

apa

agência portuguesa
do **ambiente**



CONTAMINANTES EMERGENTES EM ÁGUAS SUPERFICIAIS

Portugal - uma perspetiva institucional

18 de abril de 2024

APA / ARH-Norte



 **REPÚBLICA
PORTUGUESA**
AMBIENTE
E AÇÃO CLIMÁTICA

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.



Enquadramento Institucional



prevenção e
gestão de riscos



resíduos



ar e ruído



água



avaliação e gestão
ambiental

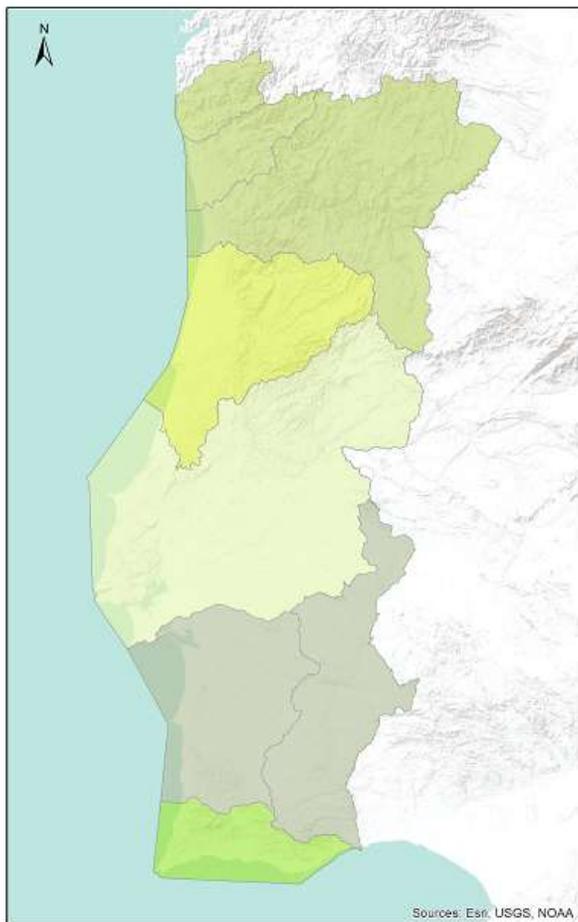


clima

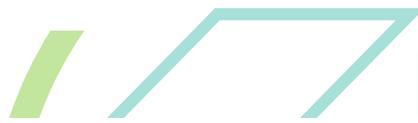


Enquadramento Institucional

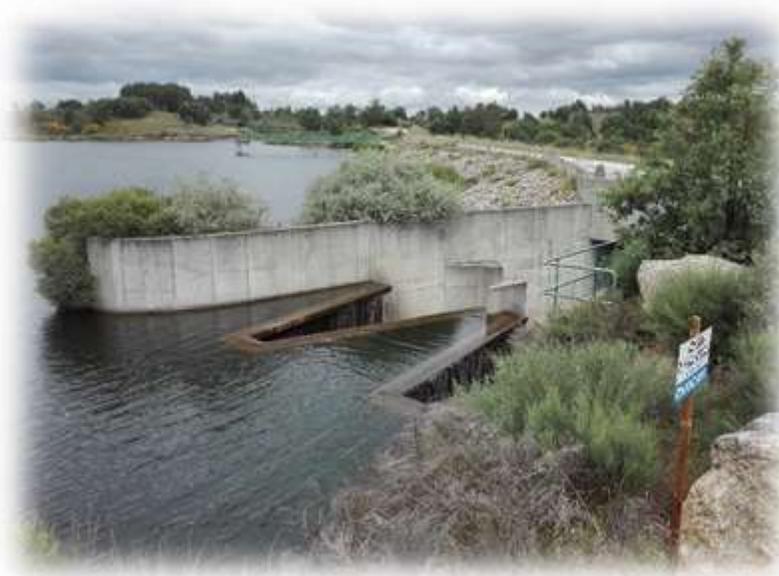
- Ambiente: entidade centralizada
- Autoridade Nacional da Água
- Unidade de gestão de recursos hídricos: bacia hidrográfica



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



Diretiva Quadro da Água



Diretiva Quadro da Água

Diretiva 2000/60/CE

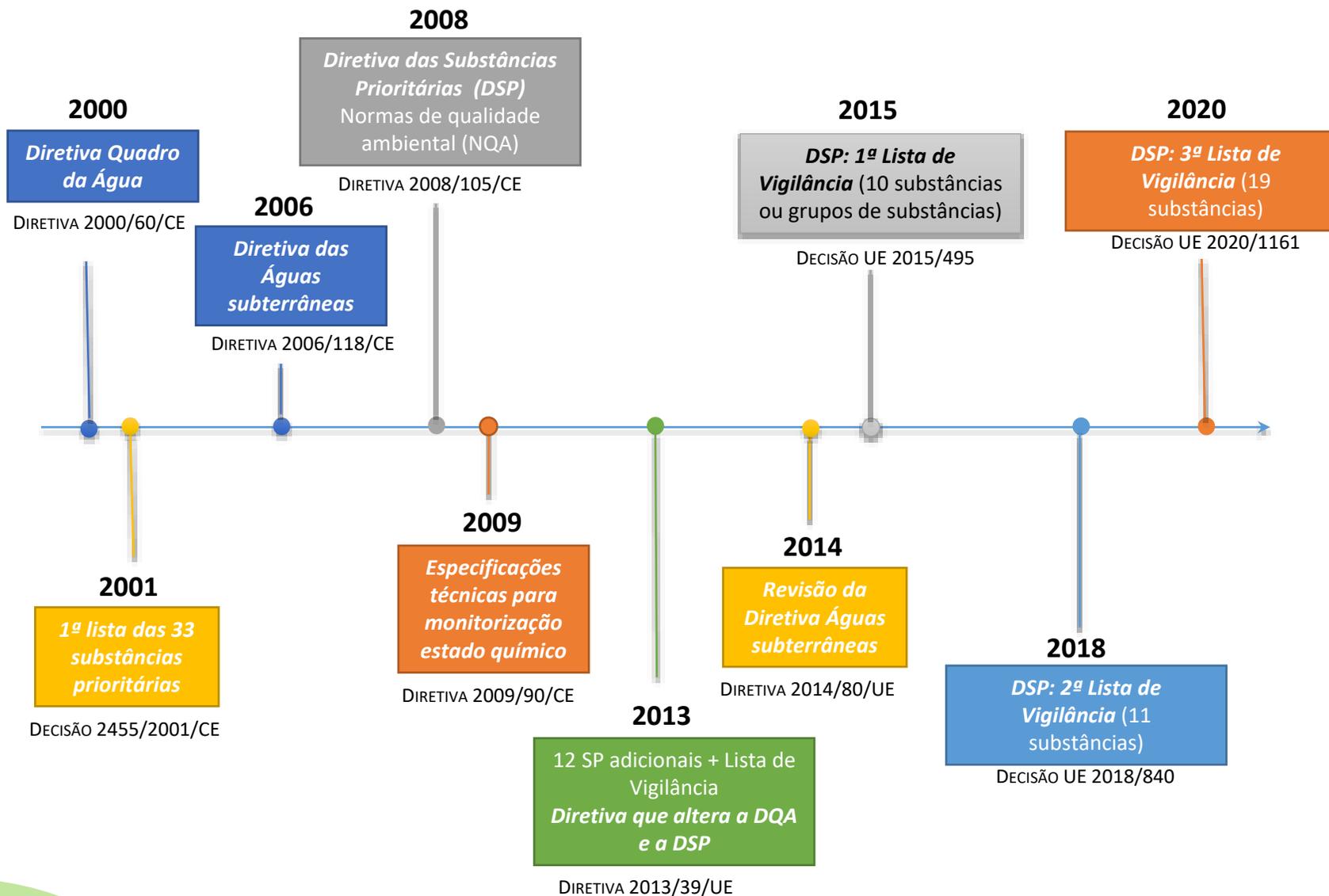
- Estabelece um quadro de **ação comunitário** no domínio da política da água
- Define um enquadramento para a **proteção das águas superficiais interiores, costeiras, de transição e subterrâneas**
- Apresenta uma **abordagem abrangente e integradora** para a **proteção e gestão sustentável dos recursos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



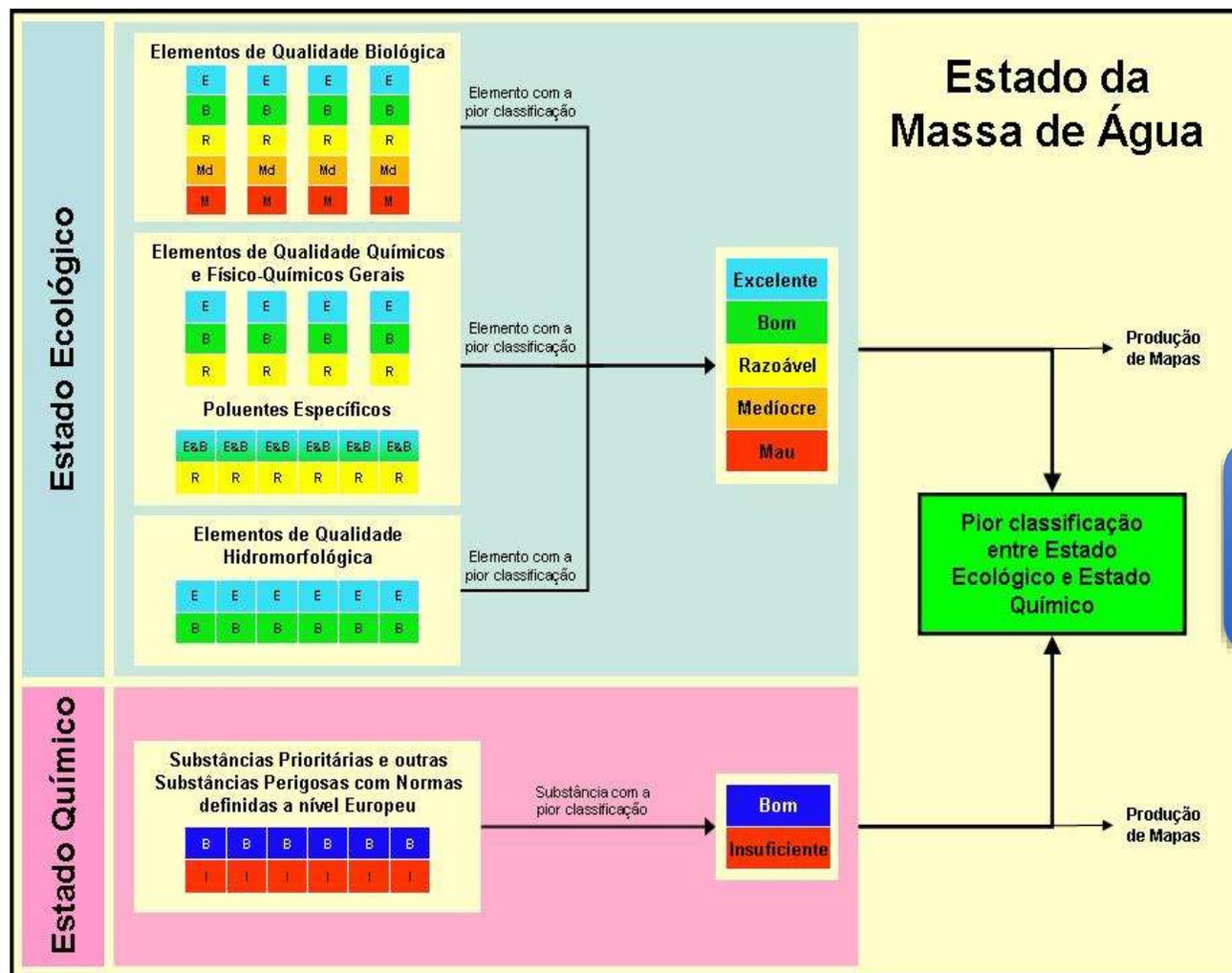
Objetivos ambientais



Diretiva Quadro da Água



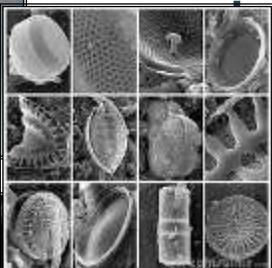
Diretiva Quadro da Água



Adaptado de UK TAG, 2007

Diretiva Quadro da Água

- Fitoplâncton
- Peixes
- Fitobentos
- Macroinvertebrados
- Macrófitos
- Macroalgas
- Angiospérmicas



- Regime hidrológico
- Continuidade do rio
- Condições morfológicas
- Regime de marés



Águas superficiais

Estado Ecológico

Estado Químico

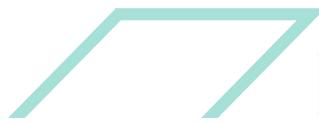
Elementos biológicos

Substâncias prioritárias

Elementos físico-químicos gerais

Poluentes específicos

Elementos hidromorfológicos



Diretiva Quadro da Água

Águas superficiais

Estado Ecológico

Estado Químico

- Nutrientes
- Salinidade
- Oxigenação
- Acidificação
- Condições térmicas
- Transparência

Elementos biológicos

Substâncias prioritárias

- **Revisão regular (6 em 6 anos)**
- Mecanismo da Lista de Vigilância (**Watch List**)
- Substâncias prioritárias perigosas

Elementos físico-químicos gerais

Poluentes específicos

Elementos hidromorfológicos

Lista e limiares definidos por cada EM com base no tipo de pressões existentes

Diretiva Quadro da Água

Águas superficiais

Estado Ecológico

Estado Químico

- Nutrientes
- Salinidade
- Oxigenação
- Acidificação
- Condições térmicas
- Transparência

Elementos biológicos

Substâncias prioritárias

- **Revisão regular (6 em 6 anos)**
- Mecanismo da Lista de Vigilância (**Watch List**)
- Substâncias prioritárias perigosas

Elementos físico-químicos gerais

Poluentes específicos

Elementos hidromorfológicos

Lista e limiares definidos por cada EM com base no tipo de pressões existentes

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	

Substâncias monitorizadas na água, sedimentos e biota

Diretiva 2013/39/UE

Próxima revisão da Diretiva SP prevista para 2022

*Novas substâncias prioritárias **Outros poluentes

Substâncias Prioritárias

Substâncias candidatas a sair na Lista de Substâncias Prioritárias

Pesticidas e biocidas

- Alacloro
- Clorfenvinfos
- Simazina
- Hexaclorobenzeno (biota)



Uso Industrial

- Benzeno
- Tetraclorometano
- Hexaclorobutadieno (biota)

Substâncias Prioritárias

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 Prioritárias

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



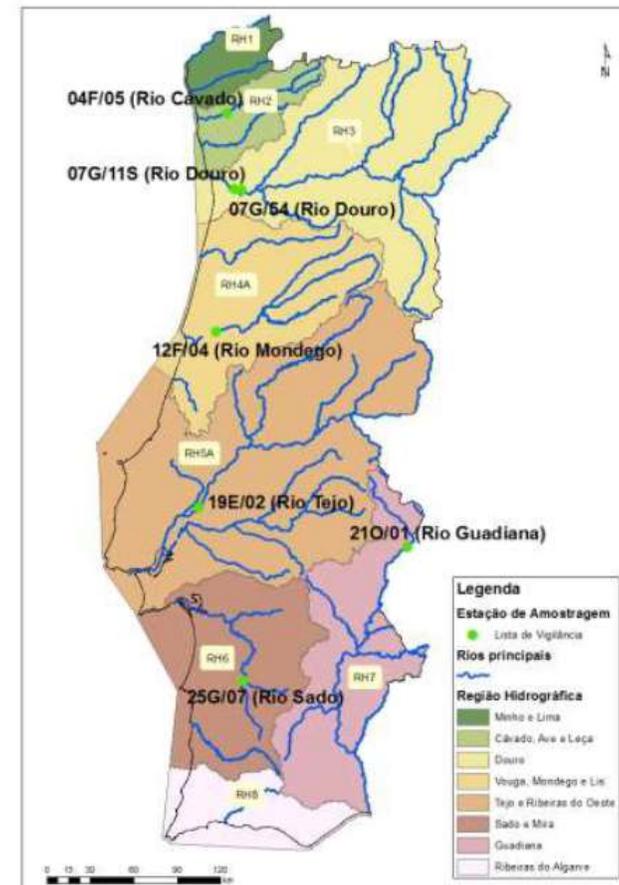
Contaminantes Emergentes

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 destas substâncias nas águas superficiais → **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



Nº estações em PT: 6

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.

Contaminantes Emergentes

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 17β-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



Contaminantes Emergentes

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



Contaminantes Emergentes

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	Insecticida	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



Contaminantes Emergentes

4.ª Lista de Vigilância – Decisão de Execução (UE) 2022/1307



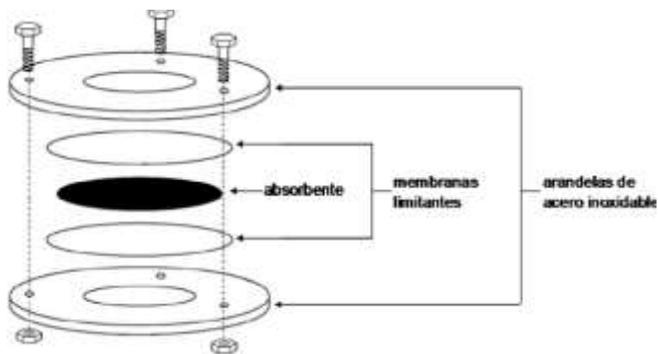
Nº de Substâncias ou grupos de substâncias	Nº CAS	Informação	Limite máximo de deteção ⁽¹⁾ ou de quantificação ⁽²⁾ aceitável (ng/l)	
1	Sulfametoxazol	723-46-6	Antibiótico do grupo das sulfonamidas	100 ⁽¹⁾
2	Trimetoprim	738-70-5	Antibiótico do grupo das diaminopirimidinas	100 ⁽¹⁾
3	Venlafaxina	93413-69-5	Antidepressivo	6 ⁽¹⁾
	O-desmetilvenlafaxina	93413-62-8	Metabolito	
4	Clotrimazol	23593-75-1	Compostos azólicos (produtos farmacêuticos)	20 ⁽¹⁾
	Fluconazol	86386-73-4		250 ⁽¹⁾
	Imazalil	35554-44-0		800 ⁽¹⁾
	Ipconazol	125225-28-7		44 ⁽¹⁾
	Metconazol	125116-23-6		29 ⁽¹⁾
	Miconazol	22916-47-8		200 ⁽¹⁾
	Penconazol	66246-88-6	Compostos azólicos (Pesticidas)	1700 ⁽¹⁾
	Procloraz	67747-09-5		161 ⁽¹⁾
	Tebuconazol	107534-96-3		240 ⁽¹⁾
	Tetraconazol	112281-77-3		1900 ⁽¹⁾
5	Dimoxistrobina	149961-52-4	Fungicidas	32 ⁽¹⁾
	Azoxistrobina	131860-33-8		200 ⁽²⁾
6	Famoxadona	131807-57-3	Fungicida	8,5 ⁽¹⁾
7	Diflufenção	83164-33-4	Herbicida	10 ⁽²⁾
8	Fipronil	120068-37-3	Inseticida e produto farmacêutico veterinário	0,77 ⁽²⁾
9	Clindamicina	18323-44-9	Antibióticos	44 ⁽²⁾
10	Ofloxacina	82419-36-1		26 ⁽²⁾
11	Metformina	657-24-9	Fármaco para tratamento de diabetes do tipo 2	156000 ⁽²⁾
	Ganilureia	141-83-3	Metabolito	100000 ⁽²⁾
12	Butilmetoxidibenzoilmetano (Avobenzona)	70356-09-1	Protetores solares	3000 ⁽²⁾
	Octocrileno	6197-30-4		266 ⁽²⁾
	Benzofenona-3	131-57-7		670 ⁽²⁾

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



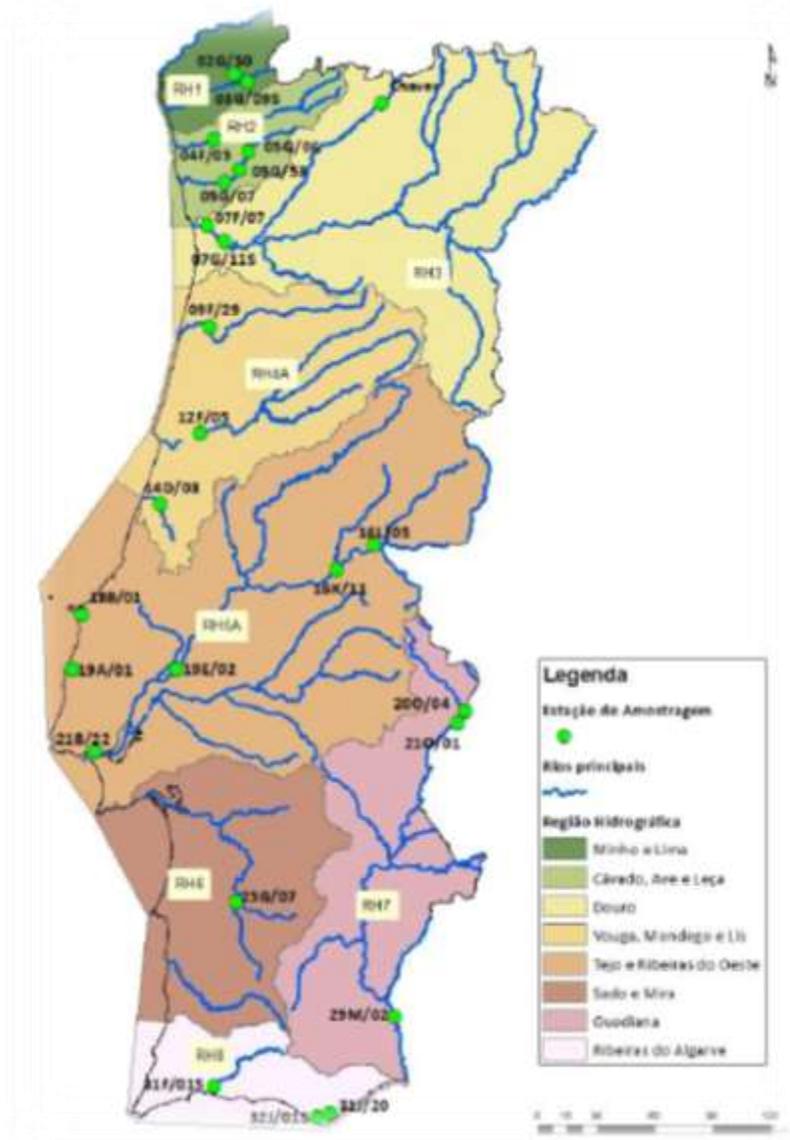
Amostragem Passiva

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, veterinário e pesticidas

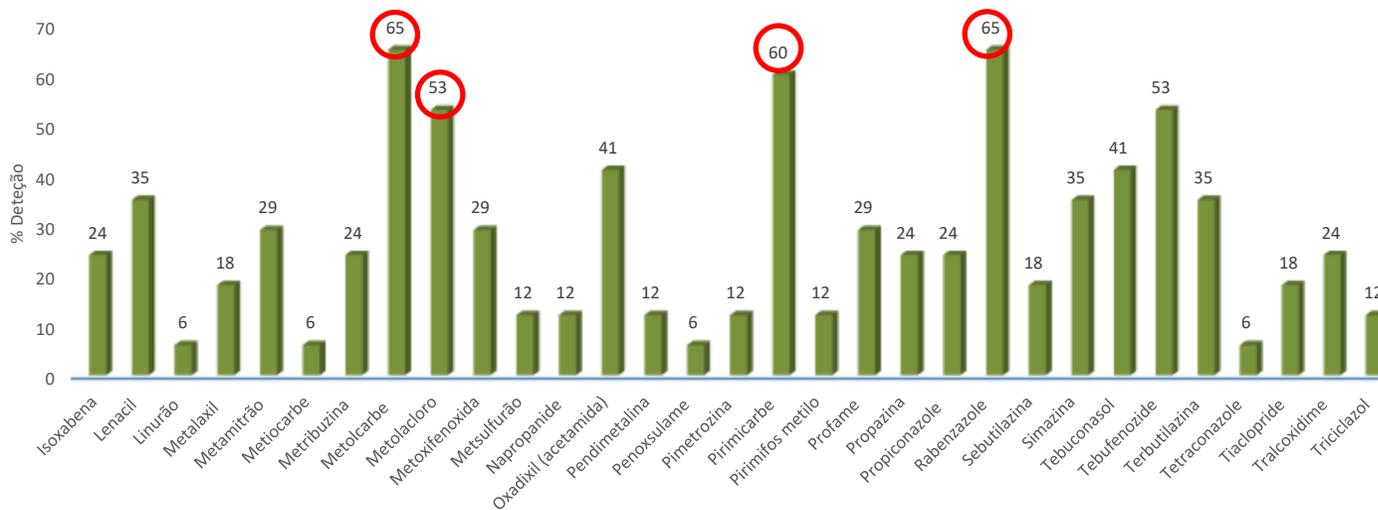
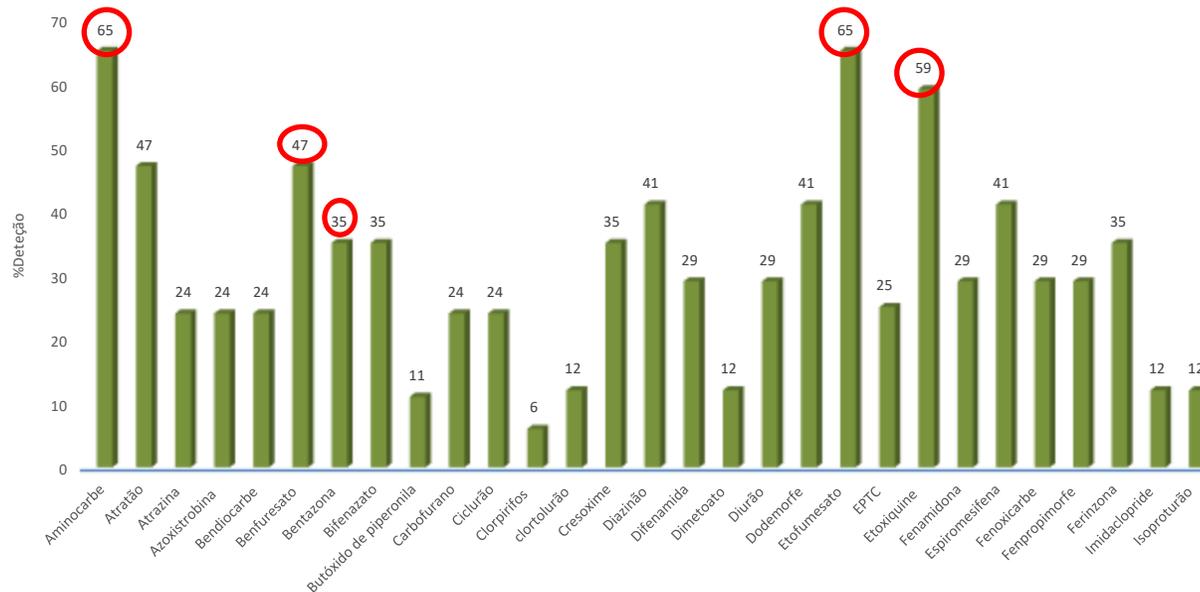
Data: 2016 a 2019



Amostragem Passiva

Pesticidas

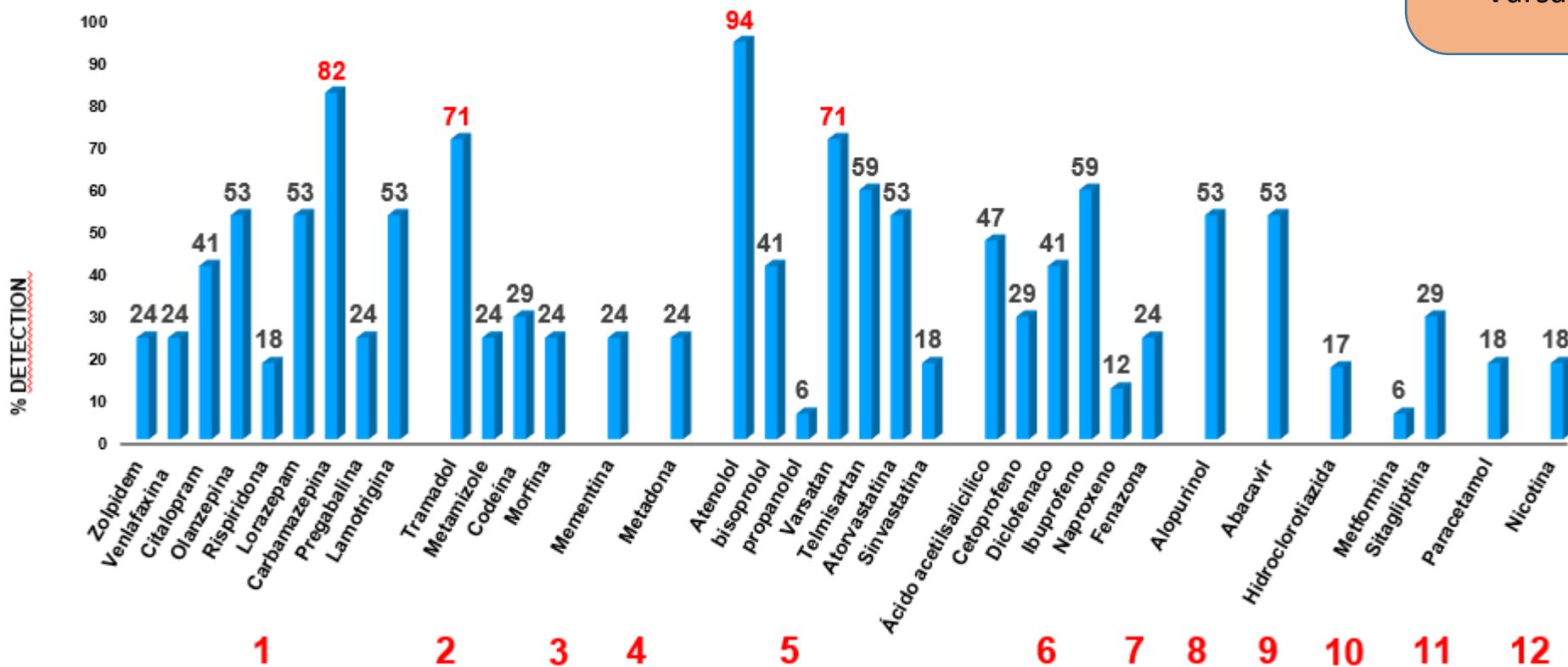
- **Inseticidas:** Aminocarbe e Pirimicarbe
- **Herbicidas:** Bentazona, Etofumesato, Metolacoloro e Benfuresato
- **Fungicidas:** Rebenzazole



Amostragem Passiva

Produtos farmacêuticos

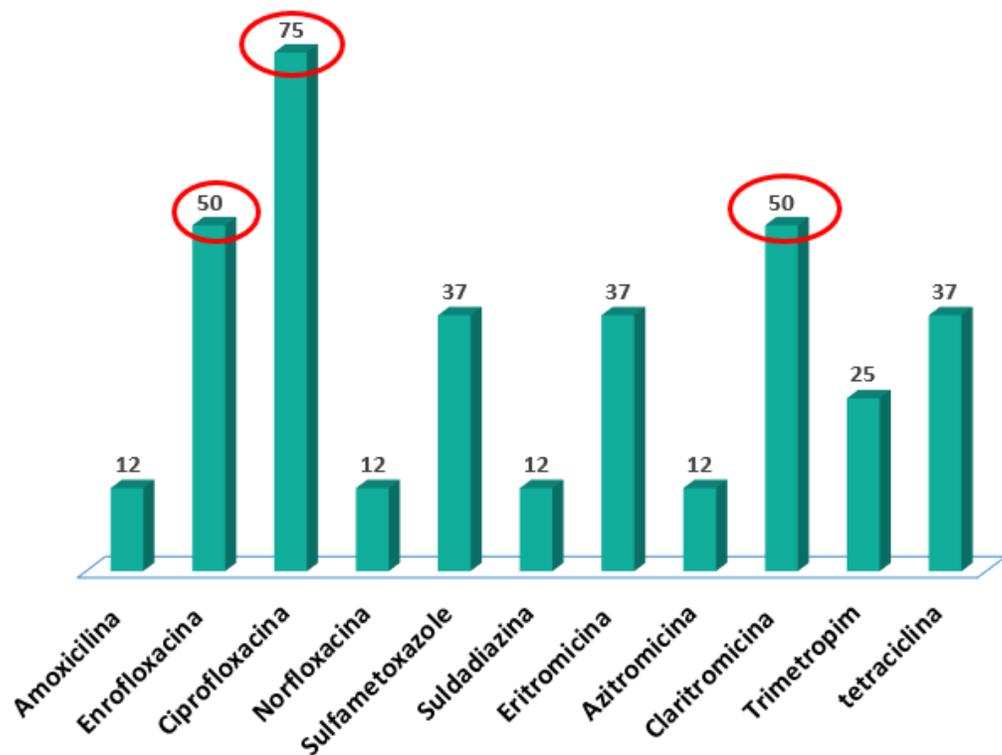
- Carbamazepina
- Tramadol
- Atenolol
- Varsatan



- 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

Amostragem Passiva

Antibióticos



Enrofloxacina e Tetraciclina – uso veterinário
Bom indicador de pressão pecuária

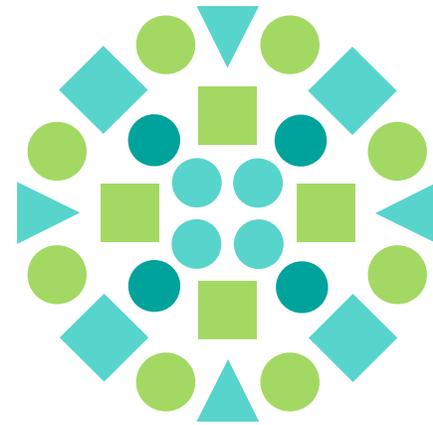
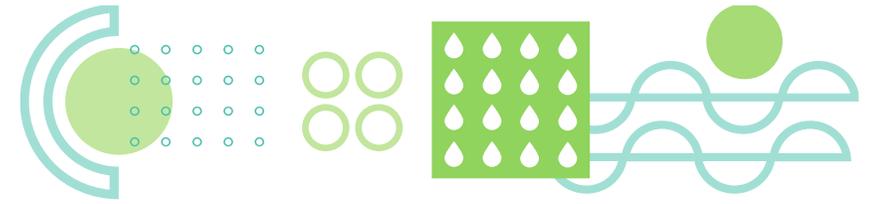
Ciprofloxacina – uso humano
(pode também ter origem na degradação de enrofloxacina)

Enrofloxacina, Ciprofloxacina e Claritromicina

Desafios futuros

- ✓ **Número crescente** de potenciais poluentes emergentes
- ✓ **Novas técnicas de monitorização** (em contínuo)
- ✓ Estudar as misturas química (cocktails) → **bioensaios**
- ✓ LQ muito baixos
- ✓ Qual o impacto dos **contaminantes emergentes** e a sua relação com as **resistências bacteriológicas**?
- ✓ Como **reduzir a quantidade de poluentes emergentes** nos recursos hídricos?
- ✓ As **ETAR** devem estar preparadas para **remover estes compostos**? Todas as ETAR ou apenas nas principais fontes (e.g. hospitais)? **Custos associados**?
- ✓ **Potenciar um intercâmbio** cada vez maior entre as **entidades gestoras e a academia**





OBRIGADO

apambiente.pt

apa

agência portuguesa
do **ambiente**



