



7, 8 e 9  
Março 2018  
ÉVORA  
Évora Hotel

GESTÃO DOS  
RECURSOS HÍDRICOS:  
NOVOS  
DESAFIOS

## POLUENTES EMERGENTES NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Rosário, JESUS<sup>1</sup>; Paula, VIANA<sup>2</sup>; Ana Rita, LOPES<sup>3</sup>; Sofia, BATISTA<sup>4</sup>; Felisbina, QUADRADO<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Licenciada e Mestre em Geologia Económica e Aplicada; Agência Portuguesa do Ambiente I.P., Departamento de Recursos Hídricos, Divisão do Estado Qualitativo da Água, Rua da Murgueira, 9/9A – Zambujal, 2610-124 Amadora, [rosarioj@apambiente.pt](mailto:rosarioj@apambiente.pt), tel.: 214728200

<sup>2</sup> Licenciada em Engenharia Química, 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](mailto:paula.viana@apambiente.pt), tel.: 214728200

<sup>3</sup> Licenciada em Geologia Económica e Aplicada e Mestre em Georecursos; 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; [ana.rita@apambiente.pt](mailto:ana.rita@apambiente.pt), tel.: 214728200

<sup>4</sup> Licenciada e Doutorada em Engenharia Agronómica, Agência Portuguesa do Ambiente I.P., Departamento de Recursos Hídricos, Divisão do Estado Qualitativo da Água, Rua da Murgueira, 9/9A – Zambujal, 2610-124 Amadora, [sofia.batista@apambiente.pt](mailto:sofia.batista@apambiente.pt), tel.: 214728200

<sup>5</sup> Licenciada em Engenharia do Ambiente; Agência Portuguesa do Ambiente I.P., Departamento de Recursos Hídricos, Divisão do Estado Qualitativo da Água, Rua da Murgueira, 9/9A – Zambujal, 2610-124 Amadora; [maria.quadrado@apambiente.pt](mailto:maria.quadrado@apambiente.pt), tel.: 214728200

### Resumo

A Diretiva Quadro da Água (Diretiva nº 2000/60/CE, de 23 de outubro) transposta para a ordem jurídica nacional pela lei da Água (Lei n.º 58/2005, de 29 de dezembro, na sua redação atual) e por legislação complementar, estabelece o enquadramento para a gestão sustentável da água, destacando-se como principal objetivo ambiental o de se alcançar o bom estado de todas as massas de água superficiais e subterrâneas.

Decorrente do artigo 17º da DQA surge a Diretiva Filha das Águas Subterrâneas, Diretiva 2006/118/CE de 12 de dezembro que estabelece os procedimentos para avaliação do estado químico das massas de água subterrâneas e que se encontra transposta para o direito nacional pelo Decreto-Lei n.º 208/2008, de 28 de outubro (relativa à proteção das águas subterrâneas contra a poluição e a deterioração), devendo a mesma ser revista de 6 em 6 anos.

Neste contexto, surge a Diretiva 2014/80/EU de 20 de junho, que altera o anexo II da Diretiva 2006/118/CE, estando transposta para o direito interno pelo Decreto-Lei n.º 34/2016, de 28 de junho.

De acordo com as disposições da Diretiva na sua atual redação, importa obter novas informações sobre outras substâncias, às quais estejam potencialmente associados riscos, pelo que, foi criado, o mecanismo da lista de vigilância (*watch list*) de poluentes nas águas subterrâneas.

Esta lista de vigilância visa melhorar a disponibilidade dos dados de monitorização das substâncias que constituem risco para as massas de água subterrâneas, incluindo poluentes emergentes, sendo um facilitador na identificação de novas substâncias que podem ser adicionadas ao Anexo I ou II da Diretiva das águas subterrâneas.

Para cumprimento das novas obrigações comunitárias, está a decorrer na Agência Portuguesa do Ambiente (APA, I.P.) um projeto que começou em 2016 e se prolonga até 2018, onde se recorre a amostragem instantânea, bem como a amostradores passivos respetivamente, para determinação quantitativa e qualitativa de substâncias nos recursos hídricos subterrâneos, com o intuito de detetar em Portugal novas substâncias, incluindo poluentes emergentes, que possam constituir risco para as massas de água. A determinação qualitativa foi direcionada para substâncias polares utilizando os amostradores passivos POCIS (*polar organic compound integrative sampler*).

Foram selecionados locais de amostragem em algumas massas de água subterrâneas, onde se considerou que, as pressões existentes, incluindo o setor urbano, agrícola e pecuária, eram representativas.

Os resultados preliminares da amostragem que decorreu em 2016 e 2017, quer com os amostradores passivos quer com a amostragem instantânea, revelaram que foram detetados medicamentos de ação farmacológica tanto para humanos como para uso veterinário, bem como diversos produtos fitofarmacêuticos.

Pretende-se com este projeto ter um panorama (*screening*) de novas substâncias, incluindo os poluentes emergentes, passíveis de se encontrar no meio hídrico subterrâneo em Portugal. Considera-se que os resultados deste projeto, permitirão no futuro, adaptar a monitorização da qualidade das águas subterrâneas às substâncias que se considerem mais relevantes. Por outro lado, esta informação será um auxiliar no processo de revisão da Diretiva das águas subterrâneas, nomeadamente em termos de substâncias a incluir nos respetivos Anexos.

**Palavras-chave:** Diretiva das Águas Subterrâneas, poluentes emergentes, amostradores passivos, amostragem instantânea.

**Tema:** Qualidade da Água e Ecossistemas.



## 1. INTRODUÇÃO

A Diretiva Quadro da Água (DQA), em especial o artigo 4º, que diz respeito aos objetivos ambientais, estabelece que os Estados-Membros devem tomar as medidas necessárias para impedir ou limitar a descarga de poluentes nas águas subterrâneas de modo a que seja evitada a deterioração do estado de todas as massas de água. O mesmo artigo, refere ainda, que devem ser aplicadas medidas para inverter quaisquer tendências significativas persistentes para o aumento da concentração de poluentes que resulte da atividade humana, de forma a reduzir, gradualmente, a poluição das águas subterrâneas.

A Diretiva Filha das águas subterrâneas (Diretiva n.º 2006/118/CE, do Parlamento e do Conselho, de 12 de dezembro, alterada pela Diretiva n.º 2018/80/EU, da Comissão, de 20 de junho), vem reforçar a proteção deste recurso e regulamentar a avaliação do estado químico, que se baseia nos poluentes e indicadores de poluição definidos na referida Diretiva e nos Planos de Gestão de Região Hidrográfica (PGRH). Para tal é necessário conhecer-se os poluentes que estão presentes nas massas de água subterrânea.

A Diretiva n.º 2014/80/EU, de 20 de junho, vem introduzir a necessidade de se obter novas informações sobre outras substâncias, às quais estejam potencialmente associados riscos, e de se estabelecer uma lista de vigilância (*watch list*) de poluentes das águas subterrâneas. Esta lista visa melhorar a disponibilidade de dados de monitorização das substâncias que constituem um risco, ou um risco potencial, para as massas de água subterrânea, e facilitar a identificação de substâncias, incluindo poluentes emergentes, que devam ser objeto da fixação de limiares ou de normas de qualidade.

## 2. OBJETIVO

O objetivo principal deste estudo é determinar especificamente nas águas subterrâneas, dado que se encontra inserido num projeto mais abrangente englobando também as águas superficiais, medicamentos de ação farmacológica e produtos fitofarmacêuticos, recorrendo quer a determinações quantitativas em amostras instantâneas, quer a análise qualitativa através de amostradores passivos (*screening*). Para além disso, também se pretende que Portugal contribua com informação para a lista de vigilância que está prevista na Diretiva Filha das águas subterrâneas.

No respeitante às águas subterrâneas, procurou-se ter uma abrangência nacional, incidindo sobre pressões significativas nas massas de água. Considerou-se que estas pressões se encontram associadas fundamentalmente a fontes de poluição difusa associadas ao sector agrícola, quer agricultura (produção vegetal), quer pecuária, bem como ao sector urbano.

Devido a diversos constrangimentos, principalmente financeiros, as amostragens nas águas subterrâneas recorrendo aos amostradores passivos estão limitadas a poucos locais. Um fator também limitante consiste em selecionar um ponto de água onde se possam instalar os amostradores, tendo a garantia que os pontos de água não sofrem bombagem durante um mês, que estão a monitorizar os níveis mais superficiais das águas subterrâneas e que os amostradores não desapareçam.

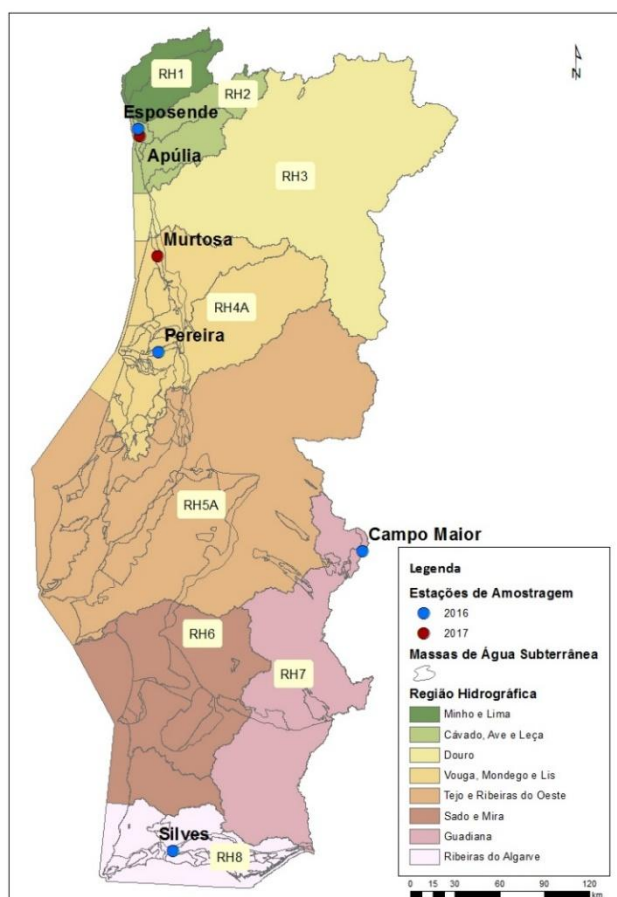
### 3. TRABALHOS DESENVOLVIDOS

No respeitante à amostragem instantânea importa referir que, em termos de produtos fitofarmacêuticos, foi definida uma lista de substâncias passíveis de serem encontradas no meio hídrico subterrâneo, resultante da amostragem que tem sido efetuada ao longo do tempo pela APA no âmbito da rede de monitorização de qualidade das águas subterrâneas, complementada com substâncias que têm também sido pesquisadas nas águas superficiais.

No que concerne aos medicamentos de ação farmacológica, a lista indicativa para as determinações analíticas, teve por base os trabalhos que estão a ser desenvolvidos no âmbito do Protocolo de colaboração APA / INFARMED.

#### 3.1. Amostragem nas águas subterrâneas

No ano de 2016, primeiro ano em que teve início o presente estudo, foram seleccionados quatro locais para a amostragem das águas subterrâneas, situado cada uma deles, na área correspondente às seguintes regiões hidrográficas (RH): Cávado, Ave e Leça (RH2), Vouga, Mondego e Lis (RH4A), Guadiana (RH7) e Ribeiras do Algarve (RH8). No ano de 2017 seleccionaram-se duas estações, uma na RH2 e outra na RH4A, conforme se indica na Figura 1.



**Figura 1** – Mapa com a localização dos locais amostrados

Conforme referido anteriormente, a escolha das estações de amostragem teve em conta quer as pressões difusas, associadas ao sector agrícola quer as pressões pontuais, ligadas ao sector urbano, existentes na envolvente da estação.

Outro aspeto que contribuiu para a seleção dos locais de amostragem, foi o facto deste estudo dos amostradores passivos, estar a decorrer em simultâneo para as massas de água superficial e, por conseguinte, tentar-se fazer as determinações em estações próximas das superficiais, para se poder comparar os resultados, uma vez que há compostos que ao serem detetados nas águas superficiais, podem também estar presentes nas águas subterrâneas.

Teve-se também em atenção o tipo de ponto de água, poço ou piezómetro, as suas características construtivas e a profundidade do nível de água nessa estação. No caso dos piezómetros, foi analisada, previamente, a profundidade a que se encontram os ralos, em especial o primeiro, uma vez que se pretende detetar as substâncias que se encontram nos níveis mais superficiais.

No Quadro 1 pode observar-se o tipo de estação onde se colocaram os amostradores passivos.

Quadro 1 – Tipo de estação onde se colocaram os amostradores passivos

Estação	Tipo de Ponto de Água	Profundidade do Nível de Água (m)
Esposende	Poço	3,5
Apúlia	Poço	1,7
Murtosa	Poço	2,3
Pereira	Piezómetro	2,1
Campo Maior	Piezómetro	21,8
Silves	Piezómetro	32,2

No respeitante aos amostradores passivos, escolheu-se o material POCIS (*polar organic chemical integrative sampler*) que possui capacidade para adsorver compostos polares.

Na colocação do amostrador passivo, procedeu-se de forma diferente na presença de poço ou piezómetro, isto é:

- ✓ No caso do poço, efetuou-se a medição da sua profundidade e do nível de água. Realizou-se uma recolha de amostra instantânea de acordo com a norma ISO 5667 parte 11, após o que se colocou o amostrador 2 m abaixo do nível de água subterrânea, com o auxílio da sonda de nível. Esta margem de altura de água permite garantir que o amostrador permaneça sempre mergulhado na água, independentemente das variações que possam ocorrer no nível de água subterrânea, quer devido a extrações na proximidade, quer ao rebaixamento regional;
- ✓ No caso dos piezómetros, realizou-se previamente também a medição do nível de água, seguido de bombagem para retirar a água que se encontrava na tubagem e no final da qual se fez a amostragem, conforme a norma ISO 5667 parte 11. Voltou-se a medir o nível, após o que se instalou o amostrador ligeiramente abaixo do primeiro

ralo, por onde a água circula, uma vez que o que se pretende é detetar as substâncias que se encontram em níveis mais superficiais. A profundidade do amostrador foi auxiliada com a sonda de nível das águas subterrâneas.

Após quatro semanas dos amostradores terem sido colocados, procedeu-se à sua recolha, foram transportados refrigerados para o laboratório e procedeu-se à congelação dos amostradores POCIS, para posterior análise. De referir que as determinações quantitativas e qualitativas foram realizadas pelo Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico.

As determinações qualitativas das substâncias orgânicas polares presentes na água subterrânea foram feitas recorrendo a um sistema de cromatografia líquida de ultra eficiência acoplado à espectrometria de massa de ultra resolução quadrupólo-tempo de voo (UPLC/QTOF-MS), sendo que a ultra resolução do TOF está entre 36,000-40,000 a m/z 226.1593, 430.9137 e 702.8636.

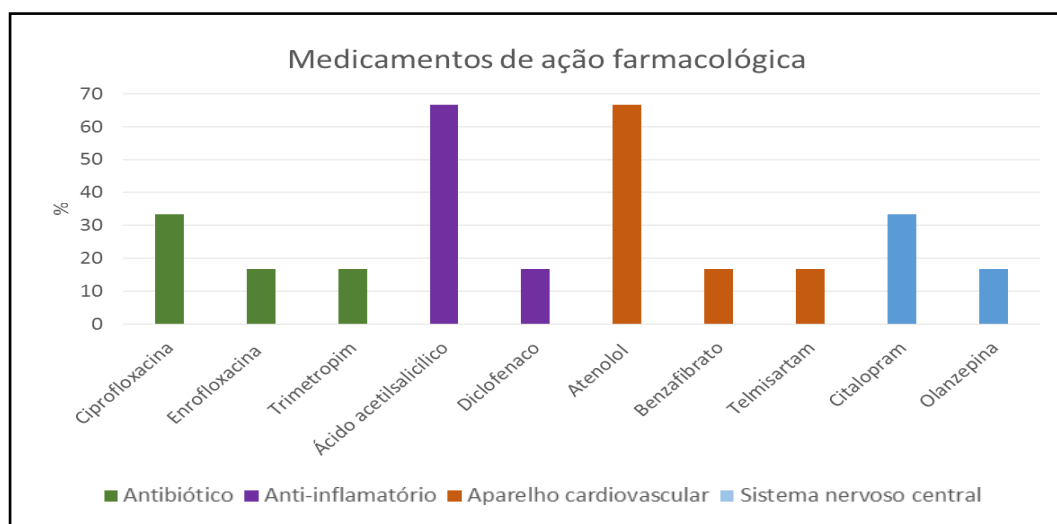
As determinações quantitativas das substâncias orgânicas, foram realizadas utilizando métodos analíticos que se baseiam na cromatografia. Os limites de quantificação foram validados em conformidade com a norma NP EN ISO/IE 17025.

No que concerne ao controlo de qualidade, para se garantir a metodologia usada, o passo da extração dos amostradores POCIS foi realizada por três vezes e o sistema UPLC-TOF-MS foi controlado com o padrão Cafeína D<sub>13</sub>.

### 3.2. Resultados preliminares obtidos nos amostradores passivos

Na análise qualitativa dos amostradores passivos das águas subterrâneas foram detetadas várias substâncias, designadamente medicamentos de ação farmacológica, produtos fitofarmacêuticos e um desregulador endócrino (Bisfenol-A).

Na Figura 2 podem observar-se os medicamentos de ação farmacológica que foram encontrados, associados por grupos farmacoterapêuticos.



**Figura 2** – Medicamentos de ação farmacológica detetados nas águas subterrâneas recorrendo aos amostradores passivos POCIS, em 2016 e 2017

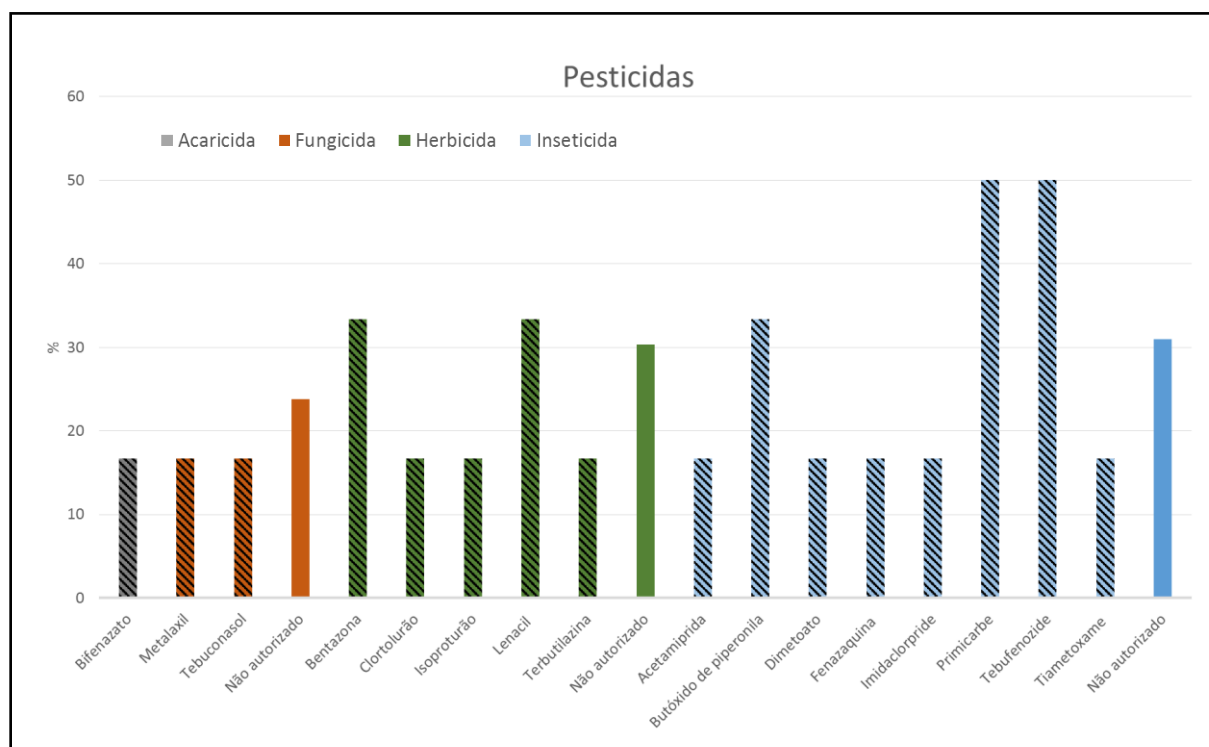


Da análise da Figura 2, verifica-se que as substâncias mais detetadas foram o atenolol, e o ácido acetilsalicílico. O primeiro utiliza-se a nível humano, enquanto o segundo indicia fundamentalmente uso veterinário, uma vez que quando é consumido por humanos, o ácido acetilsalicílico é metabolizado e poderá aparecer no ambiente como ácido salicílico.

No respeitante ainda a medicamentos de ação farmacológica, refere-se a deteção de várias substâncias utilizadas como antibióticos, anti-inflamatórios, sistema nervoso central e aparelho cardiovascular.

Destaca-se ainda que foi detetado um antibiótico de uso exclusivo veterinário (Enrofloxacina) e outro antibiótico – Ciprofloxacina – de uso veterinário e humano.

Na Figura 3 podem-se analisar os pesticidas que foram observados nos amostradores passivos até ao presente.



**Figura 3** – Pesticidas detetados nas águas subterrâneas recorrendo aos amostradores passivos POCl, em 2016 e 2017

Da análise da Figura 3 verifica-se que, em alguns grupos fitofarmacêuticos foram detetadas substâncias, cuja venda não se encontra autorizada em Portugal pela Direção Geral de Alimentação e Veterinária (DGAV). Destaca-se a percentagem elevada, da ordem dos 30%, destas substâncias nos grupos dos herbicidas e inseticidas.

### 3.3. Resultados preliminares obtidos nas amostras instantâneas

No que concerne às análises realizadas nas amostras instantâneas, foram quantificados até ao momento, as seguintes substâncias com valores muito próximos dos limites de quantificação e aparecem na zona de Esposende e Pereira:

- ✓ Medicamento de ação farmacológica, a enrofloxacina, que é um antibiótico da classe das fluoroquinolonas, de uso veterinário;
- ✓ Pesticidas: bentazona e clorpirifos.

De um modo geral, os resultados obtidos nas amostras instantâneas, na maioria dos casos, apresentam valores inferiores aos limites de quantificação dos métodos analíticos usados.

#### 4. CONCLUSÕES

A utilização dos amostradores passivos permite identificar uma série de compostos emergentes, tais como medicamentos de ação farmacológica e produtos fitofarmacêuticos, permitindo identificar as substâncias presentes no meio hidrogeológico e relacionar a sua presença com as pressões significativas identificadas nas massas de água.

Os dados preliminares obtidos até ao momento, identificaram a presença, nas águas subterrâneas, de substâncias de ação farmacológica, produtos fitofarmacêuticos e desregulador endócrino.

No que diz respeito aos produtos fitofarmacêuticos, refere-se a identificação de pesticidas cuja venda está proibida em Portugal, alguns dos quais há alguns anos. A sua deteção poderá resultar, em alguns casos, da sua persistência nas águas subterrâneas, mas também pode indiciar a sua utilização, apesar de não terem venda autorizada de acordo com a lista da Direção Geral de Alimentação e Veterinária (DGAV).

Este estudo tem-se revelado primordial para a identificação de poluentes emergentes nas águas subterrâneas, dado que as características dos amostradores passivos, de permanência na massa de água durante um mês, permite ter maior segurança da presença ou ausência destes poluentes, que de outra forma seria difícil a sua deteção no meio hídrico.

Por último, destaca-se ainda, a importância de conhecer os poluentes emergentes em Portugal, uma vez que contribui para a *watch list* das águas subterrâneas bem como para o processo de negociação de revisão da Diretiva Filha.

#### AGRADECIMENTOS

Agradece-se a preciosa colaboração da Esposende Ambiente, que tornou possível a realização do presente estudo na Região Hidrográfica do Cávado, Ave e Leça (RH2).

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); ARH Centro; ARH Alentejo; ARH Algarve; Laboratório de Referência do Ambiente.



Este trabalho foi desenvolvido no âmbito de uma candidatura ao PO SEUR - Programa Operacional Sustentabilidade e Eficiência no Uso de Recursos, 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 no biota para a melhoria da avaliação do estado químico”.



## BIBLIOGRAFIA

Diretiva n.º 2000/60/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de outubro, que estabelece um quadro de ação comunitária no domínio da política da água, transposta para a ordem jurídica interna pela Lei n.º 58/2005, de 29 de dezembro, alterada e republicada pelo Decreto-Lei n.º 130/2012, de 22 de junho

Diretiva n.º 2006/118/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de dezembro, relativa à proteção das águas subterrâneas contra a poluição e deterioração, transposta para a ordem jurídica interna pelo Decreto-Lei n.º 208/2008, de 28 de outubro

Diretiva n.º 2014/80/EU, da Comissão, de 20 de junho, que altera o anexo II da Diretiva n.º 2006/118/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa à proteção das águas subterrâneas contra a poluição e a deterioração, transposta para a ordem jurídica interna pelo Decreto-Lei n.º 34/2016, de 28 de junho