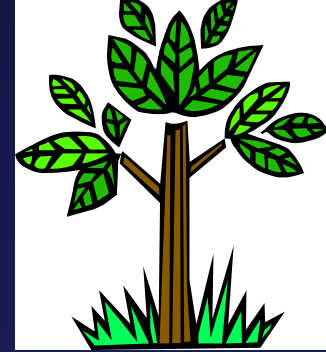




# Avaliação dos pesticidas utilizados em Portugal e sua monitorização na água destinada ao consumo humano

Vitor Vale Cardoso  
Maria João A.G. Benoliel  
Elisabete Ferreira





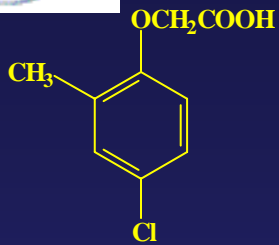
# Pesticidas

**Conjunto de substâncias químicas utilizadas para destruir espécies animais ou vegetais consideradas indesejáveis ou prejudiciais em diversas áreas:**

- **Agricultura: eliminação de insectos, parasitas, fungos, ervas**
- **Indústria: conservação de produtos têxteis, papel, tinta**
- **Construção: conservação ou desinfecção de madeiras**
- **Destruição de ervas daninhas ao longo das vias de transporte (vias férreas, estradas)**



# Classificação dos Pesticidas



MCPA (H)

Tipo de acção

Insecticidas

Herbicidas

Fungicidas

Nematodidas

Acaricidas

Algicidas

Rodenticidas

Controladores orgânicos de secreções viscosas

Produtos afins e seus metabolitos, produtos de degradação e de reacção

Natureza Química

Organofosforados

Triazínicos

Organoclorados

Carbamatos

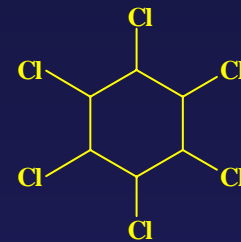
Piretróides

Fenilureias

Ditiocarbamatos

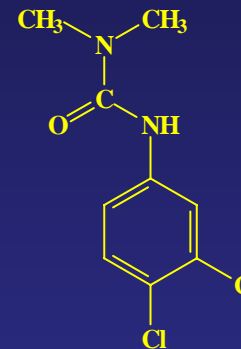
Ácidos fenoxicarboxílicos

Bipiridilo

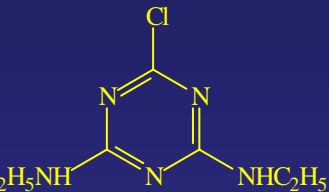


HCH (I)

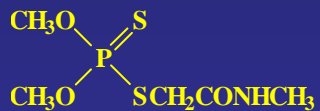
(isómeros  $\alpha, \beta, \delta, \gamma$ )



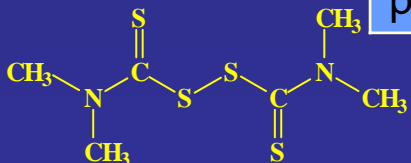
Diurão (H)



Simazina (H)



Dimetoato (I)



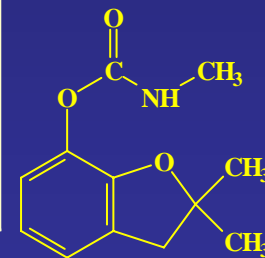
Tirame (F)



Paraquato (H)



Amitrol (H)



Carbofurão (I)



# Produtos Fitofarmacêuticos

Decreto-Lei nº 94/98

Directiva nº 91/414/CEE

## HOMOLOGAÇÃO:

Processo pelo qual a DGPC aprova a colocação no mercado e a utilização de um produto fitofarmacêutico através de uma concessão de uma Autorização, com base na avaliação de um conjunto de dados técnico-científicos que demonstrem que o produto é:

Eficaz

Seguro para o Homem e Meio Ambiente

Decreto-Lei nº 121/2002

Directiva nº 98/8/CE



## Produtos Biocidas

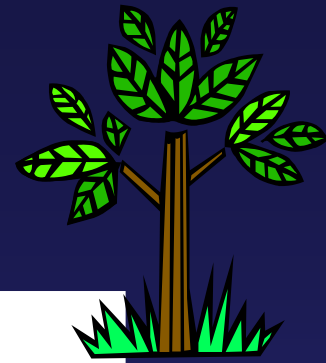


# Lista de Produtos Fitofarmacêuticos homologados em Portugal

Grupos de produtos fitofarmacêuticos	Nº de substâncias activas individuais	Nº de misturas de substâncias activas
Algicidas	2	-
Atractivos	-	1
Feromonas	1	3
Fungicidas	56	56
Herbicidas	60	38
Insecticidas e Acaricidas	69	9
Molhantes e outros adjuvantes	4	1
Moluscicidas	3	-
Nematodocidas	9	-
Reguladores de crescimento	11	7
Repulsivos	1	1
Rodenticidas	4	-
Total	220	116



# Pesticidas no meio aquático

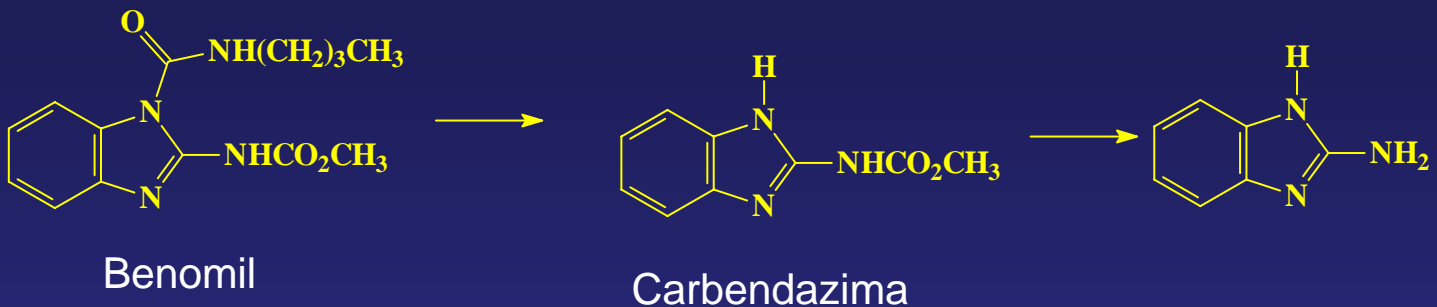


- **Uso incorrecto de pesticidas na agricultura**
- **Poluição difusa de disseminação (arrastamento de pesticidas pulverizados pelo vento, lixiviação, escoamento superficial)**
- **Descargas de efluentes urbanos e industriais**

- **Substância activa da formulação dos produtos fitofarmacêuticos**
- **Contaminantes que existem como impurezas na substância activa**
- **Aditivos que são misturados com a substância activa (agentes molhantes, solventes ou diluentes, agentes ligantes, conservantes e agentes emulsionantes)**
- **Compostos de degradação que são formados durante a degradação fotoquímica, microbiológica ou química da substância activa**



# Reacções de degradação de pesticidas



Reacção rápida no meio ambiente (tempo de semi-vida) em contacto com a água:

$DT_{50}$  = 2 horas (água)

$DT_{50}$  = 19 horas (solo) em condições de humidade

Carbendazima: conversão em 2-aminobenzimidazole

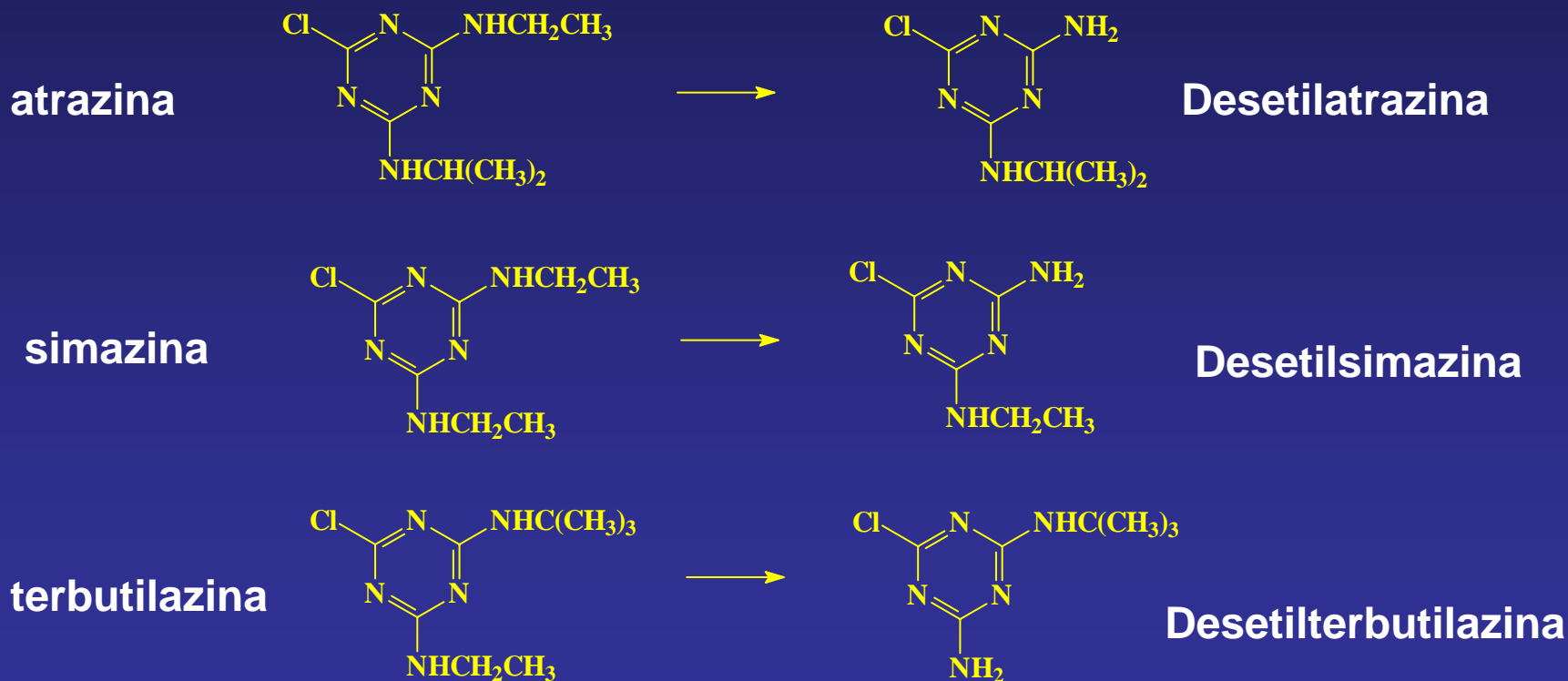
$DT_{50}$  = 2 meses (água; condições aeróbias)

$DT_{50}$  = 25 meses (água; condições anaeróbias)



# Metabolitos a pesquisar

Deverá ser dada uma especial atenção aos pesticidas de características polares (aplicação elevada) e aos seus produtos de degradação, que também possuem uma toxicidade elevada.







# OMS – “Guidelines for Drinking-water Quality” (2004)

Pest.. homologados	Valor guia(μg/L)	Pest.. não homologados	Valor guia (μg/L)
Alacloro	20	Aldrina	0,030
Aldicarbe	10	Dialdrina	0,030
Atrazina	2	Clordano	0,2
Bentazona	Sem valor guia	Cianazina	0,6
Carbofurão	7	DDT e metabolitos	1
Clorpirifos	30	Diclorprope	100
Clortolurão	30	Endrina	0,6
2,4-D	30	Fenoprope	9
1,3-dicloropropeno	20	Metoxicloro	20
Dimetoato	6	Pentaclorofenol	9
Endossulfão	Sem valor guia	Piriproxifeno	300
Isoproturão	9	2,4,5-T	9
Lindano	2		
MCPA	2		
Mecoprope	10		
Metolacloro	10		
Molinato	6		
Pendimetalina	20		
Propanil	Sem valor guia		
Simazina	2		
Terbutilazina	7		
Trifluralina	20		



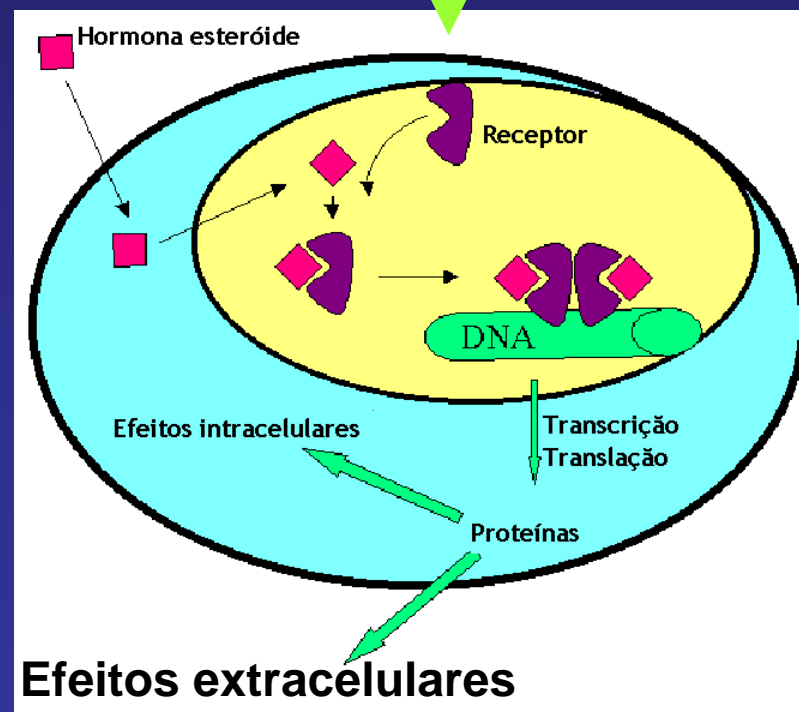
# Pesticidas como Desreguladores Endócrinos

Lista da  
DGPC (2006)

- Alacloro
- Atrazina
- Carbofurão
- Clorpirifos
- Dimetoato
- Linurão
- Simazina

## Hormonas Esteróides

### Mecanismo





# Estratégia temática sobre a utilização sustentável dos pesticidas

Os **objectivos específicos** desta estratégia temática são:

- Minimizar os riscos para a saúde e o ambiente decorrentes da utilização de pesticidas, nomeadamente através da protecção dos cursos de água, especialmente em zonas sensíveis, através do controlo e da proibição da utilização de determinados produtos nas bacias hidrográficas;
- Reduzir os níveis de substâncias activas nocivas, inclusivamente através da substituição das mais perigosas por alternativas mais seguras (incluindo substâncias não químicas);
- Incentivar à adopção de uma agricultura que utilize poucos ou nenhuns pesticidas, especialmente através da sensibilização dos utilizadores, da promoção de códigos de boas práticas;
- Criar um sistema transparente de comunicação e controlo dos progressos efectuados no cumprimento dos objectivos da estratégia, incluindo o desenvolvimento de indicadores adequados.



# Decreto-Lei 236/98

## Anexo I

**Qualidade das águas doces superficiais e subterrâneas destinadas à produção de água para consumo humano (75/440/CE)**

Valores Máximos Admissíveis para o parâmetro Pesticidas totais (em  $\mu\text{g/L}$ )

	Classe A1	Classe A2	Classe A3
Águas superficiais	1,0	2,5	5,0
Águas subterrâneas	1,0		



# Decreto-Lei 243/2001

## Anexo I, Parte B

### Qualidade da água destinada ao consumo humano (98/83/CE)

Pesticidas	Valor paramétrico ( $\mu\text{g/L}$ )
Por Substância individualizada	0,10
Total	0,50

Pesticidas	Valor paramétrico ( $\mu\text{g/L}$ )
Aldrina	0,030
Dialdrina	
Heptacloro	
Heptacloro epóxido	



# Directiva-Quadro da Água 2000/60/CE

Substâncias prioritárias	Homologação em Portugal (25 Julho 2005)	Listas da DGPC para 2006
Alacloro	+	+
Atrazina	+	+
Clorfenvinfos	+	
Clorpirifos	+	+
Diurão	+	+
Endossulfão alfa	+	
$\gamma$ -HCH ou Lindano		
Isoproturão	+	
Pentaclorofenol		
Simazina	+	+
Compostos de tributilestanho		
Trifluralina	+	



# Monitorização de pesticidas na água destinada ao consumo humano

SÓ NECESSITAM DE SER PESQUISADOS OS PESTICIDAS CUJA PRESENÇA SEJA PROVÁVEL NUM DETERMINADO ABASTECIMENTO DE ÁGUA

Identificação do tipo de culturas agrícolas usadas perto dos locais das captações de água superficiais e/ou subterrâneas



**Identificação dos pesticidas aplicados**

**ANÁLISE DO RISCO**



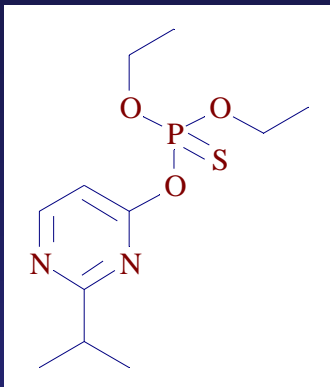
# Análise do Risco

- Análise das suas características físico-químicas
- Possibilidade de contaminação das águas brutas (Solubilidade no compartimento água; poder de lixiviação através dos solos)
- Persistência de pesticidas no meio ambiente
- Cinética de degradação de pesticidas no meio ambiente
- Ineficiência dos sistemas de tratamento de água
- Reacções de transformação dos pesticidas nos sistemas de abastecimento (oxidação com cloro)
- Toxicidade para o homem dos pesticidas, seus metabolitos de degradação ou produtos de reacção

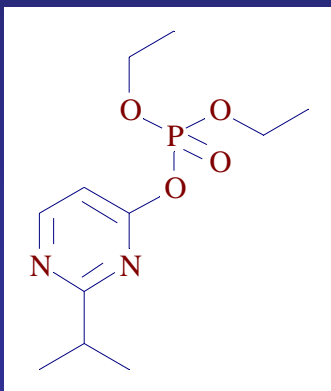




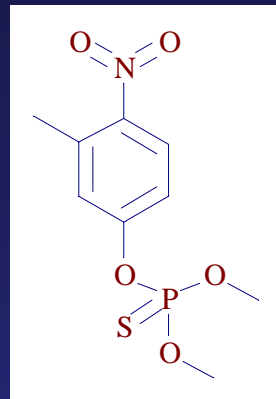
# Reacções de oxidação



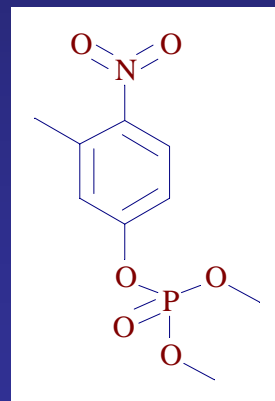
Diazinão



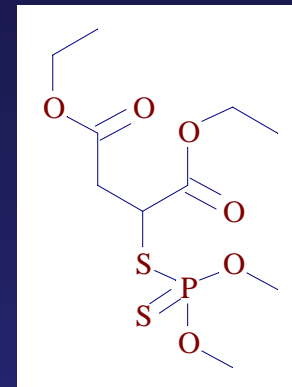
Diazoxão



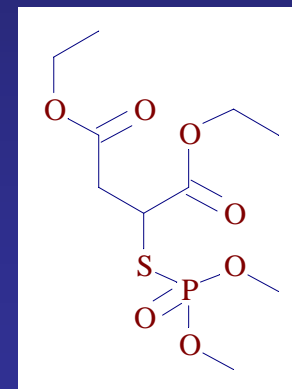
Fenitrotião



Fenitroxão



Malatião



Malatoxão



**Pesticidas a controlar?**

**EPAL**

Águas superficiais

Águas subterrâneas

**DGPC**

**Direcção Regional de Agricultura do Ribatejo e Oeste**

Zonas Agrárias da Zona Interior

Zonas Agrárias do Baixo Oeste e Grande Lisboa

Olhos de Água (rio Alviela)  
Espadanal  
Valada

Alenquer  
Carregado  
Lezírias  
Ota  
Quinta do Campo



# Lista de pesticidas a monitorizar nas captações de água superficiais da EPAL em 2005

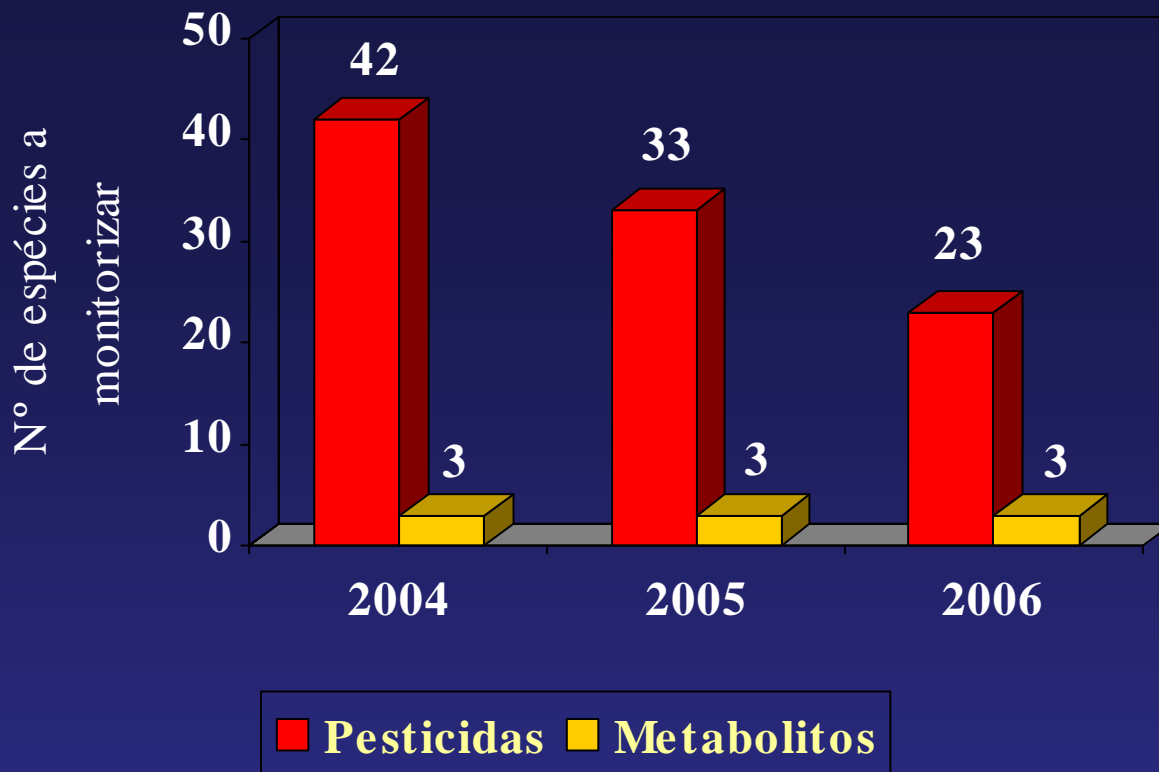
33 + 3

Albufeira de Castelo de Bode (20)	Rio Tejo (Zona de Valada) (29)	
Alacloro	Alacloro	Fosetil-alumínio
Atrazina	Amitrol	Mancozebe
Benomil	Atrazina	MCPA
Bentazona	Bentazona	S-Metalacloro
Captana	Captana	Metalaxil
Cimoxanil	Carbofurão	Metame-sódio
Clorpirifos	Cimoxanil	Metribuzina
Desetilatrizona	Clorpirifos	Paraquato
Desetilsimazina	Desetilatrizona	Primetanil
Dimetoato	Desetilsimazina	Propanil
Dinocape	Desetilterbutilazina	Propinebe
Diurão	Dimetoato	Simazina
Endossulfão	Diurão	Tebuconazol
Folpete	Endossulfão	Terbutilazina
Fosetil-alumínio	Folpete	
Mancozebe		
S-Metalacloro		
Propinebe		
Simazina		



# Lista de pesticidas a monitorizar nas captações de água subterrâneas da EPAL em 2005

Alenquer, Carregado, Lezírias, Ota e Quinta do Campo (18)	Espadanal e Valada (19)	Olhos de Água (1)
2,4-D	2,4-D	Dimetoato
Alacloro	Alacloro	
Atrazina	Atrazina	
Bentazona	Bentazona	
Carbofurão	Carbofurão	
Clorpirifos	Clorpirifos	
Desetilatrazina	Desetilatrazina	
Desetilsimazina	Desetilsimazina	
Desetilterbutilazina	Desetilterbutilazina	
Dimetoato	Dimetoato	
Diurão	Diurão	
Lindano	Lindano	
Metalaxil	Linurão	
S-Metalacloro	S-Metalacloro	
Molinato	Metalaxil	
Simazina	Molinato	
Terbutilazina	Simazina	
Tirame	Terbutilazina	
	Tirame	



	Nº métodos	Custo por amostra (euros)
2004	7	545,00
2005	7	545,00
2006	5	465,00



# Evolução das estratégias de monitorização de pesticidas no sistema de abastecimento da EPAL

Pesticidas removidos do plano de monitorização em 2005 (12)		Pesticidas removidos do plano de monitorização para 2006 (12)	
1,3-dicloropropeno	Fosmete	Benomil	Fosetil-alumínio
Acefato	Imidaclopride	Captana	Lindano
Clorfenvinfos	Malatião	Clorpirifos	Mancozebe
Diazinão	Metidatião	Dinocape	Metame-sódio
Diclofluanida	Metiocarbe	Endossulfão	Metribuzina
Fosalona	Pendimetalina	Folpete	Propinebe
Pesticidas introduzidos no plano de monitorização em 2005 (3)		Pesticidas introduzidos no plano de monitorização para 2006 (2)	
2,4-D		Diazinão	
Lindano		Pendimetalina	
Linurão			

23 + 3



# Listas da DGPC para 2006

		Total	Águas subterrâneas
DRA Entre Douro e Minho	Alto Minho	10 + 2	8 + 2
	Baixo Minho	10 + 2	9 + 2
	Porto e Baixo Douro	10 + 2	8 + 2
	Sousa e Ribadouro	11 + 2	10 + 2
DRA Trás-os-Montes	Nordeste	2 + 2	2 + 2
	Ato Trás-os-Montes	4	4
	Douro e Távora	8 + 1	4 + 1
	Douro Superior	6 + 1	4 + 1
DRA Beira Litoral	Zona do Dão e Lafões	11 + 2	8 + 2
	Zona do Baixo Vouga e Litoral	18 + 2	13 + 2
	Zona de Pinhal e Beira Serra	6 + 1	5 + 1
DRA Beira Interior	Cova da Beira	6 + 1	5 + 1
	Raia Sul	3	3
DRA Ribatejo e Oeste	Alto e Baixo Oeste	16 + 2	10 + 2
	Zona Interior	8 + 2	7 + 2
	Charneca e Vale do Tejo	17 + 2	12 + 2
	Península de Setúbal	14 + 2	11 + 2
DRA Alentejo	Alto Alentejo	4 + 1	2 + 1
	Alentejo Central	6 + 1	4 + 1
	Baixo Alentejo	2	1
	Alentejo Litoral	16 + 2	12 + 2
DRA Algarve		7 + 1	5 + 1

32 + 3



2,4-D

Alacloro

Amitrol

Atrazina

Bentazona

Captana

Carbofurão

Cimoxanil

Clorpirifos

Clortolurão

Diazinão

Dimetoato

Diurão

EPTC

Glifosinato de amónio

Linurão

Mancozebe

MCPA

Metalaxil

Metidatião

S-metolacloro

Metribuzina

Molinato

Paraquato

Pendimetalina

Pirimetanil

Propanil

Propinebe

Simazina

Tebuconazol

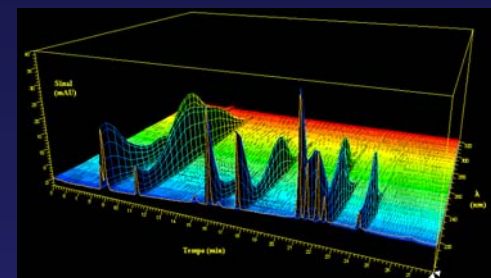
Terbutilazina

Tirame





# Desafios analíticos



Diferentes famílias de pesticidas

**Análise selectiva**

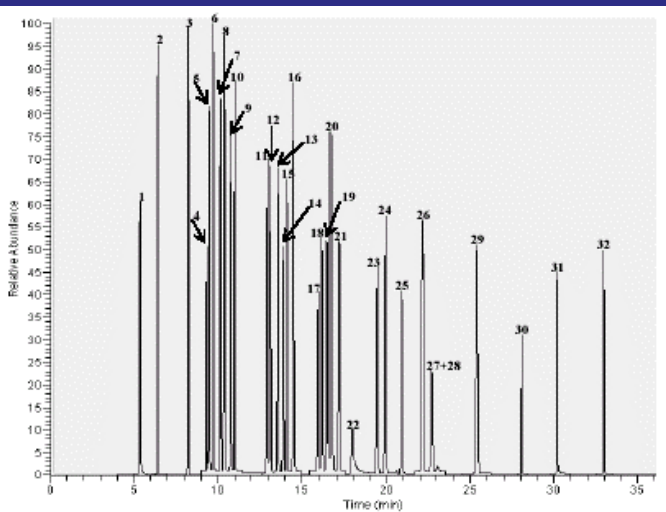
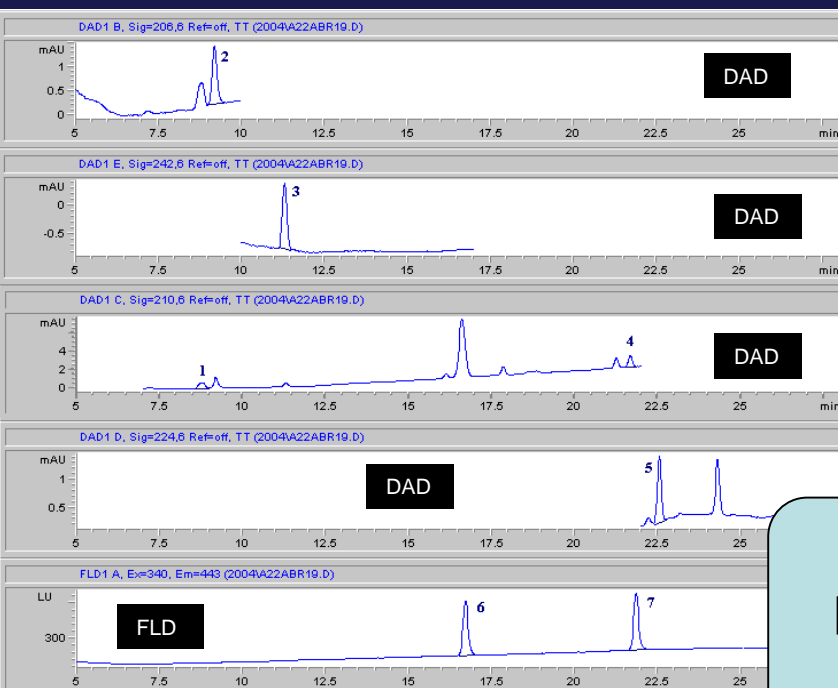
- Maior tempo de análise
- Custos elevados

**Análise multi-resíduos**

- Velocidade
- Eficiência
- Redução de custos



# Análise Multi-resíduos



**Método Analítico**

**HPLC-DAD-FLD**

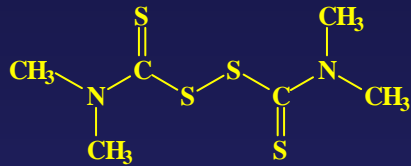
**LC-MS/MS**

**GC-ECD  
GC-NPD  
GC-FPD**

**GC-MS  
GC-MS/MS**



# Análise de Ditiocarbamatos

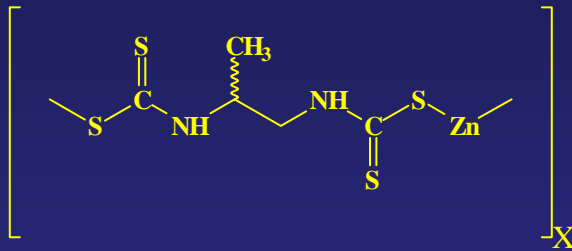


Tirame

- GC-MS ou GC-FPD (modo enxofre)

- Selectividade diminuta

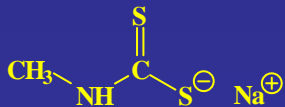
- Impossibilidade de quantificação das espécies individuais



Propinebe



Mancozebe



Metame-sódio



# Métodos de ensaio para análise de pesticidas

Método de ensaio	Pesticidas	Custo (euros)
Derivatização e GC-MS	2,4-D e MCPA	60,00
SPE-GC/MS	26 compostos diversos	120,00
Derivatização TFAA/TFE e GC-MS	Fosetil-alumínio	* (150,00)
Derivatização e LC-MS/MS (método específico)	Amitrol	100,00
SPE-HPLC-DAD	Benomil	60,00
GC-MS/MS (como CS <sub>2</sub> )	4 Ditiocarbamatos	75,00
LC-MS/MS (método específico)	Paraquato	100,00
Derivatização e HPLC-FLD	Glifosato	100,00

\* 26 compostos diversos por GC-MS e Fosetil-alumínio

545,00 euros  
por amostra



## Equipamento de LAB - Investimentos

Equipamento	Investimento (euros)	Ano de aquisição
Sistema de Extracção em fase sólida (SPE)	20 000	1999
GC-ECD	44 000	2000
GC-NPD	31 000	2001
HPLC-DAD-FLD com forno de derivatização	82 000	2001
GC-MS	110 000	2001
LC-MS/MS	198 000	2004

**TOTAL = 484 000 Euros**



Obrigado  
pela vossa  
atenção