



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

MONITORIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS PRIORITÁRIAS, POLUENTES ESPECÍFICOS E SUBSTÂNCIAS DA LISTA DE VIGILÂNCIA UTILIZANDO AMOSTRAGEM PASSIVA E INSTANTÂNEA

Sofia, BATISTA¹; Paula, VIANA²; Felisbina, QUADRADO³

¹ Licenciada e Doutorada em Eng.^a Agronómica, Técnica Superior; Agência Portuguesa do Ambiente I.P., Departamento de Recursos Hídricos, Rua da Murgueira, 9/9A – Zambujal, Ap. 7585, 2610-124 Amadora;
sofia.batista@apambiente.pt, tel.: 214728200.

² Eng.^a Química, Técnica Superior; Agência Portuguesa do Ambiente I.P., Departamento de Recursos Hídricos, Divisão do Estado Qualitativo da Água, Rua da Murgueira, 9/9A – Zambujal, Ap. 7585, 2610-124 Amadora;
paula.viana@apambiente.pt, tel.: 214728200.

³ Eng.^a do Ambiente, Diretora de Departamento; Agência Portuguesa do Ambiente I.P., Departamento de Recursos Hídricos, Rua da Murgueira, 9/9A – Zambujal Ap. 7585, 2610-124 Amadora;
maria.quadrado@apambiente.pt, tel.: 214728200.

Resumo

A avaliação do Estado Químico das massas de água superficiais incide sobre as substâncias definidas como prioritárias no âmbito da política da água, ao nível da União Europeia (UE), no contexto da Diretiva Quadro da Água e da Diretiva filha das Substâncias Prioritárias.

Com a finalidade de suportar exercícios subsequentes de priorização de substâncias prioritárias, foi também definido o mecanismo da lista de vigilância (*“watch list”*). Este mecanismo tem como objetivo aumentar o conhecimento acerca da ocorrência nas águas superficiais das substâncias que constam da lista de vigilância.

Ao nível dos Estados-Membros são definidos poluentes específicos, cuja avaliação se realiza no âmbito do Estado/Potencial Ecológico.

A Agência Portuguesa do Ambiente, I.P. definiu um estudo com a finalidade de determinar substâncias prioritárias, poluentes específicos e substâncias da lista de vigilância em águas superficiais, recorrendo a amostras instantâneas e a amostradores passivos, apresentando-se no presente trabalho uma síntese dos resultados obtidos.

Tendo como base a amostragem instantânea, foram quantificadas diversas substâncias prioritárias, poluentes específicos e substâncias da lista de vigilância. A amostragem passiva revelou-se uma metodologia útil e complementar, possibilitando o *“screening”* das substâncias orgânicas presentes, com a obtenção de informação adicional sobre a presença de poluentes que permite racionalizar a definição de futuros programas de monitorização.

Palavras-chave: Águas superficiais, substâncias prioritárias, lista de vigilância, poluentes específicos, amostragem instantânea, amostragem passiva.

Tema: Qualidade da água e dos ecossistemas.



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

1. INTRODUÇÃO

A Diretiva-Quadro da Água – DQA (Diretiva n.º 2000/60/EC do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de outubro), transposta para a ordem jurídica nacional pela Lei da Água (Lei n.º 58/2005, de 29 de dezembro) e pelo Decreto-Lei n.º 77/2006, de 30 de março (considerando as suas redações atuais), estabelece o enquadramento para a gestão sustentável da água com o intuito de se alcançar o Bom Estado de todas as massas de água.

No caso das águas superficiais, a avaliação do Estado global das massas de água resulta da combinação do Estado Químico e do Estado/Potencial Ecológico.

A avaliação do Estado Químico das massas de água superficiais incide sobre as substâncias prioritárias no domínio da política da água, ao nível da União Europeia (UE), ou seja, as substâncias que estão definidas como prioritárias no contexto da DQA e da Diretiva filha das Substâncias Prioritárias (Diretiva nº 2008/105/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de dezembro, alterada pela Diretiva n.º 2013/39/UE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de agosto de 2013)¹. Na classificação do Estado Químico é avaliado o cumprimento das normas de qualidade ambiental (NQA) que estão definidas na Diretiva filha das Substâncias Prioritárias.

Com a finalidade de suportar exercícios subsequentes de priorização de substâncias, no âmbito da revisão regular da lista de substâncias prioritárias, foi também definido, ao nível da UE, o mecanismo da lista de vigilância (“*watch list*”), sendo esta lista definida pela Comissão Europeia. O mecanismo da lista de vigilância visa direcionar, de forma articulada, a monitorização na UE, no sentido de aumentar o conhecimento acerca da ocorrência nas águas superficiais das substâncias que constam da lista. A primeira lista de vigilância foi definida pela Decisão de Execução (UE) 2015/495 da Comissão, de 20 de março de 2015.

Para além das substâncias prioritárias, são definidas por parte dos Estados-Membros outras substâncias específicas – os poluentes específicos. Os poluentes específicos, bem como as respetivas NQA estão estabelecidos nos Planos de Gestão de Região Hidrográfica (PGRH), no âmbito da avaliação do Estado/Potencial Ecológico.

Neste enquadramento, a Agência Portuguesa do Ambiente, I.P. definiu um estudo específico com o objetivo de aumentar o conhecimento acerca da ocorrência de substâncias prioritárias, substâncias da primeira lista de vigilância e poluentes específicos, bem como da sua dispersão geográfica, nas Regiões Hidrográficas do continente, recorrendo a amostras instantâneas e a amostradores passivos. Este estudo decorre no período 2016-2018 (APA, I.P., 2017).

¹ Transposta para a ordem jurídica interna pelo Decreto-Lei n.º 103/2010, de 24 setembro, alterado e republicado pelo Decreto-Lei n.º 218/2015, de 7 de outubro.

No presente trabalho apresenta-se uma síntese dos resultados obtidos em 2016 e em 2017, em termos da determinação das referidas substâncias, bem como das conclusões obtidas relativamente à combinação da amostragem instantânea e da amostragem passiva na deteção de substâncias orgânicas.

2. LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES DE MONITORIZAÇÃO E METODOLOGIAS DE AMOSTRAGEM E ANALÍTICAS ADOTADAS

Em 2016 e 2017, o estudo incidiu em 16 estações de monitorização de águas superficiais, abrangendo todas as Regiões Hidrográficas do Continente (Fig. 1), sendo que a maioria está localizada em águas superficiais interiores (rios e albufeiras), mas existindo duas estações localizadas em águas de transição e costeiras.

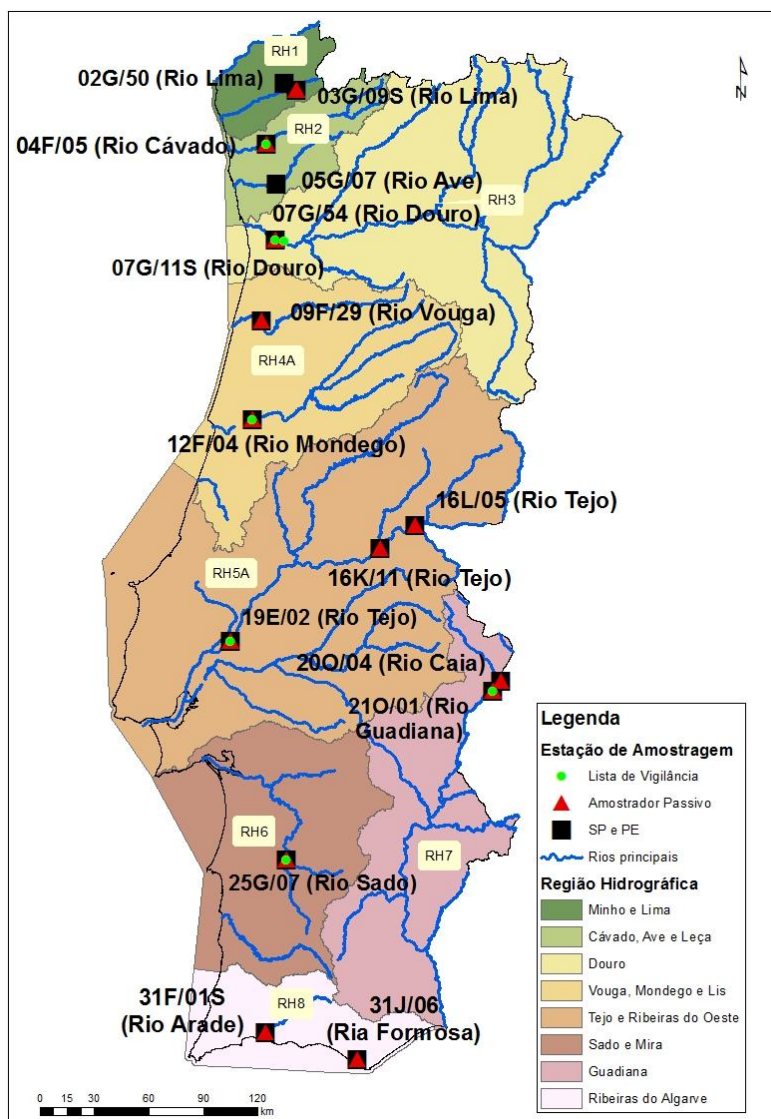


Figura 1. Localização das estações de monitorização de águas superficiais em 2016 e 2017.

As estações foram selecionadas tendo em conta as diferentes pressões (agrícola, pecuária, urbana, industrial) e considerando, em geral, zonas com pressões mais significativas (“worst cases”).

Nas 16 estações selecionadas foram recolhidas amostras instantâneas, geralmente na primavera e no final do verão/início do outono. Em 15 estações procedeu-se à determinação de substâncias prioritárias e poluentes específicos. Em conformidade com as regras definidas na Diretiva das Substâncias Prioritárias, foram selecionadas seis estações distribuídas pelo território de Portugal Continental, para a determinação de substâncias da lista de vigilância. A estas seis estações acresceu-se uma estação localizada numa praia fluvial na bacia do Douro, para a determinação do protetor solar que consta da lista de vigilância.

Os métodos analíticos aplicados à determinação quantitativa de substâncias prioritárias (Tabela 1), substâncias da primeira lista de vigilância (Tabela 2) e poluentes específicos (Tabela 3) foram os seguintes: Injeção direta-UPLC-MS-MS (cromatografia líquida de ultra eficiência-espetrometria de massa em modo tandem); SPE-UPLC-MS-MS (extração sólido-líquido/cromatografia líquida de ultra eficiência-espetrometria de massa em modo de tandem); SPE-HPLC-FLD (extração sólido-líquido/cromatografia líquida de alta eficiência-detetor de fluorescência); LLE-HPLC-FLD (extração líquido-líquido/cromatografia líquida de alta eficiência/ detetor de fluorescência); SPME-GC-MS (microextração em fase sólida/cromatografia gasosa-espetrometria de massa); LLE-GC-MS (extração líquido-líquido/cromatografia gasosa-espectrometria de massa); LLE-GC-ECD (extração líquido-líquido/cromatografia gasosa-detetor de captura de eletrões); ICP-MS (espetrometria de massa com plasma indutivo acoplado); ICP-OES (espetrometria de emissão ótica com plasma indutivo acoplado).

Tabela 1. Substâncias prioritárias e outros poluentes analisados na matriz águas superficiais e métodos analíticos adotados.

Substâncias prioritária e outros poluentes	Número CAS	Substância Prioritária (SP) ou Outro Poluente (OP)	Métodos analíticos adotados	Limite de Quantificação do método (µg/L)
Substâncias orgânicas				
Alacloro	15972-60-8	SP	injeção direta-UPLC-MS-MS	0,06
Antraceno	120-12-7	SP	LLE-HPLC-FLD	0,0013
Atrazina	1912-24-9	SP	injeção direta-UPLC-MS-MS	0,06
Benzeno	71-43-2	SP	SPME-GC-MS	0,5
Tetracloreto de carbono	56 -23 -5	OP	SPME-GC-MS	1
Clorpirifos-etilo	2921-88-2	SP	injeção direta-UPLC-MS-MS	0,025
1,2-Dicloroetano	107-06-2	SP	SPME-GC-MS	1
Diclorometano	75-09-2	SP	SPME-GC-MS	5

Substâncias prioritária e outros poluentes	Número CAS	Substância Prioritária (SP) ou Outro Poluente (OP)	Métodos analíticos adotados	Limite de Quantificação do método (µg/L)
Ftalato de di(2-etil-hexilo) – DEHP	117-81-7	SP	SPME-GC-MS	1
Diurão	330-54-1	SP	injeção direta-UPLC-MS-MS	0,06
Endossulfão	115-29-7	SP	LLE-GC-ECD	0,003
Fluoranteno	206-44-0	SP	LLE-HPLC-FLD	0,0013
Isoproturão	34123-59-6	SP	injeção direta-UPLC-MS-MS	0,025
Naftaleno	91-20-3	SP	SPME-GC-MS	0,5
Nonilfenol (4 -nonilfenol)	84852 -15 -3	SP	SPE-HPLC-FLD	0,04
Octifenol ((4 -(1,1',3,3' -tetrametilbutil) -fenol))	140 -66 -9	SP	SPE-HPLC-FLD	0,04
Benzo(a)pireno	50 -32 -8	SP	LLE-HPLC-FLD	0,00013
Simazina	122-34-9	SP	injeção direta-UPLC-MS-MS	0,025
Tetracloroetileno	127 -18 -4	OP	SPME-GC-MS	3
Tricloroetileno	79 -01 -6	OP	SPME-GC-MS	1
Triclorometano (clorofórmio)	67-66-3	SP	SPME-GC-MS	1
Trifluralina	1582-09-8	SP	LLE-GC-MS	0,01
Dicofol	115-32-2	SP	LLE-GC-ECD	0,02
PFOS (Ácido perfluoro-octanossulfónico)	1763-23-1	SP	SPE-UPLC-MS-MS	0,0003
Quinoxifena	124495-18-7	SP	injeção direta-UPLC-MS-MS	0,025
Aclonifena	74070-46-5	SP	SPE-UPLC-MS-MS	0,001
Bifenox	42576-02-3	SP	SPE-UPLC-MS-MS	0,001
Cibutrina	28159-98-0	SP	SPE-UPLC-MS-MS	0,001
Cipermetrina	52315-07-8	SP	LLE-GC-ECD	0,01
Diclorvos	62-73-7	SP	SPE-UPLC-MS-MS	0,0006
Terbutrina	886-50-0	SP	LLE-GC-MS	0,01
Metais				
Cádmio dissolvido	7440-43-9	SP	ICP-MS	0,25
Chumbo dissolvido	7439-92-1	SP	ICP-MS	1,0
Níquel dissolvido	7440-02-0	SP	ICP-MS	1,0

Tabela 2. Substâncias da primeira lista de vigilância analisadas na matriz águas superficiais e métodos analíticos adotados.

Nome da substância/grupo de substâncias	Número CAS	LD máximo aceitável do método (ng/L)*	Métodos analíticos adotados	LD do método (ng/L)	LQ do método (µg/L)
17-alfa-etinilestradiol (EE2)	57-63-6	0,035	SPE-UPLC-MS-MS	0,12	0,0004
17-beta-estradiol (E2)	50-28-2	0,4	SPE-UPLC-MS-MS	0,12	0,0004
Diclofenac	15307-86-5	10	SPE-UPLC-MS-MS	1,5	0,005
2,6-ditert-butil-4-metilfenol ou (Butylated hidroxy toluene (BHT)	128-37-0	3160	LLE-GC-MS	3	0,010
4-metoxicinamato de 2-etil-hexilo	5466-77-3	6000	LLE-GC-MS	3	0,010
Antibióticos	eritromicina	114-07-8	SPE-UPLC-MS-MS	1,5	0,005
	claritromicina	81103-11-9	SPE-UPLC-MS-MS	1,5	0,005
	azitromicina	83905-01-5	SPE-UPLC-MS-MS	1,5	0,005

Nome da substância/grupo de substâncias		Número CAS	LD máximo aceitável do método (ng/L)*	Métodos analíticos adotados	LD do método (ng/L)	LQ do método (µg/L)
Metiocarbe		2032-65-7	10	Injeção direta-UPLC-MS-MS	7,6	0,025
Inseticidas Neonicotinoides	imidaclopride	105827-78-9/ 138261-41-3	9	Injeção direta-UPLC-MS-MS	7,6	0,025
	tiaclopride	111988-49-9	9	Injeção direta-UPLC-MS-MS	7,6	0,025
	tiametoxame	153719-23-4	9	Injeção direta-UPLC-MS-MS	7,6	0,025
	clotianidina	210880-92-5	9	Injeção direta-UPLC-MS-MS	7,6	0,025
	acetamipride	135410-20-7/ 160430-64-8	9	Injeção direta-UPLC-MS-MS	7,6	0,025
Oxadiazão		19666-30-9	88	LLE-GC-MS	3	0,010
Triatato		2303-17-5	670	LLE-GC-MS	3	0,010

LD – Limite de Detecção; LQ – Limite de Quantificação.

Tavazzi *et al.* (2016).

Tabela 3. Poluentes específicos analisados na matriz águas superficiais e métodos analíticos adotados.

Poluentes específicos	Número CAS	Métodos analíticos adotados	Limite de Quantificação do método (µg/L)
Substâncias orgânicas			
Bentazona	25057-89-0	injeção direta-UPLC-MS-MS	0,06
2,4-D (Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético - sais e ésteres)	94-75-7	SPE-UPLC-MS-MS	0,01
Dimetoato	60-51-5	injeção direta-UPLC-MS-MS	0,06
Etilbenzeno	100-41-4	SPME-GC-MS	1
Fosfato de tributilo	126-73-8	LLE-GC-MS	0,05
Linurão	330-55-2	injeção direta-UPLC-MS-MS	0,06
MCPP (Mecoprope)	93-65-2	injeção direta-UPLC-MS-MS	0,5
Xileno (total)	1330-20-7	SPME-GC-MS	2,1
Tolueno	108-88-3	SPME-GC-MS	1
Terbutilazina	5915-41-3	injeção direta-UPLC-MS-MS	0,06
Desetil Terbutilazina	30125-63-4	injeção direta-UPLC-MS-MS	0,06
Metais			
Arsénio dissolvido	7440-38-2	ICP-MS	1
Bário dissolvido	7440-39-3	ICP-OES	20
Cobre dissolvido	7440-50-8	ICP-OES	5
Crómio dissolvido	7440-47-3	ICP-MS	1
Zinco dissolvido	7440-66-6	ICP-OES	5

Paralelamente à amostragem instantânea, em 14 estações de monitorização foram colocados durante 30 dias os amostradores passivos na coluna de água, tendo-se recorrido a fitas SPMD (“*semi-permeable membrane device*”) específicas para substâncias lipofílicas e discos POCIS (“*polar organic compound integrative sampler*”) adequados para substâncias hidrofílicas. Contudo, numa das estações o amostrador POCIS ficou danificado por anzóis,

tendo-se perdido o adsorvente, o que inviabilizou a análise. Noutra estação (no rio Ave), o equipamento (gaiola) que serve de suporte aos amostradores passivos desapareceu. Assim, existem resultados do SPMD para 13 estações e para o POCIS apenas existem 12 resultados.

De referir que a amostragem passiva é uma metodologia ainda pouco difundida (quando comparada com a amostragem instantânea) e quando associada a métodos analíticos de ponta, permite pesquisar e identificar inequivocamente uma gama alargada de contaminantes. Entre os contaminantes passíveis de serem identificados, podem referir-se nomeadamente, compostos alvo já definidos nos termos aplicação da DQA e da Lei da Água, designadamente as substâncias prioritárias, substâncias da lista de vigilância e poluentes específicos. Esta técnica de amostragem consiste na exposição prolongada, na coluna de água, de materiais absorventes ou adsorventes, com diferentes polaridades, que permitem reter poluentes também com polaridades distintas. Durante o período em que ficam na coluna de água, ocorre a acumulação nos amostradores passivos dos contaminantes presentes na água, até se atingir o equilíbrio, com subsequente avaliação em termos qualitativos.

Após extração prévia da fita SPMD, a metodologia usada para identificação das substâncias orgânicas não polares foi a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS) no modo de corrente iónica total. Para as substâncias polares, após extração prévia dos discos POCIS, a metodologia aplicada foi a cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada à espectrometria de massa de ultra resolução quadrupólo-tempo de voo (UPLC/QTOF-MS).

Foram adotados procedimentos de controlo de qualidade, em conformidade com a norma NP EN ISO/IEC 17025 e o Decreto-Lei 83/2011 de 20 de junho.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas **amostras instantâneas**, foram quantificadas diversas **substâncias prioritárias** (herbicidas: alacloro, trifluralina e terbutrina; inseticida: clorpirifos etilo; ftalato plastificante muito utilizado em produtos de PVC: Ftalato de di(2-etil-hexilo) - DEHP; PAH: fluoranteno, benzo(a)pireno; PFOS; metais: cádmio, chumbo e níquel), **poluentes específicos** (herbicidas ou metabolito: bentazona, terbutilazina e desetil-terbutilazina; inseticida: dimetoato; metais: arsénio, bário, cobre, crómio e zinco), bem como **substâncias da primeira lista de vigilância** (substância farmacêutica anti-inflamatória: diclofenac; antibióticos da família dos macrólidos: claritromicina, azitromicina, protetor solar: 4-metoxicinamato de 2-etil-hexilo; herbicidas: oxadiazão e trialato; inseticida: imidaclopride).

Conforme se observa na Fig. 2 (para as substâncias orgânicas) e na Fig. 3 (para os metais), as substâncias prioritárias mais frequentemente detetadas foram o PAH benzo(a)pireno (67%), o PFOS (60%), que é um poluente global, que se encontra muito disseminado na Europa, o herbicida terbutrina (60%), que não consta da lista de produtos fitofarmacêuticos com venda autorizada em Portugal, bem como o níquel (62%). Os poluentes específicos

com maior frequência foram os metais arsénio (69%), zinco (69%) e bário (31%), bem como o herbicida terbutilazina (33%). Nas seis estações selecionadas para determinação das substâncias da primeira lista de vigilância (sete estações no caso do protetor solar), destacaram-se o herbicida oxadiazão (50%), o protetor solar 4-metoxicinamato de 2-etil-hexilo (43%), o anti-inflamatório diclofenac (33%), o antibiótico azitromicina (33%) e o herbicida trialato (33%), que não consta da lista de produtos fitofarmacêuticos com venda autorizada.

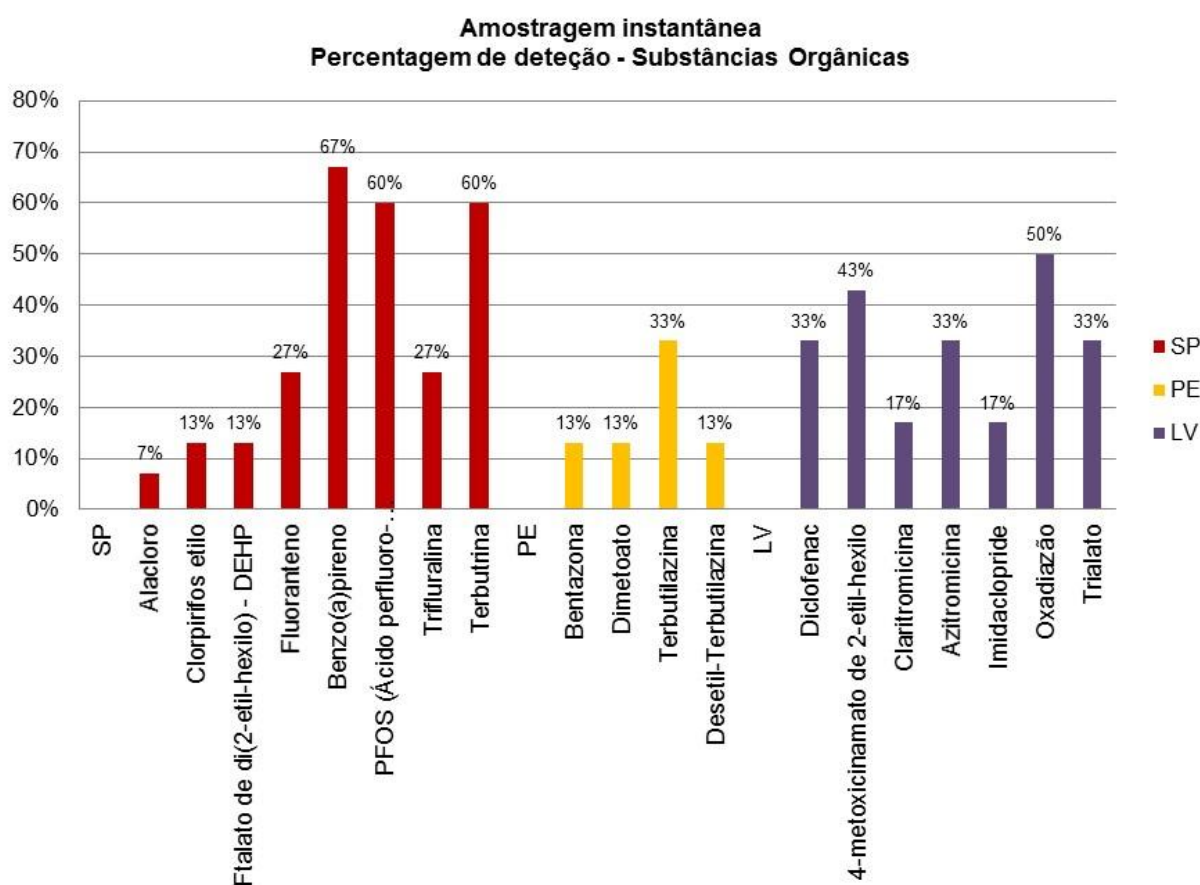


Figura 2. Percentagem de estações de monitorização em que foram determinadas substâncias orgânicas em amostras instantâneas: substâncias prioritárias (SP), poluentes específicos (PE) e substâncias da primeira lista de vigilância.

(SP e PE: substâncias orgânicas pesquisadas em 15 estações; LV: pesquisadas em 6 estações, exceto protetor solar que foi pesquisado em 7 estações)

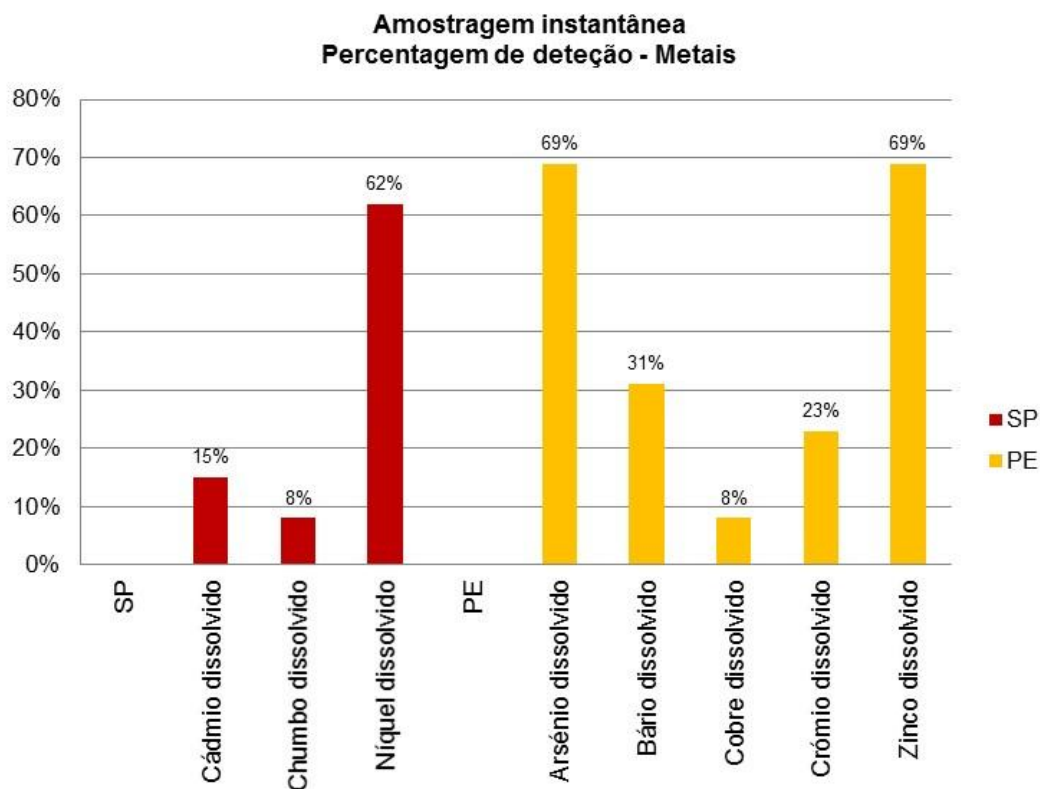


Figura 3. Percentagem de estações de monitorização em que foram detetados metais em amostras instantâneas, relativamente às substâncias prioritárias (SP) e poluentes específicos (PE).

(SP e PE: metais pesquisados nas 13 estações localizadas em águas interiores)

Nas Figuras 4 e 5 indicam-se as Regiões Hidrográficas e as Bacias em que foram determinadas, respetivamente, as substâncias orgânicas e os metais nas amostras instantâneas.

Substância		Região Hidrográfica									
		RH1	RH2		RH3	RH4A		RH5A	RH6	RH7	RH8
		Bacia									
		Lima	Cávado	Ave	Douro	Mondego	Vouga	Tejo	Sado	Guadiana	ATC
Alacloro	SP										
Clorpirifos etilo	SP										
Ftalato de di(2-etil-hexilo) - DEHP	SP										
Fluoranteno	SP										
Benzo(a)pireno	SP										
PFOS (Ácido perfluoro-octanossulfónico)	SP										
Trifluralina	SP										
Terbutrina	SP										
Bentazona	PE										
Dimetoato	PE										
Terbutilazina	PE										
Desetil-Terbutilazina	PE										
Diclofenac	LV										
4-metoxicinamato de 2-etil-hexilo	LV										
Claritromicina	LV										
Azitromicina	LV										
Imidaclopride	LV										
Oxadiazão	LV										
Triatato	LV										

Figura 4. Regiões Hidrográficas e Bacias em que foram determinadas as substâncias orgânicas nas amostras instantâneas: substâncias prioritárias (laranja), poluentes específicos (amarelo) e substâncias da primeira lista de vigilância (roxo).

(RH1 – Região Hidrográfica Minho e Lima; RH2 – RH Cávado, Ave e Leça; RH3 – RH Douro; RH4A – RH Vouga, Mondego e Lis; RH5A – RH Tejo e Ribeiras do Oeste; RH6 – RH Sado e Mira; RH7 – RH Guadiana; RH8 – RH Ribeiras do Algarve; ATC – águas de transição e costeiras)

Substância		Região Hidrográfica								
		RH1	RH2		RH3	RH4A		RH5A	RH6	RH7
		Bacia								
		Lima	Cávado	Ave	Douro	Mondego	Vouga	Tejo	Sado	Guadiana
Cádmio dissolvido	SP									
Chumbo dissolvido	SP									
Níquel dissolvido	SP									
Arsénio dissolvido	PE									
Bário dissolvido	PE									
Cobre dissolvido	PE									
Crómio dissolvido	PE									
Zinco dissolvido	SP									

Figura 5. Regiões Hidrográficas e Bacias em que foram determinados metais nas amostras instantâneas: substâncias prioritárias (laranja), poluentes específicos (amarelo).

(RH1 – Região Hidrográfica Minho e Lima; RH2 – RH Cávado, Ave e Leça; RH3 – RH Douro; RH4A – RH Vouga, Mondego e Lis; RH5A – RH Tejo e Ribeiras do Oeste; RH6 – RH Sado e Mira; RH7 – RH Guadiana)

Tendo por base os amostradores passivos POCIS, usados na pesquisa de substâncias polares (em 12 estações), foram detetadas as seguintes substâncias prioritárias: herbicidas atrazina, diurão, isoproturão e simazina e inseticida clorpirifos. Em termos de poluentes específicos foram detetados os herbicidas bentazona e terbutilazina. Recorrendo aos POCIS, e no que respeita a substâncias da primeira lista de vigilância, confirmou-se a presença do inseticida neonicotinoide imidaclopride. Conforme se observa na Fig. 6,

destacaram-se com mais de 30% de frequência de deteção os herbicidas bentazona (59%), diurão (34%) e terbutilazina (34%).

Os resultados de substâncias não polares, tendo por base as fitas SPMD, não revelaram a presença de substâncias que preferencialmente se agregam à matéria em suspensão na coluna de água, quer no que respeita a substâncias prioritárias e outros poluentes, quer a poluentes específicos. Em particular, realça-se o facto de não terem sido detetados poluentes orgânicos persistentes (POPs), como por exemplo, PCBs e inseticidas clorados (DDT, aldrina, dieldrina e outros). Pelo contrário, em 50% das 13 estações em que foi pesquisado, foi detetado o herbicida oxadiazão, que é uma das substâncias da primeira lista de vigilância.

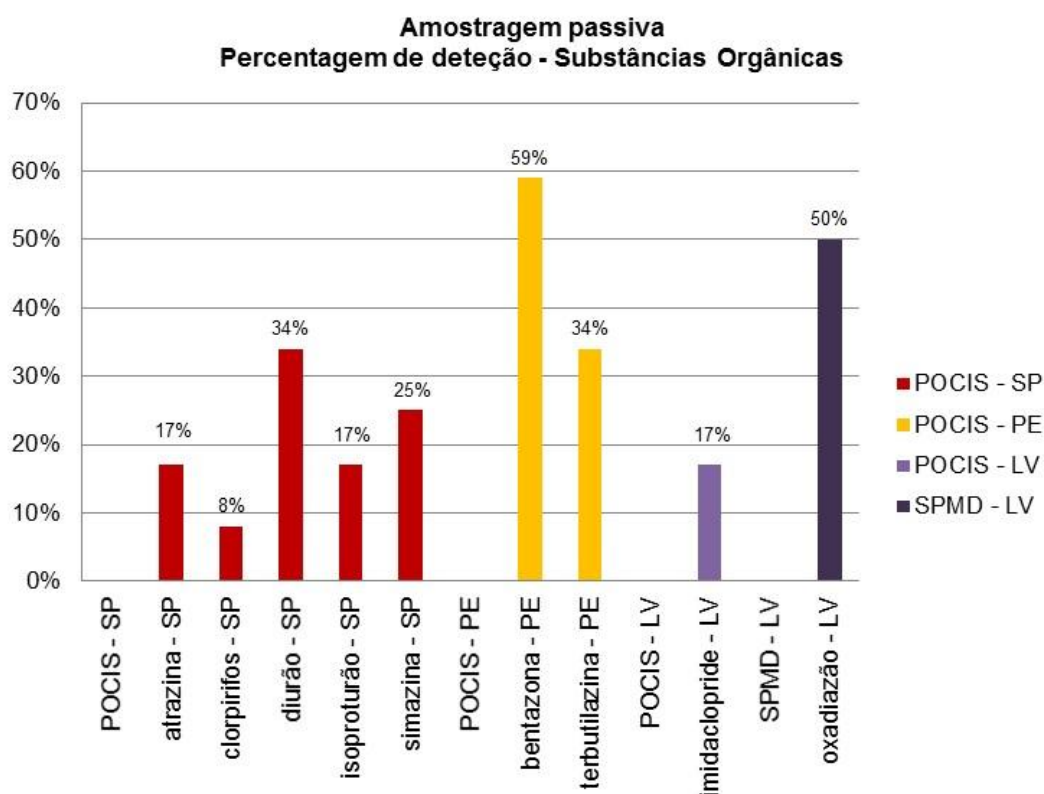


Figura 6. Percentagem de estações de monitorização em que foram detetadas substâncias orgânicas com a utilização dos amostradores passivos POCIS e SPMD: substâncias prioritárias (SP), poluentes específicos (PE) e substâncias da primeira lista de vigilância (LV).

4. CONCLUSÕES

As amostras instantâneas analisadas com vista à determinação quantitativa de substâncias prioritárias, substâncias da lista de vigilância e poluentes específicos, na generalidade apresentaram valores inferiores aos limites de quantificação dos métodos analíticos usados.

Foram detetados valores positivos para as seguintes substâncias:

- Substâncias Prioritárias: herbicidas alacloro, trifluralina e terbutrina; inseticida: clorpirifos etilo; ftalato de di(2-etil-hexilo) - DEHP; fluoranteno e benzo(a)pireno; PFOS; metais: cádmio, chumbo e níquel;
- Poluentes Específicos: herbicidas bentazona e terbutilazina e metabolito desetil-terbutilazina; inseticida: dimetoato; metais: arsénio, bário, cobre, crómio e zinco;
- Substâncias da lista de vigilância: anti-inflamatório diclofenac; antibióticos claritromicina e azitromicina; protetor solar 4-metoxicinamato de 2-etil-hexilo; herbicidas oxadiazão e trialato; inseticida neonicotinoide imidaclopride.

No que respeita às substâncias prioritárias e aos poluentes específicos, as substâncias orgânicas que foram determinadas numa maior percentagem de estações foram o PAH benzo(a)pireno (67%), o PFOS (60%), que é um poluente global, que se encontra muito disseminado na Europa e os herbicida terbutrina (60%) e terbutilazina (33%), sendo que a terbutrina não constam da lista de produtos fitofarmacêuticos com venda autorizada em Portugal. Relativamente aos metais foram o arsénio (69%), zinco (69%) e níquel (62%).

Estes resultados, ainda preliminares, no âmbito do estudo em curso (2016-2018), serão complementados com a análise das concentrações observadas relativamente às normas de qualidade ambientais que estão definidas na legislação e nos PGRH. No que respeita às substâncias prioritárias, estão também a ser avaliadas as concentrações das substâncias pertinentes no biota (barbos nas águas interiores e mexilhões nas águas costeiras).

Quanto às substâncias da primeira lista de vigilância, destacaram-se o herbicida oxadiazão (50%), o protetor solar 4-metoxicinamato de 2-etil-hexilo (43%), o anti-inflamatório diclofenac (33%), o antibiótico azitromicina (33%) e o herbicida trialato (33%), que não consta da lista de produtos fitofarmacêuticos com venda autorizada.

A utilização dos amostradores passivos POCIS, usados na pesquisa de substâncias polares, permitiu a deteção das seguintes substâncias alvo, relativas a substâncias prioritárias e poluentes específicos: herbicidas atrazina, bentazona, diurão, isoproturão, simazina e terbutilazina e inseticida clorpirifos. No que respeita a substâncias da primeira lista de vigilância, foi confirmada a presença do inseticida neonicotinoide imidaclopride (com o POCIS) e do herbicida oxadiazão (com o SPMD). Contudo, com o SPMD, específico para substâncias orgânicas não polares, não foram detetados poluentes orgânicos persistentes (POPs), como por exemplo, PCBs e inseticidas clorados (DDT, aldrina, dieldrina e outros). Considerando o conjunto de substâncias prioritárias, poluentes específicos e substâncias da lista de vigilância que foram detetadas utilizando os amostradores passivos POCIS e SPMD, os resultados obtidos colocam claramente em evidência os pesticidas, uma vez que foi demonstrada a presença de vários herbicidas e inseticidas nas águas superficiais.

Considera-se de realçar, em particular, a deteção de vários herbicidas cuja venda não está autorizada em Portugal e na Europa (atrazina, diurão e simazina).

A amostragem passiva revelou-se uma metodologia útil e complementar da amostragem instantânea, possibilitando o “screening” de substâncias orgânicas presentes, com a obtenção de informação adicional sobre a presença de poluentes que permite racionalizar a definição de futuros programas de monitorização.

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento deste estudo deveu-se ao esforço conjunto de uma equipa da APA, a quem muito se agradece, envolvendo os seguintes Departamentos e Divisões: Departamento de Recursos Hídricos (DRH) – Divisão do Estado Qualitativo da Água (DEQA) e Divisão de Avaliação das Disponibilidades da Água (DADA); Administração de Região Hidrográfica do Norte (ARH Norte) – Divisão de Planeamento e Informação (DPI); ARH Centro – DPI; ARH Tejo e Oeste – DPI; ARH Alentejo – DPI e Divisão do Alentejo Litoral e Baixo Alentejo (DALBA); ARH Algarve – DPI; Laboratório de Referência do Ambiente.

As análises laboratoriais foram desenvolvidas, em parte, pelo LAIST - Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico, por contratação.

Pela preciosa colaboração prestada, agradece-se também ao INFARMED - Autoridade Nacional do Medicamento e Produtos de Saúde, I.P.

Agradece-se às demais instituições e pessoas que colaboraram com a APA, tornando possível a realização do presente estudo, nomeadamente às seguintes entidades: Grupo AdP – Águas de Portugal; Águas do Norte; EPAL; Águas de Santo André.

Agradece-se também ao PO SEUR - Programa Operacional Sustentabilidade e Eficiência no Uso de Recursos pelo financiamento deste estudo, no âmbito do Projeto POSEUR-03-2013-FC-000001 – *“Melhoria da Avaliação do Estado das Massas de Água”, mais especificamente na componente “Desenvolvimento e implementação de métodos inovadores na avaliação de substâncias prioritárias, de substâncias da lista de vigilância e de compostos emergentes nas massas de água e de substâncias prioritárias na biota para a melhoria da avaliação do estado químico”.*



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APA, I.P. (2017). Relatório Técnico relativo ao Projeto POSEUR-03-2013-FC-000001 - "Melhoria da avaliação do estado das massas de água", Componente “Desenvolvimento e implementação de métodos inovadores na avaliação de substâncias prioritárias, de



substâncias da lista de vigilância e de compostos emergentes nas massas de água e de substâncias prioritárias no biota para a melhoria da avaliação do estado químico” – Resultados de 2016. Departamento de Recursos Hídricos/Divisão do Estado Qualitativo da Água, Agência Portuguesa do Ambiente, I.P., Ministério do Ambiente.

Tavazzi S., Mariani G., Comero S., Ricci M., Paracchini B., Skejo H., Gawlik B.M. (2016). Water Framework Directive Watch list method. Analytical method for the determination of compounds selected for the first Surface water watch list. Joint Research Centre (JRC), EUR 27813 EN. doi:10.2788/85401.