



Contaminantes Emergentes em Águas Superficiais: Uma perspetiva institucional em Portugal

Vigo, 15 de março de 2022

Vitorino José, Paula Viana e Helena Valentim

APA, IP – ARH do Norte



Interreg
Espanha - Portugal



Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional
Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional

nonwater

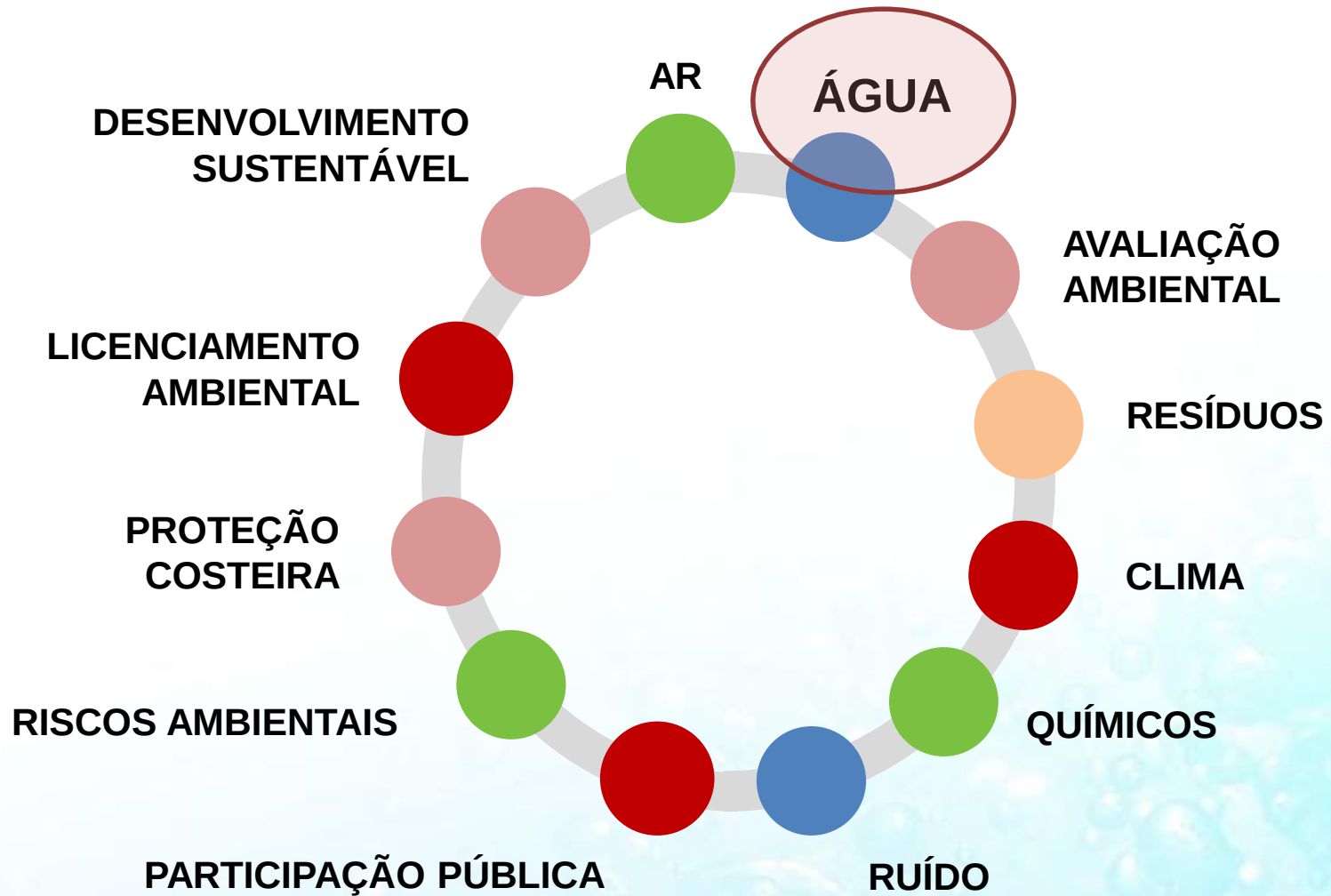
Enquadramento institucional

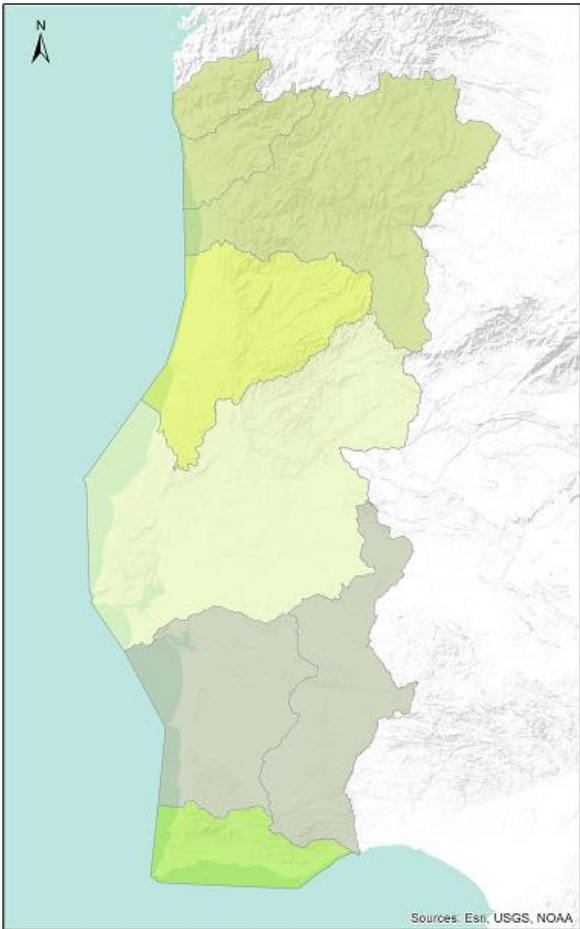


A APA, IP foi criada em 2012, resultante da fusão de 9 organismos distintos.

É um instituto público moderno, integrado na administração indireta do Estado, dotado de autonomia administrativa e financeira e património próprio.

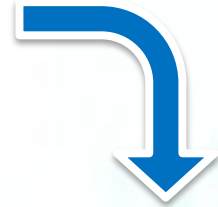






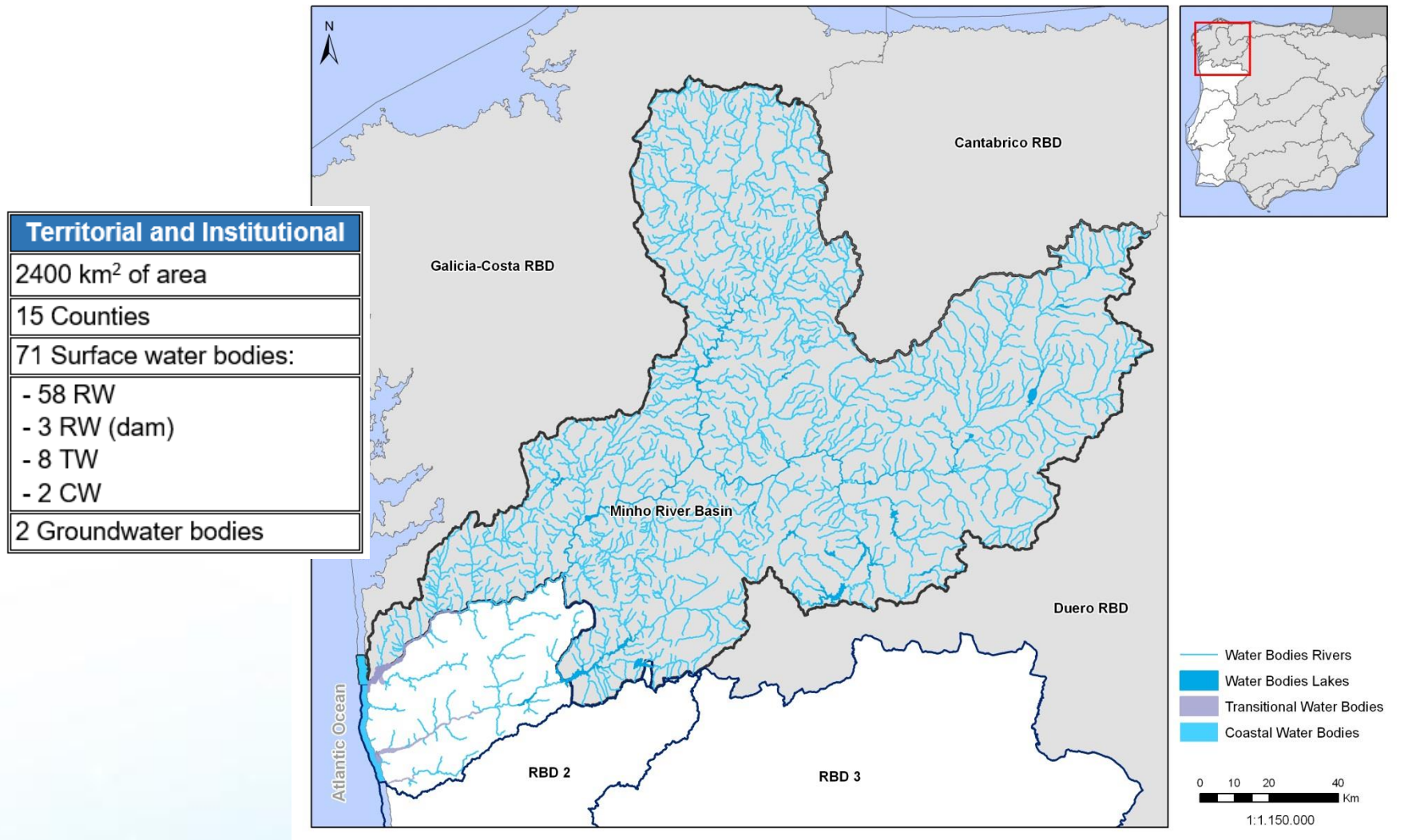
- Ambiente: entidade centralizada
- Autoridade Nacional da Água
- Unidade de gestão de recursos hídricos: bacia hidrográfica

8 regiões hidrográficas
em Portugal Continental



5 departamentos
regionais

- Gestão de recursos hídricos a nível regional: licenciamento, monitorização, planeamento e fiscalização



Diretiva Quadro da Água



Interreg
Espanha - Portugal
Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional



UNIÓN EUROPEA

norwater



Diretiva 2000/60/CE

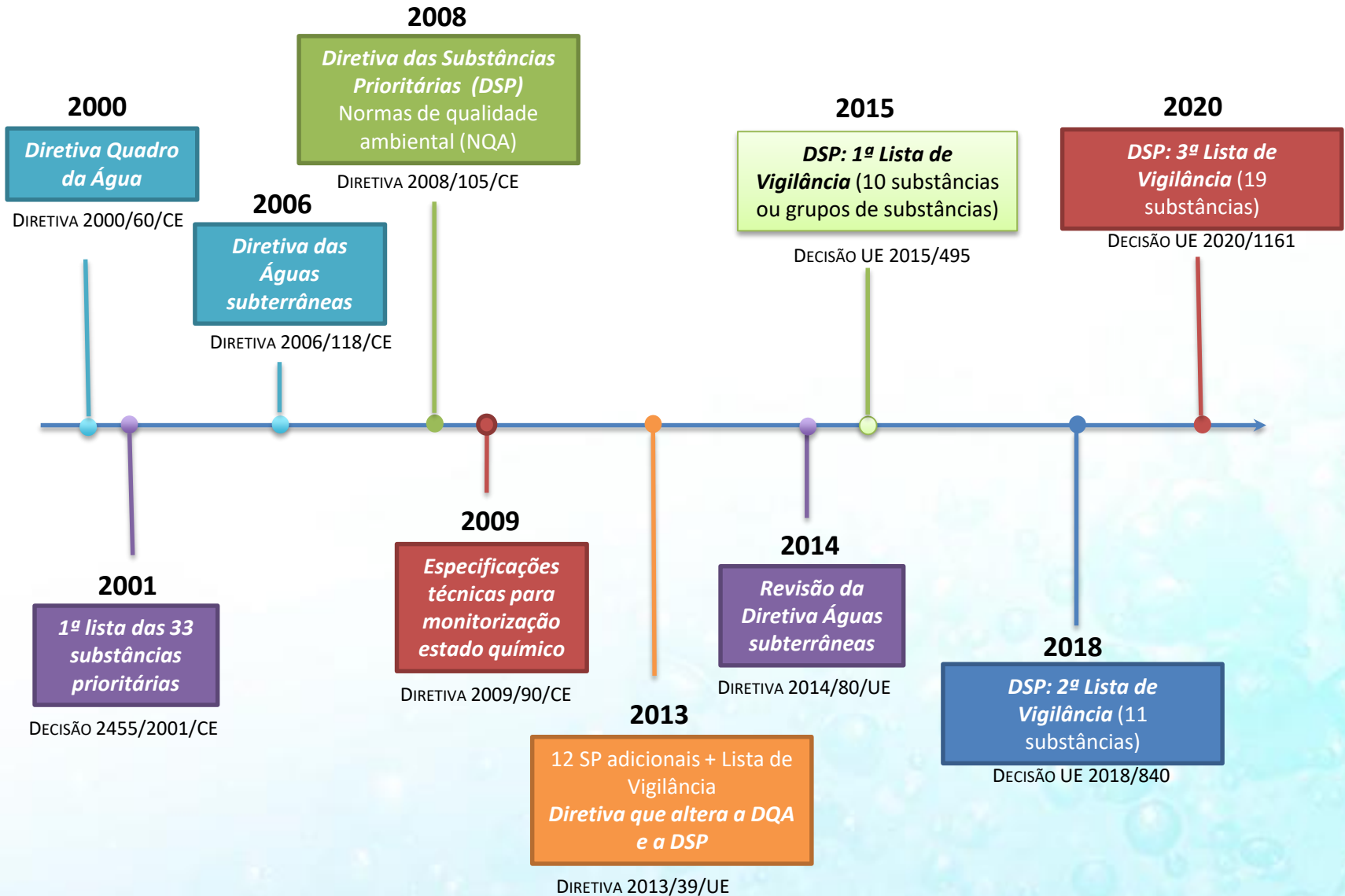
(Diretiva Quadro da Água - Diretiva Marco del Agua)

- Estabelece um quadro de **ação comunitário no domínio da política da água**
- Define um enquadramento para a **proteção das águas superficiais interiores, costeiras, de transição e subterrâneas**
- Apresenta uma **abordagem abrangente e integradora para a proteção e gestão sustentável dos recursos hídricos**, com a finalidade de alcançar o **bom estado das massas de água superficiais e subterrâneas**



Objetivos ambientais





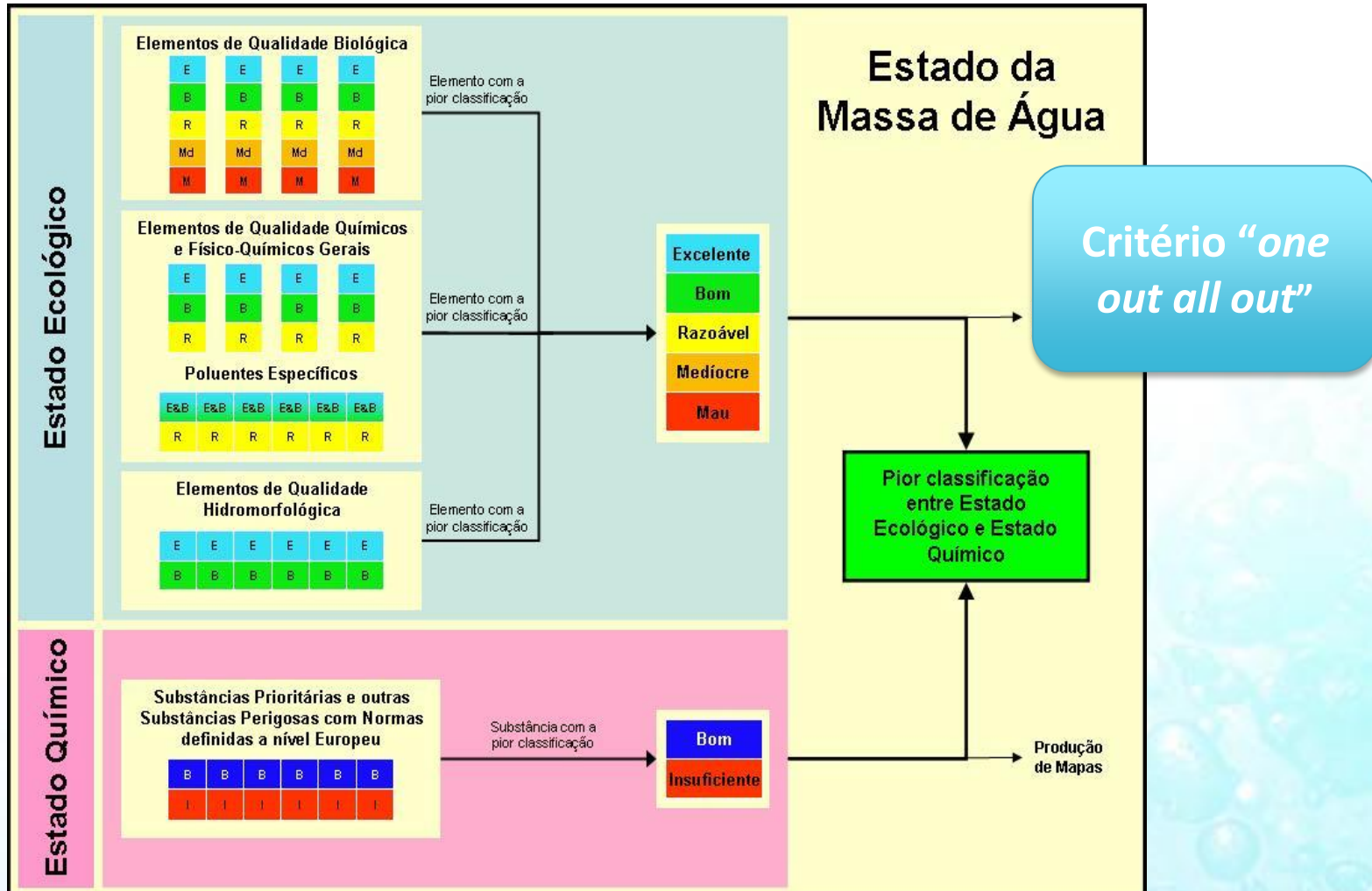
Avaliação do estado das Massas de Água



Interreg
Espanha - Portugal
Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional

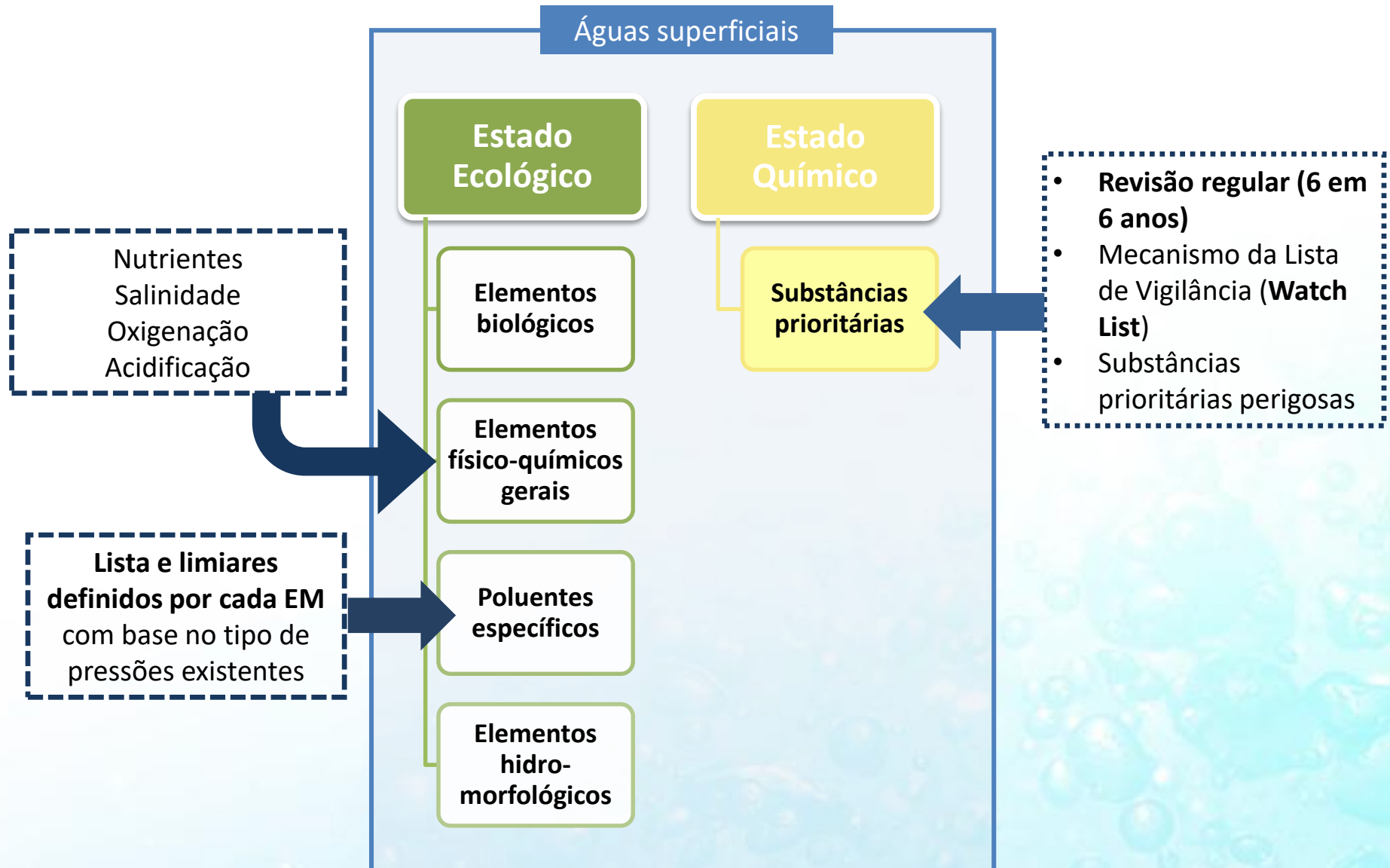


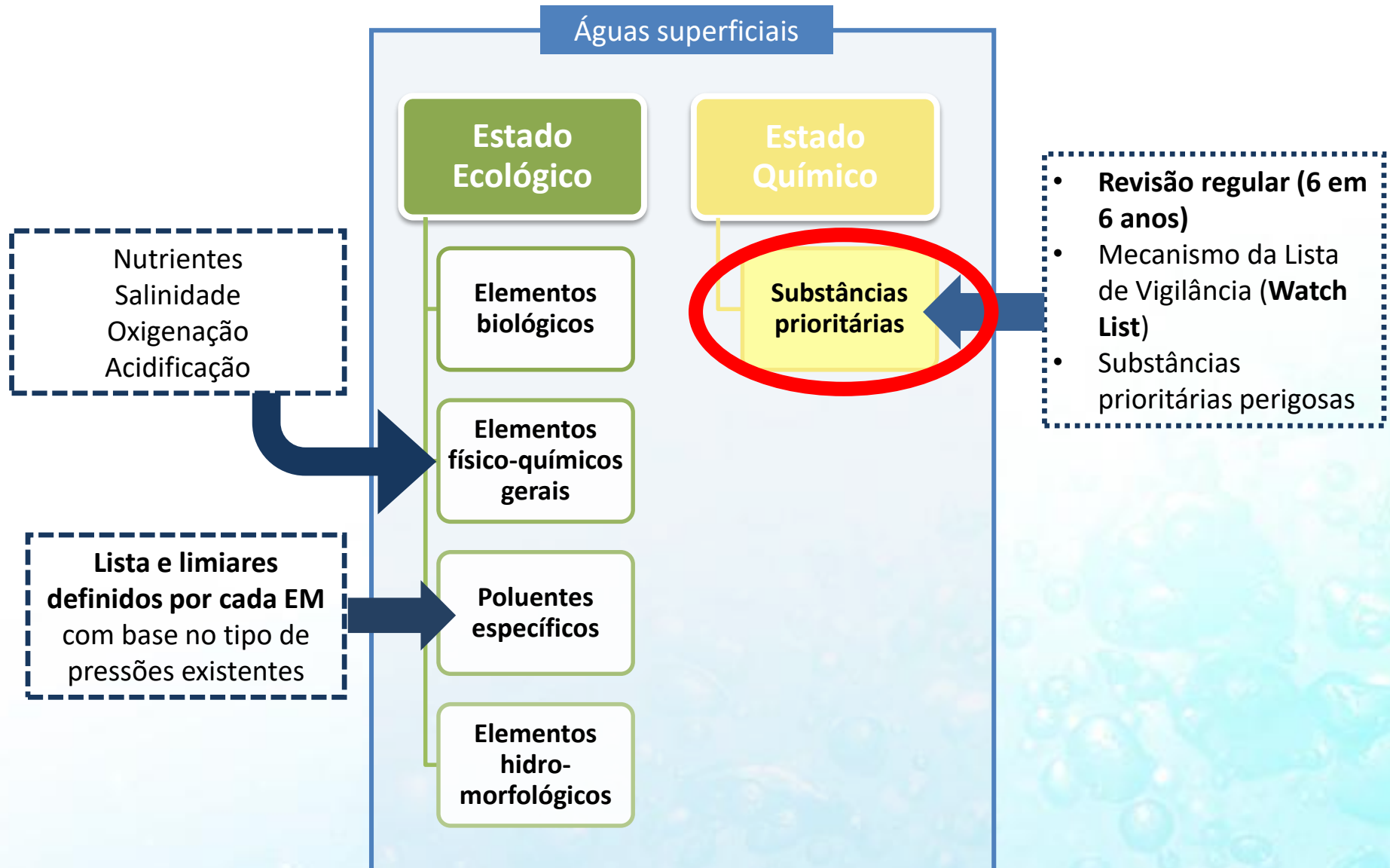
nonwater



Adaptado de UK TAG, 2007







Substâncias Prioritárias

Alacloro	Níquel e compostos de níquel
Antraceno	Nonilfenóis
Atrazina	Octifenóis
Benzeno (PBDEs)	Pentaclorobenzeno
Cádmio	Pentaclorofenol (PAHs)
Tetracloroeto de carbono**	Simazina
Cloroalcanos, C ₁₀₋₁₃	Tetracloroetileno**
Clorfenvinfos	Tricloroetileno**
Clorpirifos (Clorpirifos etilo)	Compostos de tributilestanho
Pesticidas ciclodienos**	Triclorobenzenos
DDT (total)**	Triclorometano
pp'DDT**	Trifluralina
1,2-Dicloroetano	Dicofol *
Diclorometano	(PFOS) *
Ftalato de di(2-etil-hexilo)	Quinoxifena*
Diurão	Dioxinas e compostos semelhantes a dioxinas*
Endossulfão	Aclonifena*
Flouranteno	Bifenox*
Hexaclorobenzeno	Cibutrina*
Hexaclorobutadieno	Cipermetrina*
Hexaclorociclohexano	Diclorvos*
Isoproturão	Hexabromociclododecanos*
Chumbo	Heptacloro e Hept.epóxido*
Mercúrio	Terbutrina*
Naftaleno	

*Novas substâncias prioritárias **Outros poluentes

Substâncias monitorizadas na água, sedimentos e biota

Diretiva 2013/39/UE

Próxima revisão da Diretiva SP prevista para 2022

Substâncias candidatas a sair na Lista de Substâncias Prioritárias

Pesticidas e biocidas

Alacloro
Clorfenvinfos
Simazina
Hexaclorobenzeno
(biota)

Uso Industrial

Benzeno
Tetraclorometano
Hexaclorobutadieno
(biota)

Substâncias candidatas a revisão das normas existentes (NQA)

Pesticidas e biocidas

Hexaclorobenzeno

Diurão

Clorpirifos

Cipermetrina

Heptacloro e
epóxido de
heptacloro

Metais pesados

Mercúrio

Níquel

Uso Industrial

Nonilfenóis

PFOS

Hexaclorobutadieno

HAPs

Fluoranteno

Dioxinas

PBDEs

Compostos de
tributilestanho (TBT)

Substâncias candidatas a entrar na Lista de Substâncias Prioritárias

Pesticidas e biocidas

Inseticidas Neonicotinoides:

Imidaclopride, acetamiprida,
clotianidina, tiaclopride,
tiametoxame

Inseticidas Piretroides:

Bifentrina, deltametrina,
esfenvalerato, permetrina

Glifosato (herbicida)
Nicosulfuron (herbicida)
Triclosan (biocida)

Uso Industrial

PFAS
Bisfenol A (BPA)

Metais pesados

Prata

Fármacos

Hormonas:

17-alfa-estinil-estradiol
(EE2), 17-betaestradiol
(E2), Estrona (E1)

Antibióticos macrolídeos:

Claritromicina,
azitromicina,
eritromicina

Diclofenac
Ibuprofeno
Carbamazepina

Contaminantes Emergentes

“(...) **poluentes emergentes**, que podem definir-se como aqueles que ainda **não fazem parte dos programas de monitorização** de rotina ao nível da União, mas que **poderão representar riscos significativos** que exijam **regulamentação**, consoante os seus potenciais efeitos ecotoxicológicos ou toxicológicos e os seus níveis no meio aquático.”

Diretiva 2013/39/UE

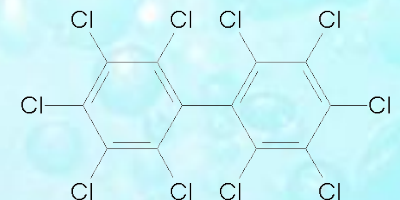
Principais tipos:

- Detergentes
- Fármacos
- Pesticidas
- Produtos de desinfeção
- Hormonas
- Fragâncias



Pressões:

- ETAR
- Indústria (farmacêutica, química...)
- Agro-pecuária
- Aquicultura



Diretiva 2013/39/UE >>> Mecanismo da Lista de Vigilância

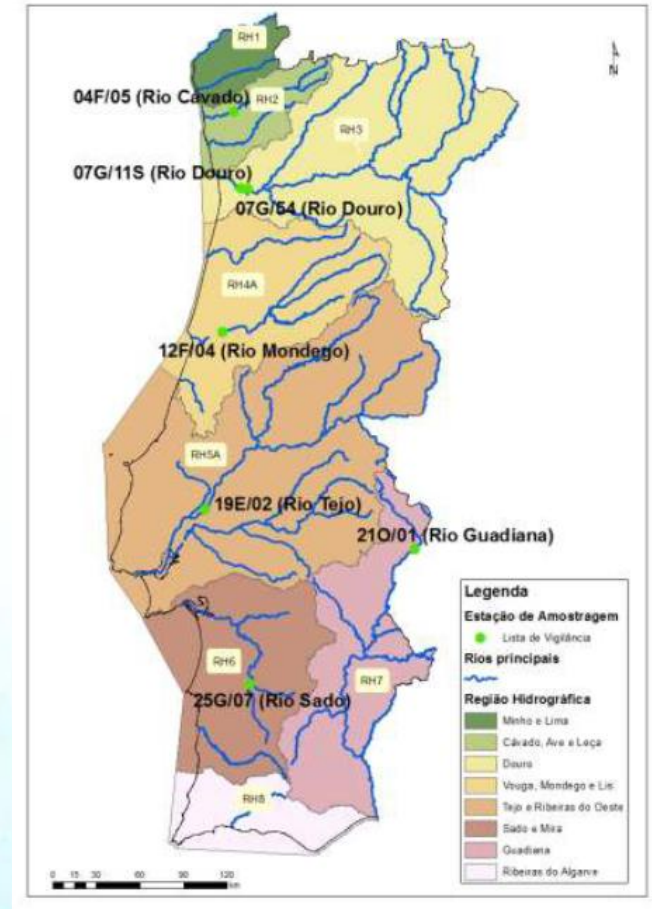
A CE estabelece as listas de substâncias para as quais devem ser recolhidos, em toda a UE, dados de **monitorização para** aumentar o conhecimento acerca da ocorrência das substâncias nas águas superficiais **como base para futuros exercícios de priorização de substâncias prioritárias.**

Substâncias a incluir na lista:

- Informação disponível indique que podem representar um risco significativo, a nível da UE, para o meio aquático, ou por intermédio deste;
- Dados de monitorização insuficientes (máximo de 3 EM com resultados)

Período máximo estipulado para as substâncias permanecerem na lista: 4 anos.

A análise de risco (tendo por base MEC/PNEC) e a priorização das substâncias determinará ou não a sua inclusão na lista de substâncias prioritárias.



MEC – Measured Environmental Concentration
 PNEC – Predicted No-Effect Concentration
 PEC – Predicted Environmental Concentration

Nº estações em PT: 6

1.ª Lista de Vigilância – Decisão de Execução (UE) 2015/495

Nome da substância/ grupo de substâncias		Origem/ Pressão	Método analítico indicativo	LD máximo aceitável do método (ng/l)
17-alfa-etinilestradiol (EE2)	Hormona sexual sintética, deriva do 17 β -estradiol, usada na pílula contracetiva	ETAR urbanas e zonas rurais (animais)	grande-volume SPE-LC-MS-MS	0.035
17-beta-estradiol (E2), Estrona (E1)	Hormona natural/sintética usada como pílula contracetiva, produto de oxidação é a Estrona (E1)		SPE-LC-MS-MS	0.4
Diclofenac	Anti-inflamatório	Áreas densamente urbanizadas - ETAR urbanas	SPE - LC-MS-MS	10
2,6-Ditert-butil-4-metilfenol	Anti-oxidante: alimentos E321; cosmética - HMDB33826	Áreas densamente urbanizadas - ETAR urbanas	SPE-GC-MS	3160
4-metoxicinamato de 2-etil-hexilo	Protetor solar - filtro de UV (também está presente em tintas, embalagens, interior automóveis, etc.)	Águas balneares interiores e costeiras, ETAR urbanas	SPE - LC-MS-MS ou GC-MS	6000
Antibióticos da família dos macrólidos: eritromicina, claritromicina, azitromicina	Antibióticos para uso humano e veterinário	Áreas densamente urbanizadas - ETAR urbanas; Zonas rurais - pecuária	SPE-LC-MS-MS	90
Metiocarbe	Inseticida/acaricida com venda autorizada em Portugal	Zonas rurais – produção agrícola	SPE - LC-MS-MS ou GC-MS	10
Neonicotinoides: imidaclopride, tiaclopride tiametoxame, clotianidina, acetamipride.	Inseticidas/acaricidas com venda autorizada em Portugal	Zonas rurais – produção agrícola e pecuária	SPE-LC-MS-MS	9
Oxadiazão	Herbicida com venda autorizada em Portugal	Zonas rurais – produção agrícola	LLE/SPE-GC-MS	88
Triatato	Herbicida que não consta da lista de autorização de venda	Zonas rurais – produção agrícola	LLE/SPE-GC-MS ou LC-MS-MS	670

2.ª Lista de Vigilância – Decisão de Execução (UE) 2018/840



- 17-alfa-etinilestradiol (EE2)
- 17-beta-estradiol (E2), Estrona (E1)
- Antibióticos da família dos macrólidos:
Eritromicina, claritromicina, azitromicina
- Metiocarbe
- Neonicotinoides: imidaclopride, tiaclopride
tiametoxame, clotianidina, acetamipride.
- **Metaflumizona** (inseticida/acaricida c/ v.a.)
- **Amoxicilina** (antibiótico)
- **Ciprofloxacina** (antibiótico)

**Necessidade de dados
adicionais. LDs mais
restritivos**

**Novas substâncias
incluídas**

3.ª Lista de Vigilância – Decisão de Execução (UE) 2020/1161

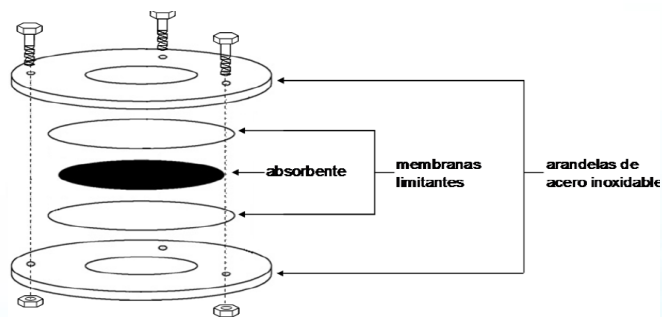
Nº de Substâncias ou grupos de substâncias		Nº CAS	Informação	LD max. aceitável (ng/l)
1	Metaflumizona	139968-49-3	Inseticida	65
2	Amoxicilina	26787-78-0	Antibiótico	78
3	Ciprofloxacina	85721-33-1	Antibiótico	89
4	Sulfametoxazol	723-46-6	Antibiótico do grupo das sulfonamidas	100
5	Trimetoprim	738-70-5	Antibiótico do grupo das diaminopirimidinas	100
6	Venlafaxina	93413-69-5	Antidepressivo	6
	O-desmetilvenlafaxina	93413-62-8	Metabolito do antidepressivo	
7	Clotrimazol	23593-75-1	Compostos azólicos (fungicidas)	20
	Fluconazol	86386-73-4		250
	Imazalil	35554-44-0		800
	Miconazol	22916-47-8		44
	Ipconazol	125225-28-7		29
	Metconazol	125116-23-6		200
	Penconazol	66246-88-6		1700
	Procloraz	67747-09-5		161
	Tebuconazol	107534-96-3		240
	Tetraconazol	112281-77-3		1900
8	Dimoxistrobina	149961-52-4	Fungicida	32
9	Famoxadona	131807-57-4	Fungicida	8,5

Amostragem passiva

Substâncias hidrofílicas (polar) –
dissolvidas na água



Tempo de
exposição na
água – 1 mês

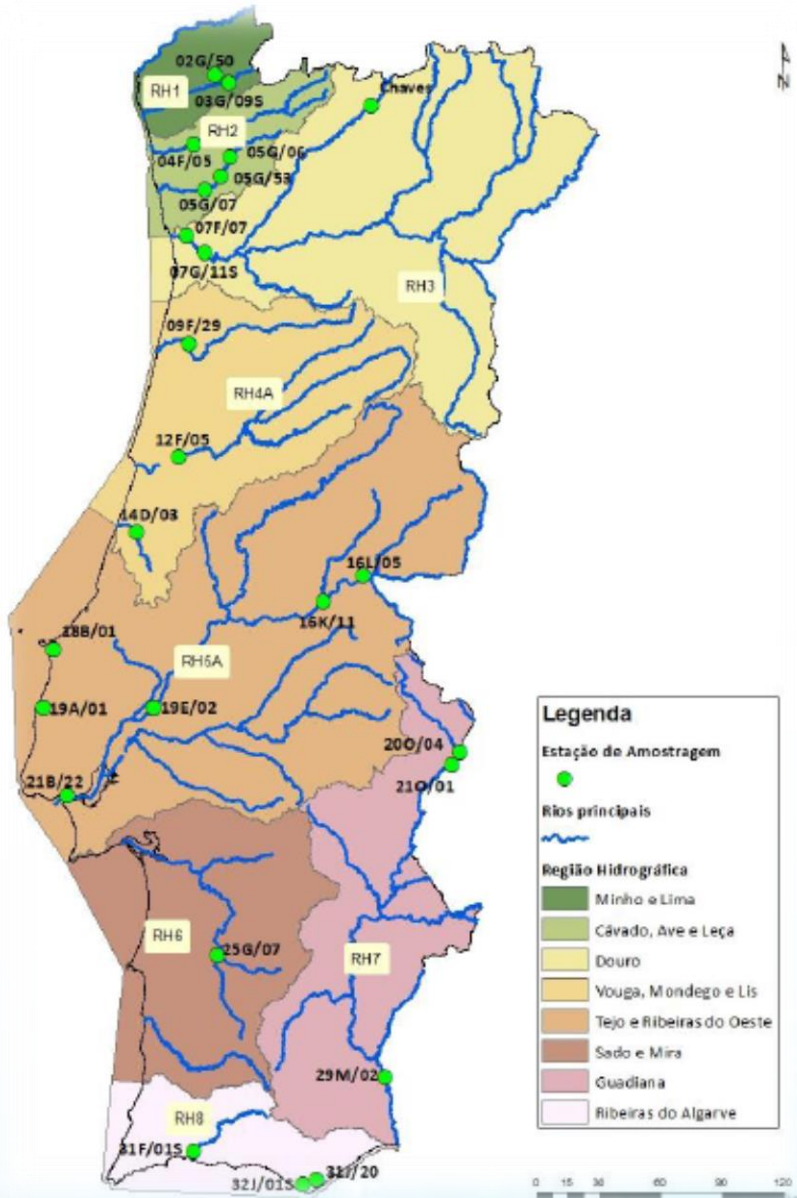


POCIS - Polar Organic Chemical
Integrative sampler
(HLB polymer of divinylbenzene
and vinylpyrrolidinone)

SPMD – Semipermeable
Membrane Devices.
(Trioleína lípid)



Substâncias lipofílicas (apolares) –
agregação à matéria orgânica



Avaliação qualitativa ("screening") de compostos alvos e compostos emergentes, nomeadamente **produtos farmacêuticos e pesticidas**

Estações selecionadas de acordo com as pressões (agrícola, pecuária, urbana e industrial) na envolvente e em áreas com pressões mais significativas ("**worst case scenario**")

Instalação de equipamentos em rios, albufeiras, estuários, águas costeiras e subterrâneas

Deteção de compostos emergentes: medicamentos de uso humano, pesticidas e medicamentos de uso veterinário (antibióticos)

Data: 2016 a 2019

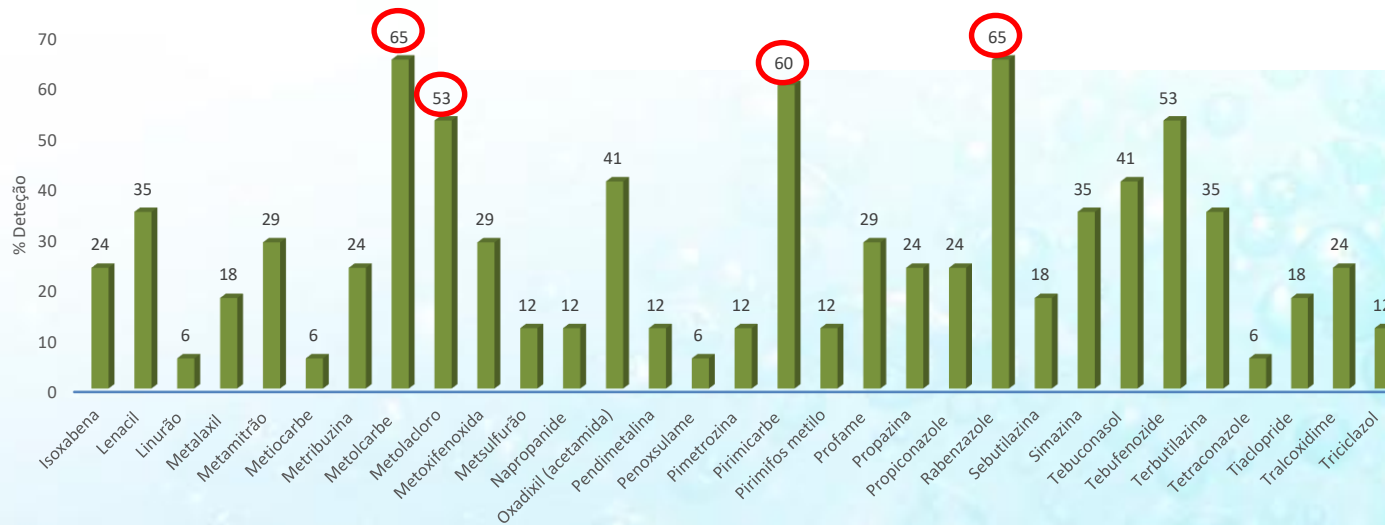
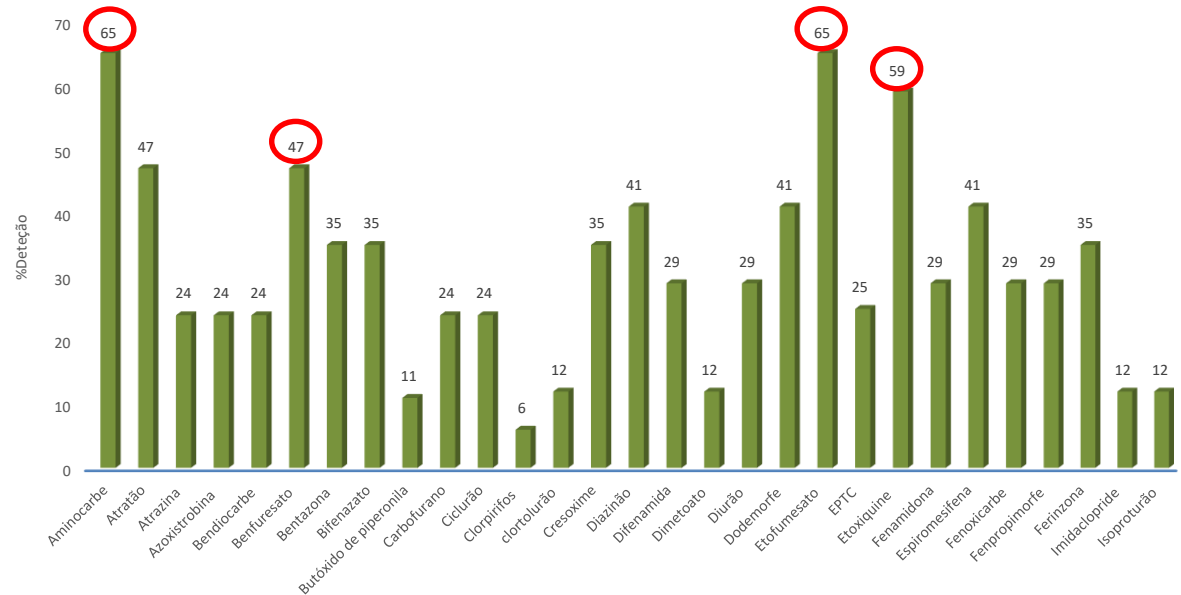
Pesticides

Dispersão geográfica (maior número de deteções):

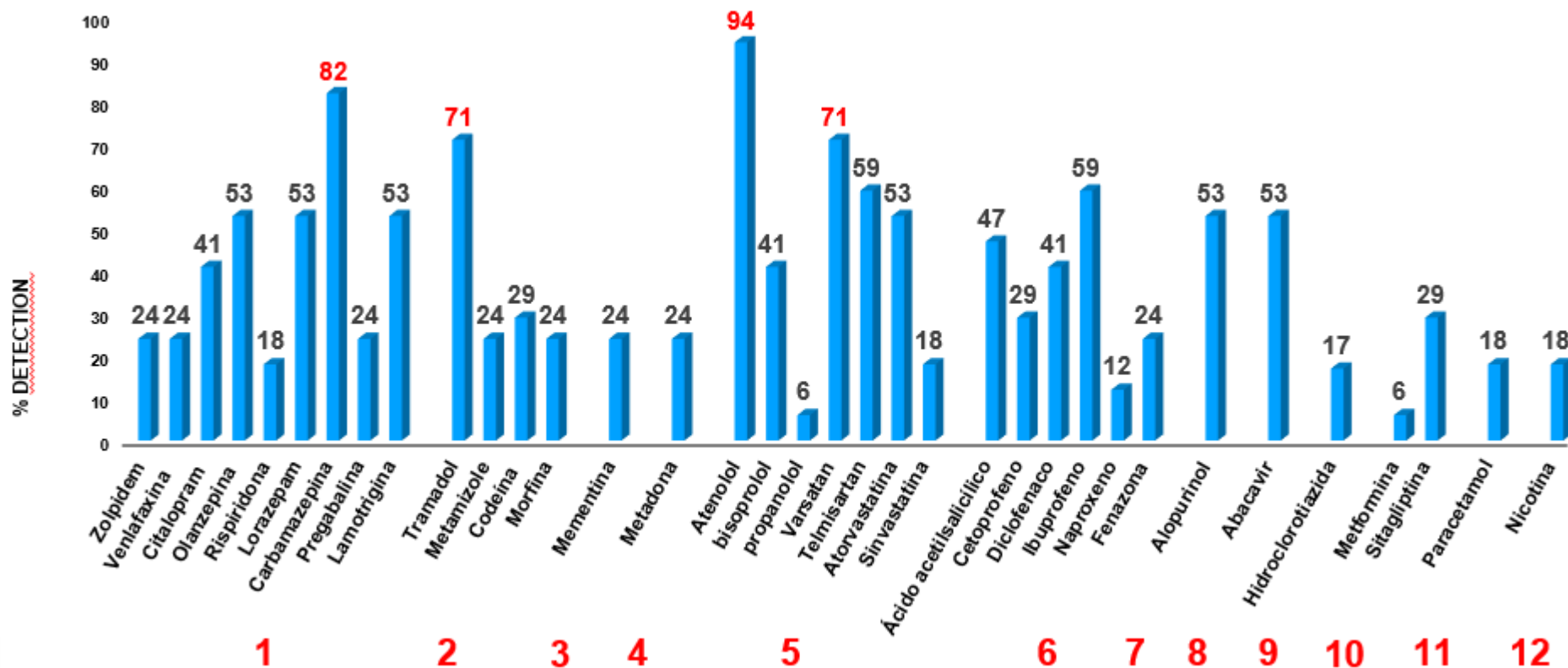
Inseticidas: Aminocarbe e Pirimicarbe

Herbicidas: Bentazona, Etofumesato, Metolaclo and Benfuresato

Fungicidas: Rebenzazole



Produtos farmacêuticos



1- Sistema nervoso central

2- Analgésicos

3- Alteração foro cognitivo

4- Tratamento dependência de drogas

5- Sistema cardiovascular

6- Anti-inflamatório não esteróide

7- Reumatismo

8- Antivirais

9- Diuréticos

10- Antidiabéticos

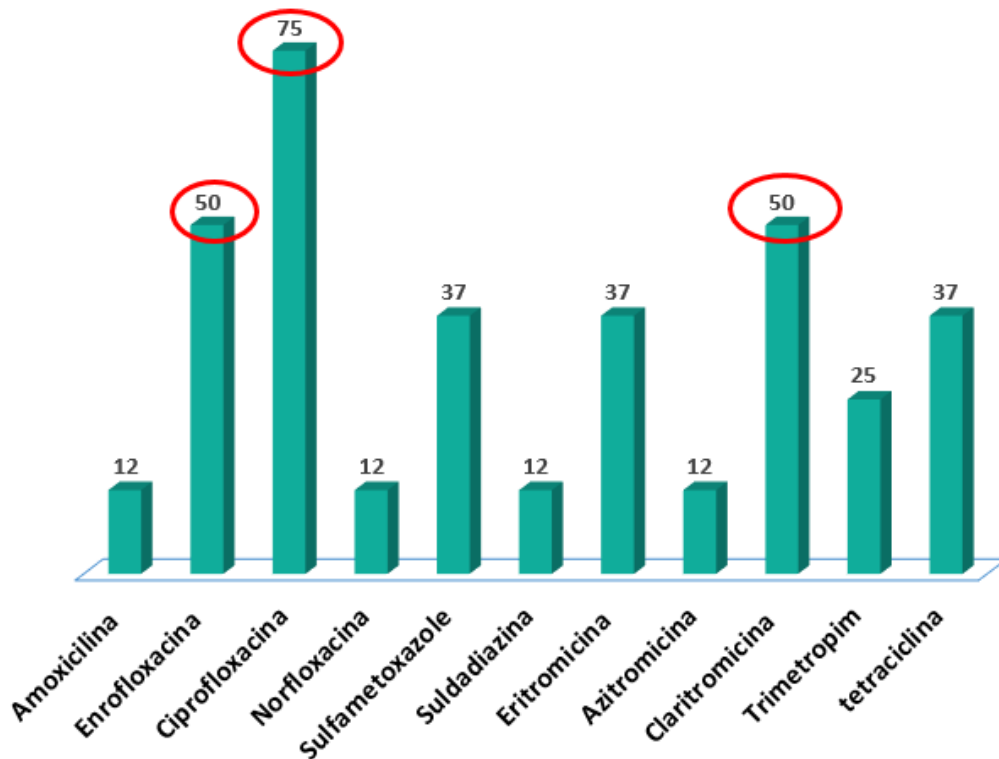
11- Outros analgésicos e antipiréticos

12- Tratamento dependência do tabaco

Dispersão geográfica (maior número de deteções):

**Carbamazepina Tramadol
Atenolol Varsatan**

Antibióticos



Dispersão geográfica (maior número de deteções):

Enrofloxacina, Ciprofloxacina and Claritromicina

Antibiotic consumption 2011

Antibiotic	Consumption (tons) 2011	
	human	veterinary
Amoxicilina	50,901	21,227
Enrofloxacina	0	8,386
Ciprofloxacina	10.940	0.0
Lincomicina	0,005	16,731
sulfametoxazole	3,764	0
Eritromicina	0.414	0
Azitromicina	1.466	0
Claritromicina	3,274	0
Trimetoprim	0,753	3,040
Tetraciclina	0	2,860

Source:

Anabela Almeida et al: "Human and Veterinary Antibiotics used in Portugal – A ranking of Ecosurveillance" - Toxics ISSN 2305-6304, 2014,2, 188-225.

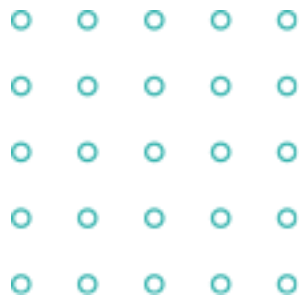
Enrofloxacina e Tetraciclina – uso veterinário
Bom indicador de pressão pecuária

Ciprofloxacina – uso humano
Pode também ter origem na degradação de enrofloxacina

Article

Identification of Antibiotics in Surface-Groundwater. A Tool towards the Ecopharmacovigilance Approach: A Portuguese Case-Study

Paula Viana ¹, Leonor Meisel ^{2,3,4,*}, Ana Lopes ¹, Rosário de Jesus ¹, Georgina Sarmiento ⁵, Sofia Duarte ^{6,7}, Bruno Sepodes ^{3,4}, Ana Fernandes ⁵, Margarida M. Correia dos Santos ^{5,8}, Anabela Almeida ^{6,9,*} and M. Conceição Oliveira ⁸



apa
agência portuguesa
do **ambiente**

Obrigado

apambiente.pt

