - Atrazine Monoclonal Antibody Plate Kit” - SD3M211S4, específico para a atrazina, “EnviroGard Plate Kit – High Sensitivity Triazine” - ENVRP0048, com sensibilidade para várias triazinas, “EnviroGard Plate Kit – Alachlor” - ENVRP0004, com maior sensibilidade para o alacloro, e “EnviroGard Plate Kit – Metolachlor” - ENVRP0038, mais sensível para o metolacloro.

A metodologia seguida no doseamento dos resíduos pela técnica ELISA foi a preconizada em cada um dos testes referidos e consistiu basicamente num processo de execução semelhante. Primeiramente, adicionou-se, nos poços das placas incluídas nos testes, o controlo negativo, o padrão do pesticida ou a amostra de água a analisar. Juntou-se o

conjugado pesticida-enzima, ou seja, o pesticida em estudo covalentemente ligado a uma enzima. Após agitação e cobertura da placa com “Parafilm”, esta foi colocada em incubação à temperatura ambiente. Durante este período o pesticida em estudo presente nas amostras, ou nos padrões, competiu com o conjugado pesticida-enzima para os mesmos locais de ligação ao anticorpo. Agitou-se, novamente, e procedeu-se a lavagens sucessivas para remoção do excesso de pesticida em estudo e de conjugado que não se ligou. Adicionou-se o substrato cromogénico (substrato + cromogénio) a cada poço e, após agitação, submeteu-se a incubação. Na presença de conjugado pesticida-enzima, que se ligou ao anticorpo, o substrato foi transformado num produto que reagiu com o cromogénio, o qual adquiriu cor azul. Juntou-se a solução “stop” para fixar a cor final, dando-se a conversão da cor azul para uma tonalidade amarelada. Procedeu-se, em cada poço, à leitura da absorvância num espectrofotómetro Millipore-Microwell Strip Reader Ref. ENVR00STR, a 450 nm. Determinou-se a concentração dos pesticidas nas amostras por interpolação, com base na absorvância obtida e numa recta de calibração, determinada a partir das leituras efectuadas para os padrões na mesma placa.

2.2.2 - Doseamento de resíduos de pesticidas por cromatografia gasosa

Procedeu-se à extracção fraccionada dos resíduos de pesticidas por partição líquido-líquido com diclorometano e à concentração do extracto num evaporador rotativo e, posteriormente, com um fluxo reduzido de azoto.

A detecção cromatográfica foi realizada em dois cromatógrafos gás-líquido, Hewlett Packard 5890 Series II e Varian Star 3400, equipados com NPD e ECD e com colunas SPB-50 e HP-1, de 15m x 0,53mm. As condições cromatográficas utilizadas são indicadas no Quadro 1.

Quadro 1
Condições cromatográficas utilizadas no estudo.

Cromatógrafo	Detector		Injector		Coluna	Temp. do forno (°C)	Fluxos dos gases (mL/min)
	Tipo	Temp. (°C)	Tipo	Temp. (°C)			
Varian Star 3400	ECD	300	“split-splitless”	220	SPB-50	T. inicial:150 (5 min) Rampa: 15°C/min T. final: 200	He (arraste): 4,3 N ₂ (“make up”):26,5
	NPD	280	“on-column”	220	HP-1	T. inicial:150 (7 min) Rampa: 8°C/min T. final: 230	He (arraste): 4,6 N ₂ (“make up”):26,2 Ar: 175,4 H ₂ : 4,9
Hewlett Packard 5890 Series II	NPD	280	“on-column”	220	SPB-50	T. inicial:150 (7 min) Rampa: 15°C/min T. final: 200	He (arraste): 4,8 N ₂ (“make up”):26,8 Ar: 108,6 H ₂ : 3,9

A detecção foi efectuada por análise no mesmo tipo de detector e em colunas diferentes e/ou nos dois tipos de detectores. O limite de detecção, para os diferentes pesticidas em análise e considerando que é necessária a confirmação dos mesmos em colunas/detectores diferentes, situou-se ao nível de 0,02 µg/L ou abaixo deste valor. O limite de determinação considerado

foi de 0,05 µg/L. A detecção dos resíduos de pesticidas foi, ainda, confirmada por espectrometria de massa (GC-MS).

2.3 - Doseamento de nitratos

A concentração do ião nitrato foi determinada, no Laboratório de Análises Ambientais e de Controlo de Qualidade do INETI, por potenciometria com eléctrodo selectivo, de acordo com o procedimento INETI/LAACQ 200.16.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Doseamento de resíduos de pesticidas

3.1.1 - Prospecção de contaminações da água com pesticidas pela técnica ELISA

Da análise dos resultados obtidos pela técnica ELISA observou-se uma elevada percentagem de resultados positivos, para vários testes utilizados, em particular de níveis de resíduos superiores a 0,1µg/L (Quadro 2).

Quadro 2
Percentagem de amostras analisadas em 1996, em cada teste imunoenzimático utilizado, com níveis de resíduos doseados superiores a 0,1µg/L.

Teste para o pesticida/grupo químico	Nº de amostras analisadas	% de amostras > 0,1µg/L
alacoloro	106	51
atrazina	88	60
metolacoloro	142	83
triazinas	142	19

Atendendo a que a técnica ELISA é susceptível a várias interferências, nomeadamente a reactividade cruzada, apresentando maior ou menor sensibilidade para outras moléculas do mesmo grupo químico da molécula em análise, e a efeitos da matriz, que podem originar uma sobreavaliação dos níveis de resíduos (BATISTA, 1996; CEREJEIRA *et al.*, em publicação; KROTZKY e ZEEH, 1995), atribuiu-se a elevada percentagem de amostras positivas com valores >0,1µg/L, apresentadas no Quadro 2, a um número significativo de falsos positivos. Assim sendo, os resultados positivos obtidos pela técnica ELISA necessitaram de ser confirmados por outra técnica.

3.1.2 - Doseamento de resíduos de pesticidas por cromatografia gasosa

A análise e confirmação por GC, em tempo oportuno, dos resultados positivos obtidos pela técnica ELISA (mais numerosos do que inicialmente previsto) exigiu uma selecção das amostras, uma vez que o processo de extracção e doseamento cromatográfico é muito moroso, relativamente à técnica imunoenzimática.

Dado que a correlação entre os métodos ELISA e GC é, em geral, elevada (BATISTA, 1996; CEREJEIRA *et al.*, em publicação; FERGUNSON *et al.*, 1993), considerou-se como primeiro critério de selecção os resultados obtidos por ELISA. Seguidamente teve-se em consideração o nível de nitratos presente nas amostras. Com base nestes critérios seleccionaram-se amostras que apresentaram valores relativamente elevados de resíduos de pesticidas determinados por ELISA e/ou níveis elevados de nitratos.

Assim, de um total de 144 amostras (55 de furos de abastecimento público e 89 de furos de rega), foram analisadas por cromatografia gasosa um total de 74 amostras (31 de furos de abastecimento público e 43 de furos de rega).

No doseamento de resíduos de pesticidas por GC obteve-se uma percentagem de 33% de amostras com resultados positivos, relativamente ao número de amostras analisadas por esta técnica. Em 14% das 74 amostras analisadas dosearam-se níveis de resíduos, de pelo menos um dos pesticidas em análise, superiores a 0,1 µg/L (figura 1).

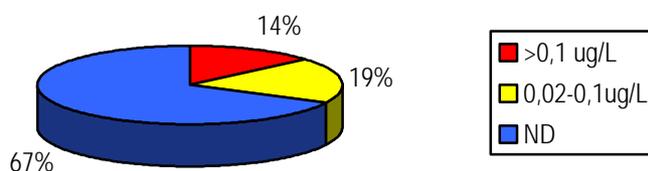


Figura 1 – Distribuição percentual das amostras de água em função da ocorrência de pesticidas doseados por GC em 1996.

No Quadro 3 pormenorizou-se, para cada Zona Agrária em estudo, a ocorrência de amostras nas quais se detectou a presença de pesticidas por GC.

Quadro 3

Número de amostras de água, em cada Zona Agrária em estudo, em que se detectou por GC a presença de resíduos de alacloro, atrazina, metolacloro, metribuzina e/ou simazina, em 1996.

Zona Agrária	Nº furos seleccionados			Nº amostras analisadas			Nº resultados positivos		
	FAP	FR	Total	FAP	FR	Total	FAP	FR	Total
Alto Oeste	4	5	9	1	3	4	1*	0	1
Baixo Oeste	12	6	18	6	2	8	3	0	3
Baixo Sorraia	3	8	11	3	8	11	0	5	5
Grande Lisboa	7	9	16	3	3	6	0	0	0
Lezíria do Tejo	6	10	16	4	4	8	2	3	5
Lezíria do Tejo Núcleo de Santarém	8	19	27	2	4	6	0	2	2
Médio Tejo Núcleo de Abrantes	5	6	11	2	2	4	2	2	4
Península de Setúbal	6	10	16	6	6	12	0	1	1
Península de Setúbal Núcleo do Montijo	4	16	20	4	11	15	0	3	3
TOTAL	55	89	144	31	43	74	8	16	24

FAP: furo de abastecimento público; FR: furo de rega.

* corresponde a um fontanário.

No Quadro 4 poderão observar-se os resultados das análises de resíduos de cinco herbicidas efectuadas por GC. Todos estes pesticidas já haviam sido detectados em águas subterrâneas, a nível mundial, tendo-se verificado que os níveis doseados neste estudo se situam dentro dos valores médios que geralmente ocorrem (FUNARI *et al.*, 1995). Relativamente à atrazina, observa-se que nas regiões do Baixo Sorraia e Lezíria do Tejo a contaminação persiste a níveis que se encontram dentro dos valores anteriormente detectados (BATISTA, 1996; CEREJEIRA, 1993; CEREJEIRA *et al.*, 1995 a, b; MOURA, 1996).

Quadro 4
Nível de resíduos ($\mu\text{g/L}$) dos herbicidas doseados por GC, em águas recolhidas em furos de abastecimento público (FAP) e em furos de rega (FR) em 1996.

Zona Agrária	Amostra	Nível de resíduos ($\mu\text{g/L}$)				
		alacloro	atrazina	metolacloro	metribuzina	simazina
F. Abast. Público:						
Alto Oeste	FAP1*	ND	ND	ND	ND	0,35
Baixo Oeste	FAP1	ND	ND	ND	ND	0,13
	FAP2	ND	ND	ND	ND	<0,05
	FAP3	ND	ND	ND	ND	0,07
Lezíria do Tejo	FAP1	ND	0,05	ND	ND	ND
	FAP2	0,37	ND	ND	ND	<0,05
Médio Tejo Núcleo de Abrantes	FAP1	ND	0,05	ND	ND	<0,05
	FAP2	ND	<0,05	ND	ND	ND
F. Rega:						
Baixo Sorraia	FR1	ND	ND	ND	0,22	0,11
	FR2	0,16	<0,05	<0,05	ND	ND
	FR3	1,44	0,07	<0,05	<0,05	ND
	FR4	4,59	0,60	ND	ND	<0,05
	FR5	0,11	0,39	ND	ND	ND
Lezíria do Tejo	FR1	ND	0,15	ND	ND	<0,05
	FR2	<0,05	0,10	ND	0,084	<0,05
	FR3	ND	<0,05	ND	ND	ND
Lezíria do Tejo Núcleo de Santarém	FR1	ND	<0,05	ND	ND	0,10
	FR2	<0,05	ND	ND	ND	ND
Médio Tejo Núcleo de Abrantes	FR1	ND	<0,05	ND	ND	ND
	FR2	ND	0,06	ND	ND	<0,05
Península de Setúbal	FR1	ND	ND	ND	<0,05	<0,05
Península de Setúbal Núcleo do Montijo	FR1	1,76	0,13	ND	ND	ND
	FR2	ND	ND	ND	<0,05	<0,05
	FR3	ND	ND	ND	ND	0,073

* corresponde a um fontanário.

Os níveis máximos de resíduos detectados de cada herbicida foram de $4,59 \mu\text{g/L}$ para o alacloro, $0,60 \mu\text{g/L}$ para a atrazina, $0,35 \mu\text{g/L}$ para a simazina, $0,22 \mu\text{g/L}$ para a metribuzina e $<0,05 \mu\text{g/L}$ para o metolacloro (figura 2).

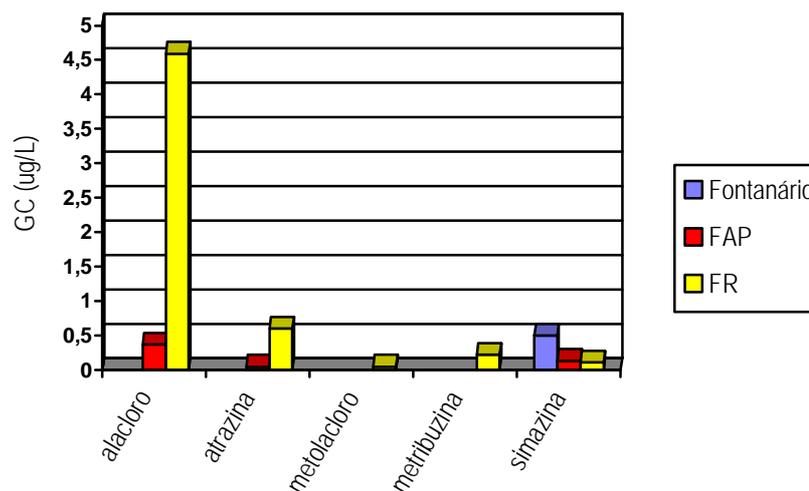


Figura 2 - Nível máximo de resíduos ($\mu\text{g/L}$) dos herbicidas doseados por GC em amostras recolhidas em furos de abastecimento público (FAP), num fontanário e em furos de rega (FR), em 1996.

Em águas de abastecimento público foram doseados níveis de resíduos superiores a $0,1 \mu\text{g/L}$ (VMA em águas para consumo humano) de alacloro e simazina. Em águas de rega foram detectados resíduos de alacloro, atrazina, metribuzina e simazina a níveis superiores a $0,1 \mu\text{g/L}$ (figura 3). Relativamente à atrazina, já desde 1991 se têm vindo a detectar valores acima daquele limite (BATISTA, 1996; CEREJEIRA, 1993; CEREJEIRA *et al.*, 1995 a, b; MOURA, 1996).

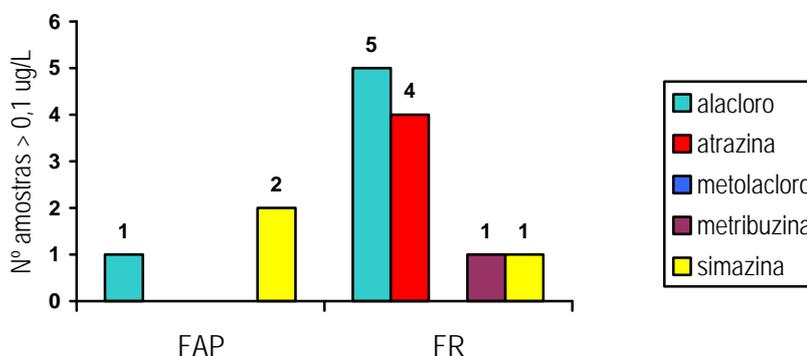


Figura 3 - Número de amostras recolhidas em 1996 em furos de abastecimento público e num fontanário (FAP) ou em furos de rega (FR) com níveis de resíduos dos herbicidas em análise superiores a $0,1 \mu\text{g/L}$.

3.1.3 - Comparação dos resultados obtidos pelas técnicas ELISA e GC

Os resultados obtidos pela técnica ELISA foram confrontados com os obtidos por GC, tendo-se verificado que a técnica ELISA conduziu, de facto, na grande maioria das amostras analisadas pelas duas metodologias, a uma sobreavaliação dos níveis de resíduos de pesticidas (figuras 4-7).

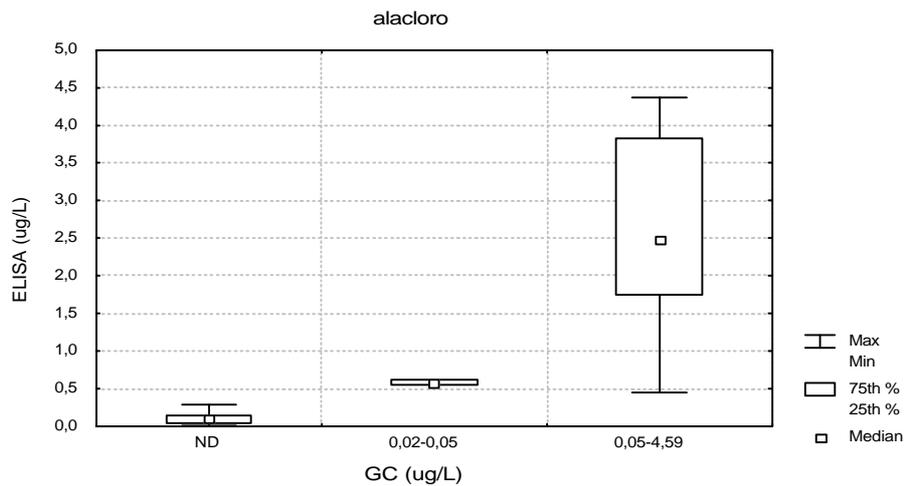


Figura 4 - Distribuição dos valores obtidos em 1996 no doseamento de resíduos de alacloro por ELISA e GC.

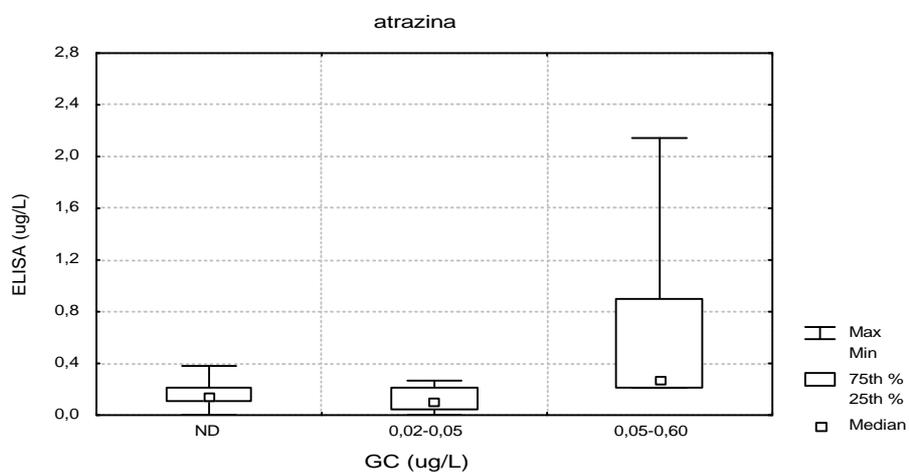


Figura 5 - Distribuição dos valores obtidos em 1996 no doseamento de resíduos de atrazina por ELISA e GC.

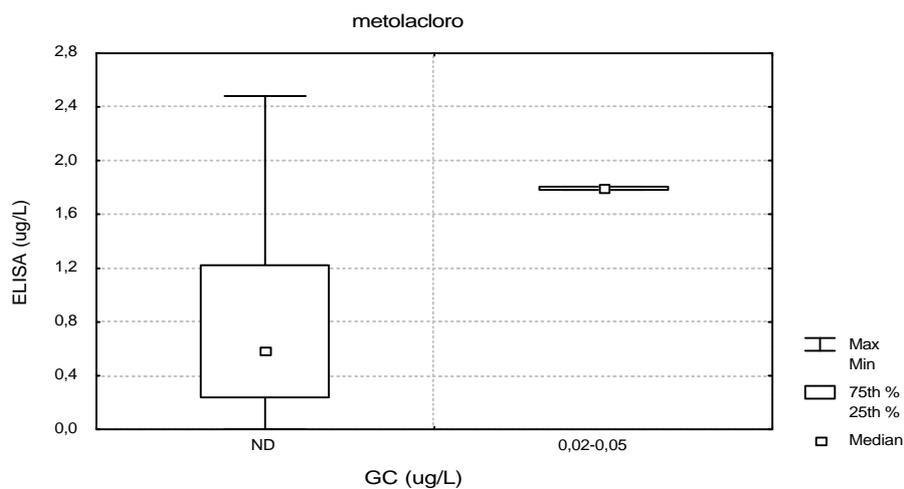


Figura 6 - Distribuição dos valores obtidos em 1996 no doseamento de resíduos de metolacoloro por ELISA e GC.

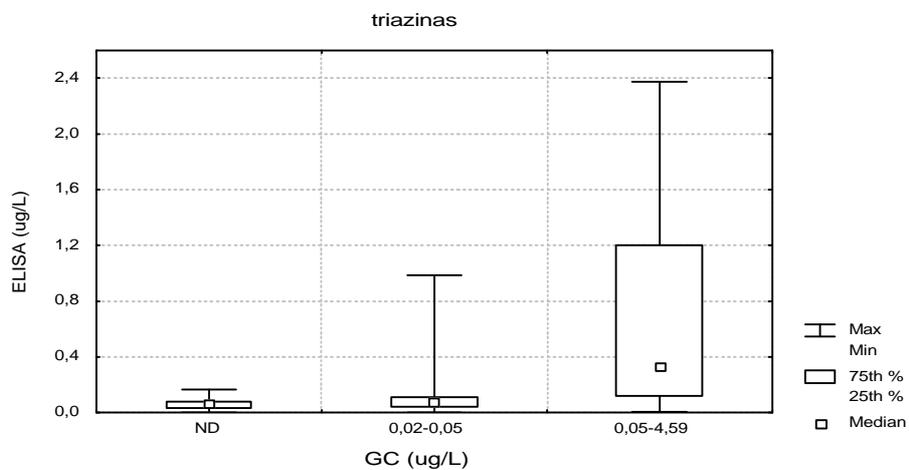


Figura 7 - Distribuição dos valores obtidos em 1996 no doseamento de resíduos de triazinas por ELISA e GC *.

* considerou-se a soma dos resíduos das triazinas doseadas por GC.

A comparação dos resultados do doseamento obtidos pelas técnicas ELISA e GC permitiu determinar as rectas de regressão apresentadas nas figuras 8-10.

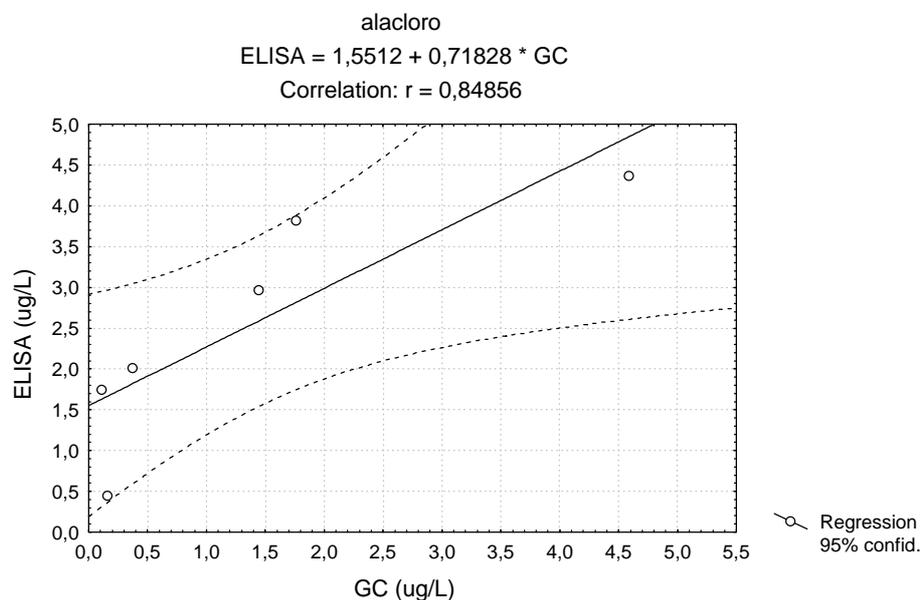


Figura 8 - Recta de regressão determinada por comparação dos resultados do doseamento de resíduos de alacloro obtidos por ELISA e GC em 1996.

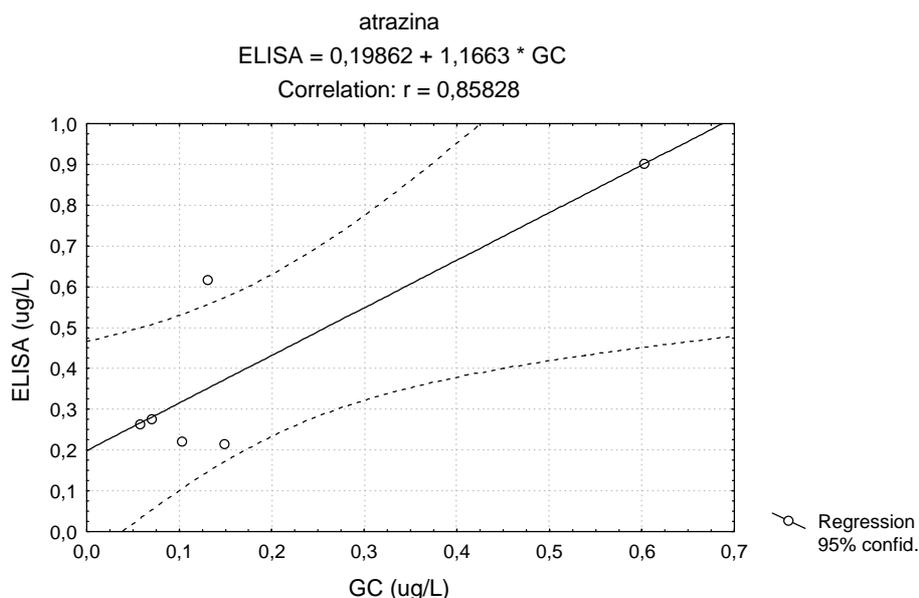


Figura 9 - Recta de regressão determinada por comparação dos resultados do doseamento de resíduos de atrazina obtidos por ELISA e GC em 1996.

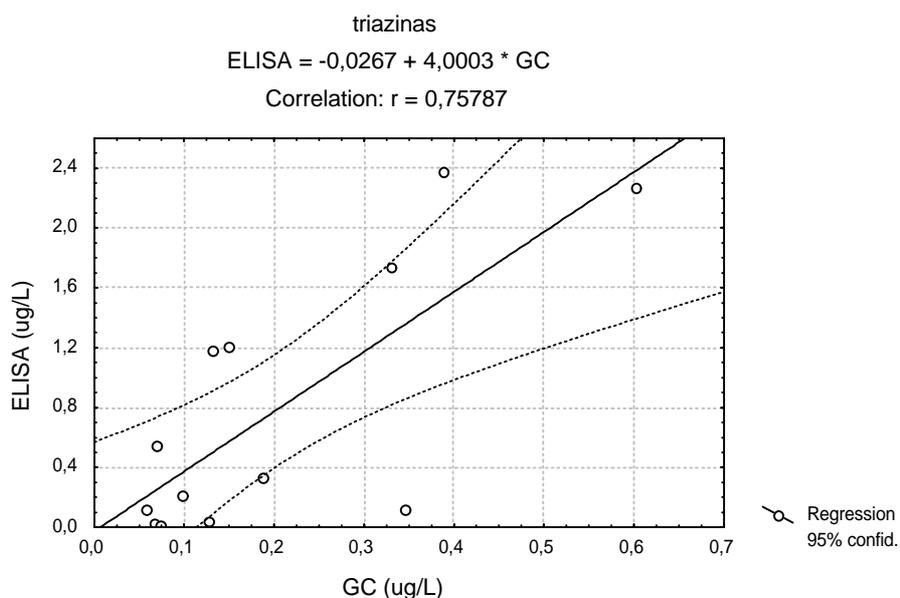


Figura 10 - Recta de regressão determinada por comparação dos resultados do doseamento de resíduos de triazinas obtidos por ELISA e GC * em 1996.

* considerou-se a soma dos resíduos das triazinas doseadas por GC.

A correlação calculada para o alacloro ($r=0,85$) e para a atrazina ($r=0,86$) pode ser considerada boa, apesar de em estudos anteriores (BATISTA, 1996; CEREJEIRA *et al.*, em publicação; BATISTA & CEREJEIRA, em publicação) se terem obtido correlações superiores para a atrazina, com utilização do mesmo teste imunoenzimático. Tal facto poderá dever-se ao menor número de pontos considerado no presente estudo. Por outro lado, a menor correlação determinada para as triazinas ($r=0,76$) é compreensível pelo facto do teste imunoenzimático utilizado apresentar sensibilidade diferente para as várias moléculas de triazinas.

3.2 - Doseamento de nitratos

A análise dos resultados obtidos na determinação da concentração do ião nitrato permite verificar que em 20% das amostras recolhidas em furos de abastecimento público o VMA de 50 mg/L de NO_3^- é ultrapassado (figura 11). Por seu lado, em 34% das amostras recolhidas em furos de rega o nível doseado de NO_3^- foi superior ao VMA de 30 mg/L (figura 12).

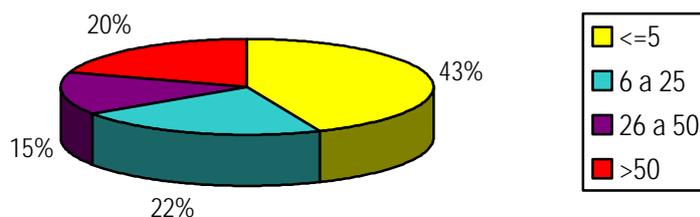


Figura 11 – Distribuição percentual de amostras recolhidas em 1996 em furos de abastecimento público em função do nível de nitratos (mg/L NO_3^-).

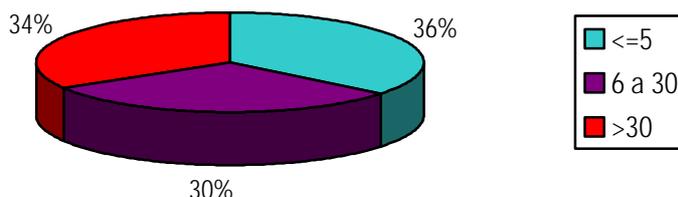


Figura 12 – Distribuição percentual de amostras recolhidas em 1996 em furos de rega em função do nível de nitratos (mg/L NO_3^-).

Nas Zonas Agrárias do Alto Oeste, Baixo Oeste, Grande Lisboa, Lezíria do Tejo e Núcleo de Abrantes foram recolhidas algumas amostras para abastecimento público que apresentaram níveis de nitratos superiores ao VMA (50 mg/L) para este tipo de águas (Quadro 5). Em amostras de água destinadas à rega, recolhidas em todas as Zonas Agrárias ou Núcleos em estudo, verificaram-se níveis de nitratos superiores ao VMA, que neste caso é de 30 mg/L (Quadro 6).

Da análise dos resultados conclui-se que a presença de nitratos em águas subterrâneas é bastante frequente, verificando-se que em várias ocasiões ultrapassa o nível de 50 mg/L, atingindo valores muito elevados, tal como já havia sido referido noutros estudos, nomeadamente por ALPENDURADA (1988) e CEREJEIRA *et al.* (1995 a, b).

Quadro 5

Número de amostras de água para abastecimento público com nível de nitratos superior ao VMR (25 mg/L) ou ao VMA (50 mg/L) em 1996.

Zona Agrária	Nº furos	Nº de amostras com nitratos		Nível máximo doseado (mg/L NO ₃ ⁻)
		> 25 mg/L (VMR)	> 50 mg/L (VMA)	
Alto Oeste	4	0	1	71*
Baixo Oeste	12	5	3	91
Baixo Sorraia	3	0	0	8
Grande Lisboa	7	0	1	104
Lezíria do Tejo	6	1	2	51
Lezíria do Tejo Núcleo de Santarém	8	0	0	8
Médio Tejo Núcleo de Abrantes	5	1	4	110
Península de Setúbal	6	1	0	29
Península de Setúbal Núcleo do Montijo	4	0	0	19
TOTAL	55	8	11	110

* corresponde a um fontanário.

Quadro 6

Número de amostras de água para rega com nível de nitratos superior ao VMR (5 mg/L) ou ao VMA (30 mg/L) em 1996.

Zona Agrária	Nº furos	Nº de amostras com nitratos		Nível máximo doseado (mg/L NO ₃ ⁻)
		> 5 mg/L (VMR)	> 30 mg/L (VMA)	
Alto Oeste	5	0	2	210
Baixo Oeste	6	2	2	72
Baixo Sorraia	8	2	1	150
Grande Lisboa	9	1	7	276*
Lezíria do Tejo	10	2	7	150
Lezíria do Tejo Núcleo de Santarém	19	9	2	51
Médio Tejo Núcleo de Abrantes	6	2	3	200
Península de Setúbal	10	3	2	38
Península de Setúbal Núcleo do Montijo	16	6	4	74
TOTAL	89	27	30	276*

* corresponde a um poço.

4 - CONCLUSÕES

Foram detectadas contaminações de águas subterrâneas do Ribatejo e Oeste com resíduos dos herbicidas alacloro, atrazina, metolacloro, metribuzina e simazina. Os níveis máximos de resíduos detectados de cada herbicida foram de 4,59 µg/L para o alacloro, 0,60 µg/L para a atrazina, 0,35 µg/L para a simazina, 0,22 µg/L para a metribuzina e <0,05 µg/L para o metolacloro. Em 14% das amostras analisadas por GC dosearam-se níveis de resíduos,

de pelo menos um dos pesticidas em análise, superiores a 0,1 µg/L. Em amostras de água para consumo humano foram doseados níveis de resíduos de alacloro e simazina superiores ao VMA de 0,1 µg/L. Também em amostras de água para rega se dosearam níveis de resíduos superiores a 0,1 µg/L, de alacloro, atrazina, metribuzina e simazina.

Em relação à determinação da concentração do ião nitrato verificou-se que em 20% das amostras de água para consumo humano e em 34% das amostras de água para rega o VMA de NO₃⁻, respectivamente de 50 mg/L e 30 mg/L, foi ultrapassado.

Estes resultados apontam para a necessidade de uma melhor gestão e aplicação racional dos factores de produção utilizados na agricultura, em particular dos pesticidas e adubos azotados. Relativamente aos pesticidas é possível, nalguns casos, recorrer-se a pesticidas alternativos eficazes e com menor potencial de lixiviação, assim como a aplicações de doses mais baixas. Relativamente à utilização de adubos azotados é necessário proceder-se a uma adubação equilibrada e, se possível, fraccionada. A melhoria da gestão da rega pode constituir outro factor de grande importância na prevenção deste tipo de contaminações.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Nacional de Investigação Agrária (INIA), do Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas, pelo financiamento do projecto PAMAF-IED nº 4024 “Avaliação do efeito poluente dos agroquímicos em águas subterrâneas do Ribatejo e Oeste”.

Aos Técnicos das Zonas Agrárias e dos Serviços Municipalizados envolvidos, pela preciosa colaboração, nomeadamente no trabalho de campo.

BIBLIOGRAFIA

- ALPENDURADA, M.F.; LAPA, R.S.; LIMA, J.L.; SILVA, E.A. – “Avaliação de nitratos, nitritos e amoníaco em águas subterrâneas do distrito do Porto”, in *Actas 1ª Conf. Nac. Qual. Ambiente*, 1988, vol II, pp.495-504.
- BACHMAT, Y. – “Groundwater as part of the water system”, in *Groundwater contamination and control*, editado por U. Zoller, New York (EUA), Marcel Dekker, 1994, Cap.1, pp.5-20.
- BATISTA, S. – *A utilização de pesticidas na cultura do milho e a qualidade da água subterrânea na Zona Agrária do Baixo Sorraia*. Lisboa (Portugal), Rel. Eng. Agron., UTL, ISA, 1996.
- BATISTA, S.; CEREJEIRA, M.J. – “Utilização de técnicas ELISA e GC na avaliação da exposição da água subterrânea a pesticidas aplicados em milho no Concelho de Salvaterra de Magos”, in *IV Enc. Nac. Protecção Integrada*, Terceira, Açores (Portugal), 3 e 4 Out. 1997, em publicação.
- CEC (Commission of the European Communities) – “Pesticides in ground and drinking water”. *Water pollution reseach report*, **27**., 1991, 135p.
- CEREJEIRA, M.J. - *Estudo da distribuição e destino final dos pesticidas no ambiente numa abordagem integrada. Caso da atrazina na Zona Agrária da Chamusca*. Lisboa (Portugal), Tese Dout., UTL, ISA, 1993.
- CEREJEIRA, M.J.; BATISTA, S.; MOURA, M.; SILVA-FERNANDES, A. – “Metodologias imunoenzimáticas e de cromatografia gasosa no doseamento de resíduos de atrazina em águas subterrâneas”. *Revista Ciências Agrárias*, em publicação.
- CEREJEIRA, M.J.; SILVA-FERNANDES, A.; BACCI, E.; MATOS, J. – “Atrazine and nitrates in drinking ground water of Chamusca agricultural area (Portugal)”. *Toxicol. Environ. Chem.*, **51**, 1995 a, pp. 153-160.
- CEREJEIRA, M.J.; SILVA-FERNANDES, A.; VIANA, P.; BACCI, E. - Atrazine and nitrate levels in the ground water of irrigation wells in the agricultural area of Chamusca (Portugal)”. *Toxicol. Environ. Chem.*, **49**, 1995 b, pp. 123-128.

- CORREIA, F.N.; REES, Y.; NEVES, E.B.; BARRAQUÉ, B.; KRAEMER, A.; PERDOK, P.; ZABEL, T. – “Water availability, uses and institutions in Europe”. in *Institutional Dimensions of Water Resources Management Congress. Comparative Analysis in the European Union and the United States*, Lisboa (Portugal), 10-12 Jul. 1995, **1**, 109p.
- DAVIS, D.B.; ARCHER, J.R. – “Gestion des nitrates au Royaume Uni”, in *Nitrate-Agriculture-Eau, Intern. Symp.*, Paris (França), 7-8 Nov. 1990, pp. 511-525.
- DIÁRIO DA REPÚBLICA - *Decreto-Lei nº 74/90*, 7 de Março, **55**, I Série, 1990.
- EEC - *EC Directive relating to the quality of water intended for human consumption (80/778/EEC)*. Brussels, 1980.
- FERGUNSON, B.S.; KELSEY, D.E.; FAN, T.S.; BUSHWAY, R.J. - “Pesticide testing by enzyme immunoassay at trace levels in environmental and agricultural samples”. *Sci. Total Environ.*, **132**, 1993, pp. 415-428.
- FUNARI, E.; DONATI, L.; SANDRONI, D.; VIGHI, M. – “Pesticide levels in groundwater: value and limitations of monitoring”, in *Pesticide risk in groundwater*, editado por M. Vighi; E. Funari, Boca Raton, Florida (EUA), CRC Press, 1995, pp. 3-44.
- HALLBERG, G.R. - Pesticides pollution of groundwater in the humid United States. *Agric. Ecosyst. Environ.*, **26**, 1989, pp. 299-367.
- INETI – *INETI/LAACQ 200.16 – Determinação de nitratos em água*, 1993
- KROTZKY, A.J.; ZEEH, B. - Immunoassay for residue analysis of agrochemicals. *IUPAC reports on pesticides*, **40**, 1995, 28p.
- MANDL, V.; COSTA, J.S.; TUNNEY, H. - Groundwater quality: criteria and standards. in *Groundwater contamination and control*, editado por U. Zoller, New York (EUA), Marcel Dekker, 1994, Cap.6, pp.87-95.
- MOURA, M. – *Níveis de atrazina na água subterrânea numa zona agrícola do Ribatejo*. Lisboa (Portugal), Rel. Eng. Agron., UTL, ISA, 1996.
- RISCH, H.A.; JAIN, M.; CHOI, N.W.; FODOR, J.G.; PFEIFFER, C.J.; HOWE, G.R.; HARRISON, L.W.; CRAIB, K.J.P.; MILLER, A.B. – “Dietary factors and the incidence of cancer of the stomach”. *Am. J. Epidem.*, **122**, 6, 1985, pp.947-959.
- SHERRY, J.P. & BORGMANN, A. – “Enzyme-immunoassay techniques for the detection of atrazine in water samples: evaluation of a commercial tube based assay”. *Chemosphere*, **26**, 12, 1993, pp. 2173-2184.
- SILVA-FERNANDES, A.M.S. - Aspectos toxicológicos dos pesticidas. CTP e o acto responsável da aplicação, in *I Enc. Nac. de Protecção Integrada*, Évora (Portugal), Jan. 1991, **1**, pp. 25-43.
- SKRIVER, K. – “L’agriculture et l’environnement au Danemark: des problèmes, des mesures et la législation”, in *Nitrate-Agriculture-Eau, Intern. Symp.*, Paris (França), 7-8 Nov. 1990, pp. 501-510.
- VIGHI, M.; FUNARI, E. – “Preface”, in *Pesticide risk in groundwater*, editado por M. Vighi; E. Funari, Boca Raton, Florida (EUA), CRC Press, 1995.
- WILLIS, R. & YEH, W.G. - *Groundwater systems planning and management*. Prentice-Hall, 1987.