

INCERTEZAS NA DETERMINAÇÃO DO PADRÃO AMBIENTAL DE SUBSTÂNCIA POLUENTE EM UM CURSO DE ÁGUA

Adilson Pinheiro¹

RESUMO - Os padrões de qualidade das águas estabelecidos pela legislação são representados por valores máximos, cujas concentrações são determinadas durante monitoramento sistêmico. Diferentes fontes de incertezas podem afetar o estabelecimento do valor limite. Dentre as quais têm-se a frequência da amostragem definida no programa de monitoramento. Neste trabalho estas incertezas são avaliadas e discutidas. Para tanto são usadas séries contínuas registradas, em três bacias experimentais e representativas com pequena área de drenagem e, em uma bacia de grande dimensão. São analisadas as concentrações máximas de nitrato e de atrazina. Os resultados demonstram que os erros médios na determinação da concentração máxima são significativos. Eles variam em função da frequência da amostragem e são maiores para a atrazina do que para o nitrato. Os valores das concentrações máximas obtidas com pequena frequência de amostragem (intervalos semanal, quinzenal, mensal ou superior) poderiam ser corrigidos antes de serem comparados com os valores estabelecidos pelas normas legais. Deste modo, as concentrações máximas de nitrato, na bacia do Ribeirão Tiroleses, monitorada pela EPAGRI e, no rio Itajaí, em Blumenau, monitorado pela FAEMA, são inferiores aos padrões da Resolução nº 357/2005 do CONAMA. No entanto, a adição do erro médio devido à frequência de amostragem, gera valores próximos do limite máximo permitido à classe dos rios Itajaí e Tiroleses.

ABSTRACT - Standards for water quality established by legislation are represented by maximum values, whose concentrations are determined during systematic monitoring. Different sources of uncertainties can affect the establishment of the value limit. Among these is the frequency of sampling defined in the monitoring program. In this work, these uncertainties are evaluated and discussed. In doing so, continuous time series are used, in three representative experimental basins with small drainage areas, along with one basin of large scale. Maximum concentrations of nitrate and atrazine are analyzed. Results demonstrate that average errors in the determination of concentration are significant. They vary in function of the frequency of the sampling and are greater for atrazine than for nitrate. The values of the maximum concentrations obtained from lesser sampling frequency (weekly, biweekly, monthly or longer intervals) can be corrected before being compared with values established by legal standards. In this way, maximum concentrations of nitrate, in the Ribeirão Tiroleses basin, monitored by EPAGRI, and in the Itajaí River, monitored by FAEMA, are less than the standards established by Resolution nº 357/2005 of CONAMA. However, the addition of average error due to sampling frequency generates values near to the maximum limit permitted to the class of the Itajaí and Tiroleses rivers.

Palavras Chave: Padrão ambiental, incertezas, concentrações máximas

¹ Professor, doutor, Universidade Regional de Blumenau, Rua São Paulo, 3250, Itoupava Seca, Blumenau/SC, CEP. 89030 000. Fone: 047 3221 6078, pinheiro@furb.br.

1 - INTRODUÇÃO

O monitoramento dos recursos hídricos constitui-se uma ação de acompanhamento da condição e de controle da qualidade do corpo de água. No Brasil, a norma federal que estabelece os padrões de qualidade de água é a Resolução CONAMA n° 357/2005. Estes padrões são representados por valores limites ou máximos, adotados como requisito normativo de um parâmetro de qualidade da água, no processo de classificação das águas.

Fatores físicos, químicos e biológicos podem interferir no valor máximo da concentração de curso de água (Dubus et al., 2003). Estes fatores podem atuar sobre sua evolução temporal (Mowrer, 2000). Eles estão associados a fenômenos como a diluição, sedimentação, formação, degradação, adsorção/desorção sobre colóides, entre outros. Além destes fenômenos, a origem da poluição interfere na evolução temporal das concentrações. As concentrações resultantes de poluições pontuais situam-se no entorno de um valor médio, enquanto que poluições difusas variam ao longo do tempo, de acordo com a evolução do vetor de transporte, constituído pelos escoamentos da água superficial, sub-superficial e subterrâneo (Dorioz e Ferhi, 1994).

Deste modo, os valores máximos obtidos no processo de monitoramento podem ser afetados pelo tipo e frequência de amostragem adotada (Robertson e Richards, 2000). A coleta pode ser realizada com uma amostra simples ou composta, pontual ou distribuída ao longo da seção transversal (Henklein e Coiado, 1999). A frequência refere-se ao intervalo de tempo adotado para a realização das coletas de amostras de água. Podem ser realizadas coletas a curtos intervalos de tempo, da ordem de horas, para acompanhamento da evolução das ondas de cheias, ou intervalos mais longos, da ordem de dias ou semanas (Peters et al., 2006). Devido aos custos elevados das análises dos parâmetros de qualidade, nos programas de monitoramento de qualidade da água são adotadas frequências quinzenais, mensais, bimensais ou trimestrais (Kilmar et al., 2006, Littlewood et al., 1998).

Neste trabalho, procura-se avaliar as incertezas na determinação do valor máximo da concentração de poluentes devido à frequência de amostragem. São analisadas as concentrações máximas de nitratos e de atrazina. O nitrato é um macronutriente e pode ser encontrado na poluição de origem difusa ou pontual (Vervier et al., 1999). Ele apresenta elevada solubilidade, sendo facilmente transportado pelos escoamentos da água (Haag e Kaupenjohann, 2001). A atrazina é um herbicida, da família s-triazina, usado em cultivos de cereais, principalmente, milho e sorgo (Calvet et al., 2005). No solo, esta molécula apresenta uma distribuição entre a fase líquida e a fase sólida, tendo um coeficiente de retardamento (Prevedello, 1996) da ordem de 3,8 (Moreale e van Bladel, 1983). As análises são realizadas a partir de séries temporais de concentrações registradas de forma

contínua em bacias experimentais representativas situadas no sudoeste da França e no discretizadas em bacias situadas no Estado de Santa Catarina.

2 - ÁREAS DE ESTUDO

As bases de dados usadas foram medidas em quatro bacias hidrográficas, sendo duas situadas na França (bacias do ribeirão Auradé e Ribeirão Ruiné) e duas situadas no Brasil (Ribeirão Tiroleses e rio Itajaí). Três bacias hidrográficas possuem áreas de drenagem similares, entre elas as duas situadas na França. Uma bacia apresenta área superior as demais, cuja escala espacial é frequentemente adotada nos programas de monitoramento da qualidade das águas desenvolvidos pelos órgãos ambientais. As características das bases de dados são diferentes em cada uma das bacias.

- Bacia do Ribeirão Auradé : com área de 3,22 km², situada na Région du Midi-Pyrénées (França), foi monitorada pelo Departamento de Agronomia da empresa Grande Paroisse SA. Cerca de 93% da superfície da bacia é ocupada pela agricultura intensiva, especialmente culturas anuais de cereais. A bacia possui medição em contínuo da vazão e das concentrações de nitratos, em três pontos : BV1 (3,22 km²) desde 1984, SB5 (0,43 km²) desde 1986 e SB4 (1,10 km²) desde 1989. Foram realizados dois tipos de amostragem. Em períodos de enchentes, as amostras de água foram coletadas a intervalos de tempo horários. Nos outros períodos, a amostragem da água foi realizada a intervalo de tempo diário.

- Bacia do Ribeirão Ruiné : a bacia está situada na Région d'Aquitaine (França), possuindo uma área de 5,47 km², é monitorada pelo Cemagref de Bordeaux. Cerca de 85% da área da bacia é ocupada com cereais e viticultura. A bacia possui uma estação de medição de vazão e coleta de amostras de águas, situada no exutório. O protocolo de amostragem compreende coletas manuais semanais e automáticas durante a ocorrência de elevação do nível da água. Neste caso, é coletada uma amostra a cada 10 minutos. São analisados parâmetros físico-químicos e varias substâncias usadas como agroquímicos, entre os quais o nitrato e a atrazina.

- Bacia do Ribeirão Tiroleses: com área de drenagem de 22,19 km², situa-se no município de Timbó, Estado de Santa Catarina. Ela possui 4 seções de coleta de amostras de água, identificadas como TIR00 (5,42 km²), TIR50 (10,54 km²), TIR75 (9,59 km²) e TIR99 (22,19 km²), nas quais foram realizadas as análises dos parâmetros de qualidade. Três pontos estão localizados ao longo do rio principal e um ao longo de um afluente. As coletas são realizadas manualmente, com freqüência semanal, no período compreendido entre abril de 1998 e dezembro de 2004. O número total de amostras foi de 204. Isto significa que houve variações na freqüência de amostragem ao longo do tempo, principalmente nos últimos dois anos, no qual ela foi, geralmente, quinzenal. Além disto,

houve vários períodos sem coletas, principalmente, nos meses de janeiro a março. As análises dos parâmetros de qualidade das águas foram realizadas no laboratório da EPAGRI, situado na estação experimental de Itajaí. São analisados 16 parâmetros físicos, químicos e microbiológicos.

- Bacia do rio Itajaí: as coletas e análises de água foram realizadas no município de Blumenau, pela Fundação Municipal de Meio Ambiente – FAEMA, em dois pontos, situados à montante e à jusante da área urbana. Estes dois pontos drenam 11567 e 12039 km², respectivamente. As coletas são realizadas com frequência mensal, mas existindo falhas, sobretudo nos meses de dezembro e janeiro. A série de dados está disponível para o período compreendido entre 1998 e 2004. São analisados os parâmetros de qualidade de água usados para o cálculo do índice de qualidade das águas, conhecido como IQA, desenvolvido pela National Sanitation Foundation e adaptado pelo CETESB.

3 - MATERIAL E MÉTODOS

As séries de concentrações de nitratos e atrazina registradas nas bacias francesas são utilizadas na avaliação das incertezas na determinação das concentrações máximas das substâncias consideradas, para diferentes frequências de amostragem. A partir destes resultados são comparadas com as concentrações obtidas no monitoramento efetuado nas bacias brasileiras e discutido o efeito das incertezas sobre estes dados.

São analisadas séries de concentrações constituídas, de forma contínua, por ano hidrológico e, por evento pluvioso gerador de ondas de cheias. As séries contínuas foram discretizadas para diferentes intervalos de tempo. Na bacia do Ribeirão Ruiné foram selecionados os eventos de cheias e constituídas séries, para os intervalos de amostragem de 2, 4, 6 e 12 horas. Na bacia do ribeirão Auradé, as séries dos anos hidrológicos foram discretizadas para os intervalos de amostragem de 1, 2, 4, 7, 10, 15 e 30 dias.

Considera-se que a série completa apresenta o valor verdadeiro da concentração máxima. Para cada da série discretizada é determinado um desvio, expresso por:

$$\varepsilon_i = \frac{C_c - Cd_i}{C_c} \quad (1)$$

onde C_c é a concentração máxima da série completa e Cd_i é a concentração da série discretizada para o evento ou ano hidrológico i .

Com os valores de desvios é determinado o RMSE - (Root-Mean-Square Desvior), expresso por :

$$RMSE = \sqrt{\bar{\varepsilon}^2 + s^2} \quad (2)$$

onde $\bar{\varepsilon}$ é o desvio médio e s é o desvio padrão para cada série discretizada.

Faz-se a aplicação dos desvios determinados com as séries contínuas sobre as concentrações máximas registradas na bacia do Ribeirão Tiroleses e na bacia do Rio Itajaí e, avalia-se as implicações quando comparadas aos valores recomendados pela norma legal.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Resolução n° 357/2005 do CONAMA estabelece como padrão para o nitrato a concentração de 10 mg/L e, para a atrazina a concentração de 2 µg/L. Ela não estabelece as condições de monitoramento necessárias na determinação destes valores. Diferenças entre as concentrações máximas ocorrem dependendo do intervalo de amostragem adotado. Na figura 1 são apresentados os erros médios sobre a concentração máxima de nitrato, determinados entre a série contínua, com intervalos de amostragem de 1 hora, em período de passagem de uma onda de cheia e, as séries discretizadas para intervalos diários de até 30 dias. O erro médio para a frequência de amostragem semanal é da ordem de 14,7% enquanto que para uma amostragem mensal, ele é da ordem de 23,8%.

Os desvios entre os valores das concentrações máximas variam em função da substância considerada. Harmel e King (2005) encontraram diferenças nos erros absolutos quando analisaram as concentrações medidas com duas estratégias de amostragem de sólidos em suspensão, ortofosfato e nitrato. Na figura 2 são apresentados os erros médios das concentrações máximas de nitrato e de atrazina para eventos de cheias, discretizados a intervalos de amostragem horários. Os desvios para o nitrato são inferiores àqueles determinados para a atrazina. Para um intervalo de amostragem de 12 horas, o erro médio na determinação da concentração máxima do nitrato foi de 2,1% enquanto que para a atrazina foi de 26,8%. Os mecanismos de transportes ao longo da bacia de drenagem e o comportamento destas duas substâncias no meio ambiente são diferentes. Diferentes fontes de fornecimento do nitrato podem ser identificadas, sejam elas naturais ou antrópicas. Isto faz com que a disponibilidade de nitrato seja relativamente estável ao longo do tempo e do espaço. A atrazina é introduzida essencialmente pela aplicação nos ambientes a serem controlados. A sua evolução temporal tende a reduzir devido a ação das reações às quais ela será submetida (Calvet et al., 2005).

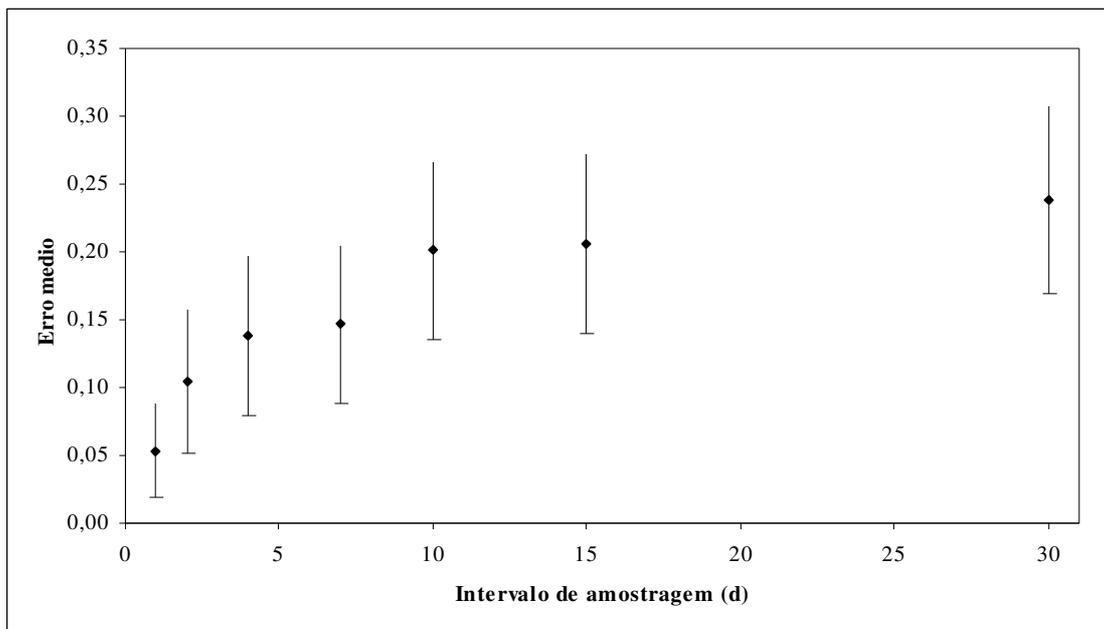


Figura 1 – Desvio médio da concentração máxima de nitrato na bacia do Ribeirão Auradé para diferentes intervalos de amostragem.

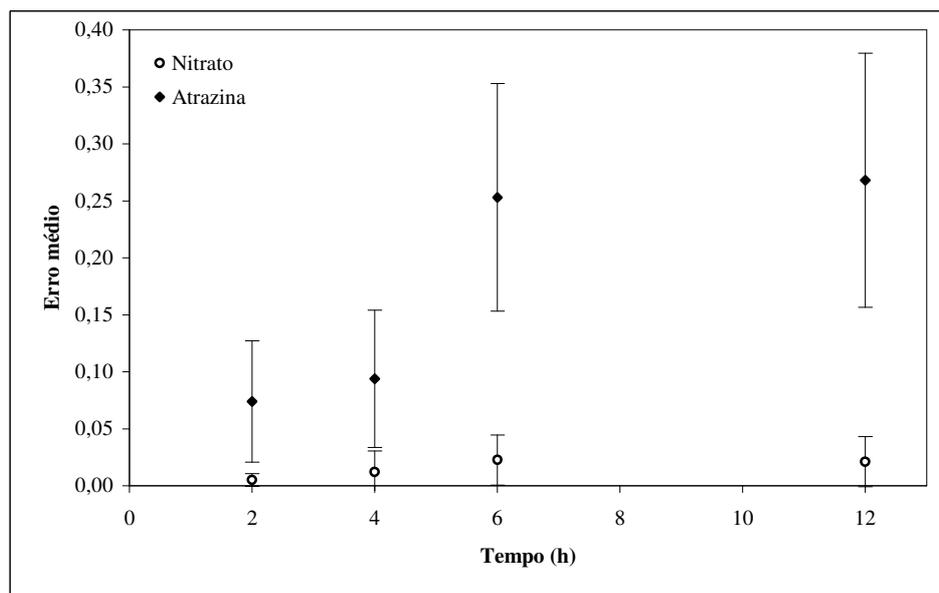


Figura 2 – Erro médio da concentração máxima de nitrato e atrazina na bacia do Ribeirão Ruiné

É importante notar que, para uma mesma substância, os erros médios das concentrações máximas são crescentes e, em princípio, independente do local de aquisição dos dados. Na figura 3 são apresentados os RMSE dos resíduos das concentrações máximas de nitratos registrados na bacia do Ribeirão Ruiné (intervalo de amostragem da ordem de horas) e na bacia do Ribeirão Auradé (intervalo de amostragem da ordem de dias). A função logarítmica ajustada apresentou coeficiente

de determinação (R^2) igual a 0,95. Considerando apenas os dados da bacia do Ribeirão Ruiné, o coeficiente de determinação seria de 0,83 e da bacia do Ribeirão Auradé de 0,96.

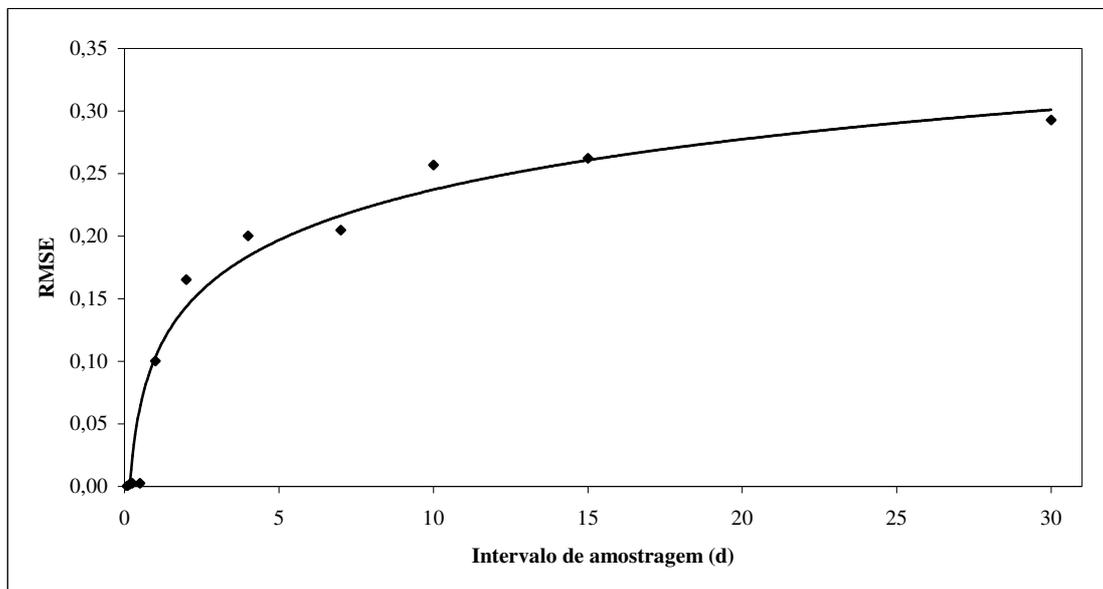


Figura 3 – RMSE das concentrações máximas de nitrato, para intervalos de amostragem de 0,08 à 30 dias.

Assim, fazendo-se a extrapolação da função, ajustada para o nitrato e atrazina, à intervalos de amostragem superior a 1 dia, obtém-se como resultado erros médios, da ordem de 78%. Este erro corresponde a determinação da concentração máxima obtida de monitoramento com freqüência mensal. Deste modo, na aplicação do padrão estabelecido pela legislação ambiental, um valor menor deveria ser considerado, pois é identificada a ocorrência de uma incerteza na sua determinação.

Nas figuras 4 e 5 são apresentadas às concentrações máximas anuais registradas nas bacias brasileiras, as quais foram monitoradas com freqüências semanais e mensais, respectivamente. Como demonstrado com as séries temporais de concentrações das bacias situadas na França, uma correção poderia ser introduzida nos valores observados. Na bacia do ribeirão Tirolezes, a concentração máxima observada foi de 1,62 e 1,17 mg/L nos pontos TIR50 e TIR99, respectivamente. Adicionando-se os erros médios obtidos sobre a bacia do Ribeirão Auradé, as concentrações máximas registradas seriam da ordem de 1,86 e 1,34 mg/L, respectivamente. Para o caso do monitoramento realizado no rio Itajaí, no município de Blumenau, a concentração máxima observada foi de 6,95 mg/L. Corrigindo-se este valor, ele passaria para 8,61 mg/L. Nota-se que a concentração máxima corrigida ficaria muito próxima do padrão estabelecido pela legislação.

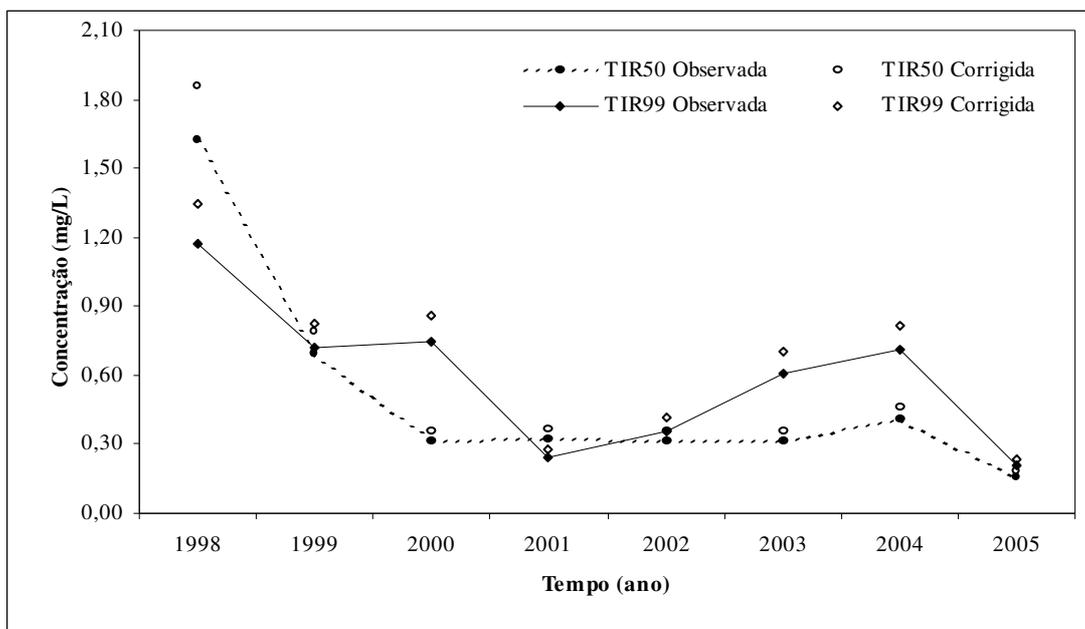


Figura 4 – Concentrações máximas anuais no ribeirão Tirolezes.

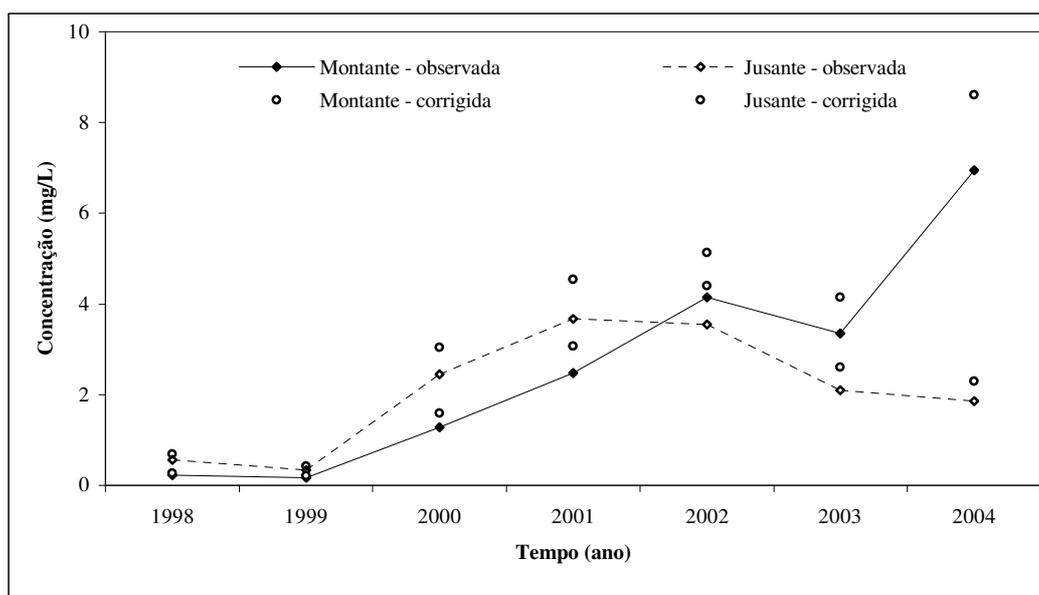


Figura 5 – Concentrações máximas anuais no rio Itajaí, em Blumenau.

O monitoramento sistêmico dos aspectos quantitativos dos corpos de água constitui-se em uma etapa importante na gestão de recursos hídricos. Uma descrição dos objetivos específicos que podem ser alcançados com o monitoramento da qualidade das águas é realizada por Pinheiro (2004). Tem sido demonstrado que em todas as etapas do processo de monitoramento incertezas podem afetar a precisão do resultado obtido (Mowrer, 2000). Incertezas podem apresentar uma conotação negativa para o público leigo. No entanto, o aprimoramento do conhecimento científico tem permitido a incorporação das incertezas no processo de gestão ambiental.

Algumas incertezas podem ser minimizadas através do controle de fatores que afetam o processo. No caso de redução da incerteza associada à frequência da amostragem, tem-se como consequência o aumento dos custos. Geralmente, o fator custo aparece como um importante aspecto na definição da estratégia de amostragem a ser adotada em um programa de monitoramento de qualidade das águas.

Em uma série temporal, a concentração máxima é o maior valor registrado, indicando o instante de tempo no qual é encontrado um elevado teor da substância no ponto de amostragem. Ela é dependente da evolução espacial e temporal seguida pelo constituído. Pode ser pensado que a dependência temporal é mantida para curtos intervalos de tempo. Aumentando-se o intervalo de amostragem, a dependência temporal é reduzida, e a concentração observada constitui-se em um evento isolado. O valor obtido representa o instante da coleta. Neste caso, não existe uma vinculação temporal. Ele apresenta um aspecto aleatório e probabilístico (Cooper, 2004).

Este aspecto aleatório pode afetar a análise das séries de concentrações de substâncias poluentes quando confrontadas com os padrões estabelecidos pela legislação ambiental. No estabelecimento do padrão supõe-se a existência de uma representatividade temporal e espacial dos valores amostrados. Temporalmente, deve representar as diferentes condições climáticas e as ações humanas. Do ponto de vista espacial, deve representar os componentes físicos, químicos e biológicos do sistema e as ações exercidas na superfície de drenagem de montante.

5 - CONCLUSÕES

A avaliação realizada com as séries temporais de concentrações máximas de nitrato e de atrazina, registradas em eventos de cheias ou em anos hidrológicos, permitem concluir que a frequência de amostragem é uma importante fonte de incerteza, podendo gerar erros médios significativos. No monitoramento mensal, a concentração máxima de nitrato é cerca de 23,8% inferior aquela registrada com amostragem horária. O erro médio é ainda maior para o caso da análise da atrazina. Deste modo, no estabelecimento dos valores de concentrações máximas representativas da qualidade de um corpo de água é preciso considerar as incertezas geradas pela frequência com que a amostra foi realizada. Em todas as situações, as séries de concentrações devem ser estatisticamente significativas.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos organismos responsáveis pelo monitoramento de qualidade de águas Grande Paroisse SA, CEMAGREF de Bordeaux, EPAGRI – Estação de Itajaí e FAEMA pelo fornecimento das séries históricas de concentrações e a CNPq Processo 300645/2005-8.

BIBLIOGRAFIA

- CALVET, R., BARRIUSO, E., BEDOS, C., BENOIT, P., CHARNAY, M.-P., COQUET, Y., (2005). *Les pesticides dans le sol: conséquences agronomiques et environnementales*. France Agricole, Paris.
- COOPER, D.M. (2004). Some effects of sampling design on water quality estimation in streams, *Hydrological Sciences*, v. 49, n.6, p.1055-1080.
- DORIOZ, J.M., FERHI, A. (1994). Pollution diffuse et gestion du milieu agricole: transferts comparés de phosphore et d'azote dans un petit bassin versant agricole. *Water Res.* v. 28, p.395-410.
- DUBUS, I. G., BROWN, C. D., BEULKE, S. (2003). Sources of uncertainty in pesticide fate modelling, *The Science of the Total Environment*. v.317, p.53–72.
- HARMEL, R. D., KING, K. W. (2005). Uncertainty in measured sediments and nutrient flux in runoff from small agricultura watersheds, *Transactions of the ASAE*. v.48, n.5, p.1713-1721.
- HAAG, D., KAUPENJOHANN, M. (2001). Landscape fate of nitrate fluxes and emissions in Central Europe - a critical review of concepts, data, and models for transport and retention, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v.86, p.1–21.
- HENKLEIN, J. M., COIADO, E. M. (1999). Correlações visando reduzir o número de medições fluvio-sedimentométricas, *RBRH*, v.4, n.2, p.49-59.
- KYLLMAR, K., CARLSSON, C., GUSTAFSON, A., ULE'N, B., JOHNSON, H. (2006). Nutrient discharge from small agricultural catchments in Sweden: characterisation and trends. *Agric. Ecosyst. Environ.* v.115, p.15–26.
- LITTLEWOOD, I.G., WATTS, C.D., CUSTANCE, J.M. (1998). Systematic application of United Kingdom river flow and quality databases for estimating annual river mass loads (1975-1994), *The Science of the total Environment*, v.211, p.21-40.
- MOREALE, A., VAN BLADEL, R. (1983).Transport vertical de solutés vers les eaux souterraines: une approche sur colonne de sol non perturbé, *Revue de l'Agriculture*, v.36, n.6, p.1669-1676.
- MOWRER, H. T. (2000). Uncertainty in natural resource decision support systems: sources, interpretation, and importance, *Computers and Electronics in Agriculture*, v.27, p.139–154.
- PETERS, N.E., SHANLEY, J.B., AULENBACH, B.T., WEBB, R.M., CAMPBELL, D.H., HUNT, R., LARSEN, M.C., STALLARD, R.F., TROESTER, J., WALKE, J.F. (2006). Water and solute
- XVII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos

mass balance of five small, relatively undisturbed watersheds in the U.S. *Science of The Total Environment*, v.358, n.1-3, p.221-242.

PINHEIRO, A. (2004). Monitoramento e avaliação da qualidade das águas. In: Ademar Ribeiro Romeiro (org.). *Avaliação e contabilização de impactos ambientais*. 1 ed. Campinas: Editora da Unicamp, p.55-73.

PREVEDELLO, C. L. (1996). *Física do Solo*. Curitiba: Salesward-Discovery, 446 p.

ROBERTSON, D. M., RICHARDS, K. D. (2000). Influence of different temporal sampling strategies on estimating loads and maximum concentrations in small streams, in Proceedings of the 2000 Conference of the National Water, p.1-15.

VERVIER, P., PINHEIRO, A., FABRE, A., PINAY, G., FUSTEC, E. (1999). Phosphorus Point-Source And Nitrate Nonpoint Source Pollution Along An Agricultural River. *Water Research*, v.33, n.1, p.95-104.