



LABORATÓRIO NACIONAL
DE ENGENHARIA CIVIL

DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E AMBIENTE
Núcleo de Recursos Hídricos e Estruturas Hidráulicas

Proc. 605/14/16561

DIRECTRIZES PARA A GESTÃO INTEGRADA DAS ÁGUAS DE ESCORRÊNCIA DE ESTRADAS EM PORTUGAL

Relatório das Actividades do LNEC em 2008 e 2009

Fundação para a Ciência e Tecnologia – Projecto
PTDC/AMB/64953/2006

Lisboa • Março de 2010

I&D HIDRÁULICA E AMBIENTE

RELATÓRIO 96/2010 – NRE

RESUMO

Neste relatório são descritas com detalhe as actividades levadas a cabo pelo Laboratório Nacional de Engenharia Civil relativamente às várias tarefas do projecto, executadas durante o primeiro e segundo anos de execução do Projecto G-Terra, "Directrizes para a Gestão Integrada das Águas de Escorrência de Estradas em Portugal" financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia. Descreve o *upgrade* efectuado ao equipamento de monitorização que permitiu o aviso por SMS da ocorrência de amostragem; a monitorização efectuada na A22 (via do Infante de Sagres, zona de Alcantarilha) e na A1 (junto ao nó de Fátima), apresenta os resultados obtidos e faz uma primeira análise destes. Em parte, o tratamento destes dados resultantes da monitorização foi efectuado em Janeiro e Fevereiro de 2010. O relatório apresenta também o estudo de metodologias para lidar com os valores inferiores ao limite de quantificação e a metodologia estabelecida para utilização no G-Terra.

Este documento sistematiza os passos seguidos, descrevendo determinados procedimentos e opções, que muitas vezes não é oportuno descrever em comunicações científicas ou técnicas.

Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido com o financiamento da Fundação para a Ciência e Tecnologia (Projecto PTDC/AMB/64953/2006).

Agradece-se à Professora Ana Amaro do Instituto Superior de Gestão as relevantes contribuições na discussão e selecção de metodologias para lidar com concentrações abaixo do limite de quantificação analítica.

A equipa G-Terra agradece ao Eng.^o Victor Santiago da BRISA a autorização para monitorizar a A1, junto a Fátima e, ainda, ao Eng.^o Pinto dos Santos e ao Eng.^o Rui Beja, do Centro Operacional de Leiria, a disponibilidade e todo o apoio prestado na infra-estruturação do local.

Agradece-se à Euroscut - Sociedade Concessionária da Scut do Algarve, S.A. nomeadamente aos Eng.^{os} Pedro Pinto, Fernando Martins e Jessica Caliço todo o apoio concedido, na infra-estruturação e monitorização. Em particular agradece-se à Eng.^a Jessica Caliço as recolhas de amostras e seu transporte para o Laboratório de Engenharia Sanitária da Universidade do Algarve, bem como o apoio na resolução de problemas no campo. Sem este apoio e cooperação teria sido impossível concretizar a monitorização da A22, geograficamente bastante distante da localização do LNEC

A Dr.^a Rita Paquete e Eng.^a Cristina Pimentel do Laboratório de Engenharia Sanitária da Universidade do Algarve foram de uma grande amabilidade na coordenação do rigor analítico, nas necessidades de determinados limites de detecção e, ainda, no lidar com volumes de amostras que não permitiam grande margem de manobra.

Um agradecimento à Eng.^a Ana Paula Coimbra e ao Doutor Massa Medeiros da Controlab pela gentileza, por todas as facilidades e apoio concedidos nas análises às amostras da A1, incluindo também o rigor técnico e científico e o constrangimento de lidar com reduzidos volumes de amostras.

As amostras para a determinação dos metais pesados, tanto da A22 como da A1, foram conservadas e enviadas à Escola Superior de Tecnologia de Viseu onde foram analisadas sob a supervisão do Professor Pedro Baila Antunes.

Agradece-se ainda aos colegas Doutora Paula Freire e Doutor Luís Portela, do Núcleo de Estuários e Zonas Costeiras do DHA, LNEC, a possibilidade de utilização do seu Laboratório para a gestão das amostras e equipamentos, no âmbito da monitorização à A1.

ÍNDICE

1	Introdução	1
2	Revisão da literatura e preparação de equipamentos e software (Tarefa 1).....	4
2.1	Revisão da literatura	4
2.2	Equipamento de monitorização.....	4
2.3	Aspectos do <i>upgrade</i> do equipamento ISCO	6
2.4	Identificação de ferramentas ou software para a análise estatística	7
3	Monitorização de casos de estudo (Tarefa 2).....	8
3.1	Monitorização de águas de escorrência de estradas no G-Terra.....	8
3.1.1	<i>Casos de estudo</i>	8
3.1.2	<i>Metodologia de monitorização</i>	8
3.2	Monitorização da A22 – zona de Alcantarilha.....	9
3.2.1	<i>Aspectos gerais</i>	9
3.2.2	<i>Descrição do local e das amostragens</i>	10
3.2.3	<i>Síntese dos resultados de precipitação-escoamento</i>	12
3.2.4	<i>Síntese dos resultados de qualidade das águas de escorrência</i>	15
3.2.5	<i>Síntese dos resultados de deposição de cloretos atmosféricos</i>	18
3.2.6	<i>Resultados de estudos anteriores</i>	20
3.2.7	<i>Avaliação dos resultados G-Terra</i>	21
3.2.8	<i>Comentários ao caso de estudo da A22</i>	22
3.3	Monitorização da A1 – zona de Fátima.....	22
3.3.1	<i>Aspectos gerais</i>	22
3.3.2	<i>Descrição do local e das amostragens</i>	23
3.3.3	<i>Síntese dos resultados de precipitação-escoamento</i>	24
3.3.4	<i>Síntese dos resultados de qualidade das águas de escorrência</i>	29
3.3.5	<i>Síntese dos resultados de deposição de cloretos atmosféricos</i>	32
3.3.6	<i>Resultados de estudos anteriores</i>	33
3.3.7	<i>Avaliação dos resultados G-Terra</i>	33
3.3.8	<i>Comentários ao caso de estudo da A1</i>	34
3.4	Comparação dos resultados da A22 e A1 face à realidade nacional	35
4	Metodologia estatística para lidar com concentrações não quantificadas (Tarefa 5)	36
4.1	Enquadramento.....	36
4.2	Análise das metodologias	36
4.3	Aplicação da metodologia ROS a dados de escorrências de estradas nacionais	39

5	Avaliação da execução	44
6	Referências	45
7	Anexo - A practical approach to nondetects	48
	Summary	48
	Introduction	48
	Methods	52
	<i>Calculating ROS in a spreadsheet</i>	52
	Results	54
	Discussion	54
	References	56

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1 – Apresentação sumária das tarefas do projecto G-Terra. (Barbosa <i>et al.</i> , 2008b)	2
Quadro 2 – Distribuição de responsabilidades pelas diferentes instituições.	3
Quadro 3 – Resumo dos eventos da A22.	15
Quadro 4 – Resumo do número de amostras processado para cada parâmetro de qualidade e caracterização dos valores abaixo do Limite de Quantificação (LQ).....	16
Quadro 5 – Resumo dos dados de qualidade das escorrências da A22, para os parâmetros onde se verificaram valores não quantificados que foram substituídos usando o método ROS ou o LD/2.	17
Quadro 6 – Concentrações Médias dos Eventos (CME) monitorizados da A22.	18
Quadro 7 – Concentrações Médias do Lugar (CML) e cargas poluentes da A22.	18
Quadro 8 – Taxa de deposição salina (mg/m ² .dia) na A22 para os dois períodos de acumulação.	19
Quadro 9 – Valores médios mínimos e máximos em amostras à entrada de sistemas de tratamento da A22, reportados por Santos e Aguilera (2004).....	20
Quadro 10 – Concentrações determinadas à entrada da bacia BTA-6 (Santos e Aguilera, 2004).	21
Quadro 11 – Resumo dos eventos da A1.	28
Quadro 12 – Resumo do número de amostras processado para cada parâmetro de qualidade e caracterização dos valores abaixo do Limite de Quantificação (LQ).....	29
Quadro 13 – Resumo dos dados de qualidade das escorrências da A1, para os parâmetros onde se verificaram valores não quantificados que foram substituídos usando o método ROS ou o LD/2.	31
Quadro 14 – Concentrações Médias dos Eventos (CME) monitorizados da A1, em mg/l.	31
Quadro 15 – Concentrações Médias do Lugar (CML) e cargas poluentes da A1.	32
Quadro 16 – Taxa de deposição salina (mg/m ² .dia) na A1 para os dois períodos de acumulação	32
Quadro 17 – Gamas de concentrações nas águas de escorrência da A1, monitorizadas à entrada da bacia de Fátima, de Abril a Maio de 2002 (Leitão <i>et al.</i> , 2005).	33
Quadro 18 – CML, desvio padrão, coeficiente de variação e carga poluente para os SST e metais pesados, na A1 à entrada da bacia de Fátima (Leitão <i>et al.</i> , 2005).	33
Quadro 19 – Avaliação de métodos de substituição de valores abaixo do LQ.....	38
Quadro 20 – Dimensão do conjunto e representação dos valores <LQ (número e percentagem) para poluentes monitorizados em algumas estradas Portuguesas.	40

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Equipamentos de monitorização.....	5
Figura 2 – Excerto da planta do projecto de drenagem da A22 na zona em estudo, assinalando-se as áreas que drenam para o ponto de monitorização.	10
Figura 3 – Localização da instalação de monitorização e abrigo com o equipamento.	11
Figura 4 – Amostras recolhidas na A22: chuvada de 10 de Fevereiro de 2009.....	12
Figura 5 – Precipitação e caudal no colector ao logo de toda a campanha de monitorização.....	13
Figura 6 – Precipitação e caudal no colector nos eventos 1 a 5.....	14
Figura 7 – Precipitação e caudal no colector nos eventos 6 a 9.....	14
Figura 8 – Precipitação e caudal no colector no evento 10.	14
Figura 9 – Sistema de Vela Húmida instalado no topo do abrigo. Pormenor do erlenmeyer em duas situações: antes da colocação e no fim dos 63 dias de acumulação.	19
Figura 10 – Localização da instalação de monitorização e abrigo com o equipamento.	24
Figura 11 – Precipitação e caudal no colector ao logo de toda a campanha de monitorização.....	25
Figura 12 – Precipitação e caudal no colector no evento 1.	25
Figura 13 – Precipitação e caudal no colector nos eventos 2 a 6.....	26
Figura 14 – Precipitação e caudal no colector no evento 7.	26
Figura 15 – Precipitação e caudal no colector no evento 8.	27
Figura 16 – Precipitação e caudal no colector no evento 9 a 11.	27
Figura 17 – Apresentação da ordem relativa de precisão dos métodos para fabricar valores não quantificados, segundo Antweiler e Taylor (2008).....	38
Figura 18 – Comparação das médias e desvios padrões obtidas com os 4 métodos – para amostras grandes.	41
Figura 19 – Comparação das médias e desvios padrões obtidas com os 4 métodos – para amostras pequenas.....	42

1 | INTRODUÇÃO

O projecto G-Terra, “Directrizes para a Gestão Integrada das Escorrências de Estradas em Portugal”, financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia, FCT, (Projecto PTDC/AMB/64953/2006) teve início em Janeiro de 2008 e tem uma duração prevista de 3 anos.

A equipa de trabalho faz parte de quatro instituições, nomeadamente: o Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC, que é a instituição responsável pelo estudo), a Universidade do Minho (Univ. Minho), o Instituto Politécnico de Viseu (IPV) e o Instituto da Água (INAG). Além destes, o G-Terra conta ainda com o apoio do consultor inglês Michael Whitehead, da *Highways Agency*. Foi solicitado à Estradas de Portugal, S.A. a participação na Tarefa 6 (Estabelecimento de directrizes nacionais para um controlo da poluição de escorrências de estradas), a que esta entidade anuiu.

Os objectivos do projecto são os seguintes:

- Analisar a origem e presença dos poluentes das escorrências de estradas e procurar estabelecer relações, entre eles e destes com as características específicas das estradas, a nível regional e nacional;
- Compreender e modelar o fenómeno da poluição das escorrências de estradas costeiras;
- Facultar uma base de dados com um conjunto consistente de dados nacionais sobre estradas e suas escorrências. Esta base de dados poderá ser usada para a previsão, a investigação e a procura de novas soluções de controlo deste tipo de poluição;
- Estabelecer e fomentar uma rede nacional de investigadores e fortalecer o conhecimento nacional neste tema particular de investigação;
- Facultar directrizes para uma melhor gestão das escorrências de estradas no âmbito do cumprimento dos objectivos da legislação nacional e comunitária. (Barbosa *et al.*, 2008b)

Foram definidas no projecto seis actividades ou tarefas que se apresentam no Quadro 1. A Tarefa 6, que aglutina os resultados das demais e a experiência da equipa de projecto, resultará num livro, contendo “Directrizes para a Gestão Integrada das Escorrências de Estradas em Portugal”.

Num workshop de lançamento do projecto G-Terra que decorreu no LNEC em 5 de Novembro de 2007 (antes do início oficial dos trabalhos) foi estabelecida uma distribuição de tarefas e responsabilidades entre as diferentes instituições, para que, sem prejuízo da partilha de tarefas e do trabalho integrado em equipa, pudesse haver alguma autonomia que potenciasse a melhor execução e concretização das actividades. Esta distribuição de responsabilidades encontra-se apresentada no Quadro 2.

Quadro 1 – Apresentação sumária das tarefas do projecto G-Terra. (Barbosa *et al.*, 2008b)

Tarefa	Título e síntese do conteúdo
1	<u>Revisão da literatura, análise e selecção dos casos de estudo e metodologia de monitorização. Escolha do software para análise e modelação estatística dos dados</u>
	Revisão e actualização dos conhecimentos. Com base nesta serão definidos os parâmetros a analisar, os procedimentos e as técnicas analíticas. Será implementada uma metodologia de controlo da qualidade para os resultados analíticos. Serão escolhidas as técnicas estatísticas mais adequadas para a análise dos resultados.
2	<u>Monitorização “in-situ” de escorrências de estradas em 5 locais com uma distribuição espacial à escala nacional</u>
	A monitorização exige recolha de dados pluviométricos, de caudal e a recolha automática de amostras. Para todos os locais de monitorização serão amostrados 10 eventos. Na selecção dos locais de estudo pretendeu-se uma dispersão regional e a representação de zonas costeiras. 2 dos 5 locais escolhidos foram já objecto de campanhas no passado. Nos 3 novos locais serão construídos abrigos para instalação dos equipamentos.
3	<u>Modelação de poluentes em estradas costeiras</u>
	Será estabelecido um modelo para os processos relevantes e específicos das escorrências de estradas em zonas costeiras, assumindo-se metodologias e abordagens inovadoras. A análise das condições climatológicas (massas de ar e chuva), das escorrências rodoviárias, da salinidade/cloretos e sua deposição, são algumas das variáveis do estudo.
4	<u>Construção de uma base de dados com a caracterização dos locais de estudo e características qualitativas das suas escorrências</u>
	A caracterização dos locais de estudo e os dados de qualidade obtidos serão organizados e disponibilizados numa base de dados, acessível a partir da página do projecto na <i>internet</i> . Será ainda desenvolvida uma aplicação para análise de dados e elaboração de relatórios definido pelo utilizador permitindo, de uma forma simples, a análise dos dados por localização, região, ano e parâmetros de qualidade.
5	<u>Análise estatística dos poluentes e estabelecimento de relações entre as suas concentrações e cargas com as características de cada local</u>
	Com base em ferramentas de tratamento de dados/estatística, serão analisadas de forma meticulosa as variações das concentrações e cargas poluentes e as características dos locais. Serão ainda analisadas/padronizadas as principais diferenças entre estradas costeiras e não-costeiras.
6	<u>Estabelecimento de directrizes nacionais para um controlo da poluição de escorrências de estradas</u>
	Esta actividade irá gerar um livro, a publicar, contendo orientações para a avaliação e gestão da poluição das escorrências rodoviárias. Serão descritas metodologias para utilização pelos diferentes níveis e actores nesta gestão, do ponto de vista do projecto, das medidas de minimização do Estudo de Impacte Ambiental (EIA), da operação da estrada e da protecção dos recursos hídricos.

O presente relatório documenta o trabalho desenvolvido pela equipa do LNEC no âmbito do projecto G-Terra, durante os dois primeiros anos de execução do estudo (2008 e 2009). Aqui se sistematizam os passos seguidos, as metodologias investigadas e adoptadas, bem como os procedimentos e opções feitos, nomeadamente no âmbito das Tarefas indicadas no Quadro 2 como sendo da sua

responsabilidade. Considera-se relevante este relatório, dado que muitas vezes não é oportuno descrever determinados aspectos em comunicações científicas ou técnicas.

Desta forma, podem ser encontrados:

- No Capítulo 2 a descrição dos trabalhos relativos à Tarefa 1;
- No Capítulo 3 a descrição da monitorização dos dois casos de estudo, bem como uma apresentação e análise de resultados (Tarefa 2);
- No Capítulo 4 a apresentação do trabalho que conduziu à proposta duma metodologia para lidar com conjuntos de dados que contenham concentrações não quantificadas, ou abaixo do limite de detecção analítico (Tarefa 5). É importante apresentar e fundamentar esta metodologia de forma a ser aplicada nos outros casos de estudo do G-Terra, conforme previsto.

Quadro 2 – Distribuição de responsabilidades pelas diferentes instituições.

LNEC	- Coordenação - Monitorização de 2 estradas (A1 e A22) - Responsáveis pela análise estatística
U. Minho	- Monitorização de 2 estradas (A3 e outra, a definir) - Responsáveis pelo site do projecto - Responsáveis pela base de dados
IPV	- Monitorização duma estrada (A25) - Modelação da estrada costeira - Apoio às análises de metais pesados para todos os casos de estudo
Consultor	Apoio à estruturação do conteúdo do Guia e da base de dados
INAG	Revisão da estrutura, conteúdo e apresentação do Guia Revisão do Guia
EP	Revisão da estrutura, conteúdo e apresentação do Guia; Revisão do Guia

2 | REVISÃO DA LITERATURA E PREPARAÇÃO DE EQUIPAMENTOS E SOFTWARE (TAREFA 1)

2.1 Revisão da literatura

A revisão da literatura internacional envolveu, de acordo com necessidades específicas das actividades, a análise de:

- metodologias estatísticas para lidar com amostras resultantes de monitorizações e que apresentam número elevado de valores não quantificados e
- modelação e previsão da qualidade da água em bacias hidrográficas com estradas e outras fontes de poluição.

A materialização do primeiro ponto é apresentada no Capítulo 4 e no Anexo.

Relativamente ao segundo ponto, a Bolseira de Projecto LNEC deu início em Dezembro de 2009 a essa pesquisa, incluindo a análise de manuais de modelos de bacia hidrográfica e a utilização destes mesmos modelos.

2.2 Equipamento de monitorização

O G-Terra tem como recurso 2 conjuntos de equipamentos de monitorização: um na pose do LNEC e outro adquirido pela Universidade do Minho, com verbas do projecto. Nas campanhas de monitorização apresentadas neste relatório foi utilizado o equipamento do LNEC.

Este equipamento de monitorização consiste, como é hábito neste tipo de trabalhos (por exemplo, Barbosa e Hvitved-Jacobsen 1996 e Barbosa *et al.* 2006), em 3 componentes principais: udómetro; medidor de caudal associado a um descarregador e amostrador automático de efluentes.

A monitorização das águas de escorrência de estradas no âmbito do G-Terra envolve o conhecimento das condições meteorológicas, de escoamento, da concentração de cloretos no ar e a recolha de amostras. Na Figura 1 apresenta-se uma fotografia do abrigo e equipamento instalado num dos locais de monitorização.

A precipitação é monitorizada através de um udómetro. Este equipamento tem no seu interior dois pequenos reservatórios calibrados que são enchidos e despejados consecutivamente durante os períodos de precipitação. Cada enchimento transmite um impulso eléctrico pelo que a soma dos enchimentos corresponde ao volume de água na área superior do udómetro.

Esse equipamento é colocado no topo dos abrigos construídos para proteger os restantes equipamentos de monitorização, de forma a não haver obstáculos que possam influenciar as

quantidades de precipitação captadas pelo udómetro. Além disso, deve ser dada atenção à verticalidade do udómetro através do nível disponível no mesmo.



Figura 1 – Equipamentos de monitorização

A medição do caudal é obtida, indirectamente, através do módulo ISCO 730 *bubbler* com auxílio de um descarregador *Thel-Mar* para colectores de 400 mm. Este dispositivo pode ser ajustado a colectores de diâmetro superior, através de um anel adaptador. O que este equipamento faz é medir o nível de água imediatamente a montante do descarregador. Utilizando a curva de vazão do descarregador, disponibilizada pelo fabricante, obtém-se o caudal escoado no colector.

A recolha de amostras é efectuada com recurso a um amostrador automático da marca ISCO, modelo 6700. Este equipamento possui um computador simples que permite registar dados em contínuo e em função dum intervalo de tempo pré-seleccionado. Um intervalo razoável para o registo dos valores da precipitação e do escoamento é cada 5 minutos. A partir desses registos, o utilizador define as condições para despoletar a recolha de amostras, seja com base num valor de precipitação ou de caudal ou, ainda, da conjugação dos dois.

Desta forma, a cada 5 minutos é feito o registo da precipitação e do caudal e é testada a condição que despoleta a amostragem. A recolha da água é feita pelo amostrador, através duma mangueira cuja extremidade é colocada no colector, a montante do descarregador. Este apresenta a mais valia de permitir a criação de um pequeno reservatório de água, cuja altura seja suficiente para a bombagem e recolha. A recolha das amostras é efectuada cronologicamente em oito frascos com capacidade de 1,8 litros. A distribuição temporal é programada para não ser uniforme, apresentando uma maior frequência no início de cada evento, devido à expectativa de maiores concentrações e variações destas nesse período (fenómeno designado por efeito de primeiro fluxo).

No G-Terra recorreu-se ainda a uma metodologia, baseado na norma ASTM G-140-02 (2002), para determinar a concentração de cloretos atmosféricos. Este método, designado por Vela Húmida é

apresentado, por exemplo, em Antunes e Barbosa (2008). Para o implementar é necessário construir uma estrutura de madeira e instalá-la no topo do abrigo (ou outro local alto). No interior desta insere-se um *frasco de Erlenmeyer*, tapado com uma rolha no seio da qual se encontra um tubo de ensaio com uma gaze enrolada à volta. Esta gaze mergulha numa solução de glicerina, contida no *frasco de Erlenmeyer*, e permite a difusão dos cloretos recebidos via atmosférica através da gaze, para a solução de glicerina contida no *frasco de Erlenmeyer*.

2.3 Aspectos do *upgrade* do equipamento ISCO

O equipamento ISCO 6700 foi adquirido em 1996, com o apoio da Junta Autónoma de Estradas (designação, à data, da Estradas de Portugal) para ser utilizado na primeira campanha automatizada realizada em Portugal no IP4 (Barbosa, 1999). Desde 2002, o equipamento foi utilizado diversas vezes, em estudos efectuados para o Instituto da Água e para a Estradas de Portugal. Em todos os estudos, enquanto o equipamento permanecia no campo, sempre que havia suspeitas de que as condições meteorológicas teriam provocado escoamento suficiente para haver recolha de amostras era necessária uma viagem ao local para verificar se a mesma tinha ocorrido e, nesse caso, proceder ao transporte das amostras para o laboratório e substituição dos frascos. Diversas vezes eram feitas viagens sem necessidade ou amostras ficavam por recolher, pois as previsões são falíveis.

Os modelos actuais do equipamento ISCO possibilitam a aquisição de um módulo que integra um modem GSM que avisa o utilizador, através de SMS, que houve recolha de amostra. Apesar de existir a possibilidade de adquirir este módulo para equipamentos já existentes, de forma a ser menos oneroso e após terem sido contactados os peritos do Centro de Instrumentação Científica (CIC) do LNEC, optou-se pela aquisição de um modem e execução de um módulo GSM, através de uma contratação de serviços a uma empresa especializada.

Os requisitos para a implementação deste sistema são um cartão de telemóvel e um telemóvel para a recepção das SMS. Uma vez que seria delicado a utilização do sistema central do ISCO 6700 para despoletar o envio da SMS, podendo-se, inadvertidamente, interferir com o funcionamento deste, optou-se por utilizar, para esse efeito, o movimento gerado pela bomba de sucção que entra em funcionamento quando há recolha de amostras. Desta forma, este torna-se num sinal simples para indicar a ocorrência de amostragem. Foi efectuada uma conexão da bomba a um sensor de movimento e deste ao modem GSM, o que assegura o envio da SMS sempre que a bomba de sucção funciona por um determinado período.

A concretização deste *upgrade* ficou disponibilizada em Outubro de 2008 tendo havido, entretanto, a necessidade de vários testes. O equipamento com o módulo GSM foi utilizado pela primeira vez na campanha da A22 que teve início a 3 de Novembro de 2008.

O que o módulo faz é enviar uma SMS de aviso de funcionamento (com um texto escolhido pelo utilizador) quando se dá início a primeira amostragem. Como se pode programar o período mínimo de amostra de sinal para o módulo GSM, foi efectuada uma análise de sensibilidade para vários ciclos e foi seleccionado um tempo que permita o envio de pelo menos uma mensagem, por amostragem. Este processo pode levar a que, para uma dada amostra sejam enviadas mais que uma mensagem,

algo que pode ser evitado enviando uma mensagem ao módulo GSM, desligando remotamente o sistema após o envio da primeira mensagem.

De resto, existe a possibilidade de enviar mensagens ao GSM para uma série de acções, além de ligar/desligar o sistema. Pode-se também alterar o conteúdo do SMS em caso de amostra, configurar o tempo de amostragem, mudar o número de telemóvel de recepção, etc. Sempre que o sistema recebe uma mensagem responde ao comando com uma mensagem enviada para o telemóvel.

A empresa encarregue da execução deste módulo reuniu todas as informações num pequeno manual: “Integração Módulo GSM no Sistema de amostragem de águas residuais – Manual de uso e configuração” (CARÊNCIA DO LAR, 2008).

Em resumo e tendo em conta a experiência de utilização desta nova funcionalidade em 2009, considera-se que o módulo GSM que permite ao amostrador enviar mensagens de alarme sempre que executa uma amostra, permite reduzir o número de deslocações ao campo para recolha de amostras o que corresponde uma redução dos custos. Só com as deslocações “evitadas” nas duas campanhas já realizadas, o investimento efectuado na aquisição do modem e execução do módulo foi já amortizado.

2.4 Identificação de ferramentas ou software para a análise estatística

Estudos relativos às melhores ferramentas (software) para apoio ao tratamento de dados, nomeadamente em termos estatísticos e de modelação foram levados a cabo pela equipa do LNEC. Para o efeito foram efectuados pesquisa e testes de utilização, com base em conjuntos de dados de monitorizações de estradas nacionais. Concluiu-se que o Excel® (ou outra folha de cálculo) associado a um pacote comercial de análise estatística (por exemplo, Statistica® ou SPSS®) são suficientes e adequados, tendo a mais valia de estarem facilmente disponíveis e permitirem a reprodução dos métodos utilizados no G-Terra por outros interessados na matéria (um dos objectivos do estudo). Registe-se que, no âmbito de um estudo alargado efectuado em Inglaterra, envolvendo a monitorização de águas de escorrência em 24 estradas e um conjunto de 56 parâmetros de qualidade, se optou pela utilização de ferramentas estatísticas simples e a regressão multiparamétrica para encontrar e definir matematicamente relações entre poluentes (Crabtree *et al.*, 2008).

A primeira fase da Tarefa 5 (Capítulo 4), a busca de metodologias para lidar com valores abaixo do limite de quantificação analítica, aspecto frequente nos resultados de monitorização de águas de escorrência de estradas, apoiou-se e alimentou também desta conclusão.

3 | MONITORIZAÇÃO DE CASOS DE ESTUDO (TAREFA 2)

3.1 Monitorização de águas de escorrência de estradas no G-Terra

3.1.1 Casos de estudo

De entre as 5 estradas a considerar como casos de estudo no âmbito do G-Terra, encontravam-se desde logo definidas a A1 e a A25, que já tinham sido objecto de estudos de monitorização anteriores e que cumprem requisitos e objectivos específicos. No caso da A1, o facto de ser a auto-estrada nacional com maior nível de tráfego e, o da A25, por ser um caso típico duma estrada costeira, objecto de teses a fundamentar na execução da Tarefa 3, da responsabilidade da IPV.

As outras três estradas encontravam-se geograficamente definidas: duas na região Norte do País (a cargo da Univ. Minho) e uma na Sul (monitorização da responsabilidade do LNEC). Assim a BRISA foi contactada, tendo sido solicitada autorização para o LNEC efectuar a monitorização na A1, na zona da bacia de Fátima. Este local de estudo foi alvo duma monitorização por parte do LNEC em 2002.

O LNEC efectuou igualmente contactos com a Euroscut, no sentido de seleccionar um local para monitorização na A22 (Via do Infante). Este local permite atingir dois objectivos: cobrir a região do Algarve, com um padrão de precipitação particular, face à realidade nacional e averiguar os processos numa estrada considerada como costeira.

3.1.2 Metodologia de monitorização

O equipamento do LNEC, utilizado na monitorização das duas estradas, já foi apresentado no Capítulo anterior.

Os parâmetros seleccionados pela equipa de projecto para serem determinados nas amostras das águas de escorrência foram os seguintes: pH, condutividade, salinidade, dureza total, azoto Kjeldhal, fósforo total, sólidos suspensos totais, cloretos, Carbono Orgânico Total (COT), Carência Química de Oxigénio (CQO), Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO₅), óleos e gorduras, ferro (Fe), zinco (Zn), cobre (Cu), chumbo (Pb), cádmio (Cd) e crómio (Cr).

Os resultados analíticos dos laboratórios muitas vezes, em vez dum valor de concentração, indicam "<LQ" ou "ND". O limite de quantificação (LQ) é o valor numérico que a técnica analítica permite precisar; abaixo deste valor, a técnica pode identificar a presença do parâmetro em determinação, porém não o consegue quantificar. Esta situação é comum na monitorização de águas de escorrência de estradas, motivo pelo qual se estabeleceu a Tarefa 5, cujo desenvolvimento, descrito no capítulo seguinte foi utilizado no tratamento de dados dos casos de estudo apresentados em seguida. O facto de se terem amostras com concentrações inferiores ao LQ não é idêntico a não tê-las, pois sabe-se que as amostras têm concentrações baixas, que se pudessem ser quantificadas, tomariam um valor

entre zero e o LQ. Sabe-se ainda que esses valores devem seguir uma distribuição idêntica à dos restantes valores da amostra.

A outra situação, em que não é detectada a presença do parâmetro em determinação (não detectado, ND) conduz a assumir-se que a sua concentração é nula.

O facto do amostrador automático funcionar com um conjunto de 8 garrafas de 1,8 l de capacidade e de haver volumes mínimos necessários para o conjunto de determinações analíticas atrás listado, desde logo apresenta limitações. Desde o início dos trabalhos e em concertação com os laboratórios contratados, ficou subentendido que análises, como a CBO_5 , poderiam não ser sempre efectuadas dadas as exigências de volume e a necessidade de iniciar a determinação num curto espaço de tempo após a amostragem.

3.2 Monitorização da A22 – zona de Alcantarilha

3.2.1 Aspectos gerais

Para efectuar esta monitorização foi estabelecido um Protocolo de cooperação entre a Euroscut e o LNEC, estipulando-se os papéis de cada interveniente. O LNEC efectuou, no mês de Setembro de 2008, apresentações técnicas nas instalações da Euroscut com o objectivo de a informar sobre os equipamentos utilizados (princípios de funcionamento, manutenção e problemas mais frequentes), os objectivos da monitorização e da conservação e manipulação de amostras. Foram fornecidas *checklists* com acções a desenvolver no campo e para a resolução de eventuais problemas e outros documentos de apoio. A selecção do local foi efectuada de comum acordo com a Euroscut, em função dos habituais critérios de representatividade da área drenada, facilidade e segurança no acesso e possibilidade de instalação de um abrigo.

O local escolhido encontra-se junto ao Nó de Alcantarilha, no lado Norte (sentido de Lagos). O colector de 500 mm seleccionado para a medição do caudal e para a amostragem é o que se localiza à entrada da primeira caixa de visita, a qual encaminha as escorrências para a bacia de tratamento BTA-6 da A22.

Foi efectuado um contrato de aquisição de serviços com o Laboratório de Engenharia Sanitária (LES) da Universidade do Algarve, com o qual se discutiram as especificidades deste trabalho, as exigências em termos de limites de detecção analítica, bem como as restrições impostas pelo volume de cada amostra. Foram redigidos e entregues ao LES documentos de apoio à selecção de certos parâmetros em detrimento de outros e para a possível mistura de duas amostras consecutivas, de forma a dar ao laboratório alguma capacidade de decisão na gestão de volumes vs. parâmetros a analisar.

Houve sempre uma estreita interacção entre o LNEC, a Euroscut e o LES, durante todo o período de monitorização.

3.2.2 Descrição do local e das amostragens

O perfil transversal tipo da A22 apresenta duas vias por sentido, tendo cada uma 3,75 m de largura; a berma esquerda tem 1,00 m enquanto a direita apresenta 2,60 m de largura. O separador central consiste em 0,60 m de New-Jersey em betão armado. Nesta secção o pavimento é de tipo flexível (Santos e Aguilera, 2004).

A bacia seleccionada recebe escorrências de parte do trecho que antecede o Nó de Alcantarilha e do próprio Nó (localizado ao km 38+114 da A22), conforme ilustra a Figura 2. A extensão do trecho que drena para o ponto de monitorização é de 612 m. A área de drenagem total é de 15422 m² dos quais 13159 m² são impermeáveis. Esta área encontra-se marcada a azul na Figura 2.

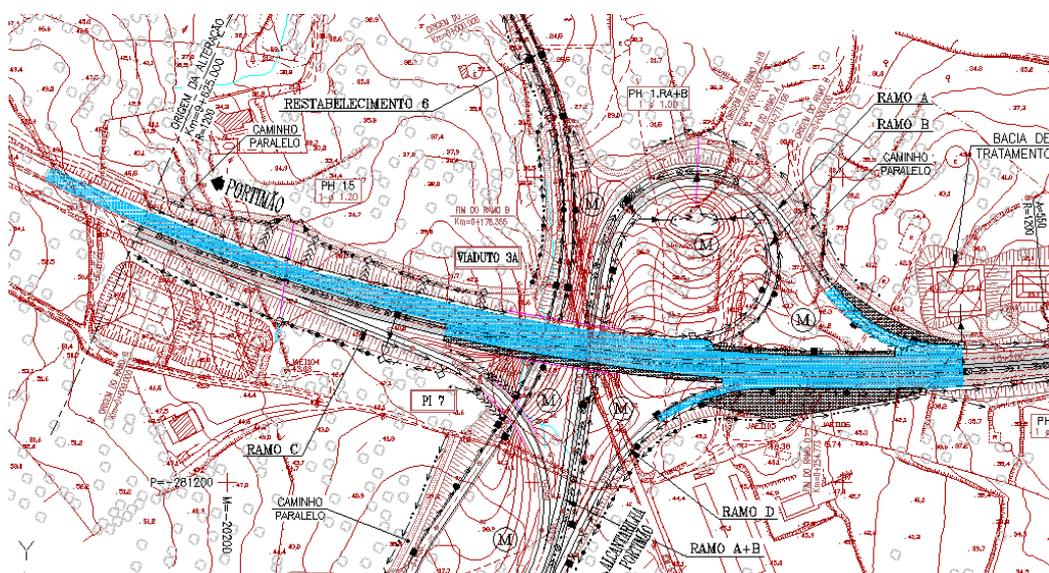


Figura 2 – Excerto da planta do projecto de drenagem da A22 na zona em estudo, assinalando-se as áreas que drenam para o ponto de monitorização.

A Euroscut construiu um abrigo (Figura 3) para protecção do equipamento, seguindo indicações dadas pelo LNEC. O equipamento consistiu no já referido amostrador automático da ISCO, com 8 garrafas de vidro borosilicato, com 1,8 L cada; no medidor de caudal (tipo “bubbler”); no descarregador e no udómetro. No topo do abrigo foi instalado um sistema de vela húmida, para a determinação de cloretos atmosféricos. Foi necessário usar massa de vidraceiro para melhorar o ajuste do descarregador ao colectador (Figura 3).

O equipamento foi instalado no local em 3 de Novembro de 2008. Até ao final de Dezembro do mesmo ano não foi possível recolher amostras; motivado pela ausência de precipitação, pela ausência de apoio à recolha de amostras e possibilidade de entrega destas no laboratório (fins-de-semana e feriados) e, ainda, pela ocorrência de problemas técnicos com o equipamento.

Os 10 eventos monitorizados ocorreram entre 13 de Janeiro e 2 de Março de 2009, totalizando 76 amostras. Apesar de existirem 8 garrafas no amostrador, nem sempre estas se encontravam cheias

devido a variações temporais no escoamento. Este facto pode ser comprovado na Figura 4, para um dos eventos.

Nos 5 primeiros eventos monitorizados, a programação definia amostras intervaladas durante um período total de 2 horas. Tendo-se posteriormente verificado, pela consulta dos registos de precipitação e escoamento do *data logger*, que a duração dos eventos locais frequentemente chegava ou excedia as 3 horas (apesar de haver as referidas alterações de volume de escoamento ao longo do tempo), alterou-se a programação para a amostragem ficar mais espaçada, cobrindo 3 horas e possibilitando assim caracterizar qualitativamente toda a ocorrência.

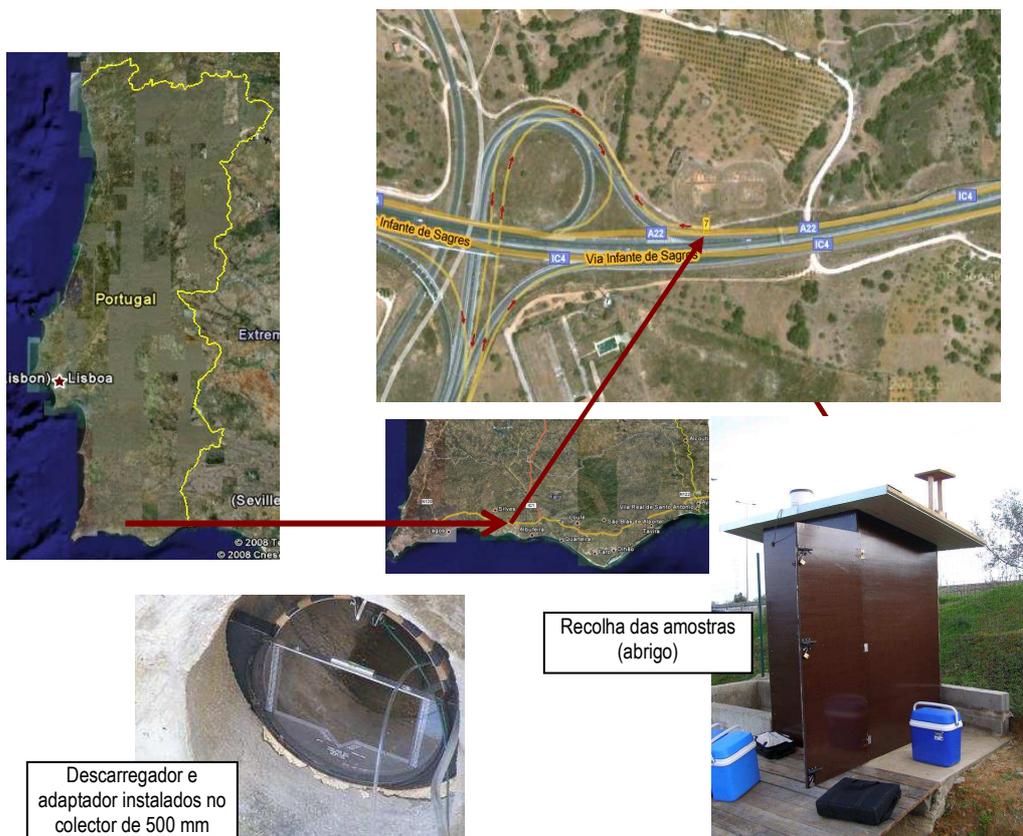


Figura 3 – Localização da instalação de monitorização e abrigo com o equipamento.



Figura 4 – Amostras recolhidas na A22: chuvada de 10 de Fevereiro de 2009.

Esta auto-estrada apresenta uma marcada sazonalidade na variação do volume de tráfego¹, sendo Agosto o mês com maior volume de tráfego. Por exemplo, o TMDA em Agosto de 2008 foi de 41335 e 42264, respectivamente para o lanço Lagoa/Silves-Alcantarilha e Alcantarilha-Algoz. Os valores para os dois troços são semelhantes pelo que no estudo se optou por fazer a média destes, para os meses de monitorização, uma vez que a área drenada abarca o primeiro lanço e o Nó de Alcantarilha. Assim, para os efeitos dos dados recolhidos, os meses de Janeiro, Fevereiro e Março apresentaram um TMDA de 19201, correspondendo 5% a viaturas pesadas.

As 76 amostras, relativas às 10 chuvadas foram transportadas tão cedo quanto possível após a recolha, para o LES. Nem todos os parâmetros foram determinados no total das amostras, por se prever que duas amostras consecutivas teriam concentração idêntica; por se ter verificado que a concentração do parâmetro estaria abaixo do limite de quantificação (por ex., caso da CBO₅), ou ainda por limitações do volume para a determinação do conjunto total de parâmetros pretendidos, tendo-se estabelecido prioridades.

As amostras para a determinação dos metais pesados foram conservadas, de acordo com o *Standard Methods* (APHA *et al.*, 1998) e enviadas à Escola Superior de Tecnologia de Viseu (IPV), participante no projecto G-Terra, onde foram analisados.

3.2.3 Síntese dos resultados de precipitação-escoamento

Os equipamentos de monitorização foram instalados no local de amostragem no dia 3 de Novembro de 2008. Desta forma, desde esse dia até ao fim do período de monitorização estão disponíveis os registos de precipitação e de nível de água no descarregador, medidos, respectivamente, através do udómetro e do *bubbler* (*cf.* Capítulo 2.2). De acordo com a programação efectuada no ISCO 6700, os registos dessas duas variáveis são feitos com um intervalo de 5 minutos.

¹ Dados de tráfego facultados pela Euroscut.

O caudal que é escoado no colector pode, através das medições de nível, ser estimado mediante a relação fornecida pelo fabricante do descarregador (*The-Mar Co.*, facultada através do representante da ISCO em Portugal).

Os resultados obtidos para a precipitação e o escoamento foram sintetizados na Figura 5 na qual se apresenta todo o período de monitorização. Na mesma figura apresenta-se a indicação do início dos 10 eventos monitorizados.

De forma a ser mais perceptível a precipitação e o caudal que deu origem aos eventos, nas Figuras 6 a 8 é apresentado um detalhe temporal abarcando os vários eventos.

Relativamente às relações entre a precipitação e ao caudal escoado no colector efectuou-se uma análise aos volumes de cada componente. Por um lado, calculou-se o volume de água precipitado (V_{prec}) através da medição da precipitação (P) no udómetro e da área que contribui para o escoamento² (A). O volume escoado pelo colector (V_{esc}) foi calculado pela integração no tempo (t) dos caudais medidos (Q). Como se referiu, as variáveis precipitação e caudal foram registadas com um intervalo de 5 minutos.

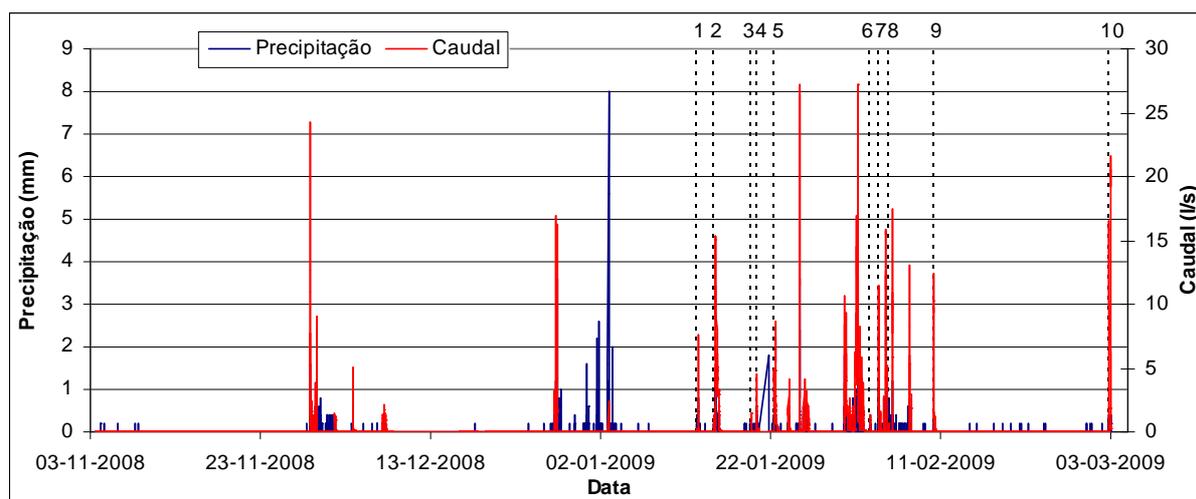


Figura 5 – Precipitação e caudal no colector ao longo de toda a campanha de monitorização.

² A área que contribui para o escoamento corresponde a aplicar um coeficiente de escoamento igual a 1 para as áreas impermeáveis e igual a 0,5 para as áreas permeáveis.

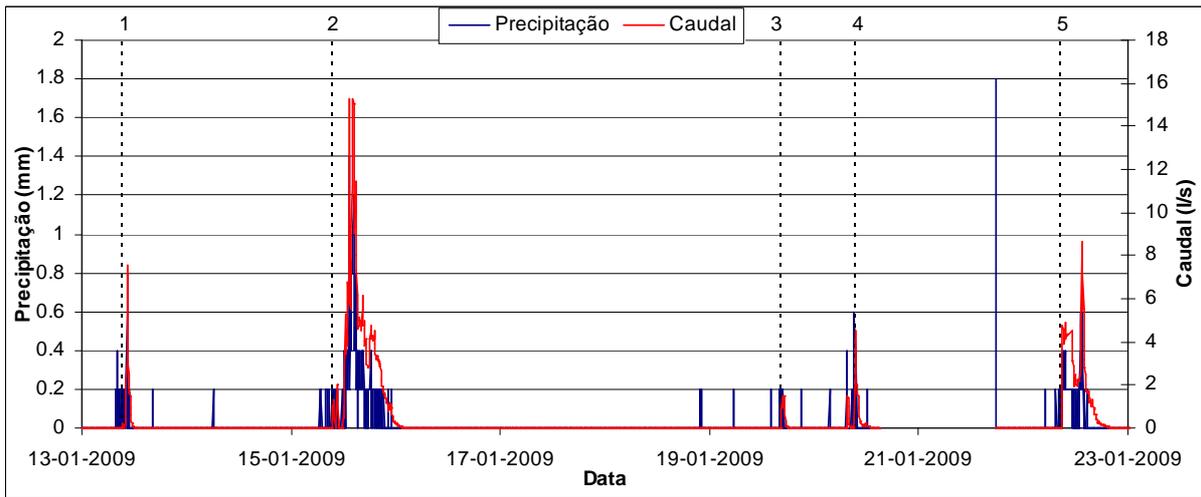


Figura 6 – Precipitação e caudal no colector nos eventos 1 a 5.

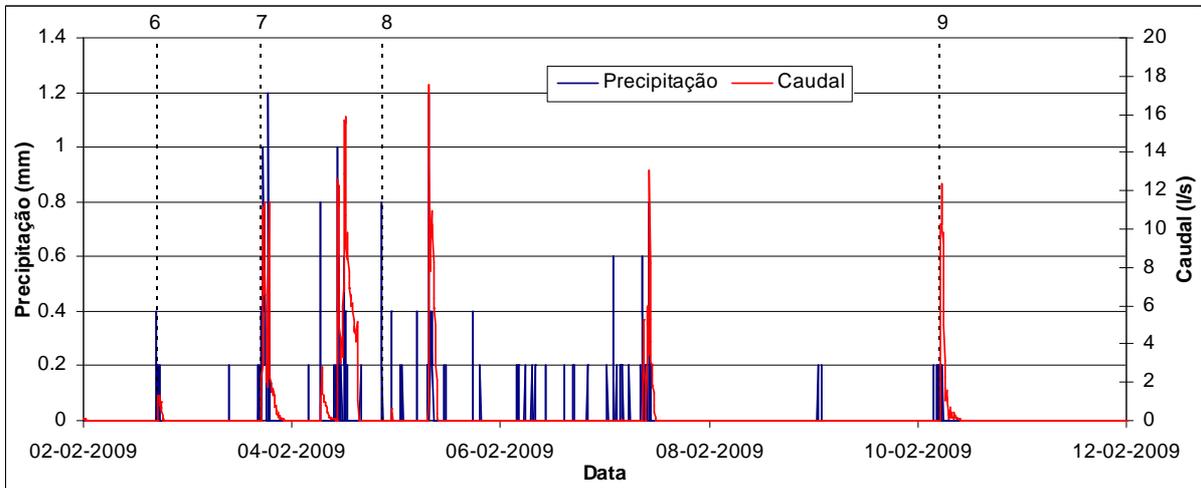


Figura 7 – Precipitação e caudal no colector nos eventos 6 a 9.

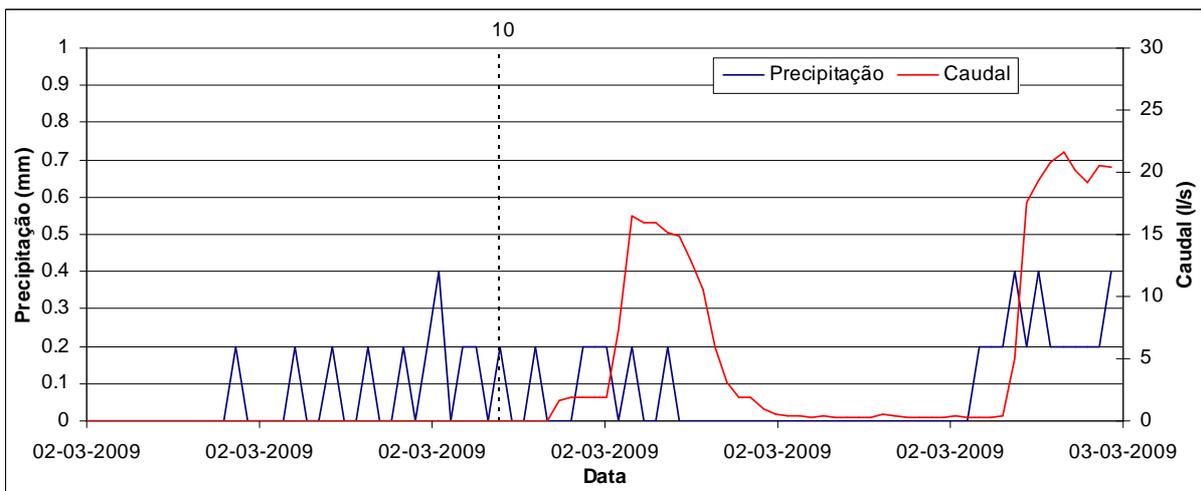


Figura 8 – Precipitação e caudal no colector no evento 10.

Importa referir que esta análise não está isenta de erros, entre os quais encontra-se o facto de a medição da precipitação ser apenas num ponto para toda a área, assumindo-se, desta forma, a

uniformidade da precipitação em toda a área da bacia. A discretização temporal pode ser importante numa bacia pequena uma vez que nos 5 minutos pode haver um pico de caudal “não apanhado” pelas medições efectuadas. Além disso, factores como a orientação dos ventos ou a área que realmente contribui para o escoamento podem enviesar os resultados.

Os resultados da análise aos volumes escoados e precipitados são apresentados no Quadro 3, no qual se indica igualmente o período seco antecedente de cada evento, bem como a percentagem de escoamento sujeita a amostragem.

Do que é apresentado verifica-se que, com excepção do evento 9, em todas as situações o volume precipitado é superior ao volume escoado no colector. Esse resultado, condicionado pelos erros que se referiram, é o esperado uma vez que do volume precipitado uma componente importante é perdido, principalmente devido à infiltração nos solos e poros do pavimento rodoviário.

Quadro 3 – Resumo dos eventos da A22.

Evento	Data de início	Período seco antecedente		$V_{prec} = A \times P$ (m ³)	$V_{esc} = Q \times t$ (m ³)	V_{esc} / V_{prec}	% do escoamento com amostragem
		(horas)	(dias)				
1	13-01-2009 9:10	252	10,5	42,1	12,8	0,30	94
2	15-01-2009 9:30	45	1,9	31,6	4,3	0,14	100
3	19-01-2009 16:25	86	3,6	13,2	3,9	0,29	100
4	20-01-2009 7:35	15	0,6	31,6	10,4	0,33	6
5	22-01-2009 8:30	43	1,8	129,0	70,7	0,56	35
6	02-02-2009 17:10	16	0,7	18,4	3,2	0,18	100
7	03-02-2009 17:05	21	0,9	105,3	43,3	0,42	74
8	04-02-2009 20:50	5	0,2	10,5	7,4	0,71	97
9	10-02-2009 5:00	65	2,7	18,4	40,6	2,00	100
10	02-03-2009 19:40	490	20,4	42,1	41,1	1,00	100

O caso que se verificou na amostragem 9 deverá ter sido resultado de um erro de medição do udómetro ou do medidor de caudal (poderia estar coberto de detritos, por exemplo).

Verifica-se que, para a maioria dos casos, as amostras foram efectuadas ao longo de todo o evento de escoamento (percentagens entre 94 e 100%), sendo isso positivo para a caracterização que se pretende a mais completa possível dos eventos, integrando os dados de quantidade e qualidade

3.2.4 Síntese dos resultados de qualidade das águas de escorrência

O Quadro 4 apresenta uma síntese do número de amostras analisadas para cada parâmetro de qualidade, o número de amostras com concentrações não detectadas (ND) e o número de amostras com concentrações abaixo do Limite de Quantificação (LQ). Não foi detectada a presença do elemento em análise em todas as amostras no caso do Cd, em 65 amostras para o Cr e, no caso do Pb, em 4 amostras.

A metodologia para tratamento de dados estabelecida no âmbito deste projecto (Capítulo 4) indica que, quando os <LQ excedem 80% da amostra, não é possível efectuar nenhum tipo de substituição

(caso da CBO₅ e Cr). Quando os <LQ são inferiores a 5% do total das amostras (caso dos SST, N-Kjeldahl e cloretos, no que respeita aos resultados em análise) utiliza-se a técnica de substituição destes pelo LQ/2. Nos restantes casos (parâmetros assinalados a sombreado no Quadro 4), utiliza-se o método “Regression on Order Statistics” (ROS), implementado numa folha de Excel®. Este método é apresentado no Capítulo 4 e no Anexo.

Quadro 4 – Resumo do número de amostras processado para cada parâmetro de qualidade e caracterização dos valores abaixo do Limite de Quantificação (LQ).

Parâmetro	N.º amostras analisadas	Nº amostras ND	LQ ⁽¹⁾ (mg/l)	Nº amostras < LQ	% valores não quantificados
pH	76	0	-	0	0
Cond (20°C)	76	0	-	0	0
SDT	76	0	-	0	0
CQO	75	0	15	21	28
CBO ₅	12	0	5	11	92
Dur.Tot.	67	0	-	0	0
SST	65	0	5	1	1,5
N Kjeldahl	65	0	-	1	1,5
P Tot.	67	0	0,13	38	57
COT	66	0	-	0	0
Cloretos	67	0	8	1	1,5
Óleos e Gord	57	0	-	0	0
Fe	76	1	0,395	7	9
Zn	76	0	0,081	14	19
Cu	76	0	0,015	19	25
Pb	76	4	0,018	22	31
Cr	76	65	0,004	9	82
Cd	76	76	-	0	0

⁽¹⁾ É apresentado o LQ para os parâmetros onde se registaram concentrações inferiores a este valor.

Para a aplicação do ROS há que determinar se a distribuição dos valores quantificados da amostra se aproxima duma distribuição normal ou log-normal, as que geralmente caracterizam as concentrações em escorrências rodoviárias (e.g. Hvitved-Jacobsen e Vollertsen, 2003). Para o efeito utilizou-se o programa Statistica®. Os histogramas e testes estatísticos apontaram para a não rejeição da hipótese das variáveis terem uma distribuição log-normal. Assim, foi utilizado o método correspondente e substituídas as variáveis com valores abaixo do LQ. Foi este novo conjunto de dados, em que os valores abaixo do LQ foram substituídos, que foi utilizado nos cálculos, nomeadamente das médias, máximos e mínimos, desvios padrão, Concentrações Médias do Evento (CME) e do Lugar (CML) e cargas poluentes.

A CBO₅ evidenciou no início da monitorização uma elevada percentagem de determinações abaixo do limite de quantificação. Por esse motivo e sendo difícil gerir os volumes de amostras para tantas determinações, optou-se por eliminar este parâmetro da lista de análises.

O Quadro 5 apresenta um resumo das concentrações médias, máxima e mínima, bem como o desvio padrão para os 18 parâmetros determinados, no conjunto da amostra com tratamento de ROS

efectuado aos valores abaixo do limite de quantificação (LQ) para a CQO, P-Total, Fe, Zn, Cu e Pb. No caso dos cloretos, o único valor abaixo do LQ foi substituído por LQ/2.

Comparando os resultados com os Valores Limite de Emissão (VLE) para a descarga de águas residuais (Anexo XVIII do Decreto-Lei n.º236/98), verificou-se que uma amostra de CQO (1,3%) excedeu o VLE, enquanto 30% e 41% das amostras evidenciaram concentrações de SST e Fe, respectivamente, superiores aos VLE.

Quadro 5 – Resumo dos dados de qualidade das escorrências da A22, para os parâmetros onde se verificaram valores não quantificados que foram substituídos usando o método ROS ou o LD/2.

Parâmetro	N.º Amostras	Média	Mínimo	Máximo	Desv. Padrão
pH	76	7,9	7,2	8,3	0,2
Cond (20°C)	76	209,6	85,0	355,0	59,7
SDT (mg/l)	76	164,6	66,0	275,0	46,7
CQO (mg/l)	75	39,7	6,3	226,0	31,4
CBO ₅ (mg/l) ⁽¹⁾	1	-	-	-	-
Dur.Tot. (mg CaCO ₃ /l)	67	94,4	50,0	158,0	25,3
SST (mg/l)	65	58,8	2,5	220,0	42,2
N Kjeldahl (mg/l)	65	3,2	0,5	10,0	1,9
P Tot (mg/l)	67	0,14	0,02	0,6	0,1
COT (mg/l)	66	18,5	6,0	38,0	6,5
Cloretos (mg/l)	67	25,3	4,0	90,0	17,5
Óleos e Gord (mg/l)	57	1,7	0,3	3,9	1,0
Fe (mg/l)	76	1,950	0,280	6,627	1,257
Zn (mg/l)	76	0,167	0,044	0,464	0,084
Cu (mg/l)	76	0,023	0,009	0,046	0,007
Pb (mg/l)	76	0,023	0,009	0,049	0,008
Cr (mg/l)	2	-	0,017	0,057	-

⁽¹⁾ O único valor de CBO₅ quantificado foi de 11 mg/l.

⁽²⁾ O Cd não foi detectado em nenhuma das 76 amostras analisadas.

Os cálculos das Concentrações Médias de cada Evento (CME) para cada parâmetro (apresentados no Quadro 6) permitem a posterior determinação das Concentrações Médias do Lugar (CME). Estes parâmetros são os que habitualmente caracterizam uma dada estrada, integrando a informação recolhida através das análises de qualidade e os dados de escoamento. As CME são calculadas assumindo que os momentos do escoamento não amostrados terão concentrações intermédias entre as amostras mais próximos. Desta forma, calcula-se a massa total transportada pelo evento que é dividida pelo volume total deste, obtendo-se a CME. A CML é o valor que resulta da média ou mediana das CME. Neste estudo, utilizou-se a média por se considerar que melhor caracterizará a situação, face ao número de eventos em causa.

No caso em estudo, verificou-se que as amostras correspondentes ao evento 4, devido a uma programação desadequada não capturaram o início do escoamento, mas sim a parte final deste. Assim, este evento não foi utilizado no cálculo das CML da A22, que se apresentam no Quadro 7.

Quadro 6 – Concentrações Médias dos Eventos (CME) monitorizados da A22.

Evento	CQO (mg/l)	SST (mg/l)	N Kjehl (mg/l)	P Tot (mg/l)	COT (mg/l)	Clor (mg/l)	O&Gord (mg/l)	Pb (mg/l)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (mg/l)
1	39,6	40,6	1,00	0,23	22,4	11,8	2,4	0,01	0,03	0,10	2,4
2	44,0	50,0	2,31	0,12	19,4	22,1	2,4	0,02	0,03	0,10	2,8
3	63,4	82,4	7,00	0,15	19,7	43,4	3,0	0,02	0,02	0,20	2,2
4	16,5	9,4	2,92	0,09	11,7	27,2	0,8	0,02	0,02	0,10	1,1
5	34,6	88,0	2,63	0,10	13,0	19,5	1,6	0,02	0,02	0,19	1,8
6	42,7	79,5	3,00	0,16	18,6	35,3	0,9	0,03	0,03	0,26	3,3
7	21,3	32,1	1,86	2,60	9,6	16,1	0,8	0,02	0,02	0,15	1,2
8	28,6	47,9	1,72	0,69	12,0	35,7	0,9	0,03	0,02	0,18	2,1
9	20,9	25,7	2,62	0,45	20,6	10,6	0,6	0,03	0,02	0,14	0,9
10	49,8	25,8	2,23	2,18	29,8	15,3	1,9	0,03	0,03	0,13	0,7

O evento 4 consistiu na amostragem da parte final (6% do volume) dum escoamento com um total de 10,4 m³. Considerando que a precipitação anterior (monitorizada no evento 3) tinha ocorrido cerca de 15 horas antes e que as concentrações medidas nas amostras recolhidas nesta “cauda” de escoamento se apresentam muito homogéneas, coloca-se a hipótese destes valores se poderem aproximar duma “poluição de fundo”.

Nesta assumção, o que se considera poder ser representativo da poluição de fundo desta secção da A22 se aproxima de metade da CML, exceptuando para o caso do N-Kjeldahl, cloretos, Pb e Cu cujas concentrações são próximas das CML.

Quadro 7 – Concentrações Médias do Lugar (CML) e cargas poluentes da A22.

Parâmetro	Nº eventos	CML (mg/l)	Desvio padrão	Coef. variação	Cargas poluentes (kg/ha/ano)
CQO	9	38,3	0,014	0,4	178,4
SST	9	52,4	0,025	0,5	244,1
N Kjehl	9	2,7	0,002	0,6	12,6
P Tot	9	0,74	0,001	1,29	3,5
COT	9	18,4	0,006	0,33	85,4
Cloretos	9	23,3	0,012	0,51	108,5
Óleos e Gord	9	1,6	0,0009	0,5	7,5
Pb	9	0,02	0,00001	0,31	0,11
Cu	9	0,03	0,00000	0,18	0,12
Zn	9	0,16	0,00005	0,33	0,75
Fe	9	1,9	0,0009	0,4	9,0

3.2.5 Síntese dos resultados de deposição de cloretos atmosféricos

O sistema de vela húmida foi instalado juntamente com o equipamento a 3 de Novembro de 2008. Desde essa data e até 5 de Janeiro de 2009, este permaneceu no topo do abrigo. A gaze exterior, enrolada no tubo de ensaio, foi humedecida com solução de glicerina (de acordo com as indicações da Norma ASTM G-140-02, 2002) sempre que evidenciou secura. O segundo e último período de determinação de cloretos atmosféricos decorreu entre 5 de Janeiro e 19 de Fevereiro de 2009. A Vela

Húmida foi humedecida por 3 vezes durante o primeiro período e por 2 vezes no segundo caso. A Figura 9 mostra a colocação da Vela Húmida no topo do abrigo e o pormenor da solução de glicerina no interior do frasco de *Erlenmeyer*.

Verificou-se, em particular no primeiro período, o desenvolvimento de microrganismos, o que terá sido potenciado pelo longo período de acumulação, pelas condições de temperatura e luminosidade do local e pelo facto da solução de glicerina ser uma fonte de nutrientes.



Figura 9 – Sistema de Vela Húmida instalado no topo do abrigo. Pormenor do frasco de *Erlenmeyer* em duas situações: antes da colocação e no fim dos 63 dias de acumulação.

O Quadro 8 apresenta as taxas de deposição salina no local, para os dois períodos em análise, sendo esta de 10,3 e 7,3 mg/m².dia. Estes valores são, por exemplo, bastante inferiores ao medidos na A25, um dos outros casos de estudo do G-Terra. Neste caso, obtiveram-se em 2008 valores de 59 e 89 mg/m².dia (Antunes e Barbosa, 2008a e 2008b) justificando-se pela distância ao mar (5,6 km) e, sobretudo, pelo facto da estrada se localizar junto à Ria de Aveiro, quase ao nível da água, e na orientação dos ventos que vêm do Oceano.

No caso da A22, apesar desta rodovia se localizar a 2,3 km do Oceano, a sua altitude e posição relativa ao ventos dominantes, que condicionam o transporte de massas de ar do oceano, não serão favoráveis à acumulação de cloretos no local. Aliás, as concentrações máximas de cloretos nas escorrências da A22 nunca ultrapassaram os 90 mg/l, enquanto na A25 se pode observar, por exemplo, 371 mg/l (Antunes e Barbosa, 2008a).

Quadro 8 – Taxa de deposição salina (mg/m².dia) na A22 para os dois períodos de acumulação.

Período	N.º dias de acumulação	Cl (mg/m ² .dia)
3 Nov 2008 a 5 Jan 2009	63	10,3
5 Jan 2009 a 20 Fev 2009	46	7,3

3.2.6 Resultados de estudos anteriores

Em 2004 e no âmbito do cumprimento da Declaração de Impacto Ambiental, a qualidade das águas de escorrência da A22 foi monitorizada por Santos e Aguilera (2004). Nesse caso a metodologia foi distinta da que se adopta em estudos científicos, como o G-Terra. Entre outras situações, foram efectuadas recolhas das escorrências da A22 em garrafões colocados à entrada de caixas de visita que antecedem as bacias de tratamento, recebendo directamente a água do colector. Considera-se de interesse apresentar aqui estes resultados e compara-los com os do G-Terra.

O Quadro 9 contém um resumo dos resultados obtidos. Note-se que os próprios autores deste relatório de monitorização referem que a metodologia utilizada não sendo a melhor, foi a economicamente mais viável.

Quadro 9 – Valores médios mínimos e máximos em amostras à entrada de sistemas de tratamento da A22, reportados por Santos e Aguilera (2004)

Parâmetro	N.º amostras	Média	Mínimo	Máximo
SST (mg/l)	19	445,1	32,0	2370,0
CQO (mg/l)	18	89,4	11,0	318,0
CBO ₅ (mg/l)	19	11,1	1,0	31,0
Zn (mg/l)	19	0,277	0,053	0,727
Cu (mg/l)	1	0,053	-	-

Santos e Aguilera (2004) registam que os SST e CQO de algumas amostras excederam os VLE para as águas residuais. Este facto é interessante por ser similar ao verificado noutras estradas nacionais, conforme exposto anteriormente. Os autores referem ainda que a relação CBO₅/CQO é de 0,12, indicando um efluente pouco biodegradável.

Santos e Aguilera (2004) reportam mas não comentam os elevados valores de pH obtidos (entre os 7,6 e 9,9). Julga-se que estes pH básicos se deverão aos carbonatos que certamente existem nas águas, em virtude das características do solo da envolvente.

Barbosa e Fernandes (2008), comentando o relatório de Santos e Aguilera (2004), referem ser importante que um próximo programa de monitorização das águas de escorrência inclua também medições da condutividade e determinações da dureza total, bem como a redução do limite de quantificação analítica do Cu, que foi de 0,050 mg/l no estudo daqueles autores, valor muito elevado para o tipo de efluente em questão.

Uma vez que Santos e Aguilera (2004) efectuaram também duas recolhas de escorrências da plataforma da A22 exactamente no ponto seleccionado para esta monitorização, apresentam-se no Quadro 10 os resultados por eles obtidos.

Quadro 10 – Concentrações determinadas à entrada da bacia BTA-6 (Santos e Aguilera, 2004).

Parâmetro e datas das amostragens	10.11.2003	30.01.2004
Temperatura (°C)	23,1	22,4
pH	7,8	7,8
SST (mg/l)	224	166
CQO (mg/l)	65	38
CBO ₅ (mg/l)	3	8
Zn (mg/l)	0,297	0,241
Cu (mg/l)	< 0,050	< 0,050
Pb (mg/l)	0,013	0,006
Cd (mg/l)	< 0,001	< 0,001

3.2.7 Avaliação dos resultados G-Terra

O facto de se verificarem, em várias amostras da A22, concentrações a excederem os VLE para a CQO, SST e Fe, vem corroborar para os dois primeiros casos a importância destes parâmetros – e do seu controlo – em escorrências de estradas em Portugal. No caso do Fe, este não é geralmente um metal que apresente uma grande perigosidade a baixas concentrações e não costuma ser apontado como um poluente-chave em escorrências de estradas, pelo que este dado necessita de futura análise e comparação com resultados de outros estudos. Recorde-se que a A22 tem a jusante do ponto monitorizado um sistema de tratamento que garantirá a redução destas concentrações, sendo plenamente justificada a sua construção.

Curiosamente, as concentrações de Pb e de Cu são ambas baixas e muito próximas, não se verificando o que é habitual no padrão nacional: valores de Pb sensivelmente metade dos de Cu. Por outro lado o Zn evidencia concentrações bem superiores aos outros dois metais pesados, o que se tem observado em todas as estradas nacionais.

Comparando as médias das concentrações e os extremos (Quadro 5) com os resultados gerais de Santos e Aguilera (2004) verifica-se que os valores agora obtidos são mais baixos para os SST, CQO e Zn. No caso da CBO₅ o único valor quantificado agora é idêntico à média das concentrações obtidas por Santos e Aguilera (2004), embora inferior aos valores medidos por estes à entrada da BTA-6 (Quadro 10). No que respeita ao Cu, cujo limite de quantificação era excessivamente alto na monitorização pontual de 2004, verifica-se que o único valor quantificado (0,053 mg/l) se aproxima do valor máximo agora obtido (0,049 mg/l). Estas comparações têm um peso relativo, dadas as diferentes metodologias utilizadas neste estudo face às de Santos e Aguilera (2004), conforme já referido.

Continuam a verificar-se valores básicos de pH. No que se refere à CBO₅, esta foi determinada em apenas 12 amostras no presente estudo. No entanto, tendo em conta os baixos valores obtidos (quase todos abaixo do LQ, 5 mg/l) é provável que se verifique nas escorrências da A22 uma baixa relação CBO₅/CQO, conforme referido por Santos e Aguilera (2004).

As CML reportadas referem-se a eventos monitorizados durante o Inverno, considerando-se serem representativas da maior parte do período húmido. O volume médio dos eventos monitorizados foi de

cerca de 23 m³. Se se comparar as CME (Quadro 6) com os períodos secos antecedentes (Quadro 3), observa-se a ausência de correlação directa das concentrações com estes, em parte explicadas pelo volume do escoamento que dilui os poluentes.

3.2.8 Comentários ao caso de estudo da A22

O estudo aqui apresentado consistiu na primeira monitorização automatizada realizada no sul do país, na zona de Alcantarilha. Comprovou-se a dificuldade acrescida na monitorização do escoamento rodoviário numa região com baixa pluviosidade. Este foi um dos motivos que conduziu à desmontagem da estação de monitorização no princípio de Março de 2009, quando teria sido desejável angariar dados para mais uma chuvada, visto o evento 4 não ter ficado completamente caracterizado. Todavia, considerou-se que a caracterização dos restantes 9 eventos foi muito consistente, não se justificando a reinstalação do equipamento no início da época húmida seguinte somente para obter mais um evento.

Foi relevante para a equipa poder dispor do sistema de aviso, por SMS, de que foram recolhidas amostras. Esta funcionalidade reduziu o número de deslocações ao campo, tendo ainda o benefício acrescido de indicar a carga da bateria, visto o GSM enviar um SMS diariamente, deixando de o fazer quando a bateria já não tem carga.

Finalmente, é importante referir que apenas foi possível efectuar este trabalho de campo graças a uma cooperação muito profícua que foi estabelecida com a Euroscut, sendo esta a primeira experiência do LNEC deste tipo. Exigiu um esforço considerável de ambas as partes, tendo o resultado atingido as expectativas.

3.3 Monitorização da A1 – zona de Fátima

3.3.1 Aspectos gerais

Este local de estudo já é conhecido do LNEC pois já havia sido alvo duma monitorização por este, no contexto dum estudo solicitado pelo INAG.

A sua selecção como um dos locais do G-Terra prende-se, conforme já referido, ao facto de ser a Auto-Estrada nacional com maior nível de tráfego. Adicionalmente, considerou-se interessante avaliar eventuais diferenças entre as características das escorrências, passados 7 anos sobre a primeira monitorização.

A BRISA foi contactada, tendo sido feitos pelo LNEC pedidos específicos sobre a instalação do equipamento. A estrutura base utilizada em 2002 ainda permanecia disponível, mas solicitou-se à BRISA a construção de um abrigo, para melhor proteger e instalar o equipamento, bem como proporcionar melhores condições aos operadores de campo.

De igual forma foi seleccionado e contratado um laboratório, localizado próximo de Lisboa e com possibilidade de corresponder aos requisitos do trabalho: lidar com baixas concentrações e reduzidos

volumes de amostras para um número elevado de parâmetros. O laboratório escolhido foi a Controlab.

3.3.2 Descrição do local e das amostragens

O perfil transversal da Auto-Estrada A1 apresenta cerca de 28 m de largura total que correspondem a 2 faixas de rodagem por sentido, no total de 7,5 m; separador central de 4 m de largura; 2 bermas esquerdas de 1,0 m de largura e 2 bermas direitas de 3,5 m de largura.

O local de estudo situa-se ao km 113+100, a Oeste da A1 e antes do Nó de Fátima (sentido Sul-Norte). A instalação do equipamento foi efectuada no dia 27 de Março de 2009, na caixa de betão que constitui a entrada da bacia de Fátima. Para este ponto convergem as águas de escorrência numa área de 22800 m², correspondente à extensão entre os km 108+150 ao km 109+100. O piso da Auto-Estrada na zona de estudo não é drenante e a inclinação é de 2,95%.

Antes da data de instalação do equipamento o LNEC esteve no local, com a BRISA, para rever as necessidades de infra-estruturação, desta vez um pouco diferentes das do passado. A Figura 10 ilustra a localização do ponto de monitorização e a instalação do equipamento, trabalhos que tiveram lugar no dia 27 de Março de 2009, conforme já referido, com o apoio da equipa de técnicos do Centro Operacional de Leiria. O equipamento consistiu no mesmo conjunto de módulos e dispositivos já descritos para o caso da A22. A única diferença é que, neste caso o colector é de 800 mm, sendo necessário um adaptador para ajustar o descarregador *TheI-Mar* ao colector.

O TMDA no troço monitorizado da A1 foi de 28047, 27297 e 27894, respectivamente para os meses de Abril, Maio e Junho de 2009³, correspondendo a uma média de 27746. A percentagem de viaturas pesadas não foi indicada pela BRISA.

Os 11 eventos monitorizados ocorreram entre 10 de Abril e 8 de Junho de 2009, totalizando 73 amostras. Como é natural, nem sempre as 8 garrafas no amostrador se encontravam cheias devido a variações temporais no escoamento.

As 73 amostras foram transportadas tão cedo quanto possível após a recolha, para o LNEC, onde se mediram os valores de temperatura, pH, condutividade, salinidade e SDT. Procedia-se também à separação de volumes em frascos e à sua conservação (quando requerido), com ácido e refrigeração. A Controlab recolhia os frascos nas instalações do LNEC e procedia à sua análise.

Nem todos os parâmetros foram determinados no total das amostras, geralmente por limitações do volume.

Também neste caso, as amostras para a determinação dos metais pesados foram conservadas e enviadas à Escola Superior de Tecnologia de Viseu, participante no projecto G-Terra, onde foram analisados. Em alguns casos o volume de amostra era tão reduzido (cerca de 100 ou 150 ml) que se optou por conservá-lo e reservá-lo para a determinação de metais pesados.

³ Dados fornecidos pela BRISA.

3.3.3 Síntese dos resultados de precipitação-escoamento

Desde a data de instalação do equipamento no campo o dia 27 de Março até ao fim do período de monitorização, salvo uma excepção, estão disponíveis registos, com um intervalo de 5 minutos, da precipitação e do nível de água no descarregador. A excepção respeita ao período entre as 10h45 do dia 4 de Maio de 2009 e as 11h30 do dia 14 de Maio de 2009 em que, por motivos que não são claros, o *data logger* não manteve os registos em memória.

O caudal que é escoado no colector pode, através das medições de nível, ser estimado mediante a relação fornecida pelo fabricante do descarregador (*The-Mar Co.*, facultada através do representante da ISCO em Portugal).

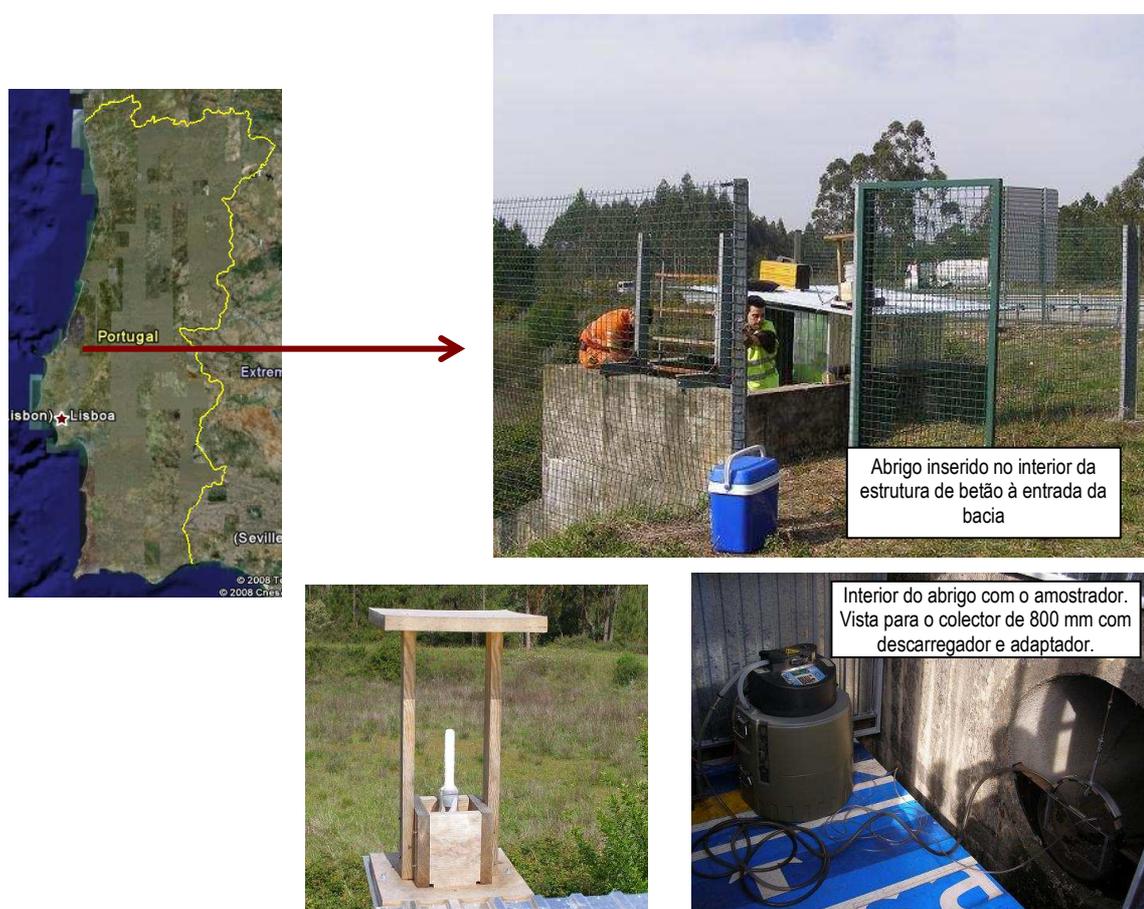


Figura 10 – Localização da instalação de monitorização e abrigo com o equipamento.

Os resultados da precipitação e do escoamento foram sintetizados na Figura 11 na qual se apresenta todo o período de monitorização. Na mesma figura apresenta-se a indicação do início dos 11 eventos efectuados.

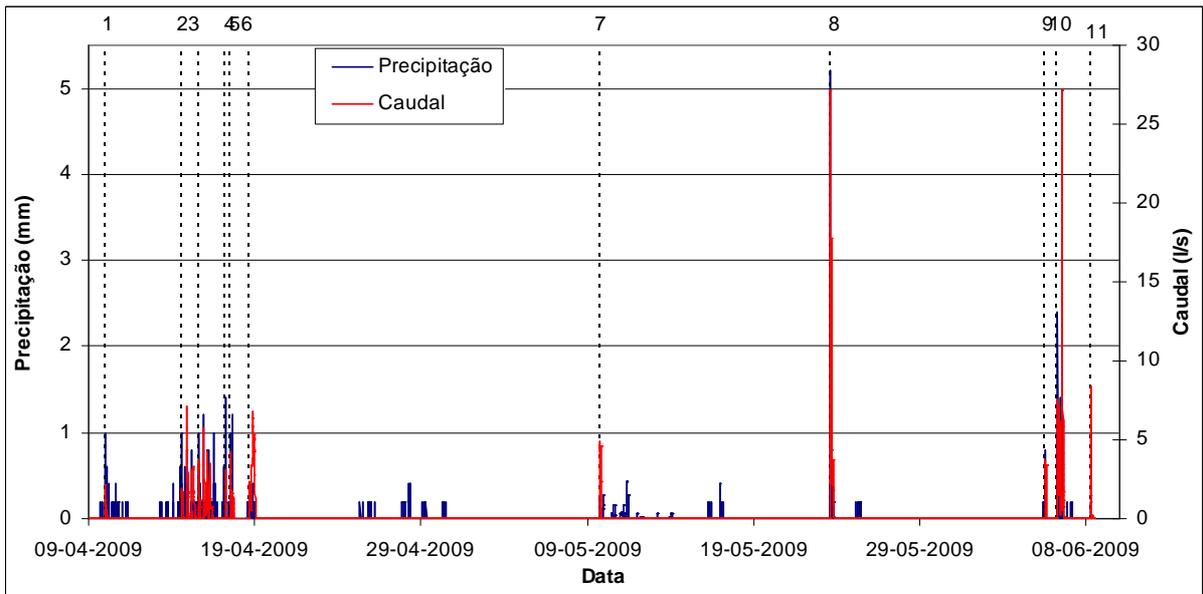


Figura 11 – Precipitação e caudal no colector ao longo de toda a campanha de monitorização.

Tal como foi efectuado para o caso da monitorização da A22, os gráficos da Figura 12 à Figura 16 apresentam-se os períodos dos eventos com um maior detalhe temporal.

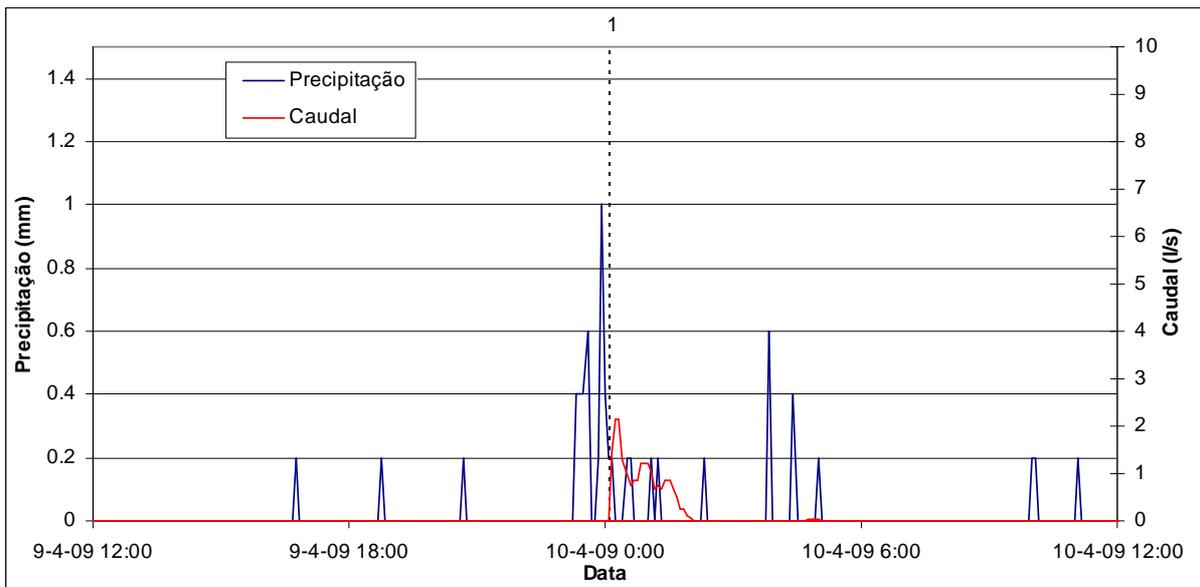


Figura 12 – Precipitação e caudal no colector no evento 1.

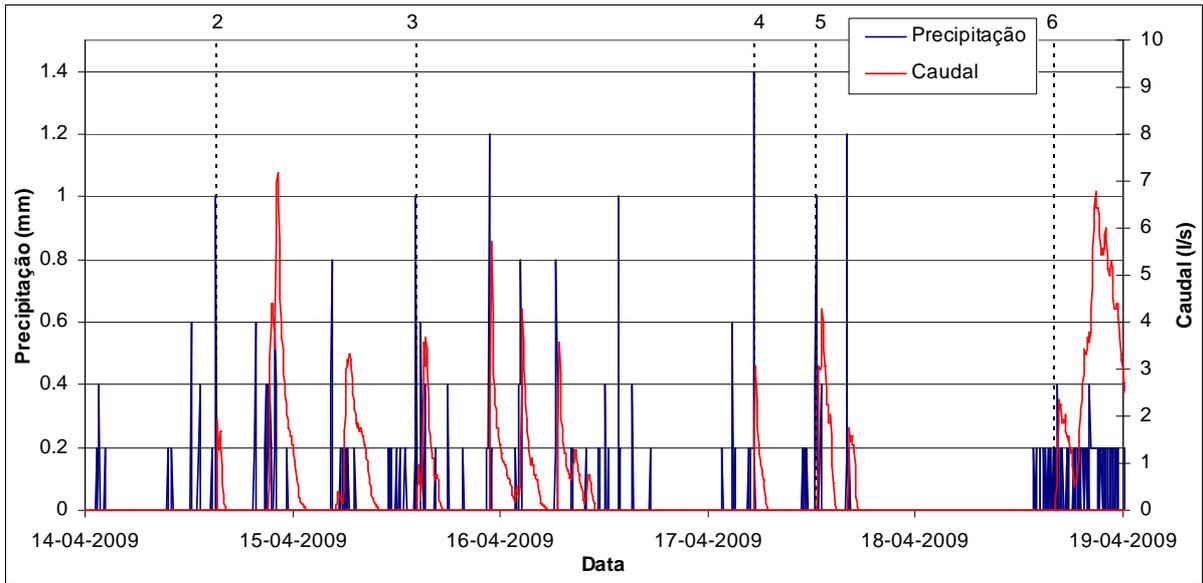


Figura 13 – Precipitação e caudal no colector nos eventos 2 a 6.

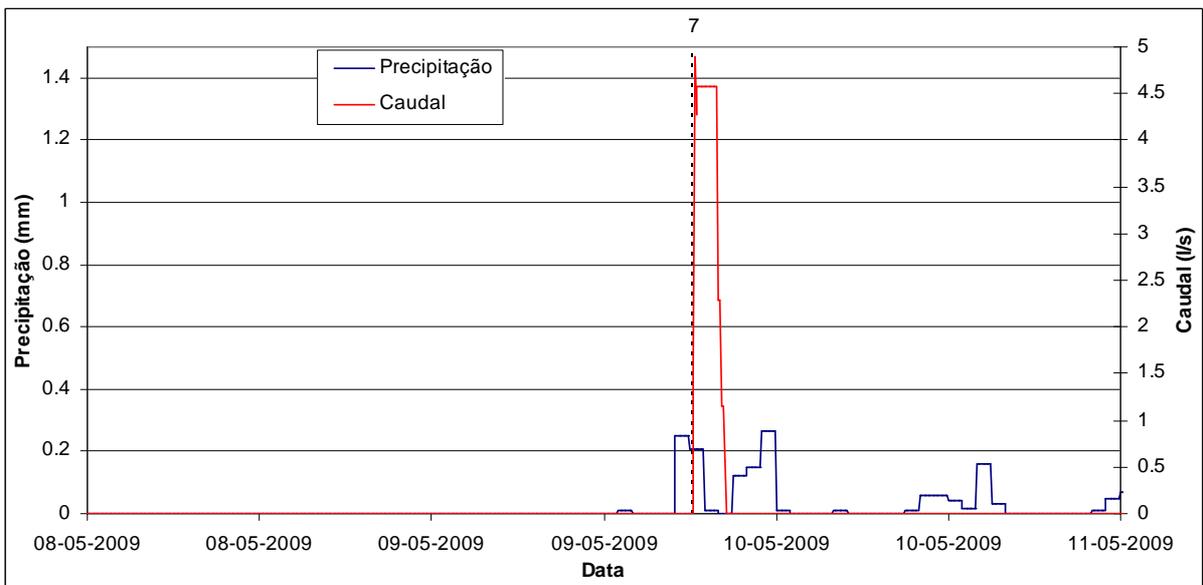


Figura 14 – Precipitação e caudal no colector no evento 7.

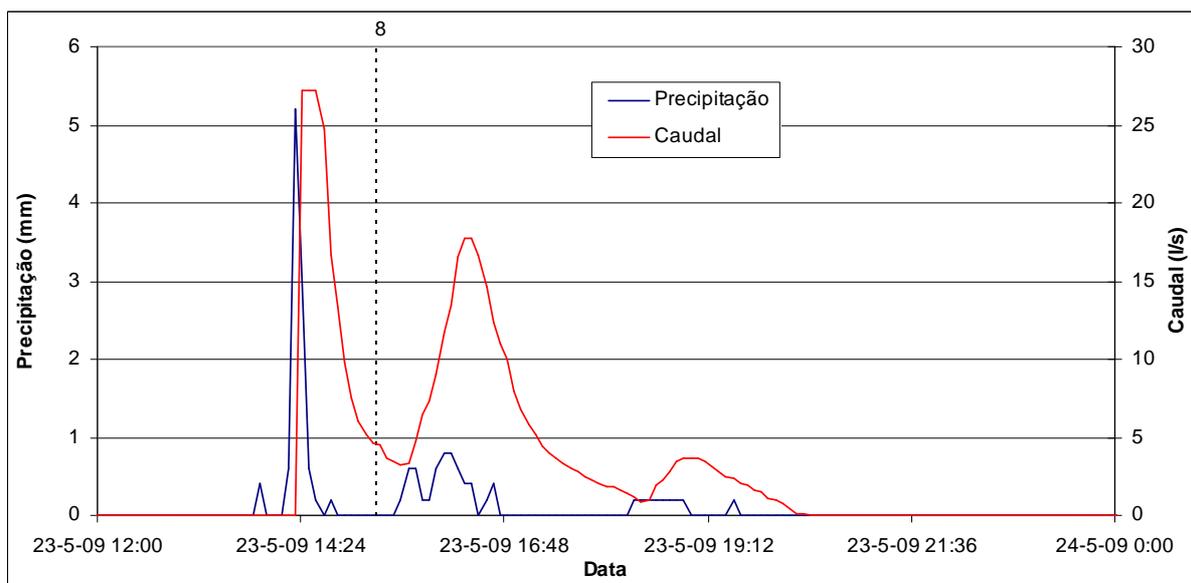


Figura 15 – Precipitação e caudal no colector no evento 8.

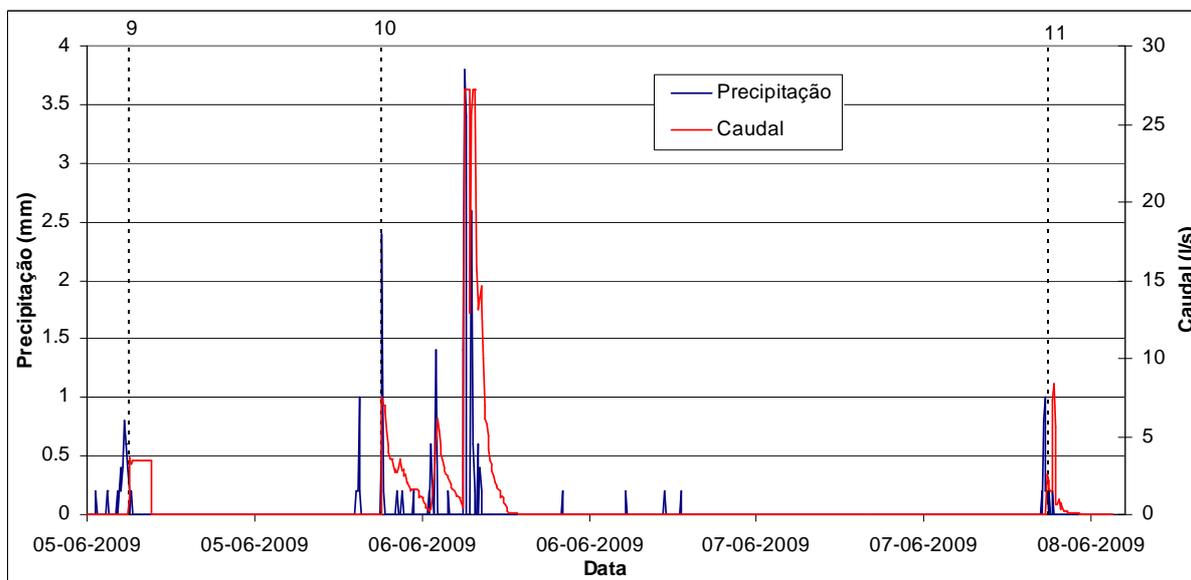


Figura 16 – Precipitação e caudal no colector nos eventos 9 a 11.

O período em que houve uma falta de registos de precipitação e de caudal inclui o evento 7. Não houve falha de energia durante este período, pois o equipamento efectuou a amostragem do evento 7, além de que durante este período o GSM continuou a enviar as mensagens diárias de presença. Assim, não se sabe com precisão a que se deve a lacuna de dados, mas coloca-se a hipótese de dever-se a alguma operação ou comando inadvertidamente dado ao equipamento no campo, aquando duma transferência de dados do *data logger*.

Obteve-se no site do Serviço Nacional de Informação de Recursos Hídricos (SNIRH) do Instituto da Água, a informação relativa a registos de precipitação na estação meteorológica mais próxima da zona de estudo. Começou-se por fazer uma comparação dos registos de Abril entre a Estação Meteorológica de Crespos (16E/01UG) e a estação de monitorização do G-Terra, tendo-se verificado

uma excelente correspondência temporal na ocorrência de precipitação, sendo os valores registados muito próximos.

Verificando-se esta boa correspondência, foi então analisada a série de precipitações horárias para o período em falta (de 6 a 14 de Maio de 2009) para a estação de Crespos. Tendo em conta que todos os dados da amostragem G-Terra foram armazenados em intervalos de 5 minutos, para efeitos de reproduzir o escoamento optou-se por desdobrar a precipitação horária da estação de Crespos, uniformemente, ao longo dos 12 intervalos de 5 minutos de cada hora. Uma vez que a informação disponível dos outros eventos não foi suficiente para se estabelecer uma relação precipitação-escoamento, o método escolhido para gerar o escoamento do evento 7 foi efectuar um processo de comparação com um outro evento que apresentasse semelhanças com este.

Assim, a estimativa do escoamento do evento 7 foi feita por associação com o evento 9. A escolha deste evento deveu-se ao facto de os volumes totais precipitados que deram origem aos escoamentos dos dois eventos serem similares (135,7 m³ e 180,9 m³ para os eventos 9 e 7, respectivamente) e terem uma duração idêntica. Além disso, verifica-se que o evento 9 apresenta uma relação entre os volumes precipitados e escoados próxima da média para todos os eventos (cf. Quadro 11).

Assim, a série de escoamento do evento 7 foi obtida através da multiplicação da série de escoamento do evento 9 pela relação entre os volumes precipitados.

Para os todos eventos foi efectuada a análise aos volumes de água precipitado (V_{prec}) e escoado pela condução (V_{esc}), tal como foi feito para a A22. Os resultados para o caso da A1 são apresentados no Quadro 11, no qual se apresenta igualmente o período seco antecedente.

Quadro 11 – Resumo dos eventos da A1.

Evento	Data de início	Período seco antecedente		$V_{prec} = A \times P$ [m ³]	$V_{esc} = Q \times t$ [m ³]	V_{esc} / V_{prec}	% do escoamento com amostragem
		[horas]	[dias]				
1	10-Abr-2009 00:08	>24	>1	148,6	6,2	0,04	100
2	14-04-2009 15:19	106	4,4	64,6	3,4	0,05	100
3	15-04-2009 14:24	4	0,2	90,4	13,9	0,15	85
4	17-04-2009 05:26	18	0,8	77,5	6,3	0,08	100
5	17-04-2009 12:39	6	0,2	77,5	17,4	0,22	97
6	18-04-2009 16:06	7	0,3	368,2	103,9	0,29	14
7	09-05-2009 18:10	497	20,7	180,9*	26,6**	0,15**	100
8	23-05-2009 15:18	228	9,5	568,5	140,0	0,24	59
9	05-06-2009 12:38	304	12,7	135,7	19,9	0,15	90
10	06-06-2009 06:44	17	0,7	639,5	176,2	0,28	18
11	08-06-2009 06:31	37	1.5	90.4	10.8	0,12	78

* Obtido através da análise da série de precipitação da estação meteorológica de Crespos.

** Obtido por associação com o evento 9.

Do que é apresentado verifica-se que em todas as situações o volume precipitado é superior ao volume escoado no colectador.

3.3.4 Síntese dos resultados de qualidade das águas de escorrência

O Quadro 12 apresenta uma síntese do número de amostras analisadas para cada parâmetro de qualidade, o número de amostras com concentrações não detectadas (ND) e o número de amostras com concentrações abaixo do Limite de Quantificação (LQ). Não foi detectada a presença do elemento em análise em 62 amostras de Cr; 54 de Pb, 47 de Fe, 5 de Cd e 1 de Zn e Cu. Em termos de valores abaixo do LQ, destacam-se as determinações de P-Total e de Hidrocarbonetos totais, ambos com 69 resultados nessas condições. Os Óleos e Gorduras atingem um valor um pouco inferior, de 52 amostras abaixo do LQ.

Quadro 12 – Resumo do número de amostras processado para cada parâmetro de qualidade e caracterização dos valores abaixo do Limite de Quantificação (LQ).

Parâmetro	N.º amostras analisadas	N.º amostras ND	LQ ⁽³⁾ (mg/l)	N.º amostras < LQ	% valores não quantificados
pH	37 ⁽¹⁾	0	-	0	0
Cond (20°C)	65 ⁽²⁾	0	-	0	0
SDT	65 ⁽²⁾	0	-	0	0
Salinidade	64 ⁽²⁾	0	-	0	0
CQO	72	0	30	7	10
CBO ₅	65	0	5	20	31
Dur.Tot.	71	0	24; 32; 34; 54; 59	8	11
SST	72	0	2,0	7	10
N-Kjeldahl	70	0	0,39	2	2,9
P Tot.	70	0	0,5	69	96
COT	70	0	-	0	0
Cloretos	71	0	-	0	0
Óleos e Gord.	70	0	2	52	74
Hidrocarb. Tot.	70	0	2	69	99
Fe	73	47	0,395	13	18
Zn	73	1	0,081	27	37
Cu	73	1	0,015	30	41
Pb	73	54	0,018	16	22
Cr	73	62	0,004	5	6,8
Cd	73	5	0,586	32	44

⁽¹⁾ Foram efectuadas determinações de pH em 73 amostras, no entanto, constatou-se uma anomalia numa das sondas utilizadas e optou-se por não considerar os valores por ela determinados na análise de resultados, resultando assim os 37 valores.

⁽²⁾ Estas determinações foram efectuadas em 73 amostras; em algumas das determinações verificou-se uma grande e contínua instabilidade nos valores medidos, optando-se por não os considerar na análise de resultados.

⁽³⁾ É apresentado o LQ para os parâmetros onde se registaram concentrações inferiores a este valor.

Assim e seguindo a metodologia para tratamento de dados já utilizada no tratamento dos resultados da A22, quando os valores <LQ excedem 80% da amostra, não é possível efectuar nenhum tipo de substituição (caso do P-Total e Hidrocarbonetos totais). Quando os <LQ são inferiores a 5% do total (caso do N-Kjeldahl) recorre-se à substituição destes pelo LQ/2. Nos restantes casos, utiliza-se o método ROS, tendo-se sombreado no Quadro 12 os parâmetros nestas condições.

Os parâmetros P-Total e Hidrocarbonetos totais encontram-se na situação particular de terem sido determinados em 70 amostras mas terem, em 69 destas, valores <LQ, o que inviabiliza o método de ROS ou outro qualquer para substituição dos valores não quantificados. No caso do Pb, foram quantificados apenas 3 valores, o que não permite utilizar nenhum método para substituir os 16 valores inferiores ao LQ. Os valores quantificados foram de 0,5 mg/l P-Total (1ª amostra do evento 10); 5 mg/l Hidrocarbonetos totais (6ª amostra do evento 10) e 0,032 mg/l Pb (1ª amostra do evento 8); 0,027 e 0,19 mg/l Pb (1ª e 2ª amostra do evento 10).

Antes da aplicação do ROS foi necessário averiguar se a distribuição dos valores quantificados da amostra se aproximam duma distribuição normal ou log-normal. Tal como para a A22, utilizou-se o programa Statistica® para o efeito, tendo os histogramas e testes estatísticos indicado ser aceitável a não rejeição da hipótese das variáveis CQO, CBO₅, Dureza Total, SST, Óleos e Gorduras, Fe, Zn, Cu, Cd e Cr terem uma distribuição log-normal. Através do método ROS foram estimadas as variáveis com valores abaixo do LQ e posteriormente substituídas nas folhas de Excel com os resultados da monitorização. A substituição processou-se mais ou menos aleatoriamente, tendo-se atendido aos valores quantificados dos restantes parâmetros como indicadores.

O Quadro 13 apresenta um resumo das concentrações médias, máxima e mínima, bem como o desvio padrão para os 18 parâmetros determinados; no conjunto da amostra após tratamento de ROS efectuado aos valores abaixo do limite de quantificação (LQ) para a CQO, CBO₅, Dureza Total, SST, Óleos e Gorduras, Fe, Zn, Cu, Cd e Cr. No caso do N-Kjeldahl os dois valores abaixo do LQ foram substituídos por LQ/2.

Apesar de não se poderem efectuar as estatísticas descritivas sobre as concentrações de P-Total, Hidrocarbonetos totais e Pb, utilizou-se a substituição dos valores inferiores ao LQ pelo valor LQ/2 e os ND por zero, para efeitos do cálculo indicativo das CME e CML.

O Quadro 14 apresenta as Concentrações Médias do Evento (CME) e o Quadro 15 as do Lugar (CML) e, ainda, as cargas poluentes. Estes resultados encontram-se a sombreado o que respeita ao P-Total, Hidrocarbonetos totais e Pb, pelos motivos atrás referidos. Relativamente ao evento 7, os dados de escoamento utilizados foram os resultantes da análise apresentada no subcapítulo anterior.

Comparando os resultados com os Valores Limite de Emissão (VLE) para a descarga de águas residuais (Anexo XVIII do Decreto-Lei n.º236/98), verificaram-se as seguintes percentagens de valores a excederem os respectivos VLE: 13% de CQO, 11% de SST, 6% de Fe e 1% de Óleos e Gorduras.

Quadro 13 – Resumo dos dados de qualidade das escorrências da A1, para os parâmetros onde se verificaram valores não quantificados que foram substituídos usando o método ROS ou o LD/2.

Parâmetro	N.º Amostras	Média	Mínimo	Máximo	Desv. Padrão
pH	37	6,7	5,8	7,2	0,3
Cond (20°C)	65	109,1	58,0	288,0	38,6
Salinidade (mg/l)	65	55,1	30,0	120,0	21,4
SDT (mg/l)	64	0,077	0,038	0,160	0,029
CQO (mg/l)	71	87,7	14,4	330,0	57,5
CBO ₅ (mg/l)	65	8,0	1,4	27,5	5,3
Dur.Tot. (mg CaCO ₃ /l)	71	62,7	19,0	255,0	40,2
SST (mg/l)	71	26,0	0,3	350,0	52,4
N Kjeldahl (mg/l)	70	2,0	0,2	5,0	1,0
COT (mg/l)	70	23,8	6,4	72,0	15,4
Cloretos (mg/l)	71	7,3	2,0	28,0	4,6
Óleos e Gord (mg/l)	70	1,3	0	16,0	2,5
Fe (mg/l)	73	0,382	0	7,192	1,126
Zn (mg/l)	73	0,136	0	0,834	0,139
Cu (mg/l)	73	0,021	0	0,051	0,010
Cd (mg/l)	73	0,00009	0	0,00032	0,00005
Cr (mg/l)	73	0,0021	0	0,0490	0,0080

Quadro 14 – Concentrações Médias dos Eventos (CME) monitorizados da A1, em mg/l.

Evento	Sal	CQO	CBO ₅	SST	N Kjel	P Tot	COT	Clor	Ó & Gord	Hid. Tot.	Fe	Zn	Cu	Pb	Cd	Cr
1	87,0	172,7		26,2	3,1	0,25	37,3	13,8	0,66	0,93	0,18	0,277	0,033	0,009	0,00014	0
2	44,9	105,9	8,3	15,6	1,9	0,25	17,2	9,2	0,48	1,00	1,94	0,158	0,021	0,004	0,00010	0,01528
3	42,9	52,3	3,7	10,3	1,1	0,23	7,9	5,8	0,09	0,94	0,07	0,073	0,008	0	0,00006	0
4	12,8	10,8	1,3	4,3	0,5	0,08	3,1	2,7	0,07	0,20	0,04	0,029	0,004	0	0,00002	0,00024
5	31,2	22,1	4,9	9,8	1,3	0,25	9,5	5,4	0,33	1,00	0,04	0,060	0,014	0	0,00015	0,00000
6	34,7	32,7	2,1	1,2	1,3	0,25	11,1	4,0	0,24	0,94	0,09	0,021	0,011	0	0,00006	0,00048
7	72,8	131,9	10,9	14,4	2,3	0,25	32,6	6,3	0,89	1,00	0,18	0,155	0,026	0,002	0,00003	0
8	46,7	84,8	10,3	100,8	1,8	0,25	19,0	3,7	5,61	1,00	0,47	0,153	0,024	0,004	0,00010	0,00074
9	64,1	128,3	17,9	7,0	2,3	0,24	54,4	4,8	1,88	0,94	0,01	0,135	0,031	0,003	0,00010	0
10	47,3	90,0	8,0	36,0	3,1	0,28	34,4	5,5	2,77	1,61	0,60	0,189	0,022	0,006	0,00007	0
11	53,7	45,6	5,4	8,9	2,1	0,25	16,4	6,4	0,57	1,00	0,12	0,082	0,017	0,001	0,00009	0,00031

Quadro 15 – Concentrações Médias do Lugar (CML) e cargas poluentes da A1.

	Nº eventos	CML (mg/l)	Desvio padrão	Coef variação	Cargas pol (kg/ha/ano)
Sal (mg/l)	11	48,9	20,4	0,4	5660,3
CQO (mg/l)	11	79,7	51,7	0,6	9225,4
CB0 ₅ (mg/l)	9	6,6	4,9	0,7	765,0
SST (mg/l)	11	21,3	28,2	1,3	2466,0
N-Kjel (mg/l)	11	1,9	0,81	0,43	218,9
P-Tot (mg/l)	11	0,23	0,05	0,23	27,1
COT (mg/l)	11	22,1	15,6	0,7	2552,5
Clor (mg/l)	11	6,1	3,0	0,50	710,9
Ó&Gord (mg/l)	11	1,2	1,7	1,4	142,9
Hid. Tot. (mg/l)	11	0,96	0,32	0,33	111,0
Fe (mg/L)	11	0,34	0,56	1,7	39,3
Zn (mg/L)	11	0,121	0,077	0,63	14,0
Cu (mg/L)	11	0,019	0,009	0,49	2,2
Pb(mg/L)	11	0,003	0,003	1,2	0,29
Cd(mg/L)	11	0,00008	0,00004	0,50	0,01
Cr(mg/L)	11	0,002	0,005	2,9	0,18

3.3.5 Síntese dos resultados de deposição de cloretos atmosféricos

O sistema de vela húmida, conforme referido, foi instalado juntamente com o equipamento a 27 de Março de 2009. A Figura 10 apresentou um pormenor deste sistema, no local.

Desde essa data e até 6 de Maio de 2009, este permaneceu no topo do abrigo. Nesse dia efectuou-se a substituição da gaze e solução, dando início a um novo período de amostragem dos cloretos atmosféricos (tal como efectuada na A22). A 8 de Junho de 2009 a gaze e solução foram recolhidas, perfazendo-se o segundo período de monitorização de cloretos atmosféricos. Neste caso, certamente devido ao período húmido, às temperaturas inferiores e baixa insolação comparativamente com o local de estudo da A22, não foi necessário humedecer a vela húmida tantas vezes e o crescimento de microrganismos foi pouco acentuado.

O Quadro 16 apresenta as taxas obtidas para os dois períodos monitorizados, sensivelmente com a mesma duração. Os valores obtidos foram de 3,2 e 1,6 mg/m².dia. Recordando que este local de estudo se localiza no interior e a mais de 30 km de distância do Oceano Atlântico, estes resultados parecem coerentes para o local, face à concentração máxima de cloretos nas escorrências da A1 (28 mg/l) e, também, comparativamente com a A22 e o caso da A25 referido no subcapítulo 3.2.5.

Quadro 16 – Taxa de deposição salina (mg/m².dia) na A1 para os dois períodos de acumulação

Período	N.º dias de acumulação	Cl (mg/m ² .dia)
27 Março a 6 de Maio 2009	34	3,2
6 de Maio 2009 a 8 Junho 2009	33	1,6

3.3.6 Resultados de estudos anteriores

Faz-se em seguida um resumo dos dados relativos à monitorização efectuada em 2002, baseados num relatório final do estudo (Leitão *et al.*, 2005). As gamas de concentrações resultantes daquele trabalho encontram-se no Quadro 17. No Quadro 18 podem ser observadas as CML.

Quadro 17 – Gamas de concentrações nas águas de escorrência da A1, monitorizadas à entrada da bacia de Fátima, de Abril a Maio de 2002 (Leitão *et al.*, 2005).

Parâmetro	Número de amostras	Gama de valores
pH	93	6,3 - 7,4
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	93	124 - 357
Dureza Tot. ($\text{mg CaCO}_3/\text{l}$)	8	39,4 - 104,7
SST (mg/l)	31	10,0 - 872
Zn ($\mu\text{g}/\text{l}$)	24	62 - 736
Cu ($\mu\text{g}/\text{l}$)	24	27 - 76
Pb ($\mu\text{g}/\text{l}$)	24	2 - 58
Cd ($\mu\text{g}/\text{l}$)	24	< 0,5
Fe ($\mu\text{g}/\text{l}$)	24	86 - 3030
HAP ($\mu\text{g}/\text{l}$)	15	< 0,05 - 0,08
Óleos e gorduras (mg/l)	5	3,2 - 40

Quadro 18 – CML, desvio padrão, coeficiente de variação e carga poluente para os SST e metais pesados, na A1 à entrada da bacia de Fátima (Leitão *et al.*, 2005).

Parâmetro	N.º eventos	CML (mg/l)	Desvio padrão	Coeficiente variação	Carga poluente ($\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{ano}$)	Carga poluente ($\text{g}/\text{ha}\cdot\text{ano}$)
SST	6	84,5	88,2	1,0	70452,6	704525,5
Zn	6	0,159	0,104	0,7	132,9	1329,5
Pb	6	0,012	0,009	0,8	10,1	101,2
Cu	6	0,034	0,010	0,3	28,5	285,3
Fe	6	0,724	0,736	1,0	603,8	6038,0

3.3.7 Avaliação dos resultados G-Terra

Foram notórias na monitorização da A1 as baixas concentrações de Pb, quase nulas, um indicador interessante da necessidade de se monitorizar periodicamente os efluentes das estradas, de forma a actualizar o conhecimento. No entanto as concentrações de Zn e Cu continuam a seguir o padrão nacional $\text{Zn} \gg \text{Cu}$.

Comparando a gama de valores obtidos neste estudo (Quadro 13) com os resultados da monitorização de 2002 (Quadro 17) observam-se, para os parâmetros comuns, valores da mesma ordem de grandeza mas tendencialmente mais baixos. Apenas no caso da Dureza Total, Fe e Zn as concentrações agora medidas apresentam máximos superiores aos de 2002.

A análise de concentrações deve ser vista com relatividade, visto estas se encontrarem directamente dependentes dos efeitos de diluição provocados pelo volume do escoamento. Registe-se também

que o TMDA no ano de 2002 era de 30229 e actualmente é de 27746, ligeiramente inferior. Ambos os estudos foram levados a cabo na altura da Primavera, embora o G-Terra abranja um período mais longo e mais eventos.

A análise das cargas poluentes e das CML oferecem outras possibilidades de comparação. Observando os parâmetros comuns ao Quadro 15 e ao Quadro 18, verifica-se que o único poluente para o qual os valores de CML se apresentam similares é o Zn. Os restantes (SST, Pb, Cu e Fe) evidenciam concentrações CML consideravelmente inferiores na actualidade. Curiosamente, os coeficientes de variação associados às CML são similares nos dois estudos, com excepção do caso do Fe que apresenta no estudo G-Terra um coeficiente de variação bastante superior. O número de eventos angariado no G-Terra (11 eventos) é quase o dobro dos obtidos em 2002 (6 eventos).

O volume médio dos eventos monitorizados foi de 51,4 m³ comum desvio padrão de 63,9 m³. Considera-se que se conseguiu obter uma boa amostragem do volume total de escoamento. Nas situações em que tal não aconteceu, supõe-se que o escoamento que já não foi monitorizado, correspondendo a eventos muito longos, teria já uma carga poluente mais reduzida.

Uma primeira tentativa de comparação dos resultados da CME (Quadro 14) com a caracterização quantitativa do escoamento e o período seco antecedente (Quadro 11) permite verificar a ausência de correlações directas e constantes entre estas variáveis. Por exemplo, os eventos 4 e 10 têm um período seco antecedente idêntico (18 h e 17 h, respectivamente). O volume de escoamento do evento 4 foi de 6,3 m³ e do evento 10 de 176,2 m³; logo, empiricamente dir-se-ia que as CME do 4 seriam muito superiores às do evento 10. Tal não acontece e, pelo contrário, o evento 10 apresenta CME várias vezes superiores às do evento 4. Análises de correlações entre estas variáveis e outras serão desenvolvidas no G-Terra.

No que respeita à comparação com a legislação (D.L. n.º 236/98) é interessante constatar que existem parâmetros a exceder o VLE, nomeadamente os SST, CQO, Fe e marginalmente, os óleos e gorduras. Esta observação vem corroborar a importância e adequação da bacia de tratamento de Fátima na protecção do meio ambiente local, em particular as águas subterrâneas.

3.3.8 Comentários ao caso de estudo da A1

A monitorização deste caso de estudo foi logisticamente mais simples que a da A22, quer porque já havia uma experiência anterior no local, quer pela menor distância de deslocação, que facilitou a recolha de amostras mesmo em fins-de-semana e feriados nacionais, num esforço pessoal da equipa de investigação. O facto da região oferecer um padrão de precipitação relativamente abundante foi também benéfico para a obtenção dos resultados pretendidos.

Considera-se este como sendo um caso muito interessante, a nível nacional, pois se tem neste momento concentrações de alguns poluentes para o mesmo local e com 7 anos de desfasamento.

3.4 Comparação dos resultados da A22 e A1 face à realidade nacional

O padrão habitual nacional de relação de concentração dos três metais pesados mais relevantes é: Zn >> Cu > Pb. Verificou-se que as escorrências da A22 não correspondem a esta relação de grandezas, apresentando concentrações de Cu bastantes reduzidas e da mesma ordem de grandeza das de Pb. As CML de SST, Zn, Cu e Pb da A22 comparativamente com outras estradas nacionais aproximam-se das do IP5 (Aveiro) e A6 (Peniche), embora nenhuma estrada tenha evidenciado uma CML de Cu tão baixa como a que se observou na A22.

No que respeita à A1, a relação Zn–Cu continua a manter-se, mas esbate-se, de forma marcada, a importância do Pb. Tomando como referência actual estes dois casos de estudo, pode-se dizer que o Pb estará, definitivamente, fora da lista de poluentes-chave em escorrências de estradas nacionais.

Por outro lado, voltou a verificar-se tanto na A22 como na A1 a tendência, observada noutras estradas, para as concentrações de SST excederem o VLE para descarga de águas residuais (Anexo XVIII do Decreto-Lei n.º236/98). Essa ocorrência foi verificada também para o Fe. No caso da A1 também a CQO excedeu o VLE.

Nos dois casos, estas observações reportam para a provável necessidade de tratamento. Uma vez que existe um sistema de tratamento a jusante de qualquer dos locais monitorizados, esta constatação vem confirmar a acuidade dos Estudos de Impacte Ambiental e medidas de minimização.

O Algarve é uma das regiões nacionais com pluviosidade mais baixa. Apresenta também uma manifesta tendência para uma variação no TMDA, sendo os meses de Julho, Agosto e Setembro marcados por um volume de tráfego significativamente mais elevado. No caso do trecho da A22 monitorizado a razão entre o TMDA mensal entre Agosto e Janeiro é de mais de 2. Por outro lado, como a precipitação se concentra nos meses de Inverno, quando a intensidade de tráfego é mais baixa, coloca-se a hipótese dos poluentes durante o estio sofrerem processos de dispersão/ remoção controlados por fenómenos atmosféricos.

Análises preliminares da acumulação de poluentes na A22 por dia de período seco antecedente, apontam para variação nos valores para os vários eventos, sugerindo a ausência duma relação directa entre a massa de poluentes e o tempo de acumulação. No caso da A1, e como referido, a análise comparativa foi empírica, mas também conduz a uma conclusão semelhante. Esta linha de análise está em desenvolvimento.

Será interessante ter em consideração o tamanho relativo das bacias drenadas, sendo que à A1 corresponde uma área bastante grande, facto que poderá potenciar uma amortização de alguns processos.

4 | METODOLOGIA ESTATISTICA PARA LIDAR COM CONCENTRAÇÕES NÃO QUANTIFICADAS (TAREFA 5)

4.1 Enquadramento

O limite de quantificação (LQ) é o valor numérico que uma dada técnica analítica permite precisar; abaixo deste valor, a técnica pode identificar a presença do parâmetro em determinação, porém não o consegue quantificar. Este valor pode variar de laboratório para laboratório, não só em função da técnica analítica, mas também como consequência de procedimentos de preparação da amostra e com o volume desta disponível para efectuar o ensaio. Na nomenclatura anglo-saxónica os valores abaixo do limite de quantificação são designados por “*non detects*”, por vezes traduzidos para português como “não detectados”, o que pode gerar mal-entendidos.

No âmbito desta tarefa do G-Terra estudaram-se vários métodos utilizados internacionalmente para lidar com o tratamento estatístico de conjuntos de dados com variáveis que podem assumir valores abaixo do LQ. O objectivo foi estabelecer uma metodologia fundamentada que pudesse ser utilizada na análise de concentrações em escorrências de estradas, dado ser frequente a obtenção de resultados abaixo do LQ, na sequência de estudos de monitorização. Estes trabalhos são tão exigentes, em termos humanos e materiais que se deve procurar tirar o máximo partido da informação angariada. De facto, sabe-se que os dados abaixo do LQ contêm informações úteis visto que nestas amostras as concentrações são baixas, mas não nulas. Um outro aspecto relevante é que é provável que os valores $< LQ$ sigam a mesma frequência de distribuição dos dados conhecidos. Assim sendo, não é a mesma coisa ter ou não ter esse conjunto de amostras cujas concentrações se encontram abaixo do LQ.

As técnicas geralmente utilizadas para lidar com esses casos são a substituição por uma constante (e.g. zero ou $LQ/2$) ou um método que tente reproduzir as concentrações não quantificadas, tendo em conta a distribuição estatística dos dados quantificados. Sabe-se que uma má opção na substituição dos valores abaixo do LQ pode induzir enviesamentos da análise de resultados (e.g. HELSEL, 2006).

Por exemplo: se se substituir os valores não quantificados por zero, ir-se-á obter uma média muito inferior à média verdadeira; se se substituir pelo $LQ/2$ essa diferença não será tão grande, mas ainda assim a média obtida será inferior á verdadeira.

4.2 Análise das metodologias

O objectivo desta Tarefa, a cargo do LNEC, foi seleccionar um método alternativo à substituição por uma constante, que seja de aplicação simples (para potenciar a sua exequibilidade) e mais preciso. Foi efectuada um estudo de metodologias para lidar com os parâmetros de qualidade analiticamente inferiores ao limite de detecção, passando pela pesquisa bibliográfica e utilização dos métodos.

Pode ser consultado no Anexo um manuscrito científico (Dodkins *et al.*) que se encontra em fase de submissão e que descreve com mais detalhe e fundamento as diferentes metodologias analisadas. Neste capítulo faz-se uma abordagem sucinta dos aspectos principais das metodologias analisadas.

A pesquisa da literatura permitiu constatar que os métodos alternativos à substituição por uma constante mais frequentemente citados e utilizados são três, nomeadamente:

1. “*Regression on Order Statistics*” (ROS)
2. “*Maximum Likelihood Estimation*” (MLE)
3. “*Kaplan-Meier Estimation*”

Foi efectuada, com base na literatura uma síntese dos aspectos mais relevantes de cada método, que em seguida se apresentam, de forma sucinta.

Regression on Order Statistics (ROS):

- É simples, podendo ser implementado numa folha de cálculo;
- Pode ser usado com todas distribuições conhecidas (e.g.: normal, log-normal, gamma, Poisson, etc.);
- A média e o desvio-padrão, calculados utilizando os valores estimados para os valores inferiores ao LQ, são mais precisos que quando calculados por métodos mais simples.

Maximum Likelihood Estimation (MLE):

- Prevê a média e o desvio-padrão directamente (não estima um valor para substituição dos valores < LQ e posterior cálculo da média e desvio padrão);
- Resolve equações iterativamente, com base na distribuição assumida;
- Requer software estatístico;
- É complexo de calcular;
- Não pode ser utilizado com uma distribuição de dados que não seja a normal, a menos que sejam transformadas;
- Se houver necessidade de transformar os dados, também é preciso executar o processo inverso antes de efectuar os cálculos da média e do desvio-padrão. Esta dupla transformação introduz erros nos valores.

Kaplan-Meier:

- O método foi originalmente desenvolvido para estatísticas em estudos médicos devido à existência de pacientes que, por algum motivo, não puderam estar presentes até ao fim do estudo médico (os valores não quantificados encontram-se, neste caso, na zona superior dos dados).
- Útil com dados para os quais existem vários limites de detecção. Quando há apenas um limite de quantificação, este método é idêntico à substituição com zero.
- Método não paramétrico (não assume uma frequência de distribuição). Usa probabilidades compostas baseadas no número de valores abaixo de cada limite de detecção

Verificou-se que as conclusões, apresentadas na literatura, da comparação destes métodos dependem das características dos dados, nomeadamente do número e da percentagem de valores abaixo do LQ e, ainda, da frequência da distribuição de dados. De acordo com Antweiler e Taylor (2008), havendo 70% de valores abaixo do LQ, os métodos mais precisos (para calcular a média) são primeiro o *Kaplan-Meier* e depois o ROS. A Figura 17 apresenta os diferentes métodos avaliados por estes autores, apresentados pela sua ordem de precisão.

1.	<i>Kaplan-Meier</i>
2.	<i>Regression on Order Statistics (ROS)</i>
3.	Limite de detecção dividido para 2
4.	Substituição com valores aleatórios
5.	Utilizando todos os valores do laboratório
6.	<i>Maximum Likelihood Estimation (MLE)</i>
7.	Substituição com zero
8.	Substituição com o limite de quantificação (LQ)

Figura 17 – Apresentação da ordem relativa de precisão dos métodos para fabricar valores não quantificados, segundo Antweiler e Taylor (2008).

Estudos que comparam diferentes métodos para lidar com valores abaixo do LQ podem ser deturpados em função das características dos dados; todavia existem estudos (Antweiler e Taylor, 2008; Helsel e Cohn, 1988) que sugerem que o método ROS é mais preciso que a substituição pelo LQ/2.

Tendo em conta os objectivos para o G-Terra, foram avaliados os desempenhos face a um conjunto de critérios, tendo o método ROS correspondido a todos eles. O Quadro 19 apresenta o resultado comparativo destes testes para os diferentes métodos.

Quadro 19 – Avaliação de métodos de substituição de valores abaixo do LQ.

Critérios de avaliação dos métodos	ROS	MLE	KM	LD/2
Bom desempenho em testes	Sim	Não	Sim	Não
Fácil de calcular	Sim	Não	Sim	Sim
Adequada para diferentes distribuições da frequência	Sim	Não	Sim	Não
Útil com mais de um limite de detecção	Sim	Sim	Sim	Sim
Útil com só um limite de detecção	Sim	Sim	Não	Sim

Assim, seleccionou-se o método ROS para utilização na análise dos resultados da monitorização de estradas no âmbito do G-Terra.

Todavia é necessário estar ciente das limitações inerentes ao uso desta metodologia, nomeadamente: os dados gerados pelo ROS não sendo valores reais não podem ser utilizados em análises de correlações estatísticas. No entanto proporcionam uma aproximação mais precisa aos valores da média e desvio padrão, bem como aos cálculos das CME e CML.

4.3 Aplicação da metodologia ROS a dados de escorrências de estradas nacionais

Tendo em conta que os resultados da utilização do método ROS (ou de outro) está dependente da proporção relativa de valores não quantificados, procurou-se identificar conjuntos de dados com resultados de monitorizações de estradas efectuadas pelo LNEC no passado, que pudessem representar diferentes grupos, para assim testar a aplicação do método ROS. O Quadro 20 apresenta e caracteriza este conjunto de dados.

Assumiu-se, arbitrariamente, que quando a percentagem de <LQ fosse inferior a 20% se considerava como baixo o número de <LQ; quando esse valor fosse superior a 45%, existe uma elevada percentagem de valores <LQ. Também se considerou amostras pequenas como as que têm menos de 35 elementos e grandes aquelas com mais de 40.

Foram seleccionados 3 exemplos para cada uma das 4 combinações de amostras com diferentes características, resultando em 12 conjuntos de dados para avaliação:

- Amostra grande, baixa % de <LQ: IP5 (SST), IP6 (CQO) e IP6 (Zn).
- Amostra grande, elevada % de <LQ: IP4 (Zn), IP5 (NO3) e IP5 (Pb).
- Amostra pequena, baixa % de <LQ: IP6 (NO3), A2 (Cu) e A2 (Fe).
- Amostra pequena, elevada % de <LQ: A2 (Pb), A2 (Cd) e IP6 (Cr).

A média e o desvio padrão foram calculados para cada um dos 12 conjuntos de dados atrás enunciado, usando os seguintes 4 métodos:

- i. Remoção dos valores < LQ
- ii. Substituição dos valores <LQ por zero
- iii. Substituição dos valores <LQ por LQ/2
- iv. Substituição dos valores <LQ com os valores estimados usando a metodologia ROS, assumindo a mesma frequência de distribuição que a dos dados quantificados da mesma amostra.

Quadro 20 – Dimensão do conjunto e representação dos valores <LQ (número e percentagem) para poluentes monitorizados em algumas estradas Portuguesas.

Poluente		Estrada e ano da monitorização			
		IP4 (1996-98)	IP5 (2003-04)	IP6 (2006)	A2 (2003)
SST (mg/l)	N	108	40	47	16
	n.º < LQ	50	1	0	0
	% < LQ	46	2,5	0	0
CQO (mg/l)	N	a)	40	47	a)
	n.º < LQ	a)	5	1	a)
	% < LQ	a)	12,5	2,1	a)
Nitratos (mg/l)	N	a)	40	30	a)
	n.º < LQ	a)	38	1	a)
	% < LQ	a)	95	3,3	a)
Zn (µg/l)	N	111	40	47	35
	n.º < LQ	51	0	4	0
	% < LQ	46	0	8,5	0
Cu (µg/l)	N	111	40	47	35
	n.º < LQ	4	17	11	5
	% < LQ	3,6	42,5	23,4	14,3
Pb (µg/l)	N	111	40	47	35
	n.º < LQ	19	34	26	28
	% < LQ	17	85	55,3	80
Cr (µg/l)	N	111	40	30	a)
	n.º < LQ	111	40	24	a)
	% < LQ	100	100	80	a)
Cd (µg/l)	N	111	40	30	35
	n.º < LQ	111	40	29	30
	% < LQ	100	100	96,7	85,7
Fe (µg/l)	N	a)	40	a)	35
	n.º < LQ	a)	7	a)	7
	% < LQ	a)	17,5	a)	20

a) Não determinado

Em algumas situações, a distribuição normal aparentava dar uma melhor correlação entre os dados calculados através do ROS e os restantes. Todavia, ao considerar esta distribuição obtiveram-se como resultados várias concentrações estimadas negativas, o que não faz sentido na química da qualidade da água. Por este motivo assumiu-se a distribuição log-normal – embora esta tivesse um coeficiente de correlação inferior à da distribuição normal, quando analisados os dados conhecidos.

A Figura 18 e a Figura 19 apresentam, respectivamente, para os conjuntos de dado com muitas e com poucas amostras, os resultados da comparação dos diferentes métodos, no cálculo da média e do desvio padrão dos conjuntos de dados resultantes. Desde logo se pode observar que a simples remoção dos valores abaixo do LQ é o método que mais alterações produz nos resultados.

Em conjuntos de dados como o IP5 (SST) e IP6 (CQO), que apresentam um número elevado de amostras (47 e 40, respectivamente) e uma baixa percentagem de valores inferior ao LQ (2 e 3%)

verifica-se uma reduzida diferença entre a substituição com zero, com LQ/2 ou com o método ROS. Tal significará que a substituição de poucos valores em conjuntos grandes de dados tem pouco efeito no cálculo da média e do desvio padrão.

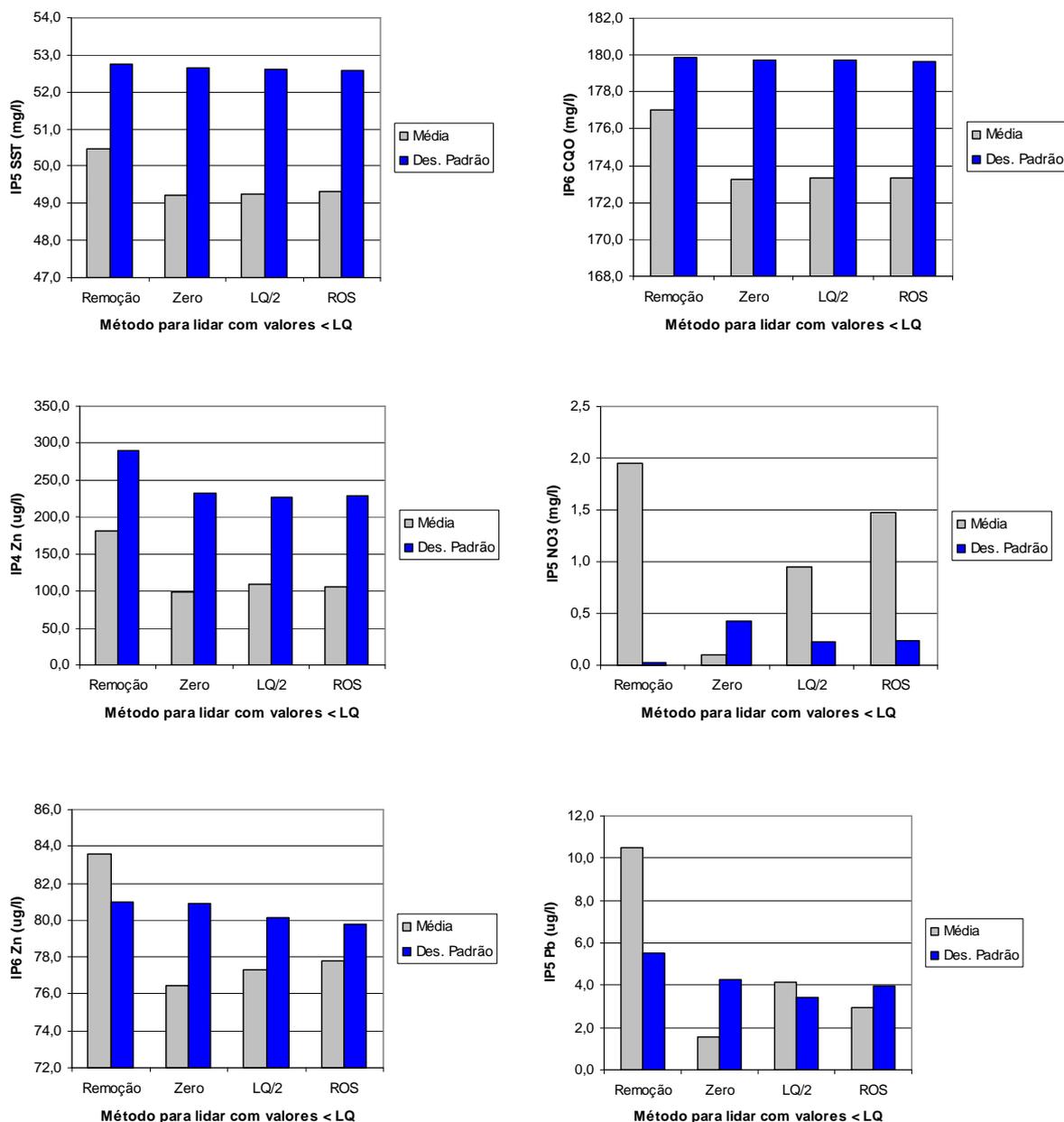


Figura 18 – Comparação das médias e desvios padrões obtidas com os 4 métodos – para amostras grandes.

No caso do IP6 (Zn), uma amostra grande com baixa percentagem de valores não quantificados (8,5%), a média com ROS é mais elevada que a obtida com substituição por uma constante; por outro lado, o desvio padrão é inferior. Esta resposta, para este caso, deve-se provavelmente ao relativamente elevado número de valores < LQ, comparativamente com os casos anteriores em que esta percentagem era de 2% e 3%.

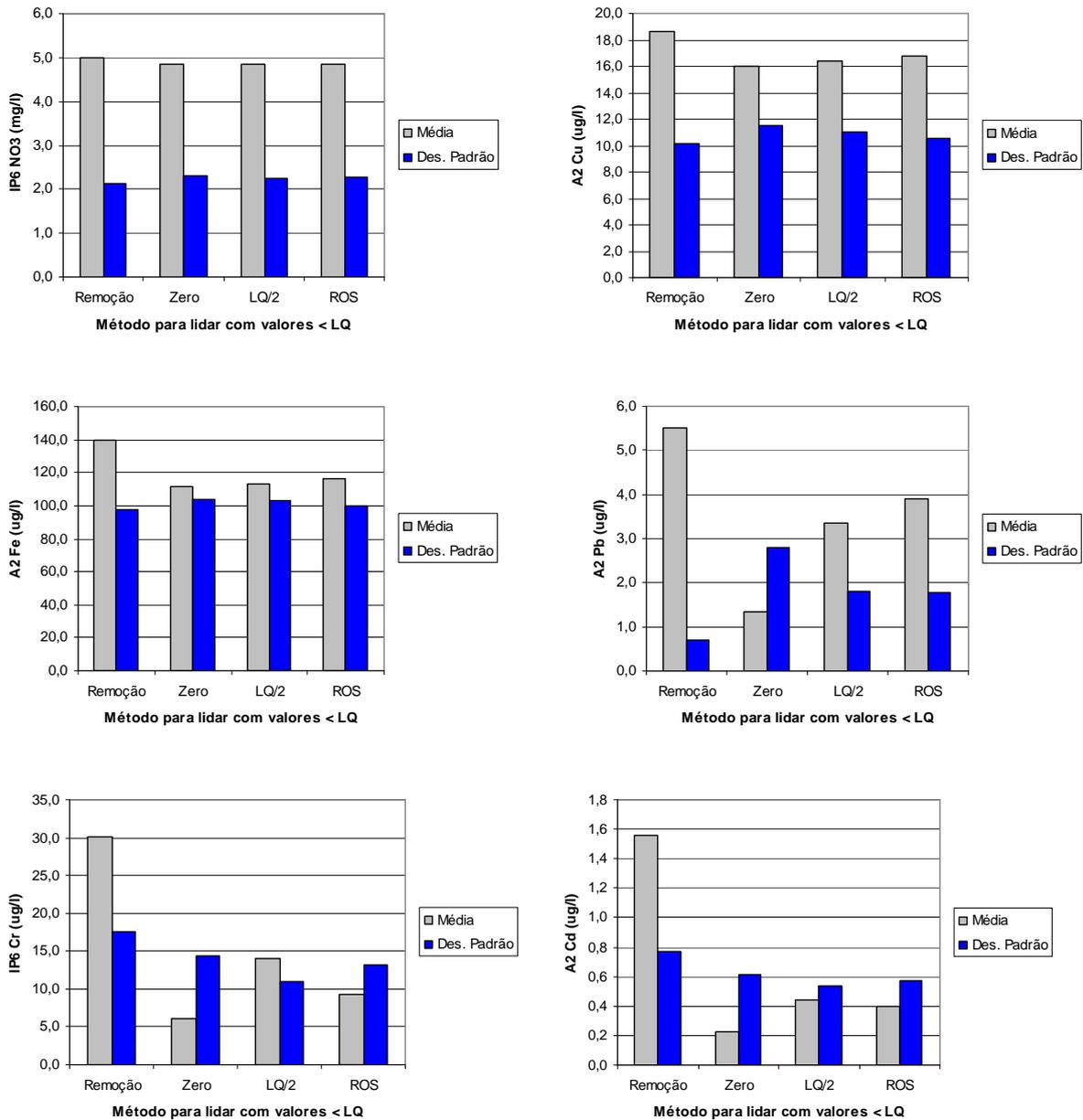


Figura 19 – Comparação das médias e desvios padrões obtidas com os 4 métodos – para amostras pequenas.

Nas amostras com mais de 80% de valores não quantificados, as diferenças entre ROS e LQ/2 tornam-se óbvias, embora a média obtida através da substituição LQ/2 possa ser inferior ou superior ao método ROS. De forma idêntica, o desvio padrão tende a diferir mais quando existe uma percentagem elevada de valores não quantificados – este padrão não parece estar correlacionado com o tamanho da amostra. Em amostras pequenas, mesmo poucos valores < LQ apresentam um papel mais preponderante, daí que o cálculo da média é bastante influenciado pelo método utilizado (LQ/2 ou ROS)

A análise da aplicação de ROS a resultados de monitorização de escorrências rodoviárias aqui apresentada (em desenvolvimento num manuscrito em preparação, Barbosa *et al.*) demonstram que,

para pequenos conjuntos de dados (e.g., <35 amostras) quando existe um número considerável de valores inferiores ao LQ (e.g., >5%) métodos alternativos à substituição pelo LQ/2, tal como o ROS, são aconselháveis. Quando o conjunto de dados é grande (e.g., >40 amostras) e apresenta um número reduzido de valores não quantificados (e.g., <5%), a substituição por qualquer valor entre zero e LQ/2 tenderá a produzir resultados semelhantes ao ROS.

Desta forma, a metodologia estabelecida no âmbito deste projecto, G-Terra para preparação de dados para os cálculos da estatística e das CME e CML é a seguinte:

- Quando os <LQ excedem 80% da amostra, não se propõe nenhum tipo de substituição para posterior cálculo da média e desvio padrão. Poder-se-á efectuar a substituição por LQ/2 para proceder a um cálculo indicativo das CME e CML.
- Quando os <LQ são inferiores a 5% do total utiliza-se a técnica de substituição destes pelo LQ/2;
- Nos restantes casos (5% <LQ< 80%) deve utilizar-se o método “*Regression on Order Statistics*” (ROS) para o qual primeiro há que averiguar o tipo de distribuição dos dados (que deverá ser normal ou log-normal, as habitualmente verificadas).

Foram estes os princípios usados no tratamento de dados da A22 e A1, apresentados no capítulo precedente. A prática da utilização desta metodologia vem de encontro às necessidades e premissas da tarefa, mas há que ter em atenção determinados aspectos particulares. Por exemplo, em algumas situações, a distribuição normal poderia ser aceite para alguns dos parâmetros, mas esta aceitação conduziria posteriormente a calcularem-se concentrações com valor negativo para substituir os valores < LQ, o que, obviamente, é absurdo. Uma outra constatação foi que, por vezes ROS gerou concentrações com numericamente idênticas ou ligeiramente superiores ao LQ. Estes valores foram aceites, sabendo-se que, na prática, qualquer determinação analítica encontra-se também sujeita a variações e intervalos de confiança.

5 | AVALIAÇÃO DA EXECUÇÃO

O LNEC, como instituição responsável pelo projecto, organizou e coordenou várias reuniões e workshops, nas suas instalações. Foi efectuada uma reunião global, com a síntese da actividade do Ano 1 do Projecto G-Terra no dia 12 de Dezembro de 2008. Em Julho de 2009, decorreu no LNEC um Workshop de 2 dias com a presença do consultor Michael Whitehead e com todas as instituições participantes. Dele resultaram reflexões e contribuições relevantes, em particular para a Tarefa 6.

O trabalho desenvolvido nestas reuniões contribuiu grandemente para o estabelecimento da estrutura e conteúdo do Guia (Tarefa 6). Em Outubro de 2009 foi definido o índice, o número indicativo de páginas por capítulo, bem como as autorias respectivas.

Refira-se ainda que o trabalho desenvolvido no âmbito da Tarefa 5, bem como a metodologia seleccionada e a sua aplicação, foram apresentados no Workshop G-Terra de 12 de Dezembro e numa palestra para os investigadores de Departamento de Hidráulica e Ambiente, efectuada em 20 de Janeiro de 2009.

Em Setembro de 2009 foi aberto concurso para um bolseiro de projecto para o LNEC, durante 12 meses e de acordo com o planeado. O concurso decorreu normalmente e segundo o regulamento da FCT, tendo a pessoa seleccionada iniciado as suas funções a 7 de Dezembro de 2009. As suas tarefas envolvem o estudo e aplicação de modelos de qualidade da água integrando fontes de poluição difusa, bem como de metodologias de avaliação de impactes de poluentes rodoviários no meio hídrico.

Tendo em conta o plano de actividades, considera-se que a execução das tarefas da responsabilidade do LNEC decorreu de acordo com o previsto, tendo-se obtido resultados válidos e cumprido o cronograma de actividades, incluindo a monitorização dos dois casos de estudo que é sempre um dos aspectos mais sujeitos a contratempos, tanto pelas factores climatológicos como técnicos, ligadas a avarias de equipamento, necessidades de ajustes de programação ou mesmo falhas nas baterias.

Revelaram-se como imprescindíveis para os trabalhos de monitorização os apoios da BRISA e da Euroscut. Neste último caso foi necessário apoio para o transporte de amostras do campo para o laboratório e a reposição de garrafas vazias no amostrador, além de outras tarefas de manutenção. Também se verificou uma boa dinâmica com os laboratórios contratados para efectuar as análises às amostras, factor chave para o sucesso dos resultados.

Alguns dos temas contemplados neste relatório foram já objecto de comunicações em encontros técnicos e científicos, nacionais e internacionais. A lista de referências apresenta estes indicadores de actividade.

6 | REFERÊNCIAS

Antunes, P. e Barbosa, A.E. (2008a) Effects of atmospheric salt deposition on highway runoff characteristics, 9th Highway and Urban Environment Symposium, Madrid, Espanha, 9-11 de Junho 2008, 9 pp.

Antunes, P.B. e Barbosa, A. E. (2008b) Efeitos da deposição salina nas Águas de Escorrência de Estradas costeiras - Um Caso de Estudo na A25, em Aveiro, 13^o Encontro Nacional de Saneamento Básico (13^o ENaSB), 14-17 de Outubro, Covilhã, APESB, 11 pp.

Antweiller, R.C. e Taylor, H.E. (2008) *Evaluation of statistical treatments of left-censored environmental data using coincident uncensored data sets: I. Summary statistics*. Environ. Sci. Techn., 2008, 42, 3732-3738.

APHA; AWWA; WEF (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edition.

Barbosa, A.E. (1999) Highway Runoff Pollution and Design of Infiltration Ponds for Pollutant Retention in Semi-Arid Climates. Tese de doutoramento, Environmental Engineering Laboratory, Aalborg University, Denmark, ISBN 87-90033-19-1.

Barbosa, A.E. e Fernandes, J. (2008) Avaliação da Eficácia das Medidas de Minimização de Impactes Ambientais Implementadas em Portugal. Sistemas de Tratamento de Águas de Escorrência. Relatório Final Sectorial. Relatório 187/2008 – NRE, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Maio de 2008, 89 pp..

Barbosa, A. E. e Hvitved-Jacobsen, T. (1996), Impactes das Estradas nos Recursos Hídricos – Redução da Poluição através de Sistemas de Detenção. Um Caso de Estudo no Norte de Portugal, 3^o Congresso da Água, 25-29 Março, Lisboa, 15 pp.

Barbosa, A. E., Fernandes, J. e Henriques, M. J. (2006) Características poluentes numa estrada costeira e avaliação do sistema de tratamento das suas escorrências, 12^o Encontro Nacional de Saneamento Básico (12^o ENaSB), 24-27 de Outubro, Cascais, APESB, 15 pp.

Barbosa, A.E., Ramísio, P.J., Antunes, P e Vieira, J.M.P.(2008a) Guidelines for integrated road runoff pollution management in Portugal (G-TERRA), 9th Highway and Urban Environment Symposium, Madrid, Espanha, 9-11 de Junho 2008, (Poster).

Barbosa, A. E., Antunes, P.B. e Ramísio, P. (2008b) Directrizes para a Gestão Integradas da Poluição das Escorrências de Estradas em Portugal: G-TERRA, 13^o Encontro Nacional de Saneamento Básico (13^o ENaSB), 14-17 de Outubro, Covilhã, APESB, 13 pp.

Barbosa, A. E., Dodkins, I e Amaro, A. (Manuscrito em preparação) A contribution to more accurate analysis of highway runoff quality data containing non-detects.

CARÊNCIA DO LAR (2008) – Integração Módulo GSM no Sistema de amostragem de águas residuais – Manual de uso e configuração. Outubro de 2008.

Crabtree, B., Dempsey, P., Johanson, I. e Whitehead, M. (2008) The development of a risk assessment approach to manage pollution from highway runoff. 11th International Conference on Urban Drainage, Edinburgh, Scotland, UK, 10 pp.

Dodkins, I., Barbosa, A.E. e Amaro, A. (Manuscrito em submissão) A practical approach to nondetects.

Helsel, D.R. e Cohn. (1988) Estimation of descriptive statistics for multiply-censored water quality data. *Water Resour. Res.* 1988, 24(12), 1997-2004.

Helsel, D.R. (2006) Fabricating data: How substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it. *Chemosphere*, 65, 2434-2439.

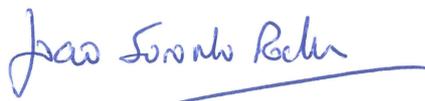
Hvitved-Jacobsen, T. e Vollertsen, J. (2003) “*Pollutants from road runoff*”, pp. 1-22, in *Curso Sobre Características de Águas de Escorrência de Estradas em Portugal e Minimização dos seus Impactes*, eds., A.E. Barbosa, T. Leitão, T. Hvitved-Jacobsen e F. Bank, LNEC, Portugal, 176 pp.

Leitão, T. E., Barbosa, A. E., Henriques, M.J., Ikävalko, V. e Menezes, J. T. M. (2005) Avaliação e Gestão Ambiental das Águas de Escorrência de Estradas, Relatório Final. Relatório 109/05 – NAS, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Abril de 2005, 243 pp.. (Também publicado pelo INAG: Avaliação e gestão ambiental das águas de escorrência de estradas. Relatório Final. Teresa E. Leitão, Ana Estela Barbosa, Maria José Henriques, Veli-Matti Ikävalko e João Tiago Magalhães Menezes. Edição: INAG, 2006: Publicação ou CD.)

Santos, D. e Aguilera, A. (2004) *Monitorização da Qualidade da Água da A22 – Via do Infante*, Euroscut, Sociedade Concessionária da SCUT do Algarve, 39 pp.

Lisboa, LNEC, Março de 2010

VISTOS



João Soromenho Rocha
Chefe do Núcleo de Recursos Hídricos e Estruturas
Hidráulicas



Rafaela de Saldanha Matos
Directora do Departamento de Hidráulica e Ambiente

AUTORIAS



Ana Estela Barbosa
Investigadora Auxiliar LNEC



João Nuno Fernandes
Bolsheiro de Investigação LNEC



Ian Dodkins
Investigador Auxiliar LNEC (2008/09)

A practical approach to nondetects (*Manuscript to be submitted*)

Ian Dodkins^{a,*} Ana Amaro^b and Ana Estela Barbosa^a

^a *Departamento de Hidráulica e Ambiente, Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), Av. do Brasil, 101, 1700-066 Lisboa, Portugal.*

^b *Departamento de Matemática, Instituto Superior de Gestão, Rua Vitorino Nemésio, 5, 1750 - 306 Lisboa, Portugal*

* *Corresponding author. Tel: 00351 21844 3791, Fax: 00351 21844 3072, E-mail: iododkins@gmail.com*

Summary

Environmental data can contain values that are below the limit of detection (nondetect values). Environmental scientists often have difficulty dealing with nondetects within statistics. Methods of substituting nondetects with a constant are commonly used due to their simplicity, but there is little awareness of the negative effect these methods have on statistical parameter estimates such as mean and standard deviation. The complexity of more accurate methods for dealing with nondetects often discourages users.

Alternative methods for dealing with nondetects were reviewed with the objective of finding one that could combine consistency in performance, accuracy and simplicity. Regression on Order Statistics (ROS) was considered the best method as it is accurate, robust, can be broadly applied, easily understood, and does not require any specific software. It also has a graphical component that reduces the possibility of ROS being used inappropriately.

A novel method to calculate ROS using a spreadsheet is presented, using highway run-off water quality data as an example. Reasons for the greater accuracy of ROS compared to substitution with nondetects are explained.

Introduction

Censored Data

In water quality studies considerable effort is placed on the achievement of representative water quality data, with every recorded sample being valuable. However, sometimes it is not possible to quantify the true value of a water quality parameter. This is due to the Limit of Detection (LoD) of the analytical technique and equipment. Values below the LoD (e.g. <1 mg/l) cause a problem during data analysis because they are not quantified. Data below the LoD is called 'nondetect' data, and a data set that contains nondetects is known as 'censored data'.

Methods to deal with nondetect data are necessary for the accurate calculation of statistical parameter estimates, such as mean and standard deviation. Accurate methods are becoming increasingly important as more stringent environmental compliance standards get closer to the limits of detection¹. Appropriate methods to deal with nondetects are particularly important for pollutants that can have potent effects near the limit of detection (e.g. endocrine disruptors) or when assessing the cumulative effects of chronic pollution.

There is some disagreement in the literature on the best method to deal with nondetects when calculating mean and standard deviations (and associated parametric testing). Conclusions often depend on the characteristics of the data and therefore a theoretical understanding of the effect of different methods on parameter estimates is required.

In a sample containing nondetects, the frequency distribution of the known data provides information that can be useful for estimating nondetect values and increasing the accuracy of mean and standard deviation calculations. Most alternatives to substitution use the frequency distribution information to increase the accuracy of statistical parameter values. Although it is impossible to know the actual values of nondetects, it can be assumed that the distribution of the nondetects will be consistent with the distribution of the known data. In environmental monitoring data is usually Normally or log-Normally distributed²

Substitution with a constant

It is common for mean and standard deviation to be calculated by substituting the nondetect values with a constant, for example the LoD divided by two³. However, this process produces biased estimates⁴. The effect of this approach on the mean and standard deviation can be visualised using a theoretical frequency distribution of data (Fig. 1a). Substituting nondetects with zero will produce underestimated means (Fig. 1b) since the actual values of nondetects are all likely to be greater than zero. Similarly, substituting nondetects with the LoD will lead to overestimated means.

The effect of replacing nondetects with LoD/2 will depend on the shape of the frequency distribution, and where on the distribution the LoD is located. When LoD is much lower than the frequency distribution peak, substitution with LoD/2 underestimates the mean i.e. most of the actual values for nondetects are likely to be greater than LoD/2 (Fig. 1c.). When the LoD is much higher than the frequency distribution peak, substitution with LoD/2 overestimates the mean because most of the actual values for nondetects are likely to be lower than LoD/2 (Fig. 1d). Standard deviation is greatly overestimated if nondetects are replaced with zero as the replacement values are much further from the mean than would normally be expected. Replacement of nondetects with LoD/2 has a similar effect on standard deviation in data with low censorship. Previous investigations^{1,5-7} support this, with underestimation of the mean with low censorship (e.g. 14%) and overestimation of the mean with high censorship (e.g. 63%), although the authors did not explicitly recognise the reasons.

Nondetects should not be removed prior to analysis, under the false assumption that they do not contain information⁸. Although not precisely quantified, nondetects are known to be of low concentration and ignoring them corresponds to not having measured those values (the same as

removing the observations of the sample in a non random way). The result is vastly overestimated mean values (Fig. 1e). Omission of nondetect values also has an effect on standard deviation because the mean is shifted further away from the frequency distribution peak.

Alternative Methods

Rather than substituting nondetects with a constant to calculate mean and standard deviation, more accurate alternatives can be used. In the literature there are three main alternatives to substitution with a constant: Maximum Likelihood Estimation (MLE)⁹, Regression on Order Statistics (ROS)⁶ and Kaplan-Meier (KM) estimation¹⁰. MLE and ROS methods use the information within the frequency distribution of the known data, whereas KM does not since it is a non-parametric method.

Maximum Likelihood Estimation (MLE) uses an equation that describes the shape of the assumed distribution and an algorithm to iteratively solve equations to directly predict the expected mean and standard deviation for all the data. There are several different methods of MLE calculation, but all the accurate methods are mathematically complex and require statistical software to solve the algorithm. An approximation to MLE that can be applied by a non-statistician and without statistical software was developed by Cohen¹¹. However, some researchers consider this out-dated and inappropriate, given the availability of more precise methods¹². Although most MLE methods, including Cohen's, assume a Normal distribution of the data, even if this is not the case, data can be transformed from a skewed distribution to a Normal distribution using transformations e.g. a log or Box-Cox transformation¹³.

Regression on Order Statistics (ROS) uses Quantile-Quantile (Q-Q) plots as a basis. A Q-Q plot is a statistical method whereby the data from evenly spaced frequency distribution intervals (quantiles) are plotted against the same intervals from an assumed distribution. If the plot shows a straight line, the two distributions are the same. An extrapolation along the straight enables the estimation of values for nondetects. Since these are on the same line as the known data, the nondetects will follow the same frequency distribution. Although not used frequently, the ROS method has been applied successfully to trace element concentrations in aquifers¹⁴. With data that is log-Normally distributed, the data can first be log transformed to allow its comparison to a Normal distribution within a Q-Q plot. Theoretically, ROS can be used for any distribution that can be modelled, either through pre-transformation, or by plotting the quantiles of a different distribution (e.g. Gamma or Poisson) on the x-axis of the Q-Q plot.

The Kaplan-Meier (KM) method is used extensively in medical statistics. The frequency of samples below the LoD is determined using compound probabilities based on the number of values below each LoD. Helsel^{4,12} encouraged the use of KM in environmental science since it is a non-parametric method and therefore does not assume any particular distribution for the data. Statistical software packages can calculate summary statistics using the KM method, however the KM calculation is simple and can be performed with a pen and paper or spreadsheet¹⁵. KM is not widely used in environmental science, although it has been applied successfully in the analysis of organic compounds in sediments¹⁶.

Comparison of Methods

Contradictory views are often expressed when methods of dealing with nondetects are compared. Most statisticians agree that substitution with a constant produces heavily biased means and standard deviations^{5,17-21}. If, by chance, the value of the constant divides the nondetect distribution equally, it can provide a good estimate of the mean¹, but this is unlikely and impossible to determine without knowing the nondetect values *a priori*. Also, standard deviation will still be biased.

MLE has been shown to be effective in some studies^{5,18,22}, but not others^{1,17}. The performance of different methods from best to worst in a study by Antweiller and Taylor¹⁷ was: i) KM, ii) ROS, iii) LoD/2, iv) substitution of random values below LoD, v) use of reported laboratory values (e.g. including negative values etc), vi) MLE, vii) substitution with zero, and viii) substitution with LoD. Thus MLE was only marginally better than the two worst. The contradictory conclusions of different studies is because the frequency distribution of the data cannot be modelled well in studies with few data points, or with highly skewed¹ or unknown distributions^{5,24}. Bias within MLE tends to increase as sample size decreases⁵, being unreliable below 25 to 50 data points.^{6,19,23} Although MLE usually only models Normal distributions, transformation of the data can be used to deal with other distributions such as a log-Normal distribution. However, error is incurred through back-transformation of the results into the original units^{25,26}. The need for specialist statistical packages is also likely to make MLE unappealing to many environmental scientists.

ROS is simple to calculate and the Q-Q plot gives a visual representation of the fit of the data to the assumed distribution. The test of significance of the regression line in the Q-Q plot is also a test of whether the distributions are significantly similar. As with MLE, if transformation of the data is required before performing ROS (e.g. log of the data), back-transformation is necessary to calculate mean and standard deviation, resulting in biased estimates.^{5,23} However, the bias is higher in MLE, since mean and standard deviation are back transformed, whereas in ROS the individual data points can be back-transformed prior to the calculation of the parameter estimates, i.e. the log of the mean of a data set is not equal to the mean of the log transformed data. Methods have been introduced to reduce the strong bias that occurs through back-transformation with MLE, but such corrections actually adjust in the wrong direction, further distorting the results²³.

In studies ROS consistently performs well, usually being the best or second best method for accurately predicting mean and standard deviation, both with large and small data sets.^{6,17,18,23} Helsel and Cohn⁶ stated that "Uncertainties in selecting parent population shapes from small sample data sets argued for robust, general purpose estimation methods which performed well in most, or all, situations", and that ROS "offers protection against model misinterpretation at a relatively low cost in estimation error." i.e., although MLE can sometimes be slightly more accurate than ROS with large datasets, ROS is more reliable. ROS can still perform poorly if an inappropriate comparison frequency distribution is chosen, or if there are large outliers within the data,⁵ however these problems should be easy to identify within the graphical Q-Q plot. Helsel and Cohn⁶ also concluded that "if there is the possibility that data does not match the expected distribution, ROS is to be preferred over MLE".

KM is a simple method that does not assume a specific distribution. However, it is designed for multiple censorship levels (LoDs) within the data; for example when the data has come from two different laboratories with different analytical techniques and different limits of detection. With only a single censorship level KM gives identical summary statistics (mean and standard deviation) to substituting nondetects with zero.

There should also be consideration to using non-parametric tests for data that do not follow a known distribution well, particularly if there are large numbers of nondetects e.g. the Mann-Whitney U-test for comparing medians²⁷. Choosing a non-parametric analysis would depend on a judgement of whether the increased potential for Type I error (error of rejecting a correct null hypothesis) in non-parametric analyses outweighs the error expected from an inability to estimate the true mean and variance correctly. Median is also a more accurate statistical descriptor than mean when skewed distributions are being examined. Unsurprisingly, the median can be accurately predicted with up to 50% censorship²⁸.

Objectives

ROS was considered the most appropriate method for general use in environmental monitoring because it is conceptually simple, does not require specialist software, can be applied to different data frequency distributions, and is reliable with large and small data sets. A simple method of calculating ROS in a spreadsheet is described with an example, enabling environmental scientists to calculate ROS for their own data. The results are compared with methods that substitute a constant or omit the nondetects to illustrate the effect of these methods on the mean and standard deviation.

Methods

Example data

Highway run-off water quality data was chosen to illustrate the ROS method since these data sets are typically small with large numbers of nondetects. Highway run-off concentrations are known to follow either log-Normal² or Normal distributions. Zinc (Zn) concentrations were measured from highway IP6 in Portugal²⁹ during eight rainfall events. There were a total of 47 values, five of them being below the LoD (20 µg/l). The lowest quantified value for Zinc concentration was 22 µg/l and the highest was 510 µg/l.

Calculating ROS in a spreadsheet

The distribution of the known data was examined using a frequency distribution histogram. For illustration, ROS was calculated with the data set, assuming both Normal and log-Normal distributions. Either a Microsoft Excel or Open Office Spreadsheet can be used for the ROS calculation. The spreadsheet method adopted is based partly on Middleton³⁰.

The 47 values for Zn concentration were sorted (ascending) and placed in a column named Data. The first five observations were nondetects and therefore were left as empty cells. The natural logarithms of the data were computed and placed in a second column named ln(data). Sample ranks were placed in a column named Rank.

The quantiles of each rank were calculated as follows, and placed in a column named Quantile. If the 47 Zn results are examined within a frequency distribution, the lowest value would be an estimate of the value within the distribution at the location of $1/47 = 2.13\%$ of the data i.e. the 0.0213 quantile. The second value will be an estimate of the next 2.13% to $2/47 = 4.16\%$ of the data and so on. However, calculating quantiles in this way results in the median value (at rank 24) occurring at $24/47 = 0.51$ quantile, whereas, by definition, the median should occur at the 0.50 quantile. Hazen³¹ considered that the estimated value for the first quantile (the lowest 2.13% of data) should be placed in the middle of this 2.13% band i.e. at $0.5/47 = 1.06\%$, and similarly the second value will be an estimate of the median at $1.5/47$. With this correction each value represents the quantile at $(i-0.5)/n$, where n is the sample size, and i is the rank of that value. Calculation for the 0.50 quantile is therefore correctly calculated to be equal to the median. Several quantile plotting positions were developed subsequently to Hazen, that are correct when the sample size is an odd number, and also ensure that the tails of the distribution are treated equally, such as the Weibull³² plotting position of $i/(n+1)$. However, the Blom³³ position $(i-0.375)/(n+0.25)$ is considered the best quantile plotting method for comparison with a Normal distribution, and has also been shown to work well with other distributions such as the Gamma distribution^{34,35}. The choice of plotting position has little effect with larger sample sizes, except for the Weibull plotting position which is not acceptable for Normal probability plots³⁵. Therefore, the Blom plotting position was adopted with $(1-0.375)/(47.25) = 0.0132$ being calculated as the first quantile value. The next 46 quantiles were then calculated in the same way, with the equation $(i-0.375)/(47.25)$, where i corresponds to the rank (1 to 47).

The Normal score of the quantile was then calculated for each quantile, using the inverse of a standard normal cumulative distribution (the function NORMSINV is applied to the quantile), and placed in a column named Normal score.

The Zn data was plotted against the Normal score of the quantile to produce a Q-Q plot (assuming a Normal distribution for the data), and a second Q-Q plot for the case of log-Normal distribution (log Zn against Normal score of the quantile). In both cases, the first five Normal or log-Normal quantiles have no corresponding data since they are nondetects. The cells for the nondetects were left blank. These are the values to be estimated from the Q-Q plot. The Q-Q plot considered most appropriate for the data distribution was chosen based on a visual interpretation of how well the known data fitted the expected regression line, and through a calculated coefficient of determination (r^2 -value).

The slope (m) and intercept (c) of the regression line in the chosen Q-Q plot was calculated. The missing data values for the five nondetects were then estimated by extrapolation along this line, using the five normal scores associated with these missing values i.e. extrapolation using the equation of the line $Y = mX + c$, where y = the nondetect value to be determined, x = the normal (or log normal) score for the quantile, m = the slope of the line and c = the intercept.

The mean and standard deviation were then determined from the whole data set comprising of the known data and the estimated nondetect values. When the known data fits a log-Normal distribution, and therefore a log transformation was performed for the Q-Q plot, the calculated nondetect values need to be back transformed (using the exponential function in the spreadsheet).

Methods of substituting with a constant were also tried, to allow a comparison between methods i.e. substitution of nondetects by zero, substitution by LoD/2, and omission of nondetects. The 95% confidence interval was calculated for all the methods to illustrate whether the methods would give different conclusions in, for example, compliance tests.

Results

Table 1 illustrates the ROS calculations within the spreadsheet. The logarithm of Zn data matched the Normal distribution ($r^2=0.98$) better than the untransformed Zn data ($r^2=0.64$) (Fig. 3). Therefore it is more likely that the distribution of the data is log-Normal rather than Normal. This is also supported by the initial frequency distribution diagram (Fig. 2).

The estimated regression model for log transformed Zn data ($Y=0.7906X+4.0086$) was used to extrapolate replacement values for the nondetects (Table 1), requiring back transformation to produce the final nondetect estimates.

The largest Zn value in Fig. 4 may be an outlier. Individual outliers can be removed to ensure that the equation of the line is not greatly affected by single points with high leverage (influence on the regression), but in this example removal was considered unnecessary.

Substitution with zero and LoD/2 produced a lower estimated mean than ROS (Table 2). The estimated mean with the omission of nondetects was higher than with ROS. Substitution by zero, by LoD/2 and the omission of nondetects all had higher standard deviations than the ROS method, and consequently the 95% confidence interval was also larger with these methods than for ROS.

Discussion

A comparison of the estimated mean between ROS and the other methods supports the theoretical differences in mean values explained in the introduction i.e. the substitution of nondetects with zero produced a lower mean than would be expected (Censorship was low *cf.* Fig. 1c.), and the omission of nondetects produces a higher mean. Similarly, the standard deviations for the different methods follow the expectations, with ROS having a smaller standard deviation than the other methods. The subsequent smaller 95% confidence interval for ROS suggests Type I error (incorrectly rejecting a null hypothesis) is smaller with ROS than with the substitution of a constant or omission of nondetects. For example, if this data had been used in a test of compliance to water quality standards, and substitution with LoD/2 had been used instead of ROS, it would be more difficult to prove that the monitoring site had exceeded a compliance value because the confidence interval would be inappropriately large and the mean value inappropriately small.

Conclusion

Using appropriate methods of dealing with nondetects is important in identifying significant effects in environmental monitoring. Different conclusions would have been reached in at least two studies^{16,36} if substitution with a constant had been used instead of more sophisticated methods¹². According to the theoretical principles detailed in the introduction, ROS produces more realistic estimates of the mean and standard deviation than substitution with a constant, and the results of this study illustrate that ROS is more likely to detect noncompliance to environmental standards.

ROS can be applied without specialist software, it is simple to understand and it includes a graphical component (the Q-Q plot) that allows users to be aware of when the known data does not fit the expected distribution and thus when it would be inappropriate to assume a particular distribution. Thus it is suggested that ROS is used as a simple and accurate method for dealing with nondetects in both small and large data sets and with any frequency distribution for which quantiles can be calculated.

Considerations when using ROS

ROS is considered to be a good choice of method in data with high censorship (50-80%).¹⁴ However, although most studies compare methods of dealing with nondetects using data with different percentage censorship^{5,17,24,28}, other factors will affect the success of the method such as how much of the frequency distribution curve is captured by the known data, and the absolute number of data points. If there are very few data points (<10), simulations of nondetect values may be inaccurate even if the data fit the regression line well e.g. two data points would produce a perfect line, but are insufficient to predict the frequency distribution of several nondetects. If in doubt it is recommended to test the significance of the line.

ROS is sometimes referred to as having 'robust' and 'non-robust' versions. In the non-robust version mean and standard deviation are estimated directly from the regression line^{37,38} since the intercept of the line on the y-axis is equal to the mean of the modelled distribution, and the slope of the line is equal to the standard deviation. However this assumes that both the nondetect and the known data fit the chosen comparison frequency distribution (the regression line) perfectly. The robust version of ROS used here and in other studies^{18,20} is much more accurate, and only assumes that the nondetect data fit the regression line perfectly, i.e. the individual values of the known (and nondetect simulated data) are used to calculate the mean and standard deviation. It is recommended that the robust ROS approach is always used since the non-robust version has no advantages. Non-robust ROS also suffers from additional error due to the necessity to back transform the mean (as with MLE) rather than the individual data points.

The use of ROS within two data sets that are to be correlated may produce misleading results. This is because nondetects are simulated based on assumed frequency distributions, so a correlation within the region of the nondetects would be due in part to the assumption of the frequency distribution rather than measured characteristics of the data. Substitution methods also have the same problem. Nonparametric correlation measures such as Spearman's ρ (rho) or Kendall's τ (tau)³⁸ are recommended instead.

ROS can be used with multiple detection limits, although the calculation becomes more complex. Free spreadsheets for ROS calculation (single and multiple detection limits) and for KM are available on the web¹⁵, and the KM method is more fully described in Helsel³⁹.

References

- 1 Zhang, Z., Lennox, W.C. and Panu, U.S. Effect of percent non-detects on estimation bias in censored distributions. *J. Hydrol.*, 2004, **297**, 74-94.
- 2 Hvitved-Jacobsen, T. and Vollertesen, J. *Pollutants from road runoff*, 22 pp, in course on Road Runoff Characteristics and Impacts Minimisation, eds., A.E. Barbosa, T.Leitão, T. Hvitved-Jacobsen and F. Bank, LNEC, Portugal, October 2003,176 pp.
- 3 Helsel, D.R. and Hirsch, R.M. *Statistical Methods in Water Resources*, Elsevier, New York, 1988.
- 4 Helsel, D.R. Fabricating data: How substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it. *Chemosphere* 2006, **65**, 2434-2439.
- 5 Singh, A. and Nocerino, J. Robust estimation of mean and variance using environmental data sets with below detection limit observations. *Chemometr. Intell. Lab.*, 2002, **69**, 69-86.
- 6 Helsel, D.R. and Cohn. Estimation of descriptive statistics for multiply-censored water quality data. *Water Resour. Res.* 1988, **24**(12), 1997-2004.
- 7 Haas, C.H. and Scheff, P.A. Estimation of averages in truncated samples. *Environ. Sci. Technol.*, 1990, **24**, 912-919.
- 8 Kolpin, D.W., Furlong, M.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L. and Buxton, H.T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic waste-water contaminants in U.S. streams 1999-2000. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**, 1202-1211.
- 9 Dempster, A.P., Laird, N.M. and Rubin, D.B. Maximum likelihood from incomplete data via the EM algorithm. *J. Roy. Stat. Soc. B*, 1977, **39**, 1-38.
- 10 Kaplan, E.L. and Meier, P. Nonparametric estimation from incomplete observations. *J. Am. Stat. Assoc.*, 1958, **53**, 457-481.
- 11 Cohen, A.C. Simplified estimators for the normal distribution when samples are singly censored or truncated. *Technometrics*, 1959, **1**, 217-237.
- 12 Helsel, D.R. More than obvious: better methods for interpreting nondetect data. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, October **15**, 419-423.
- 13 Box, G.E.P. and Cox, D.R. (1964) An analysis of transformations. *J. Roy. Stat. Soc. B*, 1964, **26**, 211-246.
- 14 Lee, L. and Helsel, D. Baseline models of trace elements in major aquifers of the United States. *Appl. Geochem.*, 2005, **20**, 1560-1570.
- 15 Helsel, D.R., 2008 <http://www.practicalstats.com/nada/nadafiles/downloads.html>.
- 16 She, N. Analyzing censored water quality data using a non-parametric approach. *J. Am. Water Resour. Assoc.*, 1997, **33**, 615-624.
- 17 Antweiler, R.C. and Taylor, H.E. Evaluation of statistical treatments of left-censored environmental data using coincident uncensored data sets: I. summary statistics. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 3732-3738.
- 18 Gilliom, R.J., and Helsel, D.R. Estimation of distributional parameters for censored trace level water quality data, 1, Estimation techniques. *Water Resour. Res.*, 1986, **22**(2), 135-146.
- 19 Gleit, A. Estimation for small normal data sets with detection limits. *Environ. Sci. Technol.*, 1985, **19**, 1201-1206.
- 20 Helsel, D. R. Less Than Obvious: Statistical Treatment of Data Below the Detection Limit. *Environ. Sci. Technol.*, 1990, **24**, 1766-1774.
- 21 Lubin, J.H., Colt, J.S., Camann, D., Davis, S., Cerhan, J.R., Severson, R.K., Bernstein, L., Hartgel, P. Epidemiologic Evaluation of Measurement Data in the Presence of Detection Limits. *Environ. Health Persp.*, 2004, **112** (17),1691-1696.
- 22 Aboueissa, A.E.-M.A. and Stoline, M.R. Maximum likelihood estimators of population parameters from doubly left-censored samples. *Environmetrics*, 2006, **17**, 811-826.

- 23 Shumway, R.H., Azari, R.S. and Kayhanian, M. Statistical Approaches to Estimating Mean Water Quality Concentrations with Detection Limits. *Environ. Sci. Technol*, 2002, **36**, 3345-3353.
- 24 Yu, P.L.H. and Tam, C.Y.C. (2002) Ranked set sampling in the presence of censored data. *Environmetrics* 13, 379-396.
- 25 Kendall, M. Stuart, A. *The Advanced Theory of Statistics*, 1979, Vol 2. Oxford University Press. New York.
- 26 Gilbert, R.O. *Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring*. 1987. Van Nostrand-Reinhold, New York.
- 27 Sokal, R.R. and Rohlf, F.J. *Biometry: the principles and practise of statistics in biological research*. 1995. 3rd Edition, W.H. Freeman and Co., New York.
- 28 Caudill, S.P., Wong, L.Y., Turner, W.E., Lee, R., Henderson, A. and Patterson, D.G. Percentile estimation using variable censored data. *Chemosphere*, 2007, **68**, 169-180.
- 29 Barbosa, A.E., Fernandes, J. and Henriques, M.J. Pollutant characteristics of a coastal road and runoff treatment system evaluation (in Portuguese). 12^o Encontro Nacional de Saneamento Básico (12^o ENaSB), October 2006, 24-27, Cascais, APESB, 15 pp.
- 30 Middleton, M.R. Estimating the Distribution of Demand Using Bounded Sales Data. 1997. *Proceedings of Western Decision Sciences Institute*.
- 31 Hazen, A. Storage to be provided in impounding reservoirs for municipal water supply. *T. Am. Soc. Civil Eng.*, 1914, **77**, 1539–1640.
- 32 Weibull, W. A statistical theory of the strength of material. *Ingeniörs Vetenskaps Akademiens Handlingar*, 1939, **151**.
- 33 Blom, L.R. *Statistical estimates and transformed Beta variables*. 1958. p.68-75, 143-146., Wiley, New York.
- 34 Heo, J.H., Kho, Y.W., Shin, H., Kim, S. and Kim, T. Regression equations of probability plot correlation coefficient test statistics from several probability distributions. *J. Hydrol.*, 2008, **355**(1-4), 1-15.
- 35 Looney, S.W. and Gullledge, T.R. Probability plotting positions and goodness of fit for the normal distribution. *Statistician*, 1985, **34**(3), 297-303.
- 36 Millard, S.P. and Deverel, S.J. Nonparametric statistical methods for comparing two sites based on data with multiple non-detect limits. *Water Resour. Res.*, 1988, **24**, 2087-2098.
- 37 Barnett, V. (1976) Convenient probability plotting positions for the normal distribution. *Applied Statistics* 25(1), 45-50.
- 38 Newman, M.C. Dixon, P.M., Pinder, J.E. Estimating mean and variance for environmental samples with below detection limit observations. *Water Res. Bull.*, 1990, **25** (4), 905-916.
- 39 Helsel, D.R. *Nondetects and Data Analysis: Statistics for Censored Environmental Data*, 2005, John Wiley, New York.

Fig. 1. The effect of different methods to deal with censoring on the prediction of the mean value (\bar{x}_p) compared to the true mean (\bar{x}_T) within frequency distributions. Frequency is on the y-axis, and water quality value is on the x-axis. LoD is the Limit of Detection. Grey zones in (c) and (d) illustrate that LoD/2 usually does not divide the frequency of nondetects evenly.

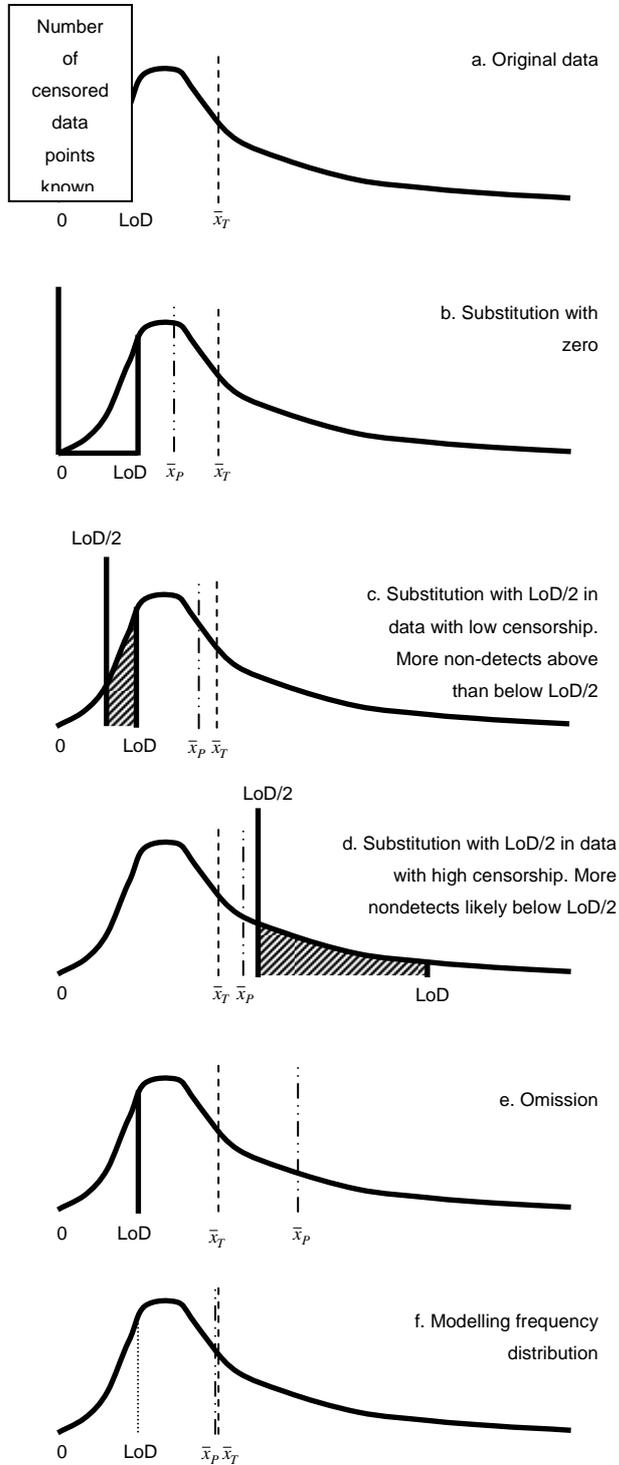


Table 1. Extract of spreadsheet for the ROS calculation (estimated nondetects shown here were calculated assuming a log-normal distribution).

	A	B	C	D	E	F	G
1	Rank	Quantile	Normal score	Data	In (data)	In (estimated nondetects)	Estimated nondetects
2	1	0.0132	-2.22			2.25	9.53
3	2	0.0344	-1.82			2.57	13.06
4	3	0.0556	-1.59			2.75	15.63
5	4	0.0767	-1.43			2.88	17.82
6	5	0.0979	-1.29			2.99	19.80
7	6	0.1190	-1.18	22	3.09		
8	7	0.1402	-1.08	24	3.18		
9	8	0.1614	-0.99	26	3.26		
10	9	0.1825	-0.91	28	3.33		
11	10	0.2037	-0.83	28	3.33		
12	11	0.2249	-0.76	32	3.47		
13	12	0.2460	-0.69	32	3.47		
14	13	0.2672	-0.62	33	3.50		
15	14	0.2884	-0.56	38	3.64		
16	15	0.3095	-0.50	40	3.69		
17	16	0.3307	-0.44	43	3.76		
18	17	0.3519	-0.38	45	3.81		
19	18	0.3730	-0.32	46	3.83		
20		
48	47	0.9868	2.22	510	6.23		

Fig. 2. Frequency distribution histogram of Zn data. The black bar is the nondetect data.

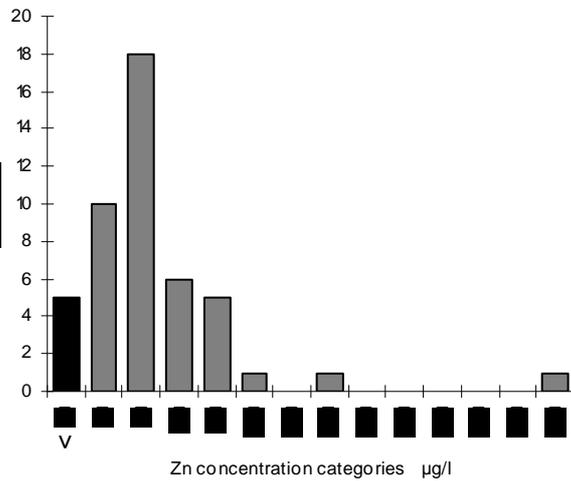


Fig. 3. Q-Q plot of Zn data plotted against the same 47 quantiles of a cumulative standard normal distribution.

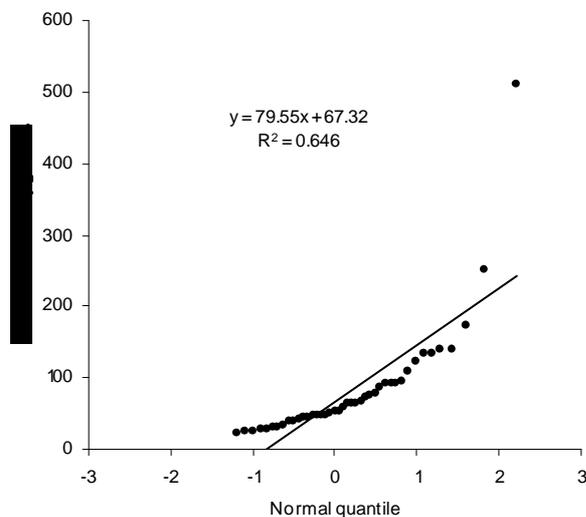


Fig. 4. Q-Q plot of ln (Zn) data plotted against the same 47 quantiles of a cumulative standard normal distribution. Filled circles show known data, from which the trend line is drawn. Empty circles show estimates for nondetect data, determined by extrapolation of the trend line.

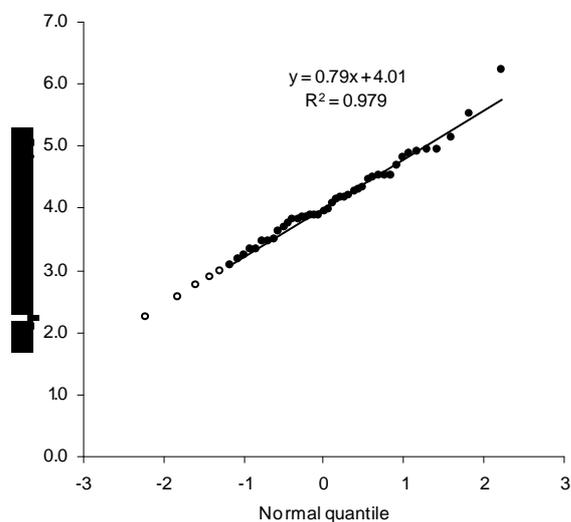


Table 2. Mean, standard deviation and 95% confidence interval of Zn concentration data when nondetect values are replaced using ROS, compared with substitution of zero, Limit of Detection divided by two and omission of nondetects.

	ROS	substitution with		nondetect
		zero	LoD/2	omission
Mean (µg/l)	75.9	74.3	75.4	83.1
Standard deviation	80.2	81.6	80.6	81.9
95% confidence interval	22.9	23.3	23.1	24.8

