

Monitoramento de POPs no Ar E Água (GMP : Plano de Monitoramento Global)

Maria Yumiko Tominaga

Divisão de Análises Físico-Químicas

CETESB - Cia Ambiental do Estado de São Paulo

Seminário sobre viabilidade do uso das alternativas à Sulfluramida no controle
das formigas cortadeiras *Atta* e *Acromyrmex*

Brasília, 15-16 de Março de 2016

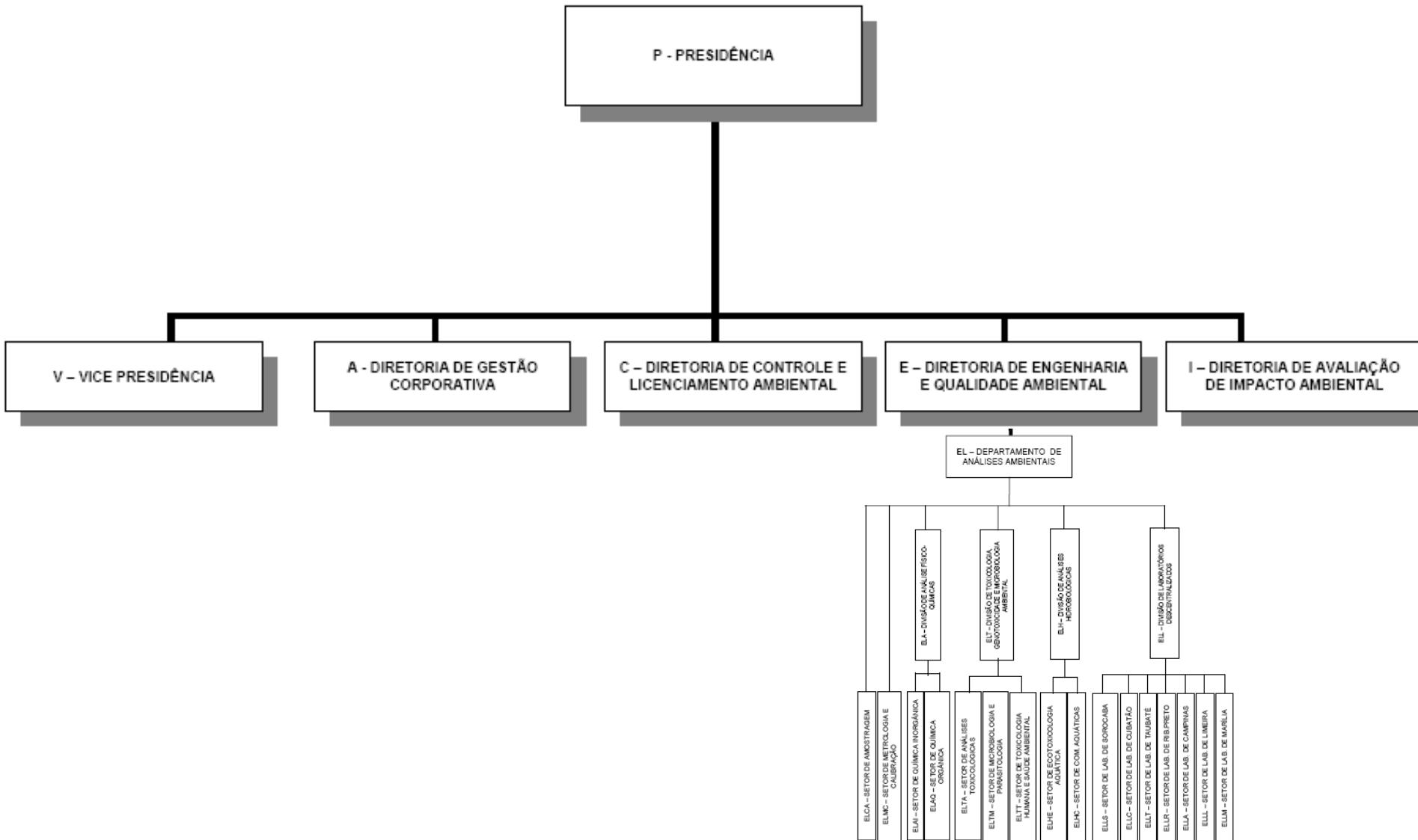


**SECRETARIA DO
MEIO AMBIENTE**





COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO





Monitoramento: Água

Regulamentação

Água superficial:

- ✓ Conama 357 (03/2005): Pesticidas organoclorados/PCB

Padrão de emissão de efluentes líquidos:

- ✓ Conama 430 (05/2011) → complementa e altera o Conama 357/Efluentes

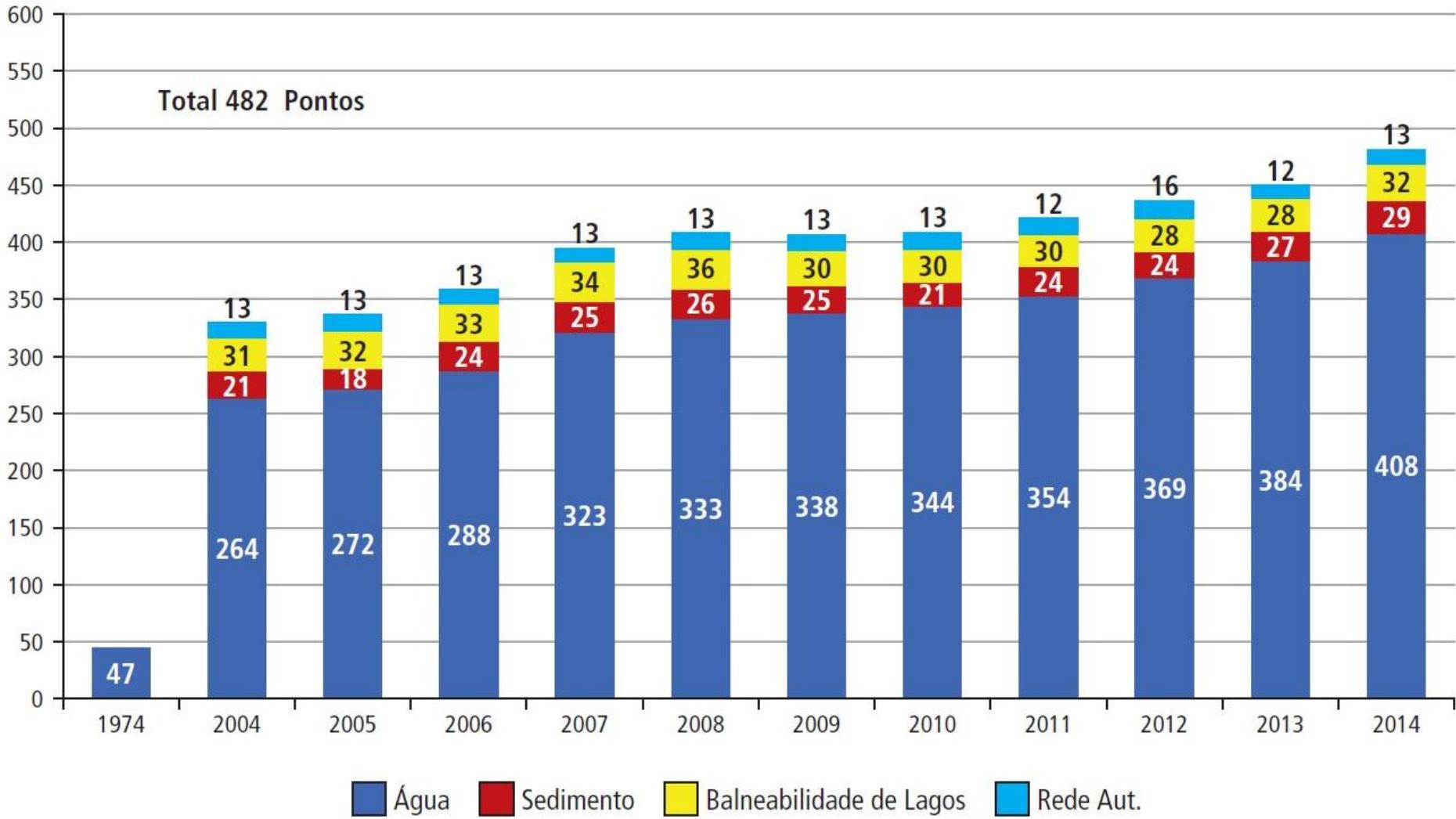
“é vedado, nos efluentes, o lançamento dos POPs...”

Água de consumo humano:

- ✓ Portaria 2914 (12/2011): Pesticidas organoclorados



Rede de Monitoramento: Águas superficiais (doce)



Ensaios Laboratoriais

Físico- químicos	<ul style="list-style-type: none">• Agregados orgânicos:- DBO, DQO, COT, óleos & graxas, fenóis totais, surfactantes• Compostos inorgânicos:- metais, nutrientes, sólidos voláteis e fixos, sulfatos, sulfetos, fluoretos, cianeto etc.• Compostos orgânicos: <u>pesticidas organoclorados</u> e organofosforados, herbicidas fenoxiácidos clorados, <u>PCBs</u>, <u>fenóis halogenados</u>, HPAs, compostos orgânicos voláteis, <u>dioxinas e furanos</u>
Ecotoxicológicos	<ul style="list-style-type: none">• Testes de toxicidade aguda e crônica (Bactérias, algas, microcrustáceos e equinodermos)• Testes de mutagenicidade e genotoxicidade (Teste de Ames, micronúcleo, cometa)• Estudos de bioacumulação em organismos aquáticos
Microbiológicos e Parasitológicos	<ul style="list-style-type: none">• Indicadores microbiológicos de contaminação (coliformes, <i>E.coli</i>, Enterococos, <i>Pseudomonas aeruginosa</i>, <i>Clostridium perfringens</i>, <i>S. aureus</i>, <i>C. albicans</i>, bacteriófagos, bactérias heterotróficas e outros)• Patógenos (<i>Salmonella</i> sp, <i>Vibrio cholerae</i>, vírus entéricos, protozoários, helmintos, etc.) e microcistina• Microrganismos associados com corrosão e deterioração de água
Hidrobiológicos	<ul style="list-style-type: none">• Comunidades aquáticas (macroinvertebrados bentônicos, fito e zooplâncton, peixes)• Algas tóxicas (cianobactérias)• Clorofila

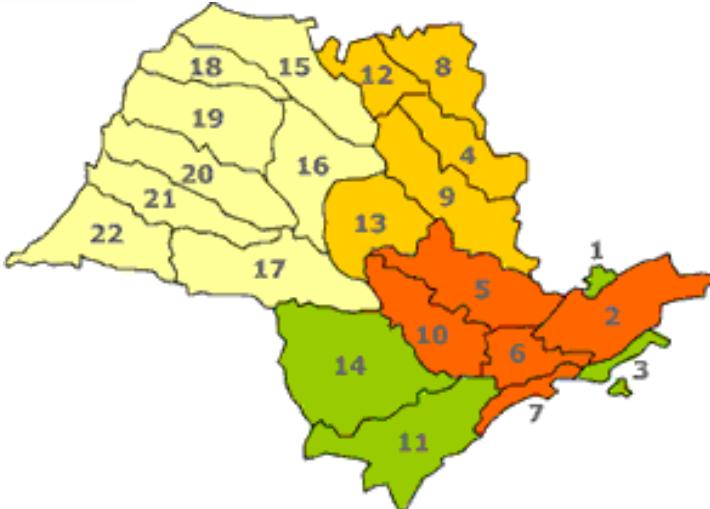
Monitoramento da Qualidade Ambiental

Padrões de qualidade da água:

- ✓ Rede de monitoramento de Sedimento : Conama 454/2012 (**OCPs/PCBs** – material dragado)



Monitoramento sedimento 2002– 2010



Ocupação do solo:

- Industrial
- Em desenvolvimento industrial
- Agricultura
- Conservação

Land Occupation	WMUs selected	Nº Sampling sites	Nº Samples	Nº Positive sites	Compounds detected (2002 – 2010)
Industrial	2,5,6,7,10	51	115	27	Aldrin, DDD, DDE, DDT, HCB, Heptachlor, Lindane, PCBs, Dioxins *, Furans *
In industrial development	08, 09, 12, 13	10	13	2	HCB, DDE
Agriculture	15, 16, 17, 18, 19, 21, 22	13	24	6	DDD, DDE, Lindane
Conservation	3,11,14	12	15	1	DDE
Total	19	86	167	36	



Monitoramento PCBs em Peixes

Número de refeições de peixe (refeições/mês)

Local	Espécie peixe	PCB (μg/kg)	Efeito carcinogênico			Efeito não carcinogênico		
			Geral	Crianças (1 - 4 an)	Crianças (5 -11 an)	Geral	Crianças (1 - 4 an)	Crianças (5 -11 an)
2	<i>Astyanax</i> sp	25.21	1.86	0.38	0.70	3.73	0.76	1.40
3	<i>Astyanax</i> sp	57.82	0.81	0.17	0.31	1.62	0.33	0.61
	<i>R. quelen</i>	342.00	0.14	0.03	0.05	0.27	0.56	0.10
	<i>H. malabaricus</i>	76.43	0.61	0.13	0.23	1.23	0.25	0.46
5	<i>Astyanax</i> sp	72.92	0.64	0.13	0.24	1.29	0.27	0.49
	<i>R. quelen</i>	275.45	0.17	0.03	0.06	0.34	0.07	0.13
	<i>H. malabaricus</i>	65.00	0.72	0.15	0.27	1.44	0.30	0.54
6	<i>R. quelen</i>	8.16	5.75	1.18	2.17	11.50	2.36	4.34
	<i>H. malabaricus</i>	1.68	27.89	5.75	10.54	55.91	11.49	21.05
9	<i>H. malabaricus</i>	2.24	20.92	4.30	7.90	41.97	8.62	15.82
10	<i>H. malabaricus</i>	1.77	26.55	5.46	10.00	52.97	10.91	19.98
11	<i>R. quelen</i>	79.62	0.59	0.12	0.22	1.18	0.24	0.45

Cancer slope factor (CSF): 2 per mg/kg-d (USEPA, 1997)⁹

Maximum acceptable cancer risk level (ARL): 1 in 100000 (10^{-5})

Reference dose for PCBs (RfD): 2×10^{-5} mg/kg-d (USEPA, 1996)¹⁰

Relative source contribution (RSC): 50% (Voorspoels et al., 2008)¹¹

Padrões de Qualidade do Solo e Água subterrânea

- ✓ Conama 420/2009: Valores orientadores de Qualidade do solo e água subterrânea (OCPs/PCBs)
- ✓ Conama 396/2008: Águas subterrâneas (OCPs/PCBs)
- ✓ Resolução RDC 274 (2005) – ANVISA - Águas envasadas e gelo
- ✓ SP: DD-045/2014 CETESB Valores orientadores para Qualidade do Solo e Água Subterrânea no Estado de SP (OCPs/PCB)



Resultados positivos para Pesticidas organoclorados em solo de áreas agrícolas

OCP ($\mu\text{g Kg}^{-1}$ d.w.)	PV	IV Agricultural	Alto Tiete (n=48)		PCJ (n=93)	
			Results >LOQ	Min – Max	Results >LOQ	Min – Max
Aldrin	20	400	1	9.91	1	0.80
cis Chlordane	-	-	0	-	1	21.0
trans Chlordane	-	-	0	-	1	10.6
Dieldrin	10	300	6	<1.25 - 114	3	1.14 – 21.8
Endrin	1	800	0	-	2	2.81 – 9.82
DDD	20	1000	4	14.1 – 913 mean: 249 median: 34.9	2	1.56 – 16.1 mean: 8.83 median: 8.83
DDE	10	1200	16	2.54 – 1020 mean: 100 median: 8.48	16	0.44 – 163 mean: 33.6 median: 8.11
DDT	10	5500	9	3.87 – 560 mean: 107 median: 22.2	10	3.48 – 76.7 mean: 28.0 median: 12.6
Endosulfan ($\alpha+\beta+$ sulphate)	-	-	0	-	1	26.4
Heptachlor epoxide	-	-	0	-	1	1.49
Hexachlorobenzene	20	200	4	0.79 - 3.33	4	0.55 – 1.55
Lindane (HCH gamma)	1	8	3	1.38 – 5.28	3	0.84 – 2.43
HCH – alpha	0.3	2	-	-	1	2.57
Methoxychlor	-	-	0	-	1	2.84
Mirex	-	-	0	-	2	2.62 – 24.5

PCJ: Piracicaba, Capivari, Jundiaí - CETESB, 2015

Alto Tietê: CETESB, 2008



Resultados positivos para Pesticidas organoclorados em solo de fragmentos de floresta

OCP ($\mu\text{g Kg}^{-1}$ d.w.)	PV	IV agricultural	Alto Tiete (n=60)		PCJ (n=46)	
			Results >LOQ	Min – Max	Results >LOQ	Min – Max
Aldrin	20	400	4	2.10 – 10.6	0	-
DDE	10	1200	2	3.20 – 16.2	0	-
DDT	10	5500	3	5.33 – 12.7	0	-
Heptachlor epoxide	-	-	0	-	1	1.94
Hexachlorobenzene	20	200	1	1.76	0	-
Lindane (HCH gamma)	1	8	1	1.38	0	-
Methoxychlor	-	-	0	-	4	2.20 - 8.60

PCJ: Piracicaba, Capivari, Jundiaí - CETESB, 2015
Alto Tietê - CETESB, 2008



Qualidade do Solo no Estado de SP – Resultados de Dioxinas/Furanos e dl-PCBs em solo de fragmentos de floresta e áreas agrícolas

Uso do solo/cultura	Σ PCDD/PCDF/dl-PCB (ngTEQ/Kg d.w.)
Forest fragments (n=21) [min – max]	0.11 [0.001 – 0.37]
Sugarcane (n=18) [min - max]	0.09 [0.0008 – 0.42]
Sugarcane (n=2)* [min - max]	4.79 [3.58 – 6.00]
Bean (n=1)	0.27
Citrus (n=1)	0.005
Eucalyptus (n= 2) [min - max]	0.08 [0.01- 0.14]
Pumpkin (n=1)	0.03
Roses (n=1)	1.43
Sorghum (n=1)	0.001
Strawberry (n=1)	1.67

PCJ: Piracicaba, Capivari, Jundiaí - CETESB, 2015

Resíduo

Lodo de esgoto: Conama 375/2006 (OCPs/PCBs/DF): substâncias a serem determinadas, sem limites estabelecidos

Resíduo sólido:

NBR10.004/2004 – classificação (OCPs/PCBs/DF)

NBR10.005/2004- Lixiviação (OCPs/PCBs)

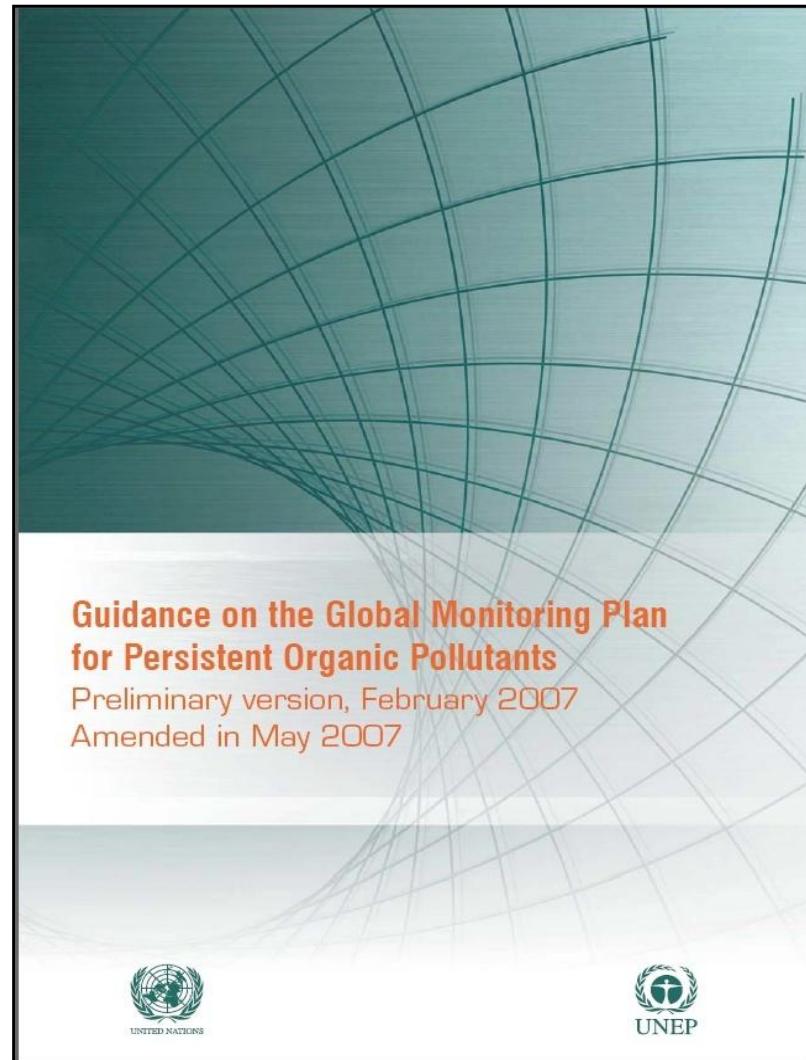
NBR10.006/2004 – Solubilização (OCPs/PCBs)

Plano de monitoramento Global (GMP) de POPs da Convenção de Estocolmo

Para avaliar a redução ou eliminação da concentração de POPs conforme artigo 3 e 5 da Convenção, informações de concentrações ambientais das substâncias listadas nos anexos devem permitir detecção de tendências ao longo do tempo

Confirmar a redução de 50% de declínio nas concentrações de POPs em um período de 10 anos

Guia para o GMP



Ar | Transporte regional e global
Avaliação temporal

Leite humano

Sangue humano

<http://www.pops.int>

Guia revisado para o GMP

UNEP-POPS/COP4/INF01

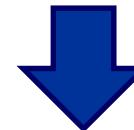
Annex



GUIDANCE ON THE GLOBAL
MONITORING PLAN FOR PERSISTENT
ORGANIC POLLUTANTS

January 2013

COMPOSTOS ALVO



Ar

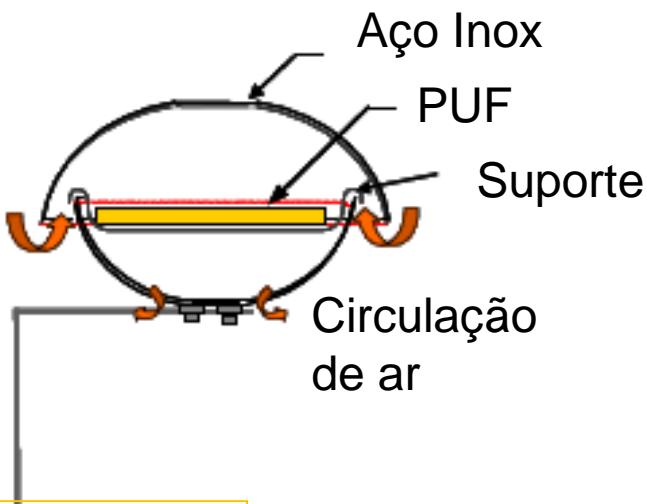
Leite humano

Sangue humano

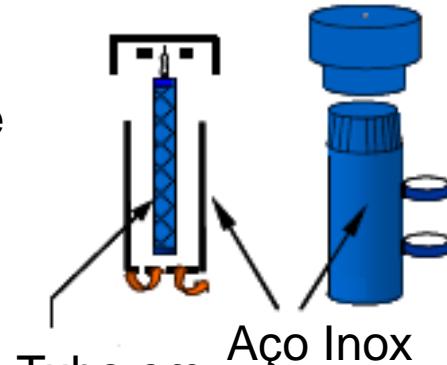
Água

<http://www.pops.int>

Guia GMP - Amostradores Passivos



Espuma de poliuretano PUF
período de exposição: 3 meses



Tubo em
malha de
aço inox
contendo
XAD-2



Resina XAD-2
período de exposição: 1 ano

Harner, T. (Montevideo, 2009)



Projeto GMP – Fase 1 (2009-2011)

Projeto UNEP/GEF: Coordenação do Centro Regional da Convenção de Estocolmo Uruguai/UNEP

“Apoio à implementação do Plano de Monitoramento Global de POPs na região da América Latina e Caribe”

Programa de treinamento e estudos interlabororiais para transferência de conhecimentos sobre análise de POPs.

Amostragem a Análise de POPs: Ar ambiente e Leite humano

Substâncias monitoradas: 12 POPs iniciais



Projeto GMP – Fase 1 (2009-2011)

Amostragem de Ar - Brasil

Estação de Monitoramento da Qualidade do ar de Pinheiros

Área urbana – tráfego de veículos



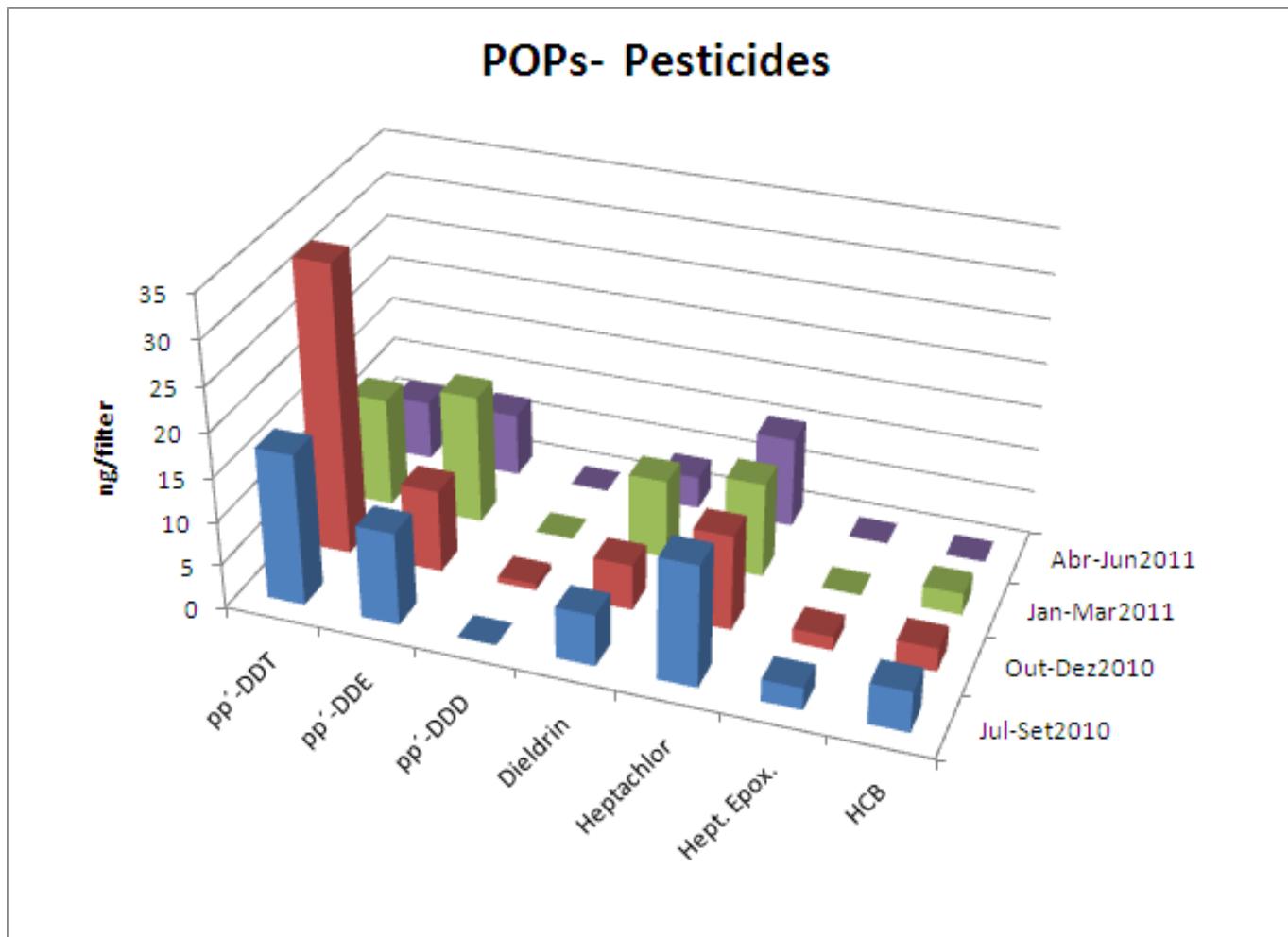
POPs: Dioxinas, Furanos, OCP, PCBs e dI-PCBs





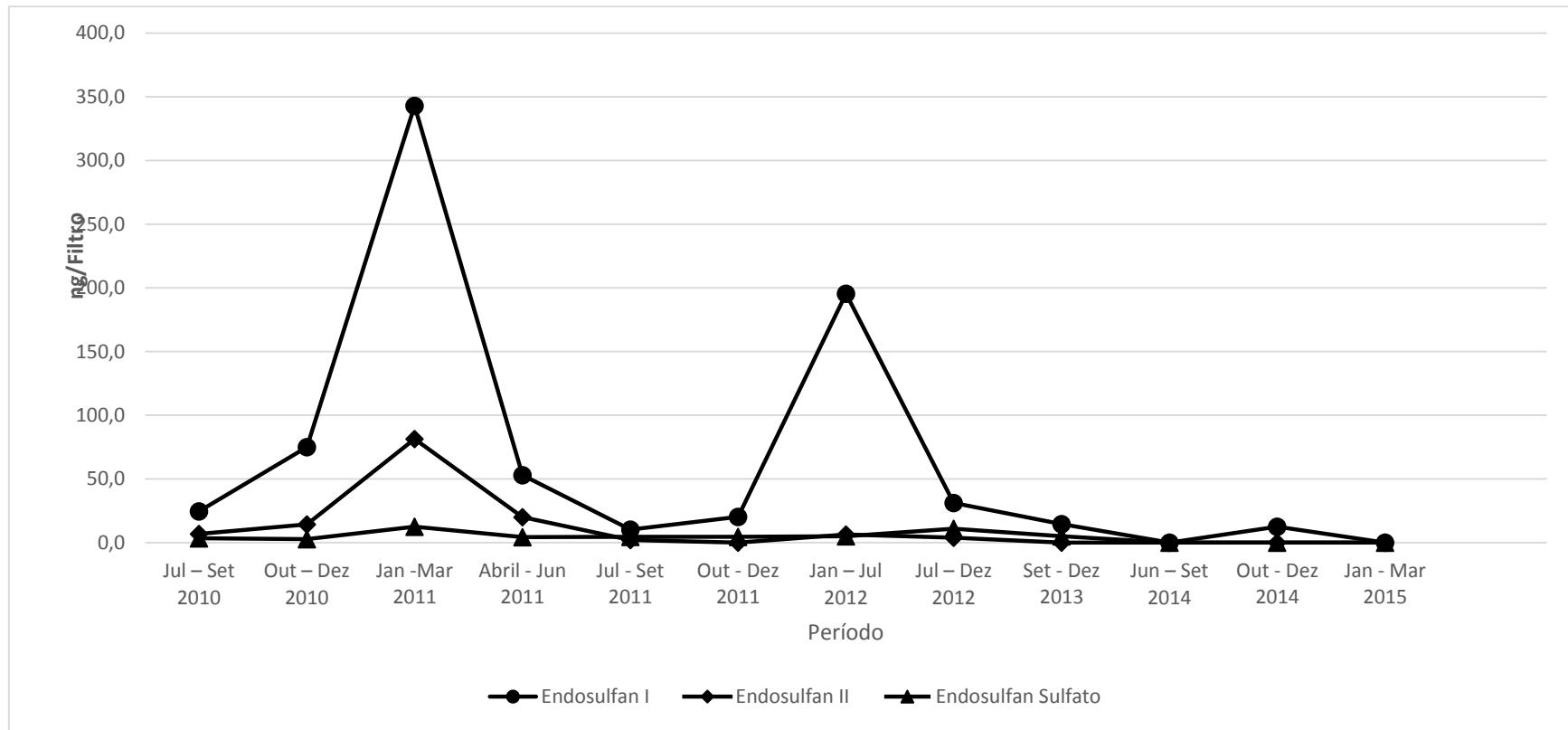
Projeto GMP Fase 1 (2009-2011)

Região urbana - SP





Endosulfan 2010-2015 Região urbana - SP



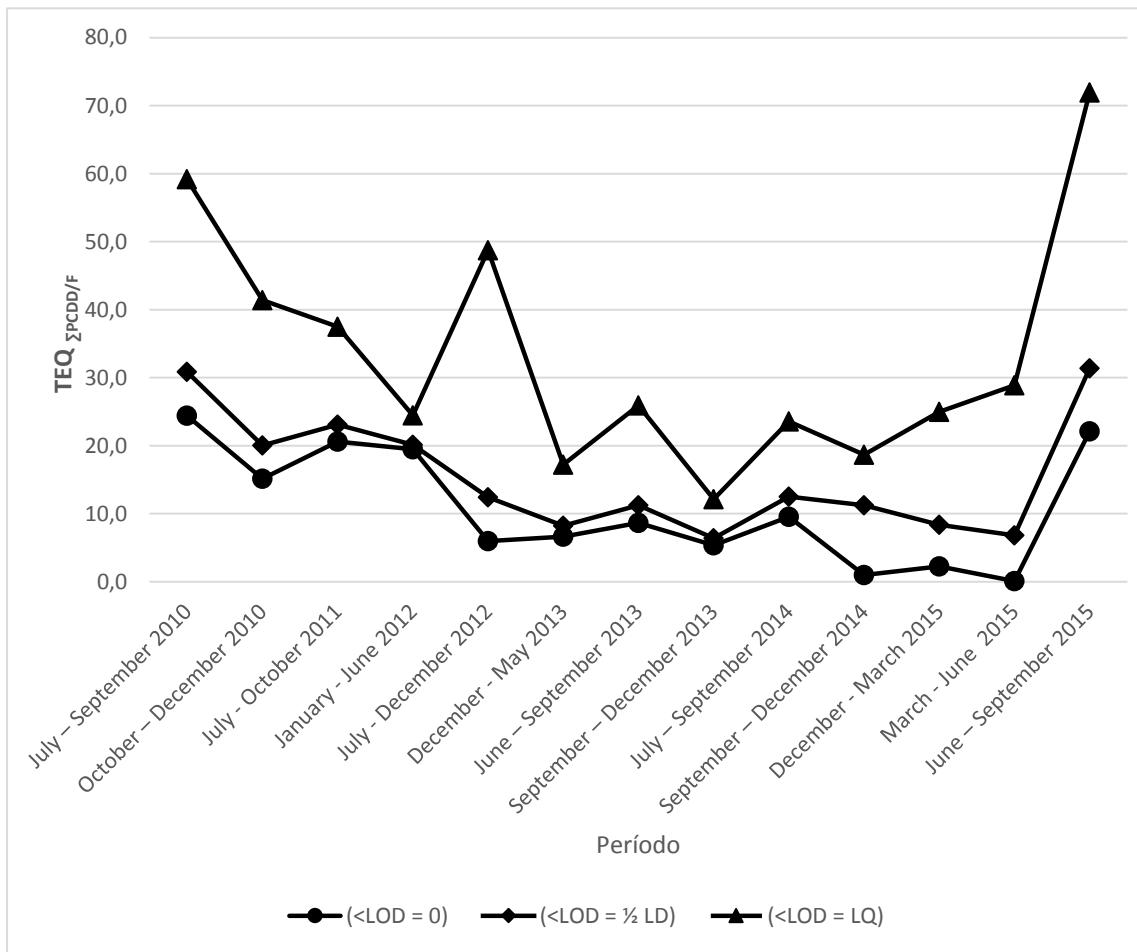
Resolução RDC nº28 de 09 de Agosto de 2010

Art. 1º Determinar a retirada programada do ingrediente ativo endosulfan do mercado brasileiro no prazo de 3 anos, a partir de 31 de Julho de 2010.

PROJETO GMP- FASE 1

Resultados: ar ambiente – 2010-2015

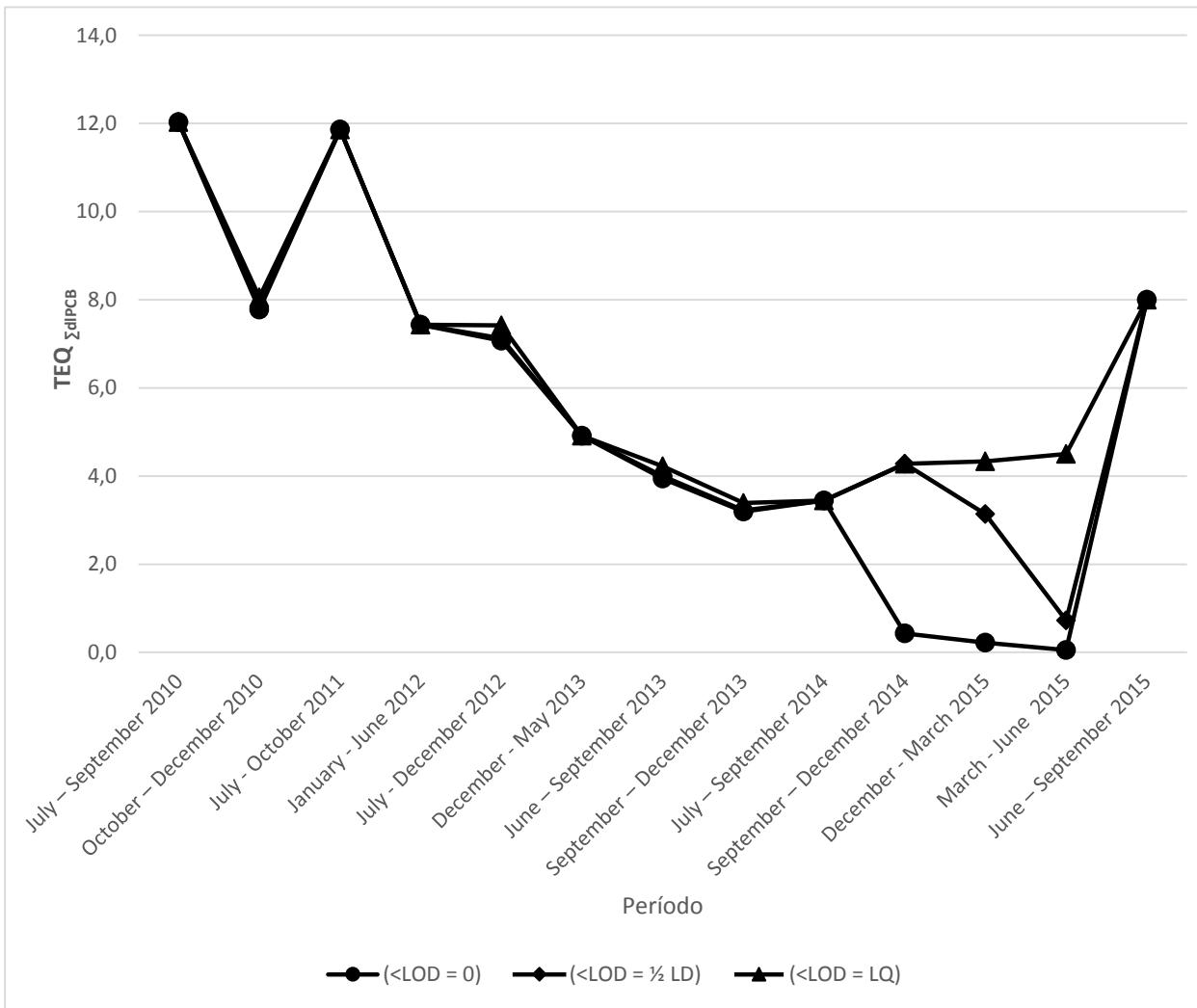
Dioxinas/Furanos (fg TEQ WHO₂₀₀₅/ m³)
(Área urbana – tráfego de veículos)



PROJETO GMP- Fase 1

Resultados: ar ambiente – 2010-2014

dI-PCBs (fg TEQ WHO₂₀₀₅/ m³)
(Área urbana – tráfego de veículos)





Projeto GMP – Fase 2 (2016-2019)

Projeto UNEP/GEF: Coordenação do Centro Regional da Convenção de Estocolmo Uruguai/UNEP

“Apoio à implementação do Plano de Monitoramento Global de POPs na região da América Latina e Caribe”

Programa de treinamento e estudos interlabororiais para transferência de conhecimentos sobre análise de POPs.

Amostragem a Análise de POPs: Ar ambiente, Leite humano
e água

Substâncias monitoradas: 12 POPs iniciais + **Novos POPs**

Guia GMP – Analitos/matrizes recomendados para análise

PFCs

Ar	PFOS, PFOSA, NMeFOSA, NEtFOSA, NMeFOSE, NEtFOSE
Leite materno	PFOS, PFOSA
Sangue humano	PFOS, PFOSA
Água	PFOS, PFOSA

SP: Estratégias de Monitoramento de PFCs

Projeto: Avaliação da Presença de Contaminantes emergentes no Sistema Hídrico do Estado de São Paulo

Os contaminantes emergentes tem recebido especial atenção de pesquisadores nacionais e internacionais e incluem diversas classes de compostos como agrotóxicos, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, aditivos industriais e subprodutos, aditivos de alimentos, retardadores de chama, compostos perfluorossililados, plastificantes, hormônios naturais e sintéticos.

Recurso: Fehidro (Fundo Estadual de Recursos Hídricos)

Monitoramento de Contaminantes emergentes

objetivos

- Avaliar a presença de contaminantes emergentes nas águas superficiais e subterrâneas do Estado de SP;
- Implementar método de análise de cafeína e/ou outro traçador e avaliar o seu uso como indicador da presença de outros contaminantes emergentes;
- Avaliar as técnicas de amostragem passiva de água e comparar com a técnica tradicional de amostragem.
- Contribuir com dados para o GMP

Escolha de pontos de Monitoramento de Contaminantes emergentes

- Efluentes de galvanoplastia
- Áreas de reflorestamento : água superficial/subterrânea
- Efluentes domésticos
- Mananciais de abastecimento de água/pós tratamento
- Monitoramento no ar (em avaliação)

Métodos analíticos

- **PFOS**
 - ✓ Extração em fase sólida (SPE): água (amostragem convencional/passiva)
 - ✓ Ar:?
- **Sulfluramida**
 - ✓ Ar/Solo: ?
- Equipamentos
 - ✓ LC-MS/MS (compostos alvos)
 - ✓ LC-Q-TOF (compostos não alvos)

Amostragem Passiva

- **SPMDs**

(Semi-Permeable Membrane Devices)

- **POCIS**

(Polar Organic Chemical Integrative Samplers)

- **PSDs**

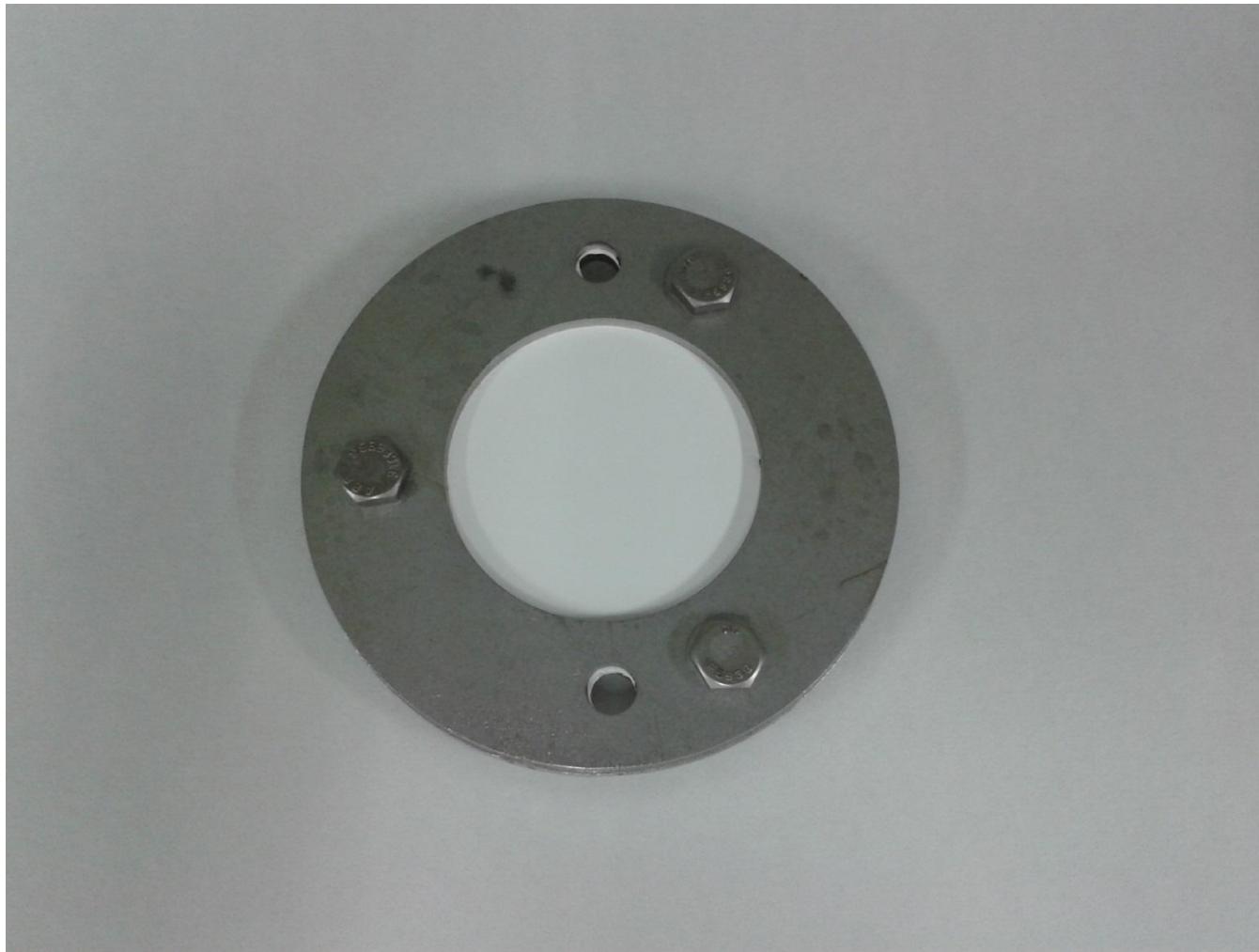
(Silicon rubber passive sampling devices)

Métodos de Amostragem Passiva

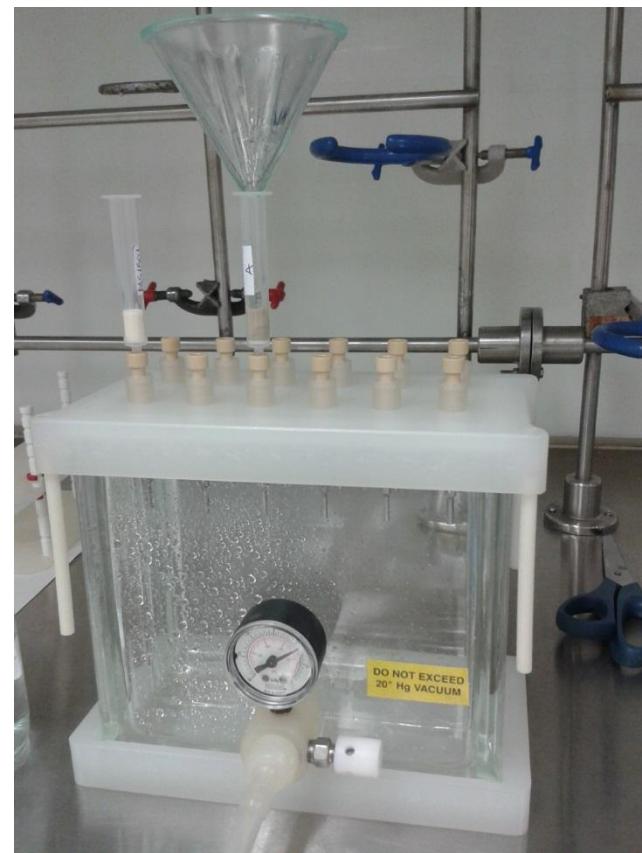
ISO-5667-23 (2011) –Water Quality – Sampling – Part23:
Guidance on passive sampling in surface waters

BSI (British Standards) – PAS 61:2006 – Determination of
priority pollutants in surface water using passive sampling

POCIS: Amostrador passivo compostos orgânicos polares (água)



Eluição dos analitos



Amostrador passivo para água

**POCIS: Instalado na Reservatório de água
Guarapiranga (1 mês)**





Obrigada!

Maria Yumiko Tominaga
mytominaga@sp.gov.br

Divisão de Análises Físico-Químicas
ela_cetesb@sp.gov.br



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO
www.cetesb.sp.gov.br



Lista de POPs da Convenção de Estocolmo

Dirty Dozen (“Doze sujos”)

Anexo A (Eliminação)

- ✗ Aldrin
- ✗ Clordano
- ✗ Dieldrin
- ✗ Endrin
- ✗ Heptacloro
- ✗/✗ Hexaclorobenzeno
- ✗ Mirex
- ✗ Toxafeno
- ✗ PCBs

Anexo B (Restrição)

- ✗ DDT

Anexo C (Produção não intencional)

- ✗ Dioxinas
- ✗ Furanos
- ✗ Hexaclorobenzeno
- ✗ PCBs

- ✗ Pesticidas
- ✗ Produtos Químicos Industriais
- ✗ Sub-produtos



Lista de POPs da Convenção de Estocolmo

Novos POPs (COP-4, 2009)

Anexo A (Eliminação)

X Clordecone
X Hexabromobifenila
X Lindano
X/X Alfa hexaclorociclohexano
X/X Beta hexaclorociclohexano
X Tetrabromodifenil éter e pentabromodifenil éter
X Hexabromodifenil éter e Heptabromodifenil éter
X/X Pentaclorobenzeno

X Endosulfan (COP-5, 2011)

X Pesticidas
X Produtos Químicos Industriais
X Sub-produtos

Anexo B (Restrição)

X Perfluorooctano sulfonato (PFOS) e seu sais

Anexo C (Produção não intencional)

X Pentaclorobenzeno

Novos POPs (COP-6 2013 ; COP-7, 2015)

Anexo A (Eliminação)

X Hexabromocyclododecane

X Polychlorinated naphthalenes

✗ Hexachlorobutadiene

X Pentachlorophenol and its salts and esters

Annex B (Restriction)

--

Annex C (Unintentional production)

✗ Polychlorinated naphthalenes

✗ Pesticides

✗ Industrial chemicals

✗ By-products

Monitoramento da Qualidade Ambiental

Ar ambiente

Redes de monitoramento manual

SO₂, FMC smog, PTS, PM_{2.5}, PM₁₀

Redes de monitoramento automático

SO₂, NO, NO₂, Nox, O₃-Ozone, CO, PM₁₀, PM_{2.5}

Portal do Governo Cidadão.SP Investe SP Destaques: OK

GOVERNO DO SÃO PAULO

Água	Ar	Solo	Resíduos sólidos	Gerenciamento de riscos	Tecnologia Ambiental	Áreas Contaminadas	Mudanças Climá
 CETESB	Qualidade do Ar		Informações Básicas	Histórico	Tipos de Rede Configuração da Rede Automática Configuração da Rede Manual	Acontece na CETESB	Fale Conosco
	Emissão Veicular		Qualidade do Ar	Poluentes			
			Legislação	Padrões e Índices			
			Publicações e Relatórios	Redes de Monitoramento			
Institucional	Licenciamento		Saturação de Municípios				

www.cetesb.sp.gov.br