

# VULNERABILIDADE, MONITORIZAÇÃO E RISCO DE CONTAMINAÇÃO POR NITRATOS NA ZONA VULNERÁVEL DO TEJO

## VULNERABILITY, MONITORING AND RISK OF NITRATE CONTAMINATION IN TAGUS VULNERABLE ZONE

MARIA PAULA MENDES<sup>1</sup>, LUÍS RIBEIRO<sup>1</sup>, EDUARDO PARALTA<sup>1</sup>,  
SOFIA BATISTA<sup>2</sup>, EMÍLIA SILVA<sup>2</sup>, MARIA JOSÉ CEREJEIRA<sup>2</sup>,  
PEDRO LEÃO DE SOUSA<sup>2</sup>

---

### RESUMO

Em virtude das características hidrogeológicas e da ocupação agrícola intensiva, no dia 3 de Setembro de 2004, através da Portaria 1100/2004, o sector norte da zona aluvionar do Tejo foi designado zona vulnerável à poluição difusa de nitratos de origem agrícola (ZVT). Esta região abrangendo os concelhos da Golegã, Alpiarça, Santarém, Chamusca, Vila Nova da Barquinha, Constância e Torres Novas tem uma área aproximada de 19.124ha não estando contudo integrada a área protegida do Paúl de Boquilobo.

Actualmente, a ZVT está a ser estudada no âmbito do projecto AGRO 530 intitulado “Plano de Intervenção e Desenvolvimento de

um Sistema de Apoio à Decisão para o Norte da Zona Aluvionar do Tejo”. Com início em Julho de 2004, participam neste projecto, o Instituto Superior de Agronomia (ISA), que coordena, o Instituto Superior Técnico (IST) e a Direcção Regional de Agricultura do Ribatejo e Oeste (DRARO).

A partir do momento em que se designa uma área como zona vulnerável uma das obrigações processuais é a elaboração de um plano de acção (segundo o Decreto-Lei 235/97, artigo 7º). Um dos objectivos deste projecto é contribuir para uma correcta implementação daquele plano de maneira a que nessa zona se pratique uma agricultura sustentável e socialmente aceitável.

O trabalho, que agora se apresenta, pretende divulgar as principais linhas de força desse projecto. Os resultados já obtidos sobre a qualidade da água subterrânea naquela zona vulnerável, principalmente no que respeita à contaminação por nitratos e pesticidas, mostram que nas áreas envolventes da Golegã, da Azinhaga e da Chamusca ocorrem teores de nitratos muito acima do valor legal de 50 mg/l de NO<sub>3</sub>, e que num total de 89 amostras de água subterrânea, colhidas em 2004, em 27%

---

<sup>1</sup> Instituto Superior Técnico/Universidade Técnica de Lisboa, CVRM, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa. nrrib@alfa.ist.utl.pt

<sup>2</sup> Instituto Superior de Agronomia/Universidade Técnica de Lisboa, DPPF/SAPI, Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa mcerejeira@isa.utl.pt

foram detectados pelo menos, um dos pesticidas e/ou metabolitos analisados, sendo que, em 146 amostras de água subterrânea colhidas em 2005, a frequência de detecção de, pelo menos, um pesticida e/ou metabolito, foi de 38%

Estes resultados reforçam a necessidade do desenvolvimento de sistemas de apoio à decisão, particularmente para o uso sustentável de fertilizantes azotados e de pesticidas nas principais culturas da ZVT.

**Palavras-chave:** mapas de probabilidades, nitratos, pesticidas, vulnerabilidade, Zona Vulnerável do Tejo.

## ABSTRACT

Taking in account the hydrogeologic characteristics and the intensive agricultural occupation, on 3rd September of 2004, through Portaria 1100/2004, the Northern Tagus alluvium was defined vulnerable zone to diffuse pollution with nitrates from agricultural source (ZVT). This region enclosing Golegã, Alpiarça, Santarém, Chamusca, Vila Nova da Barquinha, Constância and Torres Novas councils, has an approach area of 19124 ha not integrating the Paúl de Boquilobo protection area.

Currently, ZVT is to be studied in the scope of the project AGRO 530 entitled "Intervention Plan and Support Decision System Development for the Northern Tagus Alluvium". With the beginning in July of 2004, the institutions "Instituto Superior de Agronomia" (ISA) (Coordination), "Instituto Superior Técnico" (IST) and "Direcção Regional de Agricultura do Ribatejo e Oeste" (DRARO) participate in this project.

From the moment that an area is designed as vulnerable zone, one of the procedural obligations is the elaboration of an action plan

(according to the Decree-Law 235/97, article 7º). One of the objectives of this project is to contribute for one correct implementation of the plan towards a sustainable and socially acceptable agriculture.

The work, that now is presented, intends to divulge the outlines of this project. The results already obtained on the groundwater quality in the vulnerable zone, mainly concerning nitrates and pesticides contamination, show that in the involving areas of Golegã, Azinhaga and Chamusca occur nitrates levels much higher than parametric value of 50 mg/l of  $\text{NO}_3^-$ , and that in a total of 89 groundwater samples, collected in 2004, in 27% were detected at least one of the pesticides and/or metabolites, being that, in 146 groundwater samples collected in 2005, the detection frequency of, at least, on pesticide and/or metabolite, it was of 38%.

These results reinforce the development need of support decision systems, particularly for the sustainable nitrogen fertilizer and pesticide use in the main cultures of the ZVT.

**Key-words:** nitrates, probability maps, Tagus vulnerable Zone, vulnerability.

## INTRODUÇÃO

### A Zona Vulnerável do Tejo e seu enquadramento hidrogeológico.

Em virtude das características hidrogeológicas e da ocupação agrícola intensiva, no dia 3 de Setembro de 2004, através da Portaria 1100/2004, o sector norte da zona aluvionar do Tejo foi designado zona vulnerável à poluição difusa de nitratos de origem agrícola (ZVT). Esta região abrangendo os concelhos da Golegã, Alpiarça, Santarém, Chamusca, Vila Nova da Barquinha, Constância e Torres Novas tem uma área aproximada de 19124 ha

não estando todavia integrada a área protegida do Paúl de Boquilobo (Figuras 1 e 2).

As Aluviões do Tejo são uma unidade aquífera constituída por alternâncias de areias (finas e grosseiras) ou arenitos mais ou menos argilosos, argilas e lodos, por vezes intercalados por seixos e calhaus, e cuja base é um depósito de areias com seixos e calhaus. Segundo os relatórios de sondagens efectuadas no local, a maioria dos furos capta nas areias de granulometria média com seixos e calhaus (ver Figura 3). Ora tal modelo está em concordância com ALMEIDA *et al.*, 2000 que indicam as areias e as cascalheiras da base dos depósitos aluvionares como as unidades mais transmissivas.

O escoamento subterrâneo dá-se em direcção ao rio Tejo, funcionando este como um eixo longitudinal de drenagem desta unidade aquífera. Na margem direita, na área da ZVT, os rios Almonda e Alviela, dependendo do potencial hidráulico do aquífero, podem contribuir ou para a recarga desta unidade aquífera ou este pode contribuir para o caudal daqueles cursos de água. Há a registar ainda fenómenos de drenância entre as unidades aquíferas superficiais e as mais profundas, aliás as mais produtivas, onde, em certos locais, existiu outrora, artesianismo repuxante.

### Vulnerabilidade

A vulnerabilidade é a maior ou menor capacidade de atenuação das camadas superiores do aquífero à passagem de poluentes. A vulnerabilidade intrínseca é definida através de características geológicas e hidrogeológicas, não se considerando por esse facto o factor antrópico. Já a vulnerabilidade específica considera além das características intrínsecas do meio algumas características específicas tais como a ocupação do solo ou o tipo

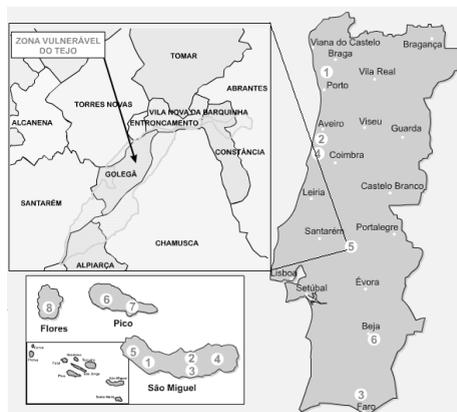
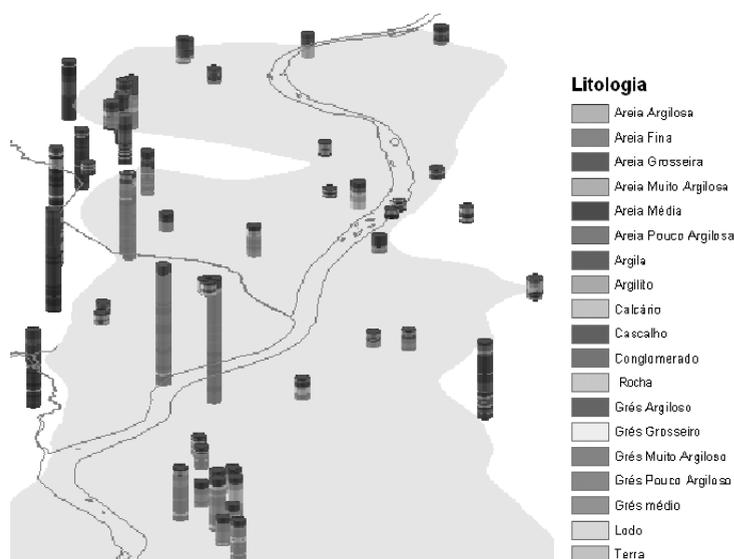


Figura 1 – Localização geográfica da ZVT.



Figura 2 – Localização da ZVT nas Aluviões do Tejo.

de contaminante. O uso de ambas as vulnerabilidades na caracterização do aquífero à susceptibilidade à contaminação tem as suas vantagens e desvantagens. Por vezes, torna-se difícil caracterizar um sistema em que não seja atribuído um peso importante à intervenção humana uma vez que esta na maioria dos casos constitui um agente modelador do meio. Por outro lado, utilizando-se, em ambas as vulnerabilidades, parâmetros em que se aplicam conhecimentos existentes à data, as cartas de vulnerabilidade estão sempre sujeitas a cartografias diferentes ao longo do tempo.



**Figura 3** – Aspecto de algumas colunas litológicas em sondagens das Aluviões do Tejo.

De qualquer modo a utilização de índices de vulnerabilidade intrínseca como o DRASTIC, (Aller *et al.*, 1987) ou o AVI, (Stempvoort *et al.*, 1993) e de vulnerabilidade específica como o IS (Ribeiro, 2005) constituem sempre uma primeira etapa em qualquer plano de ordenamento e gestão de um sistema aquífero.

Com o objectivo de corrigir duas das principais deficiências associadas ao índice DRASTIC: a redundância entre parâmetros e o sistema de ponderação arbitrário, foi expressamente desenvolvido um índice de vulnerabilidade específico que ficou conhecido com o nome Índice de Susceptibilidade (Ribeiro, 2005).

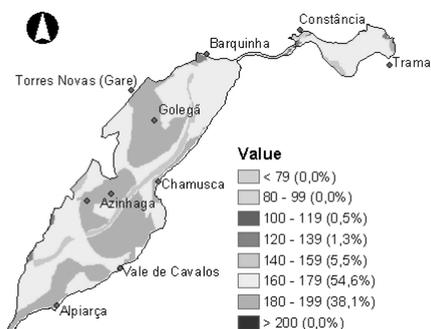
O IS como então ficou conhecido é uma adaptação do índice de vulnerabilidade intrínseco DRASTIC. Foram só considerados 4 dos 7 parâmetros do índice DRASTIC: D, R, A, T, deixando de fora os parâmetros S, I e C, por se considerarem redundantes relativamente ao parâmetro A. Foi também adicionado

um novo parâmetro LU (Land Use), a ocupação do solo.

Os pesos atribuídos a cada parâmetro também foram alterados em relação ao método DRASTIC. Para avaliar a importância relativa de cada um daqueles 5 parâmetros na construção do índice foi constituído, para esse efeito, um painel DELPHI desta vez de especialistas portugueses em hidrogeologia e áreas afins.

Desde a sua criação em 2000, que o IS tem sido aplicado na avaliação do grau de susceptibilidade à contaminação agrícola nos seguintes estudos:

- Vulnerabilidade e risco de contaminação agrícola no sistema aquífero dos gabros de Beja (Serra *et al.*, 2001; Ribeiro *et al.*, 2003).
- Vulnerabilidade aquífera e cartografia da contaminação agrícola por pesticidas e nitratos na região do Ribatejo ( Paralta *et al.*, 2001; Batista, 2003).
- Vulnerabilidade à contaminação agrícola

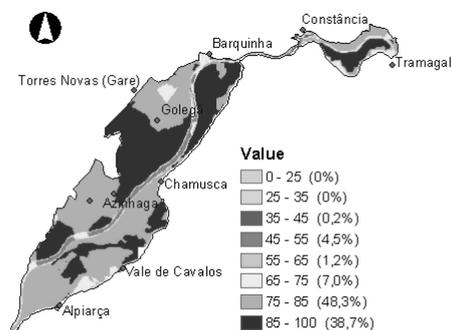


**figura 4** – mapa que representa a distribuição espacial das classes de vulnerabilidade obtidas pelo método DRASTIC no sistema aluvionar do Tejo (Adaptado Paralta *et al.*, 2001).

nos aquíferos da Campina de Faro e de Luz de Tavira (Stigter *et al.*, 2003, Stigter, 2005, Stigter *et al.*, 2006).

- Impacto dos perímetros de rega do Alqueva no sistema aquífero de Moura-Ficalho (Oliveira, 2004)
- Impacto do perímetro de rega dos Minutos no sistema aquífero de Évora- Montemor-Cuba (Mendes, 2004)
- Impacto das alterações climáticas na qualidade da água do aquífero dos gabros de Beja (Nascimento *et al.*, 2004, Nascimento & Ribeiro 2004, Veiga da Cunha *et al.*, 2005).

Para o mapeamento da vulnerabilidade da água subterrânea à contaminação agrícola, na área da Bacia Sedimentar do Tejo-Sado, Paralta *et al.*, 2001, utilizaram índices de vulnerabilidade intrínseca (DRASTIC e DRASTIC “Pesticide”), e de vulnerabilidade específica (IS). Os resultados mostram claramente que a zona do sistema aquífero das Aluviões do Tejo é de alta vulnerabilidade à contaminação agrícola (Figuras 4 e 5), existindo uma elevada correspondência entre as áreas com maior grau de vulnerabilidade e os valores mais elevados de concentração de nitratos e pesticidas observados nas águas



**Figura 5** – Mapa que representa a distribuição espacial das classes de susceptibilidade calculadas pelo método IS no sistema aluvionar do Tejo (Adaptado Paralta *et al.*, 2001).

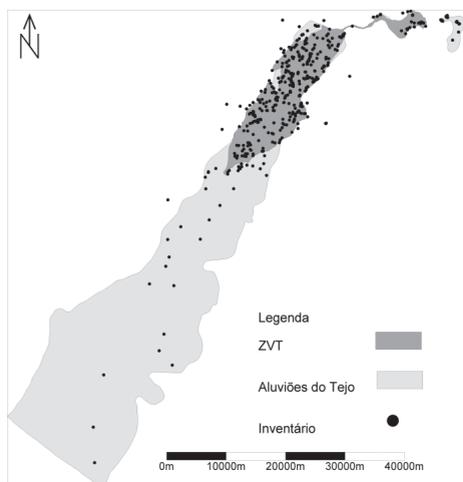
subterrâneas (Paralta *et al.*, 2001; Batista, 2003).

## MATERIAL E MÉTODOS

### Monitorização

No decurso do projecto Agro 530, implementou-se uma rede de monitorização do estado qualitativo da água subterrânea. Para além da recolha de amostras de água de origem subterrânea e superficial para análise de nitratos, pesticidas e de outros parâmetros físico-químicos, efectuou-se também uma recolha de amostras para análise de isótopos oxigénio-18 e deutério para ajudar à construção de um modelo conceptual de funcionamento hidráulico do sistema aquífero das Aluviões do Tejo.

Para o estabelecimento da rede de monitorização, foram inventariadas captações maioritariamente localizadas em áreas marcadamente de uso agrícola e com uma representatividade espacial significativa. Nesse desenho, tomou-se em conta os pontos de água que possuíam já um historial de ocorrência de pesticidas e nitratos anterior à execução deste projecto (Cerejeira, 2000, 2003) (Figura 6).



**Figura 6** – Localização dos pontos inventariados no projecto AGRO 530.

Nas campanhas de monitorização tem sido privilegiado o diálogo com os agricultores, para obtenção de informação sobre práticas agrícolas tais como o uso de fertilizantes na água de dotação (fertirrega), a área regada por captação, o período de rega e o caudal de bombagem. Tais acções tem tido também um objectivo de divulgação deste projecto e de sensibilização dos agricultores para um tema de grande actualidade como é o de agricultura e o meio ambiente.

No ano de 2004 foram realizadas duas campanhas, que decorreram de 17 a 20 de Agosto e de 13 a 17 de Setembro, onde foram colhidas amostras de água de origem subterrânea e superficial (Quadro 1). Na

primeira campanha do projecto foram analisados parâmetros hidroquímicos como o sódio ( $\text{Na}^+$ ), o cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), o potássio ( $\text{K}^+$ ), o magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), o ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ), o cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), o bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), o carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), o sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), o manganês ( $\text{Mn}^{2+}$ ), o boro ( $\text{B}^{3+}$ ) e a sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Foram igualmente analisados os isótopos oxigénio-18 ( $^{18}\text{O}$ ) e o deutério ( $^2\text{H}$ ).

Colheram-se amostras para a análise de pesticidas, seleccionados de acordo com dados de uso disponíveis e da avaliação da sua afinidade para a água e potencial de lixiviação (recorrendo a modelação). As substâncias activas e metabolitos sujeitos a análise nas amostras de água colhidas foram: herbicidas alacloro, atrazina, diclobenil, etofumesato, metolaclo, metribuzina, pendimetalina, prometrina, propazina, simazina, terbutilazina, terbutrina e trifluralina; insecticidas clorpirifos,  $\alpha$  e  $\beta$ -endossulfão, lindano e pirimicarbe e metabolitos desetilatrazina (DEA) e desisopropilatrazina-(DIA), metabolitos da atrazina.

No Quadro 2 apresentam-se os pontos de água monitorizados no ano de 2005 com indicação da sua origem. As três campanhas realizaram-se de 22 a 24 de Março, de 5 a 7 de Julho e em Setembro nos dias 27 e 28.

Em todos os pontos monitorizados foram medidos parâmetros físico-químicos “in situ” como a condutividade eléctrica e o pH.

As épocas de amostragem de água foram seleccionadas de modo a cobrir os diversos períodos de actividade agrícola, nomeada-

**Quadro 1** – Inventário de 2004.

Data	Estação do ano	Parâmetro	Origem subterrânea	Origem superficial
		$\text{NO}_3^-$	99	12
Ag 04	Verão	$\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{HCO}_3^-$ ,	38	5
Set 04		$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{K}^+$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{HCO}_3^-$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{B}^{3+}$ , $\text{SiO}_2$ .		
		Pesticidas	89	30

**Quadro 2** – Inventário de 2005.

Data	Estação do ano	Parâmetro	Origem subterrânea	Origem superficial
Mar 05	Primavera	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	41	8
		Pesticidas	41	14
Jul 05	Verão	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	66	14
		Pesticidas	63	13
Set 05	Outono	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44	18
		Pesticidas	42	13

mente a rega e os de tratamentos com fertilizantes e pesticidas.

## RESULTADOS

### Nitratos

#### *Análise estatística*

Foi realizado primeiramente um tratamento estatístico clássico sobre os valores de concentração dos nitratos de captações, com o intuito de avaliar o comportamento dos teores de nitratos em dois anos consecutivos no período do Verão. Para tal foram comparados os valores de nitratos dos pontos de água subterrâneos comuns ao Verão de 2004 (datados de 17 a 20 de Agosto e de 13 a 17 de Setembro) e ao Verão de 2005 (datados de 5 a 7 de Julho).

Na Figura 7 apresentam-se os diagramas de extremos e quartis relativos aos teores de nitratos de Julho e Agosto de 2004 e de Julho de 2005.

Para a elaboração destes diagramas foram utilizados valores de nitratos observados em 14 captações na margem esquerda e em 19 situadas na margem direita.

Na margem esquerda foi registada uma diminuição dos valores medianos de concentração dos nitratos do Verão de 2004 para o Verão de 2005, respectivamente, de 34 mg/l para 18 mg/l.

A variável apresenta sempre, em ambas

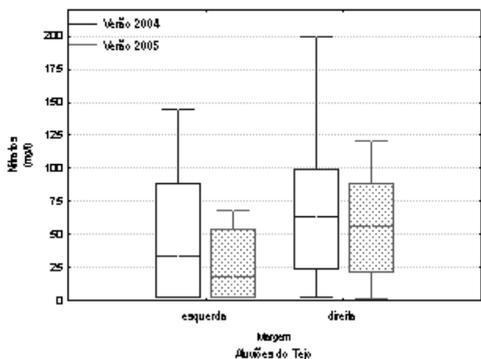
as épocas, uma distribuição assimétrica positiva, com valores medianos abaixo do valor limite legal de 50 mg/l. No Verão de 2004, ocorre uma maior dispersão dos valores com valores de concentração máxima de 144 mg/l em 2004 e de 68 mg/l em 2005. O gráfico mostra igualmente que ocorreu um nítido decréscimo das concentrações de nitratos do Verão de 2004 para o Verão de 2005.

Na margem direita os valores medianos de concentração de nitratos estão, para os 2 anos, acima do valor de 50 mg/l. No Verão de 2004 obteve-se um valor mediano de 64 mg/l superior ao valor de 56 mg/l observado no Verão de 2005.

#### *Análise geoestatística*

A utilização de técnicas geoestatísticas de indicatriz permite a elaboração de mapas de probabilidade dos valores de um parâmetro excederem um determinado valor de corte. Estes mapas são muito úteis para os decisores, devido à sua fácil interpretação, havendo a possibilidade de produzir tantos mapas quantos os valores limite utilizados (Ribeiro *et al.*, 1997; Ribeiro, 1998; Paralta & Ribeiro, 2000; Ribeiro & Paralta, 2002; Stigter, 2005).

A ideia base da krigagem da indicatriz é a discretização da amplitude de variação dos dados de concentração de nitratos por um conjunto de valores de corte, que no nosso caso, será o de 50 mg/l estipulado no Decreto-Lei 235/97. Cada valor de concentração de nitratos original é transformado binariamente



**Figura 7** – Diagramas de caixa de extremos e quartis das concentrações de nitratos observadas no Verão de 2004 (Julho e Agosto) e no Verão de 2005 (Julho).

no valor 1 se exceder um valor limite e 0 no caso contrário.

Foram utilizados apenas os dados comuns aos dois anos (campanhas de Agosto e Setembro de 2004 e de Julho de 2005). Foram utilizados, na margem direita, 19 pontos e apenas 14 na margem esquerda.

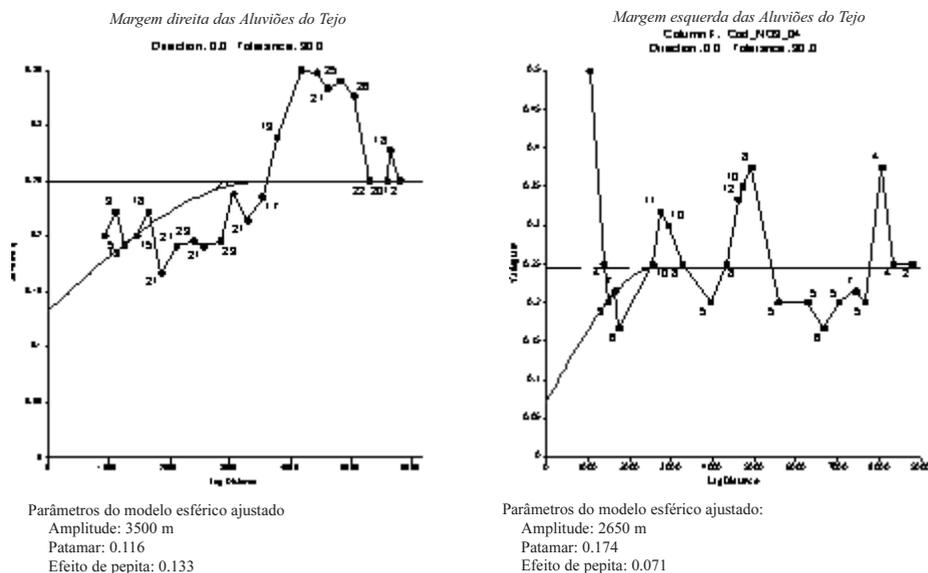
Na Figura 8 pode-se observar os semi-variogramas experimentais omnidireccionais e os modelos esféricos ajustados para o Verão de 2004.

Da interpolação, por krigagem, da variável indicatriz obtêm-se mapas de iso-probabilidades da concentração de nitratos da água subterrânea poder exceder os 50 mg/l (Figura 9).

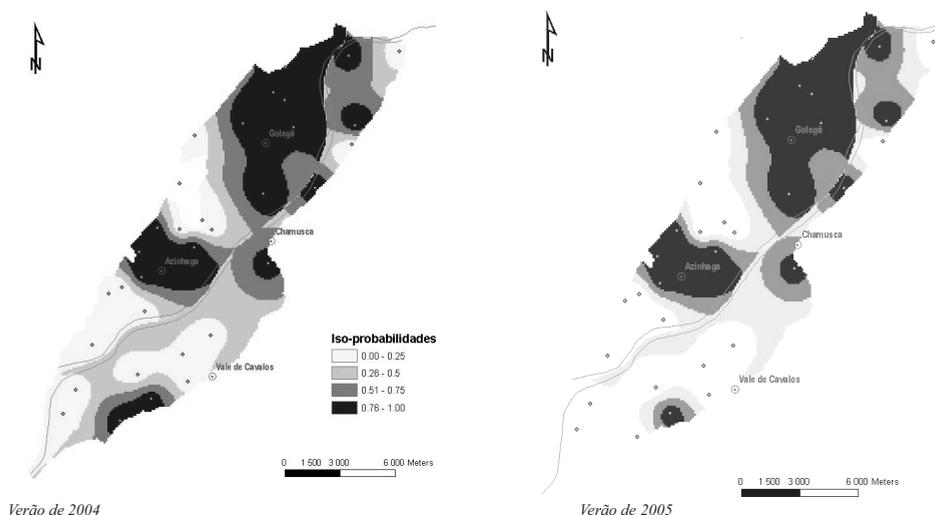
Os resultados mostram, que na margem direita das Aluviões do Tejo, as áreas de maior probabilidade de ocorrência de teores nitratos acima dos 50 mg/l localizam-se na área envolvente da Golegã e da Azinhaga. Na margem esquerda das Aluviões, a área circundante da Chamusca apresenta igualmente um maior risco de contaminação, com valores de probabilidade acima dos 75%.

**Pesticidas**

No sentido de proteger a qualidade da água e prevenir riscos para a saúde humana, foram implementadas várias Directivas a nível da



**Figura 8** – Semi-variogramas experimentais omnidireccionais e respectivos modelos ajustados para a variável indicatriz de nitrato (Verão 2004).



**Figura 9** – Mapas de iso-probabilidades das concentrações de nitratos excederem os 50 mg/l na ZVT.

Comunidade Europeia, como a Directiva 80/778/CEE e Directiva 98/83/CE, relativas à qualidade da água destinada ao consumo humano. Com estas Directivas foram fixadas concentrações máximas admissíveis (valores paramétricos) de pesticidas na água de consumo humano, de 0,1 mg/L para os pesticidas individuais e de 0,5 mg/L para a totalidade dos pesticidas presentes na água. De referir que com este valor de 0,1 mg/L, inicialmente definido no âmbito da Directiva 80/778/CEE, a Comissão Europeia expressou o seu ponto de vista, segundo o qual os pesticidas não devem estar presentes na água para consumo humano. De facto, este valor, que não se baseia em estudos toxicológicos, traduz um princípio de precaução, tendo sido estabelecido com base nos limites de detecção dos métodos analíticos existentes à data da sua primeira referência.

No âmbito da Directiva-Quadro da Água foi definida uma lista de substâncias prioritárias, a ser revista periodicamente, que inclui vários pesticidas: alacloro, atrazina, clorfenvinfos, clorpirifos, diurão, endossulfão, HCH, hexaclorobenzeno, isoproturão, lindano, pentaclorofenol, simazina e trifluralina.

Na Proposta de Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho relativa à protecção das águas subterrâneas contra a poluição, foi também definido o valor de 0,1 mg/L como norma de qualidade para os pesticidas na água subterrânea.

Com os estudos desenvolvidos no âmbito do projecto AGRO 530, pretende-se contribuir para o desenvolvimento de uma rede de monitorização, não só de nitratos, mas também de pesticidas, bem como para a criação de um sistema de apoio à decisão, de forma a auxiliar os técnicos agrícolas e os agricultores da região a fazerem uma melhor gestão de factores que influenciam a ocorrência de contaminações por pesticidas e nitratos nos recursos hídricos subterrâneos, visando uma agricultura sustentável e redução dos impactes ambientais.

No âmbito do referido projecto, apresenta-se uma síntese dos resultados preliminares obtidos, em 2004 e 2005, relativamente à frequência de detecção dos pesticidas e/ou metabolitos em análise em amostras de água subterrânea colhidas em ecossistemas agrícolas da Zona Aluvionar do Tejo. Os valores das concentrações de pesticidas e/ou metabo-

litos obtidos na campanha do Verão de 2004 foram, ainda, utilizados para a elaboração de uma carta de risco, com sobreposição espacial dos níveis totais de pesticidas obtidos na campanha de Março de 2005.

Para além destes resultados relativos a águas subterrâneas, obtiveram-se, também, resultados referentes à exposição e efeitos de pesticidas em águas superficiais da Zona Aluvionar Norte do Tejo (Amaral, 2004; Barros, 2005) que, como referido, não se incluem no presente trabalho.

No total de 89 amostras de água subterrânea colhidas em 2004, observou-se em 27% das amostras a detecção de, pelo menos, um dos pesticidas e/ou metabolitos em análise, sendo que, em 146 amostras de água subterrânea colhidas em 2005, a frequência de detecção de, pelo menos, um pesticida e/ou metabolito, foi de 38% (Quadro 3).

No total de amostras de água subterrânea analisadas em 2004 e 2005, 19% apresentaram níveis de, pelo menos, um dos compostos, superiores a 0,1 mg/L, valor paramétrico em águas para consumo humano (Decreto-Lei n.º 243/01). Nas amostras provenientes de captações de abastecimento público e privadas observou-se, respectivamente, que em 6 e 23% das amostras analisadas em 2004, a concentração de, pelo menos, um dos pesticidas e/ou metabolitos foi superior a 0,1 mg/L, sendo que,

em 2005, foi de 6% e 21% (Quadro 3).

No Quadro 4 apresenta-se a frequência de detecção, para cada um dos pesticidas e metabolitos analisados, das amostras de água subterrânea colhidas em 2004 e 2005.

Os pesticidas e metabolitos que apresentaram maiores frequências de detecção, nomeadamente em concentrações superiores a 0,1mg/L, foram a atrazina, o metabolito da atrazina-desetilatraxina (DEA) e alacloro. Foram também detectados, com menor frequência, o etofumesato, metolacloro, simazina, lindano, a-endossulfão, metribuzina, b-endossulfão e prometrina. O insecticida clorpirifos e o metabolito da atrazina-desisopropilatraxina (DIA) foram detectados pontualmente (Quadro 4). De referir que os pesticidas diclobenil, pendimetalina, pirimicarbe, propazina, terbutilazina, terbutrina, trifluralina foram sujeitos a análise, mas não foram detectados nas amostras de água subterrânea, em 2004 e 2005.

De referir que a atrazina e a simazina se encontram entre os pesticidas mais frequentemente detectados em águas subterrâneas, a nível mundial e em estudos anteriormente efectuados em Portugal. Por este motivo, ambos foram excluídos do Anexo I da Directiva 91/414/CEE, após o processo de reavaliação das substâncias activas, no âmbito da referida Directiva, tendo sido estipuladas

**Quadro 3** – Frequência de detecção (%) de, pelo menos, um dos pesticidas e/ou metabolitos analisados, nas amostras de água subterrânea colhidas em 2004 e 2005.

Tipo de amostra	2004				2005						
	analisadas	com detecção positiva		>0,1 µg/L		N. de amostras*		com detecção positiva		>0,1 µg/L	
		(n.º)	(%)	(n.º)	(%)	analisadas	(n.º)	(%)	(n.º)	(%)	
Subterrânea											
Abastecimento público	18	2	11	1	6	18	4	22	1	6	
Privada	71	22	31	16	23	128	51	40	27	21	
Total	89	24	27	17	19	146	55	38	28	19	

\*Para cada amostra considerou-se o nível de concentração (mg/L) mais elevado detectado de, pelo menos, um dos pesticidas e/ou metabolitos em análise.

<LD – inferior ao limite de detecção.

**Quadro 4** – Frequência de detecção (%), para cada um dos pesticidas e metabolitos analisados, das amostras de água subterrânea colhidas em 2004 e 2005.

Pesticidas e metabolitos analisados (culturas)	2004					2005				
	analisadas	com detecção positiva		N. de amostras >0,1 µg/L		analisadas	com detecção positiva		N. de amostras >0,1 µg/L	
		(n.º)	(%)	(n.º)	(%)		(n.º)	(%)	(n.º)	(%)
alaclo-ro (B, M)	89	11	12	9	10	146	11	8	8	5
atrazina (M) <sup>(1)</sup>	89	53	60	14	16	146	46	32	14	10
clorpirifos (B, Bet, M, T)	89	0	0	0	0	146	1	1	0	0
DEA (M)	89	11	12	8	9	146	15	10	0	0
DIA (M)	89	1	1	0	0	146	0	0	0	0
α-endossulfão (M,T)	89	1	1	1	1	146	5	3	1	1
β-endossulfão (M, T)	89	1	1	1	1	146	3	2	0	0
etofumesato (Bet)	89	9	10	4	4	146	8	5	1	1
lindano <sup>(2)</sup>	89	1	1	1	1	146	6	4	4	3
metolacloro (M)	89	5	6	3	3	146	9	6	6	4
metribuzina (B, T)	89	2	2	2	2	146	4	3	4	3
prometrina (B)	89	1	1	1	1	146	2	1	1	1
simazina <sup>(3)</sup>	89	3	3	2	2	146	6	4	2	1

B – batata; Bet – beterraba; M – milho; T – tomate;

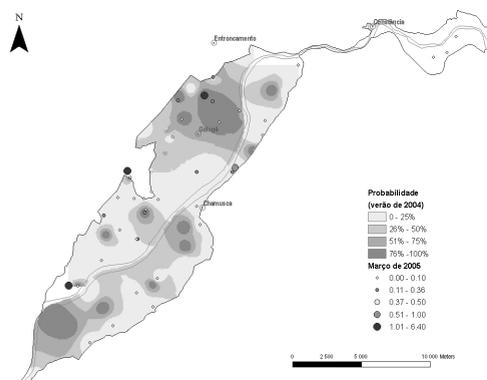
(1) Uso proibido a partir de 31 de Dezembro de 2007;

(2) Fora de mercado desde 20/06/2001. Antes desta data esteve homologado para culturas como batata, hortícolas, milho, tomate e outras.

(3) Uso proibido desde Setembro de 2005. Antes desta data estava homologada para vinha e fruteiras.

Nota: Os pesticidas foram analisados por GC-MS, após extracção por SPME. Os limites de detecção variam entre 0,0001mg/L (trifluralina) e 0,07mg/L (DIA).

as datas de retirada de mercado, em Portugal, de 10/09/2005 para a simazina e 31/12/2007



**Figura 10** – Variação espacial dos resultados obtidos, relativos aos níveis totais de pesticidas (soma-tório da concentração dos vários pesticidas detectados, mg/L), na campanha de Março de 2005, sobrepostos à carta de iso-probabilidades calculada para a campanha de 2004 (probabilidade dos níveis totais de pesticidas excederem 0,5mg/L).

para a atrazina. Os resultados obtidos para a atrazina, pesticida mais frequentemente detectado, particularmente em concentrações superiores a 0,1mg/L, resultam do seu importante uso, elevado potencial de lixiviação e vulnerabilidade hidrogeológica da região.

De salientar a ocorrência conjunta de vários pesticidas nas amostras de água subterrânea, pelo que se reveste de elevada importância a determinação dos níveis totais de pesticidas, bem como a avaliação da sua distribuição espacial. Assim, apresenta-se na Figura 10 a variação espacial dos resultados obtidos, relativos aos níveis totais de pesticidas (soma-tório da concentração dos vários pesticidas detectados, mg/L), na campanha de Março de 2005, sobrepostos à carta de risco calculada para a campanha de 2004 (probabilidade dos níveis totais de pesticidas excederem 0,5mg/L).

Para alguns locais de amostragem,

constatou-se uma variação dos níveis dos pesticidas e metabolitos detectados, o que poderá estar relacionado com o período de aplicação dos pesticidas e da rega.

## CONCLUSÕES

Da aplicação de vários métodos de avaliação de vulnerabilidade, quer intrínsecos, quer específicos ao sistema aquífero aluvionar do Tejo, conclui-se que esta extensa área é de alta vulnerabilidade à contaminação de origem agrícola.

Os valores elevados quer de nitratos, quer de pesticidas, observados em diversas captações comprovam esse facto, o que levou a Comunidade Europeia a designar, num primeiro a tempo, a zona norte como zona vulnerável de acordo com a Directiva 91/676

O projecto AGRO 530 pretende ser um complemento do plano de acção da ZVT, e como tal foi implementada uma rede de monitorização específica, a ser operada no futuro pela entidade competente, que é a DRARO.

Uma análise estatística dos valores de nitratos mostrou que, tanto na margem esquerda, como na margem direita das Aluviões do Tejo existe uma contaminação generalizada das águas subterrâneas com valores medianos mais elevados na 2ª margem.

Com o auxílio de técnicas geoestatísticas de indicatriz foram elaborados mapas de isoprobabilidade dos teores de nitratos excederem os 50 mg/l. Os mapas obtidos, quer em 2004, quer em 2005, mostram que as áreas envolventes da Golegã e da Azinhaga, na margem direita, e a área circundante da Chamusca, na margem esquerda, são as que apresentam maior risco e por esse motivo prioritárias ao estabelecimento dum plano de acção, conducente à redução progressiva dos nitratos nas águas subterrâneas.

Ocorrem ainda na água subterrânea desta área diversos pesticidas, em concentrações superiores a 0,1mg/L, em particular os herbicidas atrazina (e seu metabolito desetilatraxina, DEA) e alacloro, devido ao potencial de lixiviação e à elevada vulnerabilidade hidrogeológica da região.

Os resultados obtidos reforçam a necessidade urgente de desenvolver um sistema de apoio à decisão, particularmente para o uso sustentável de fertilizantes azotados e de pesticidas nas principais culturas do sector norte do sistema aquífero das Aluviões do Tejo, especialmente naquela áreas mais susceptíveis à poluição.

## AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Nacional de Investigação Agrária e das Pescas (INIAP) do Ministério da Agricultura, e do Desenvolvimento Rural e das Pescas pelo financiamento no âmbito do Programa Agro, Acção 530 “Plano de Intervenção e Desenvolvimento de um Sistema de Apoio à Decisão para o Norte da Zona Aluvionar do Tejo” (2004-2006).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aller, L.; Bennet, T.; Lehr, J. H. & Petty, R. J. (1987) - *Drastic: a standardized system for evaluation groundwater pollution using hydrogeologic settings*. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Ada, Oklahoma, EPA 600/2-85/018.
- Almeida, C., Mendonça, J. L. L., Jesus, M. R. & Gomes, A. J. (2000) - *Sistemas Aquíferos de Portugal: Aluviões do Tejo (T7)*. Instituto Nacional da Água, Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos.
- Amaral, S. (2004) - *Avaliação do impacte do uso de pesticidas na qualidade de água superficial da Reserva Natural do Paul de Boquilobo e de áreas agrícolas envolventes*. Relatório Final Eng. Ambiente, Instituto Superior de Agronomia, 49pp.

- Barros, R. (2005) - *Avaliação da exposição e dos efeitos tóxicos de pesticidas para o biota aquático em águas superficiais e sedimentos da Zona Aluvionar Norte do Tejo*. Relatório Final Eng. Agronómica, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, 49pp.
- Batista, S. (2003). *Exposição da água subterrânea a pesticidas e nitratos em ecossistemas agrícolas do Ribatejo oeste e da Beira Litoral*. Dissertação de Doutoramento, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa, 469 pp.
- Cerejeira, M.J., Silva, E., Batista, S., Trancoso, A., Centeno, M.S. & Silva-Fernandes, A.M. (2000) – Simazine, metribuzine and nitrates in ground water of agricultural areas of Portugal. *Toxicological and Environmental Chemistry* 75: 245-253.
- Cerejeira, M.J., Viana, P., Batista, S., Pereira, T., Silva, E., Valério, M.J., Silva, A., Ferreira, M. & Silva-Fernandes, A.M. (2003) – Pesticides in Portuguese surface and ground waters. *Water Research* 37: 1055-1063.
- Mendes, M.P. (2004) - *Impacte do Perímetro de Rega dos Minutos na Qualidade da Água Subterrânea do Sistema Aquífero Évora-Montemor-Cuba*. Dissertação de Mestrado em Georrecursos, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 108 pp.
- Nascimento J. & Ribeiro L (2004) - Effect of Climatic Change in Groundwater Resources of Portugal: Some Preliminary Results. *Abstracts Book of 32<sup>nd</sup> International Geological Congress*, 38-3, Part I, p.201, Florence, Italy
- Nascimento J., Ribeiro L., Veiga da Cunha L. Oliveira R. (2004) – Impacto das Alterações Climáticas nos Recursos Hídricos Subterrâneos de Portugal Continental: Alguns Resultados Preliminares. *Tecnologia da Água*, nº 28- edição II, 42-51, ed. Reed Business Information, Lisboa.
- Oliveira, E. (2004) - *Vulnerabilidade e Caracterização da Qualidade da Água do Sistema Aquífero de Moura-Ficalho*. Dissertação de Mestrado em Georrecursos, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- Oliveira, M. M., Novo, M. E., Moinante, M. J. & Lobo Ferreira, J. P. (2000) - *Plano de Bacia Hidrográfica do Rio Tejo. 1ª Fase - Análise e Diagnóstico da Situação Actual, Anexo Temático 4-Recursos Hídricos Subterrâneos, Tomo A - Caracterização Hidrogeológica*, LNEC. 607/1/13022, Lisboa, 379 pp.
- Paralta, E. & Ribeiro, L. (2000) – Análise Variográfica e Cartografia de Risco da Contaminação por Nitratos na Região de Beja. *Recursos Hídricos* 21 (3): 47-58.
- Paralta E., Oliveira M., Batista S., Francés A., Ribeiro L. & Cerejeira M.J. (2001) - Aplicação de SIG na Avaliação da Vulnerabilidade Aquífera e Cartografia da Contaminação Agrícola por Pesticidas e Nitratos na Região do Ribatejo. *Actas do Seminário "A Hidroinformática em Portugal"*, LNEC, Lisboa, 15 e 16 Novembro, 16 pp, CDROM.
- Ribeiro, L. (1998) - Application of Non-Parametric Geostatistical Methods in Saline Groundwater Pollution Study due to Evaporite Domes Leaching. In: Herbert M. & Kovar K. (Eds.). *Proc. of the GQ98 International Conference on Groundwater Quality: Remediation and Protection*. Tubingen, Germany, TGA, C36, pp. 141-143.
- Ribeiro, L. (2005) –Um Novo Índice de Vulnerabilidade Específico de Aquíferos à Contaminação: Formulação e Aplicações. *Actas do 7º SILUSBA-APRH*, Évora, 15pp.
- Ribeiro L. & Paralta E. (2002) - Stochastic Modelling of Space-Time Variability of Nitrate Pollution Using Indicator Geostatistics and Transition Probability. *Acta Universitatis Carolinae – Geologica* 2002 46 (2/3): 163-166.
- Ribeiro L., Pina P. & Muge F. (1997) - Contribution of Indicator Geostatistics and Mathematical Morphology to the Characterization of Aquifer Heterogeneities in the Vicinities of Waste Disposal Sites. In: Marinos P.G., Koukis G.C., Tsiambaos G.C. & Stournaras G.C. (Eds). *Engineering Geology and the Environment*. A.A, Balkema, Rotterdam, vol.2, pp. 2127-2132.
- Ribeiro L., Serra E., Paralta E. & Nascimento, J. (2003) - Nitrate Pollution in Hardrock Formations: Vulnerability and Risk Evaluation by Geomathematical Methods in Serpa-Brinches Aquifer (South Portugal). In: Krázný, J.; Hrkal, Z. & Bruthans, J. (Eds.) *Proc of IAH International Conference on 'Groundwater in Fractured Rocks'*. Prague, Czech Republic, pp. 377-378.
- Stempvoort V., Ewert D. & Wassenaar L. (1993) - *Aquífer Vulnerability Index: A GIS compatible method for groundwater vulnerability mapping*.
- Stigter, T. (2005). *Integrated Analysis of Hydrogeochemistry and Assessment of Groundwater Contamination Induced by Agricultural Practises*. Dissertação de Doutoramento, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 195 pp.
- Stigter, T.Y., Almeida, P., Carvalho Dill, A.M.M. & Ribeiro, L. (2003) - Influence of Irrigation on Groundwater Nitrate Concentrations in Areas Considered to Have Low Vulnerability to Contamination. In: Usunoff, E. (Ed.) *Special Issue*

- on Groundwater and Human Development, Selected Papers on Hydrogeology*. A.A Balkema, Rotterdam, chapter 7, pp. 67-84.
- Stigter, T.Y., Ribeiro, L. & Carvalho Dill, A.M.M. (2006) – Evaluation of an Intrinsic and a Specific Vulnerability Assessment Method in Comparison with Groundwater Salinisation and Nitrate Contamination Levels in Two Agricultural Regions in the South of Portugal, *Hydrogeology Journal* 14 (1-2): 79-99.
- Veiga da Cunha L, Ribeiro L., Oliveira R. & Nascimento J. (2005) - Recursos Hídricos, cap. 5, *Climate Change in Portugal: Scenarios, Impacts and Adaptation Measures (SIAM –fase II)*, edições Gradiva (no prelo).