

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

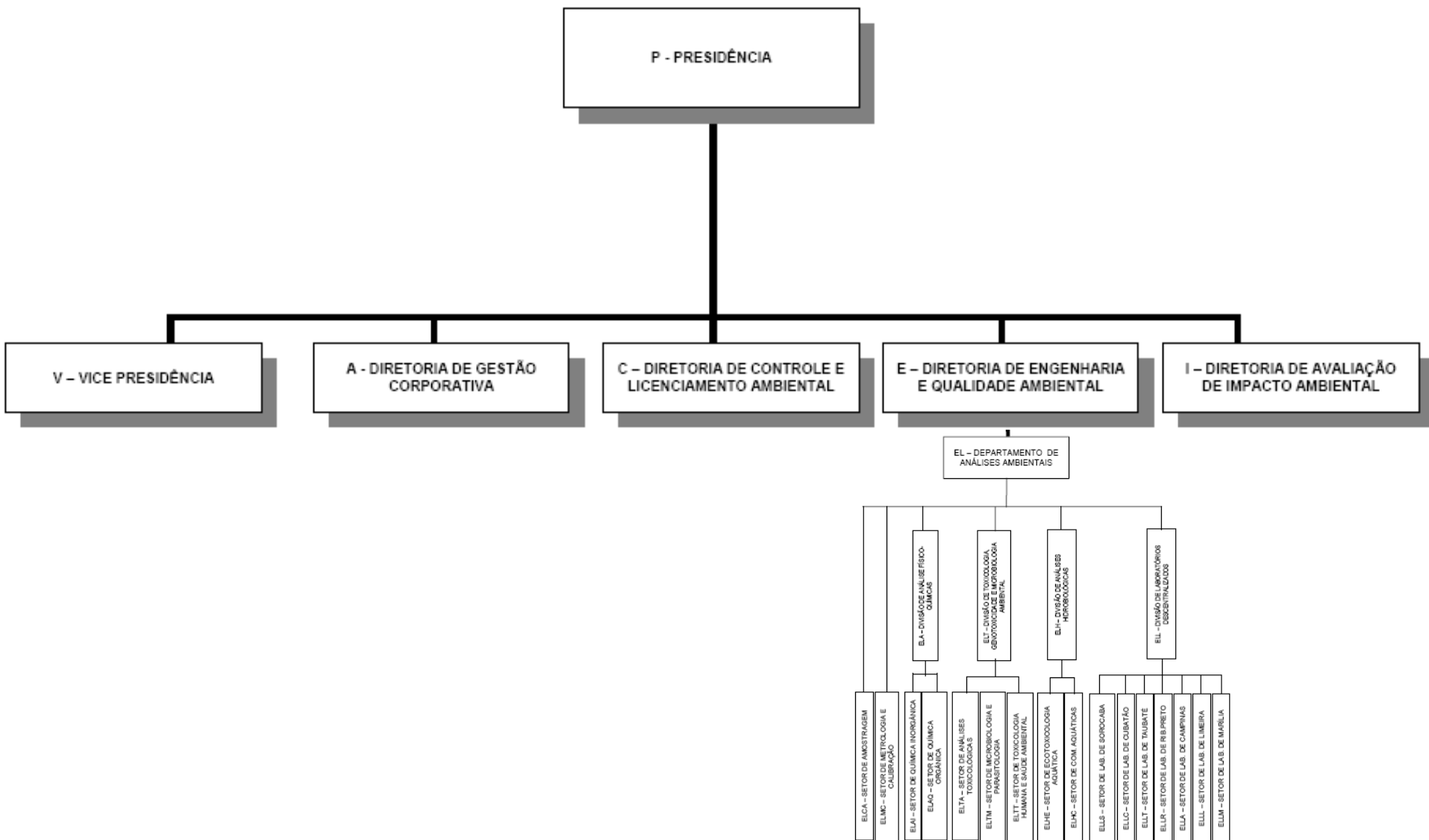


**SECRETARIA DO
MEIO AMBIENTE**





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

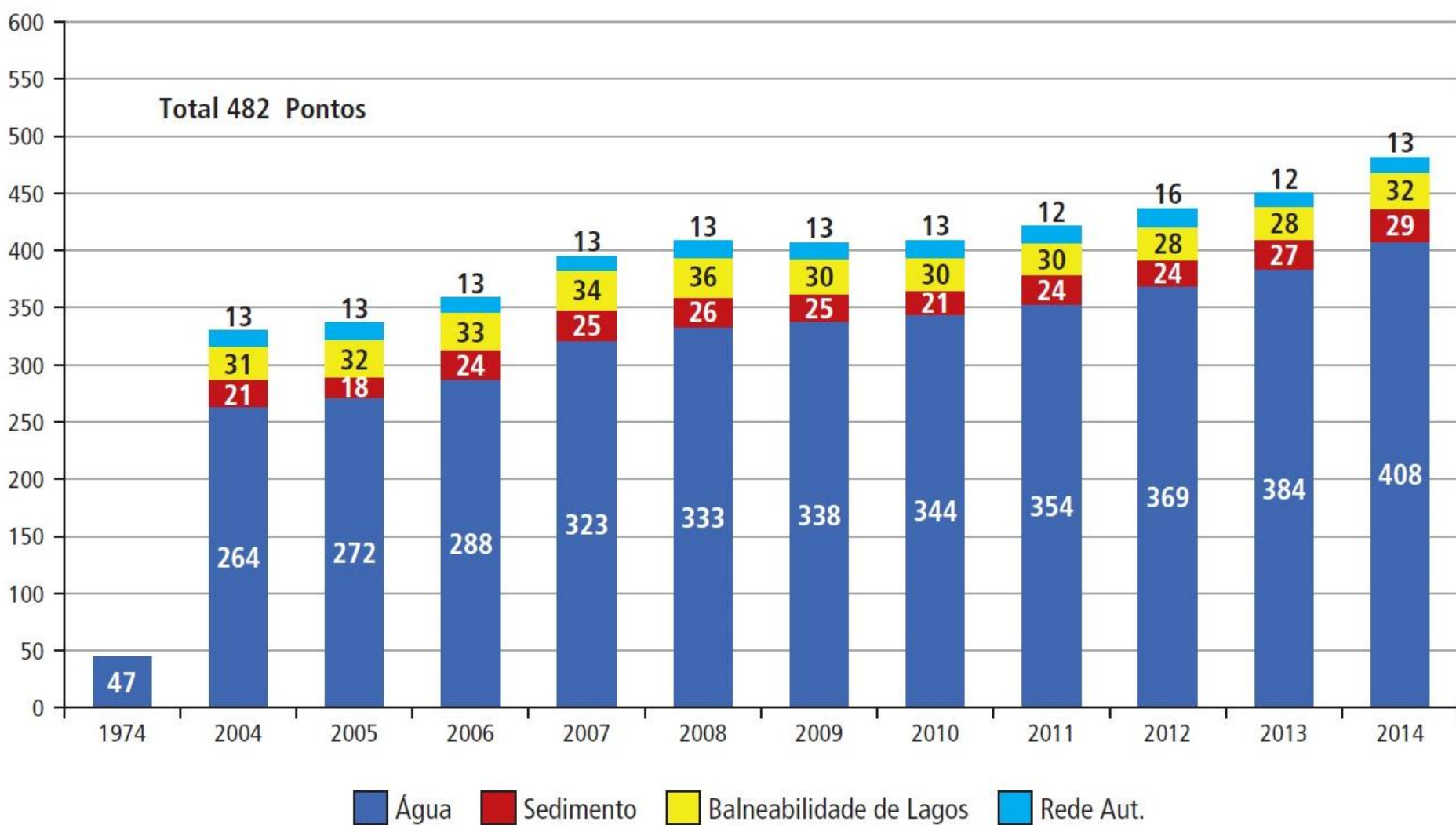
“é vedado, nos efluentes, o lançamento dos POPs...”

Água de consumo humano:

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



Rede de Monitoramento: Águas superficiais (doce)



Ensaio Laboratoriais

Físico- químicos

- 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: pesticidas organoclorados e organofosforados, herbicidas fenoxiácidos clorados, PCBs, fenóis halogenados, HPAs, compostos orgânicos voláteis, dioxinas e furanos

Ecotoxicológicos

- 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

- Indicadores microbiológicos de contaminação (coliformes, *E.coli*, Enterococos, *Pseudomonas aeruginosa*, *Clostridium perfringens*, *S. aureus*, *C. albicans*, bacteriófagos, bactérias heterotróficas e outros)
- Patógenos (*Salmonella* sp, *Vibrio cholerae*, vírus entéricos, protozoários, helmintos, etc.) e microcistina
- Microrganismos associados com corrosão e deterioração de água

Hidrobiológicos

- Comunidades aquáticas (macroinvertebrados bentônicos, fito e zooplâncton, peixes)
- Algas tóxicas (cianobactérias)
- Clorofila

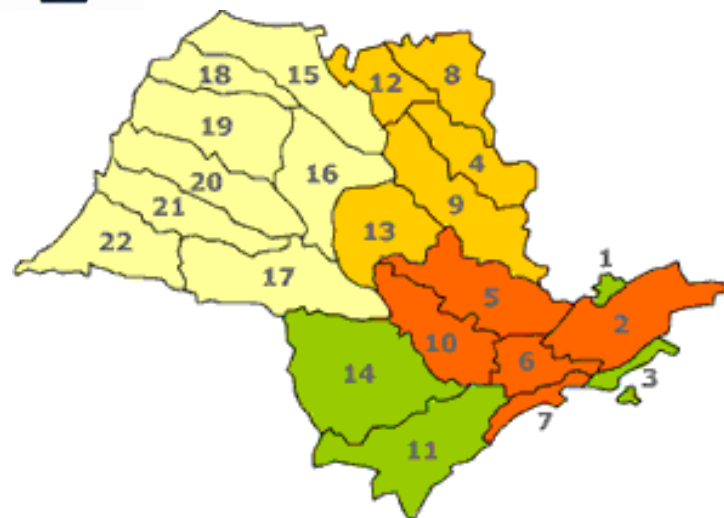
Monitoramento da Qualidade Ambiental

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
Hexachlorobenze ne	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

<http://aguassubterraneas.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>

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)

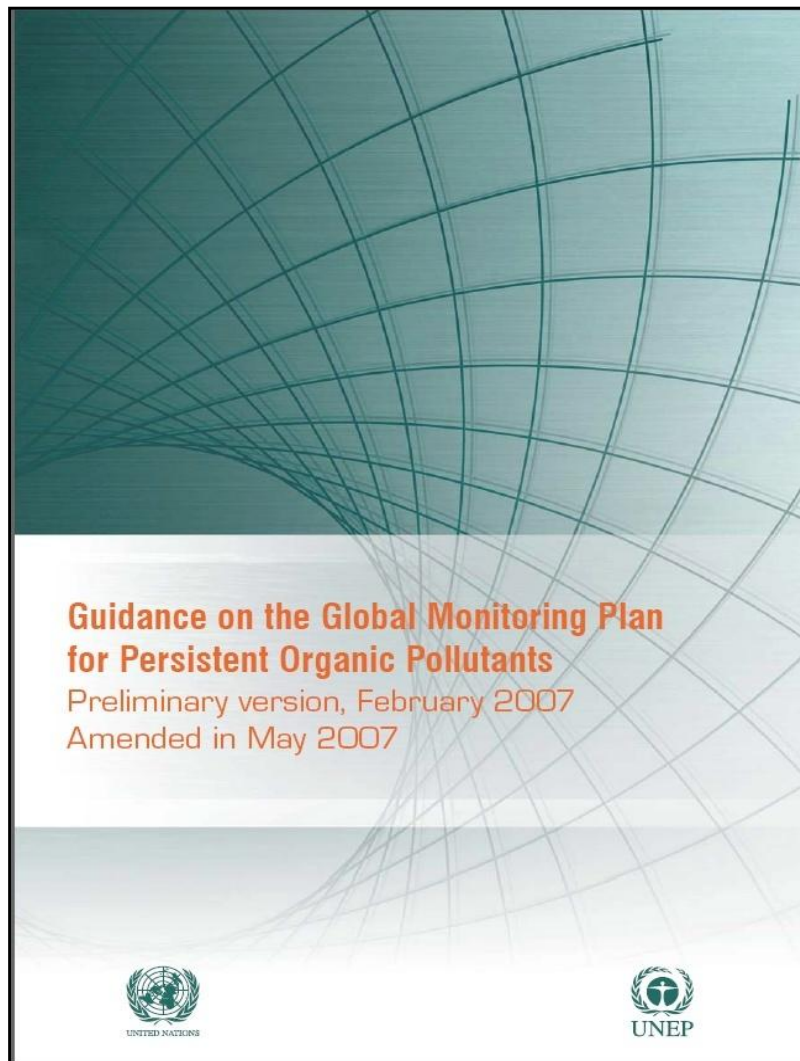
NBR10.006/2004 – Solubilização (OCPs/PCBs)

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



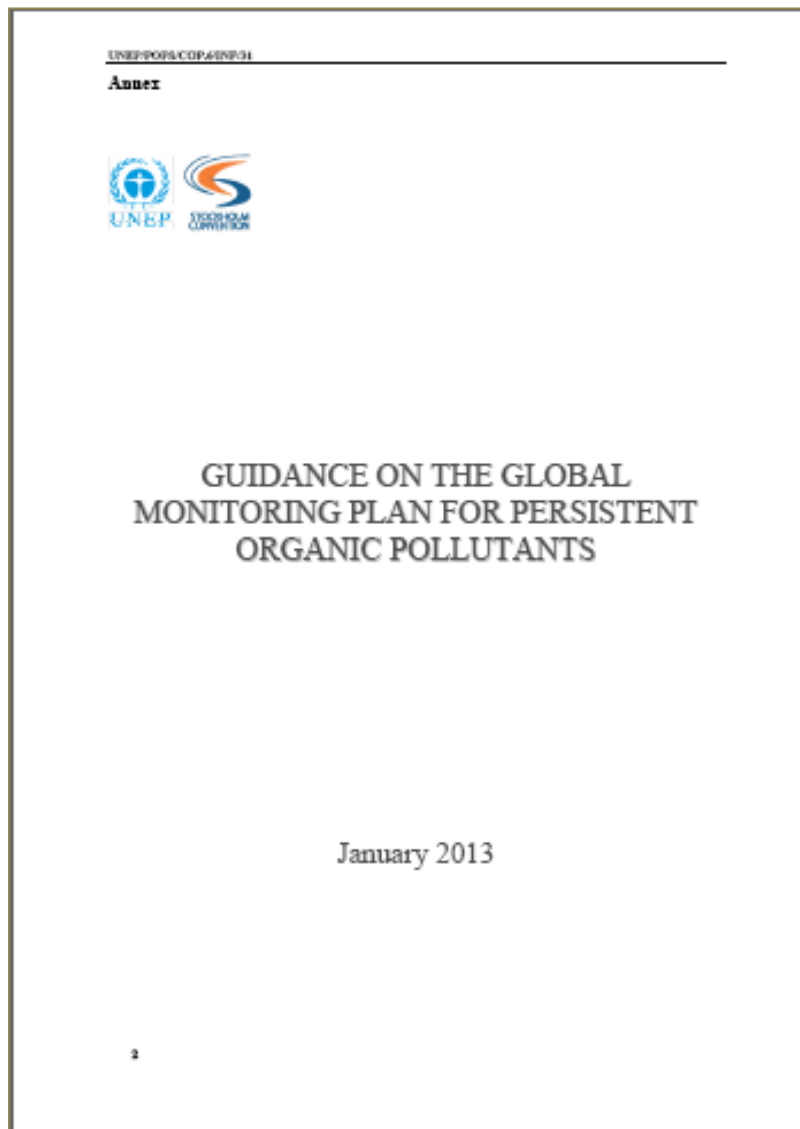
Ar | Transporte regional e global
Avaliação temporal

Leite humano

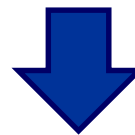
Sangue humano

<http://www.pops.int>

Guia revisado para o GMP



COMPOSTOS ALVO



Ar

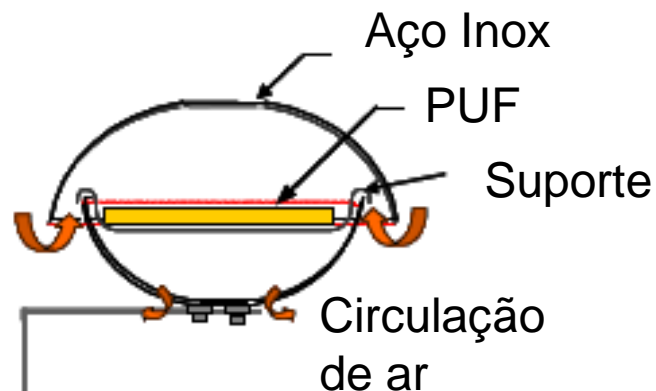
Leite humano

Sangue humano

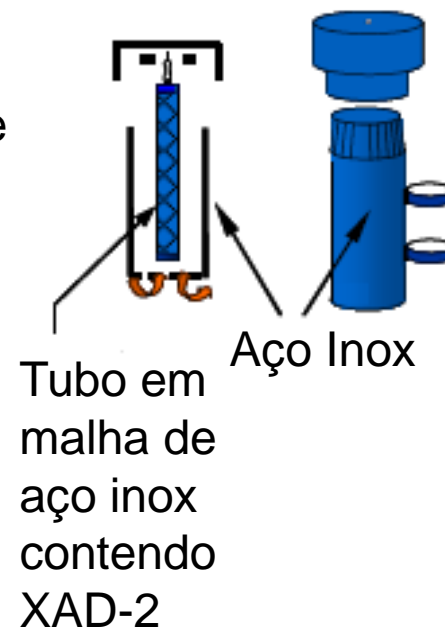
Água

<http://www.pops.int>

Guia GMP - Amostradores Passivos



Espuma de poliuretano PUF
período de exposição: 3 meses



Resina XAD-2
período de exposição: 1 ano





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 interlaboratoriais 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

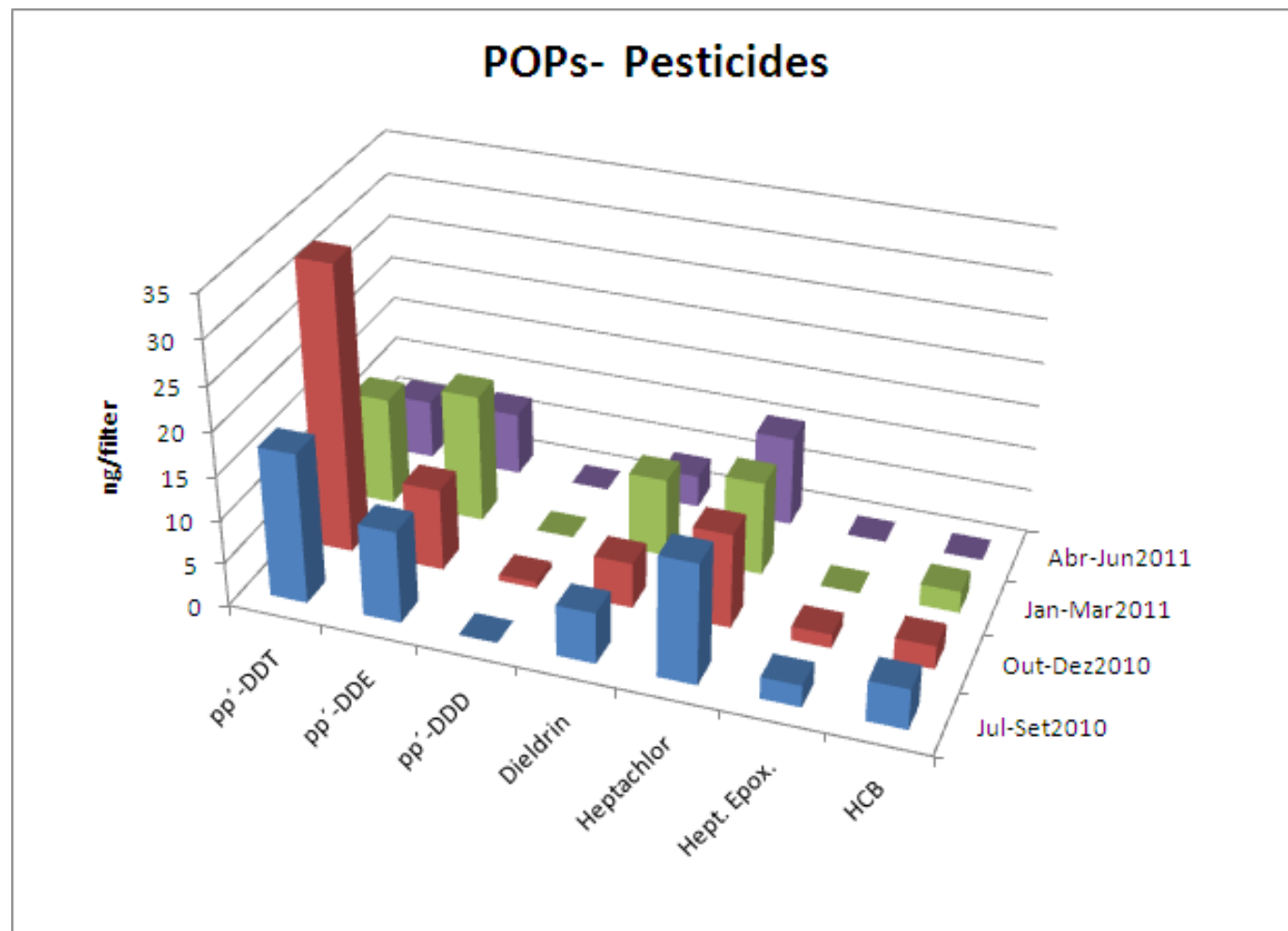
Área urbana – tráfego de veículos

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





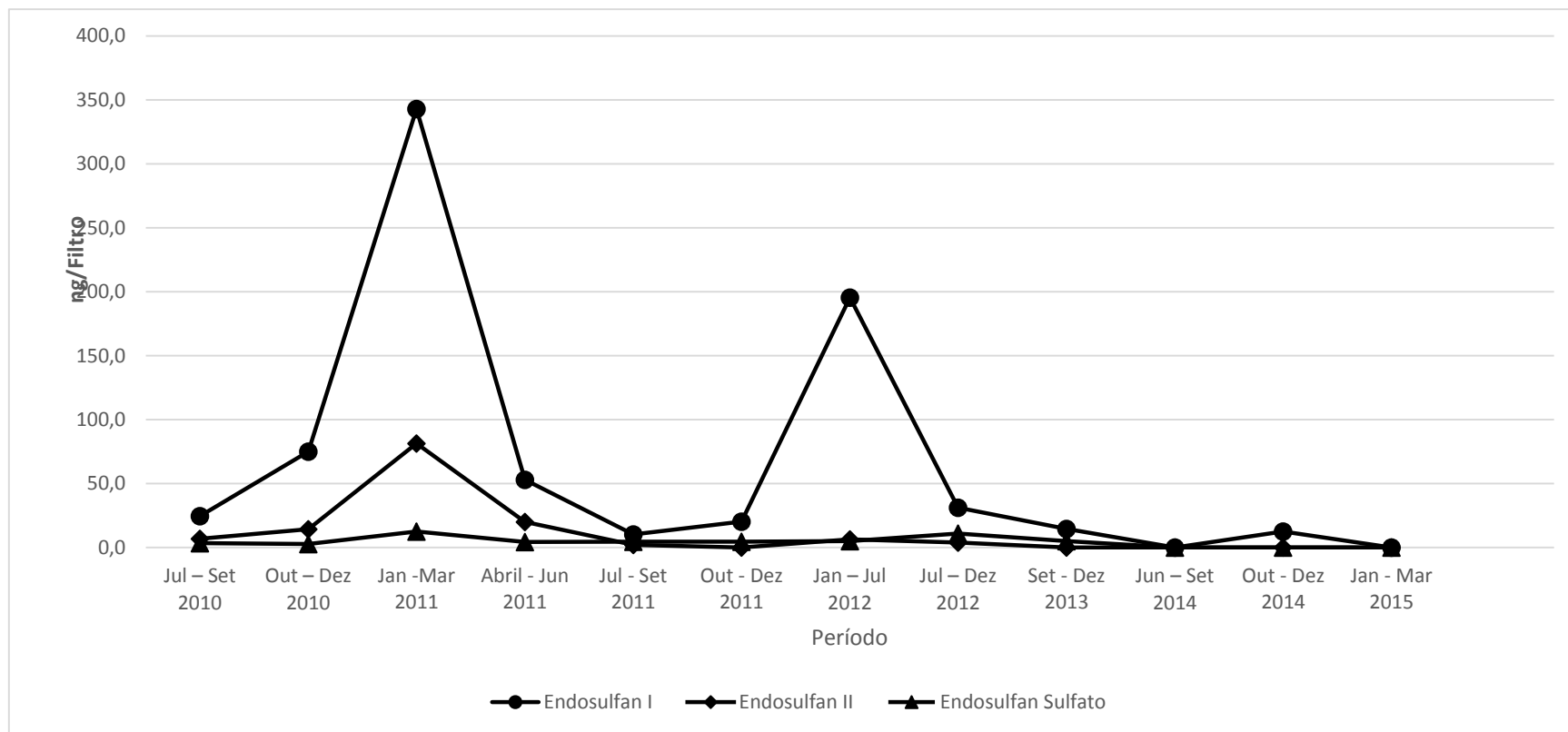
Projeto GMP Fase 1 (2009-2011) Região urbana - SP





Endosulfan 2010-2015

Região urbana - SP



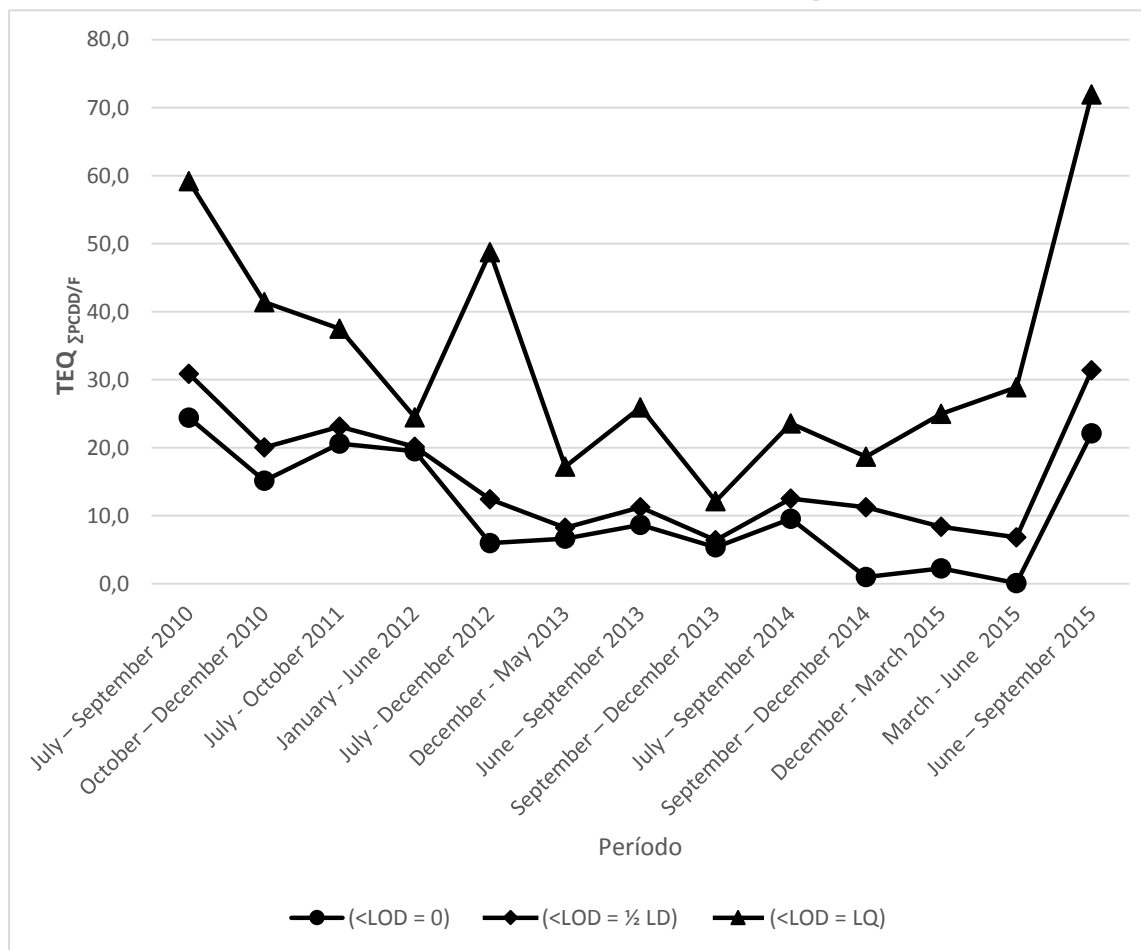
Resolução RDC nº28 de 09 de Agosto de 2010

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

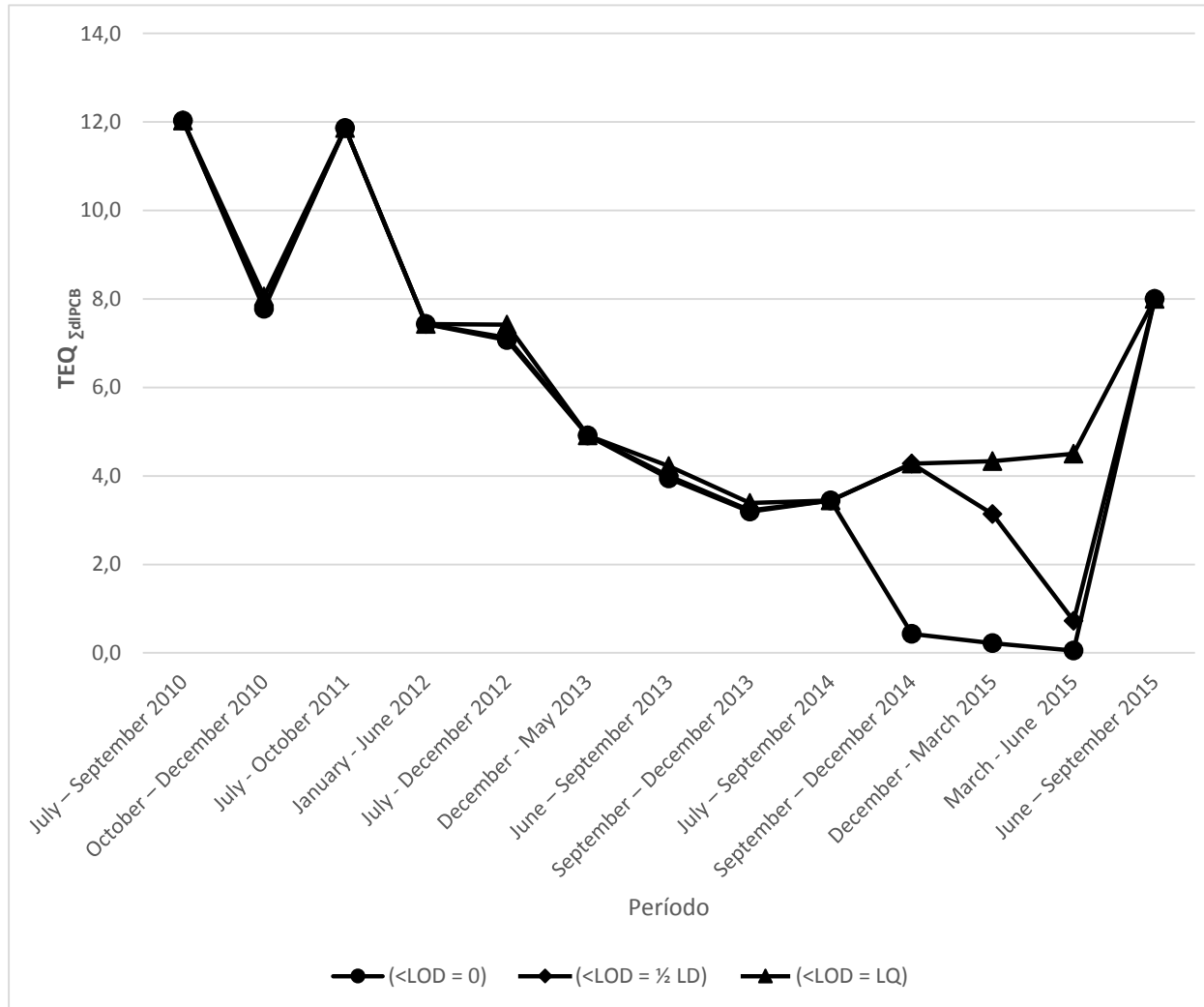
Dioxinas/Furanos (fg TEQ WHO₂₀₀₅/ m³)
(Area urbana – tráfego de veículos)



PROJETO GMP- Fase 1

Resultados: ar ambiente – 2010-2014

dl-PCBs (fg TEQ WHO₂₀₀₅/ m³)
(Area urbana – tráfico de vehiculos)





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 interlaboratoriais 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 perfluoro-alquilados**, 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**

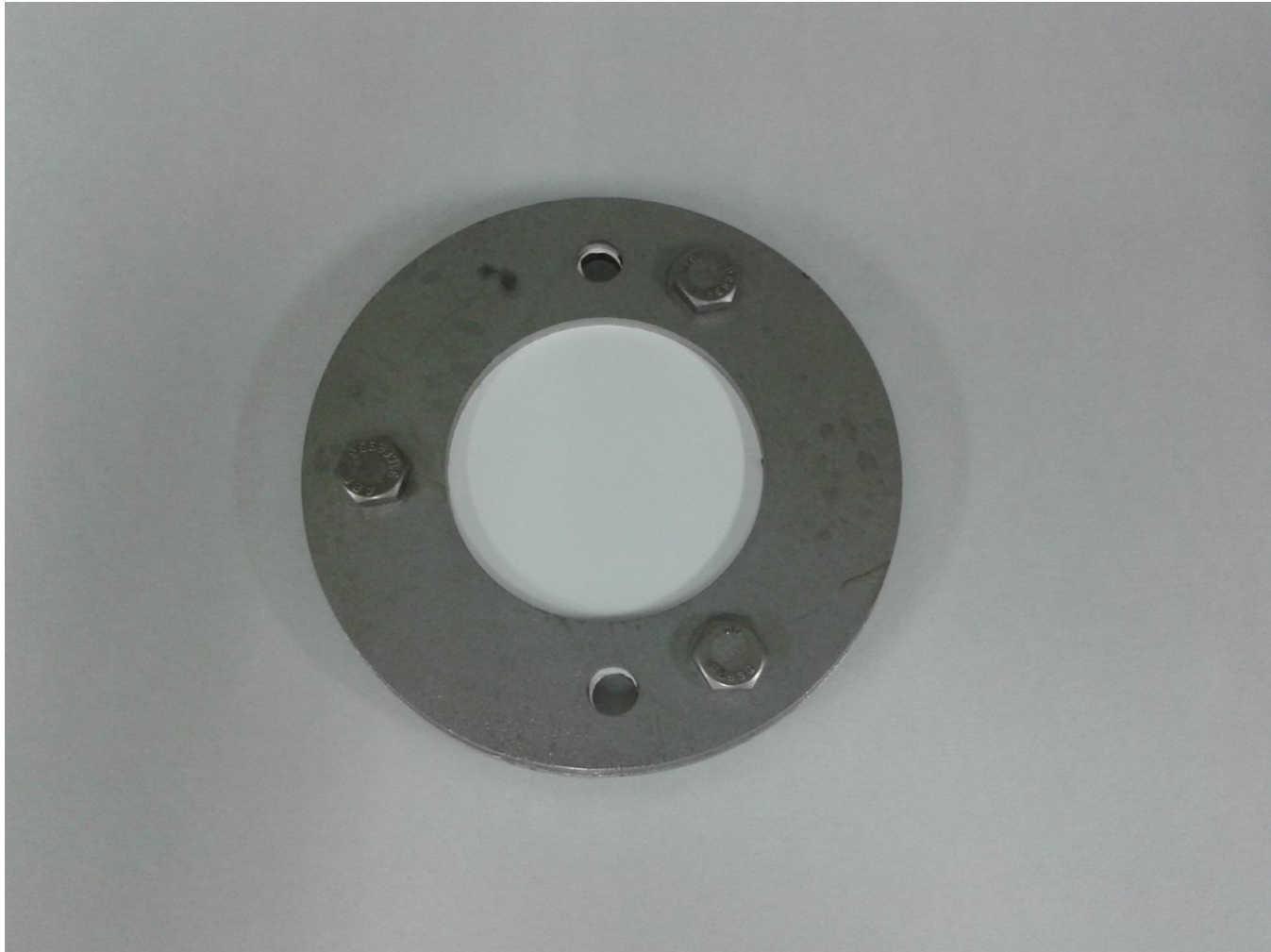
(Silicon rubber passive sampling devices)

Métodos de Amostragem Passiva

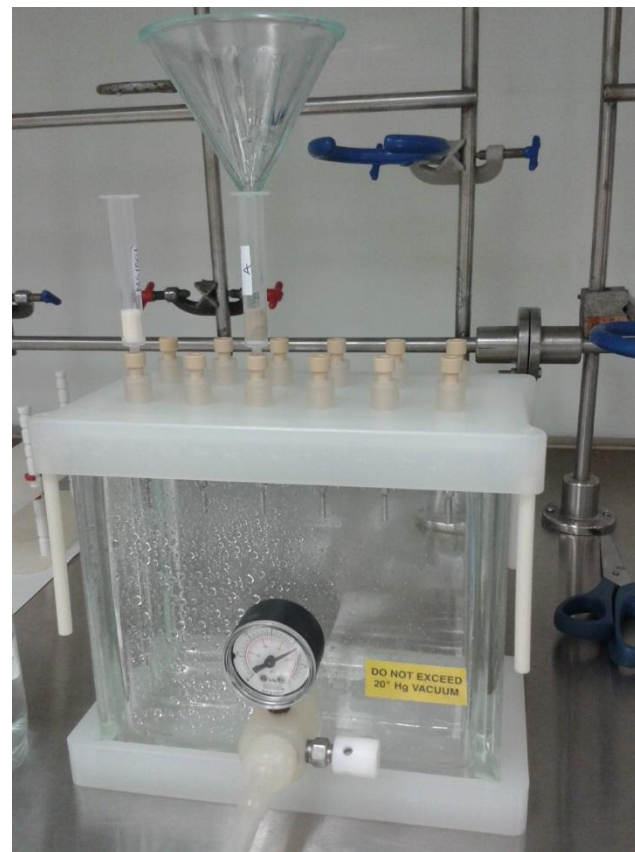
ISO-5667-23 (2011) –Water Quality – Sampling – Part23:
Guidance on passive sampling in surface waters

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)

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

Anexo B (Restrição)

- X DDT

Anexo C (Produção não intencional)

- X Dioxinas
- X Furanos
- X Hexaclorobenzeno
- X PCBs

- X Pesticidas
- X Produtos Químicos Industriais
- X 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)

Anexo B (Restrição)

- X** Perfluorooctano sulfonato (PFOS) e seu sais

Anexo C (Produção não intencional)

- X** Pentaclorobenzeno

- X** Pesticidas
- X** Produtos Químicos Industriais
- X** Sub-produtos

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

Anexo A (Eliminação)

X Hexabromocyclododecane

X Polychlorinated
naphthalenes

X Hexachlorobutadiene

X Pentachlorophenol and its
salts and esters

Annex B (Restriction)

--

Annex C (Unintentional production)

X Polychlorinated naphthalenes

X Pesticides

X Industrial chemicals

X 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}



www.cetesb.sp.gov.br