



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

DETEÇÃO DE COMPOSTOS EMERGENTES EM ÁGUAS SUPERFICIAIS POR AMOSTRAGEM PASSIVA

Paula, VIANA¹; Leonor, MEISEL²; Sofia, BATISTA³; Felisbina, QUADRADO⁴

1– Eng^a Química, Técnica Superior; Agência Portuguesa do Ambiente I.P., Departamento de Recursos Hídricos, Divisão do Estado Qualitativo da Água, Rua da Murgueira, 9/9A – Zambujal, Ap. 7585, 2610-124 Amadora; paula.viana@apambiente.pt, tel.: 214728200.

2- Licenciada em Medicina Veterinária e Doutorada em Toxicologia, Unidade de Avaliação de Medicamentos, INFARMED, I.P., Parque da Saúde, Avenida do Brasil, Lisboa; leonor.meisel@infarmed.pt, tel: 217987170

3– Licenciada e Doutorada Eng^a Agronómica, Técnica Superior; Agência Portuguesa do Ambiente I.P., Departamento de Recursos Hídricos, Divisão do Estado Qualitativo da Água, Rua da Murgueira, 9/9A – Zambujal, Ap. 7585, 2610-124 Amadora; sofia.batista@apambiente.pt, tel.: 214728200.

4– Eng^a do Ambiente, Diretora de Departamento; Agência Portuguesa do Ambiente I.P., Departamento de Recursos Hídricos, Rua da Murgueira, 9/9A - Zambujal Ap. 7585, 2610-124 Amadora; maria.quadrado@apambiente.pt, tel.: 214728200.

Resumo

A Diretiva-Quadro da Água – DQA (Diretiva n.º 2000/60/EC do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de outubro), transposta para a ordem jurídica nacional pela Lei da Água (Lei n.º 58/2005, de 29 de dezembro) e pelo Decreto-Lei n.º 77/2006, de 30 de março (considerando as suas redações atuais), estabelece o enquadramento para a gestão sustentável da água com o intuito de se alcançar o Bom Estado de todas as massas de água.

No caso das águas superficiais, é avaliado o Estado/Potencial Ecológico e o Estado Químico, neste caso tendo por base as substâncias prioritárias e as correspondentes normas de qualidade ambiental definidas na Diretiva n.º 2008/105/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de dezembro, alterada pela Diretiva n.º 2013/39/UE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de agosto de 2013, transposta para a ordem jurídica interna pelo Decreto-Lei n.º 103/2010, de 24 setembro, alterado e republicado pelo Decreto-Lei n.º 218/2015, de 7 de outubro.

É importante salientar que para além das substâncias prioritárias, existem no ambiente aquático milhares de substâncias químicas, algumas utilizadas há muitas décadas e outras com utilização mais recente. Assim, é necessário desenvolver estudos para avaliar a ocorrência dos denominados compostos emergentes, que podem ser definidos como substâncias sintéticas ou naturais, que ocorrem no meio aquático, mas que não são determinadas em rotina e que podem ser responsáveis por efeitos adversos, quer ecológicos quer na saúde humana.



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

No presente artigo apresentam-se os resultados qualitativos de contaminantes detetados em águas superficiais numa pesquisa alargada de compostos emergentes (por ex. pesticidas e medicamentos de ação farmacológica) em águas superficiais recorrendo a amostradores passivos e análise qualitativa de “*screening*”

Relativamente aos medicamentos de ação farmacológica no meio aquático, os estudos desenvolvidos têm por base o protocolo de colaboração existente entre a APA e o INFARMED.

Palavras-chave: Compostos emergentes, águas superficiais, amostradores passivos.

Tema: Qualidade da Água e Ecossistemas



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

1-INTRODUÇÃO

A necessidade de monitorizar contaminantes orgânicos no meio aquático para cumprimento de legislação a nível europeu resulta num grande desafio, quer ao nível de desenvolvimento de metodologias analíticas que envolvem equipamentos científicos de ponta, quer ao nível dos custos envolvidos.

A maioria dos programas de monitorização no meio aquático realizam colheitas de amostras instantâneas que representam as concentrações de poluentes colhidos na matriz água num curto espaço de tempo.

Esta abordagem, embora seguida em rotina em águas superficiais, tem algumas desvantagens, como eventuais episódios de poluição e variações das concentrações dos contaminantes ao longo do tempo.

Uma das alternativas à recolha instantânea, é a utilização de amostradores passivos para substâncias orgânicas polares e não polares, com um tempo de exposição de 30 dias que permite a deteção qualitativa alargada de substâncias.

A determinação qualitativa de compostos polares foi realizada no sistema de cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada à espectrometria de massa de ultra resolução quadrupólo-tempo de voo (UPLC/QTOF-MS), para compostos não polares usou-se ao sistema de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS).

É objetivo deste trabalho, recorrendo a amostradores passivos, detetar substâncias naturais e antropogénicas, nomeadamente vários pesticidas de uso agrícola e não agrícola e medicamentos de ação farmacológica de uso humano e pecuário.

2- PROGRAMA DE MONITORIZAÇÃO DE AMOSTRAGEM PASSIVA

De acordo com o “Guidance Document nº 19, Guidance on surface water chemical monitoring under the water framework directive” de 2009 e com a Diretiva filha de 2013/39/UE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de agosto, foi considerado pela Comissão Europeia que a amostragem passiva constitui uma metodologia complementar importante para melhorar o nível de conhecimento de contaminantes no meio aquático, nomeadamente nas águas superficiais.

Neste contexto, foram colocados amostradores passivos em locais selecionados segundo pressões significativas de origem urbana, agrícola, pecuária e industrial.

O tempo de exposição de aproximadamente 30 dias dos amostradores passivos, garante para a maioria das substâncias condições de equilíbrio entre as fitas para substâncias não polares (“SPMD - semi-permeable membrane device”), os discos para substâncias polares (“POCIS - polar organic compounds integrative sampler”) e o meio aquático, garantindo a



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

absorção e adsorção respetivamente, da grande maioria dos contaminantes orgânicos existentes na coluna de água.

Os materiais absorventes ou adsorventes polares e não polares respetivamente, foram colocados na coluna de água numa gaiola de proteção a cerca de 50 cm da superfície.

Durante o período em que permanecem na coluna de água, ocorre a acumulação nos amostradores passivos dos contaminantes dissolvidos na água, que serão subsequentemente avaliados em termos qualitativos.

Depois de recolhidos os dispositivos com os amostradores passivos da coluna de água e transportados refrigerados, as fitas (SPMD) e os discos (POCIS) foram congelados a (-18°C) para posterior análise.

Em 2016 e 2017 foram seleccionadas para colocação de amostradores passivos, 12 estações de monitorização de águas superficiais, abrangendo as 8 Regiões Hidrográficas do continente:

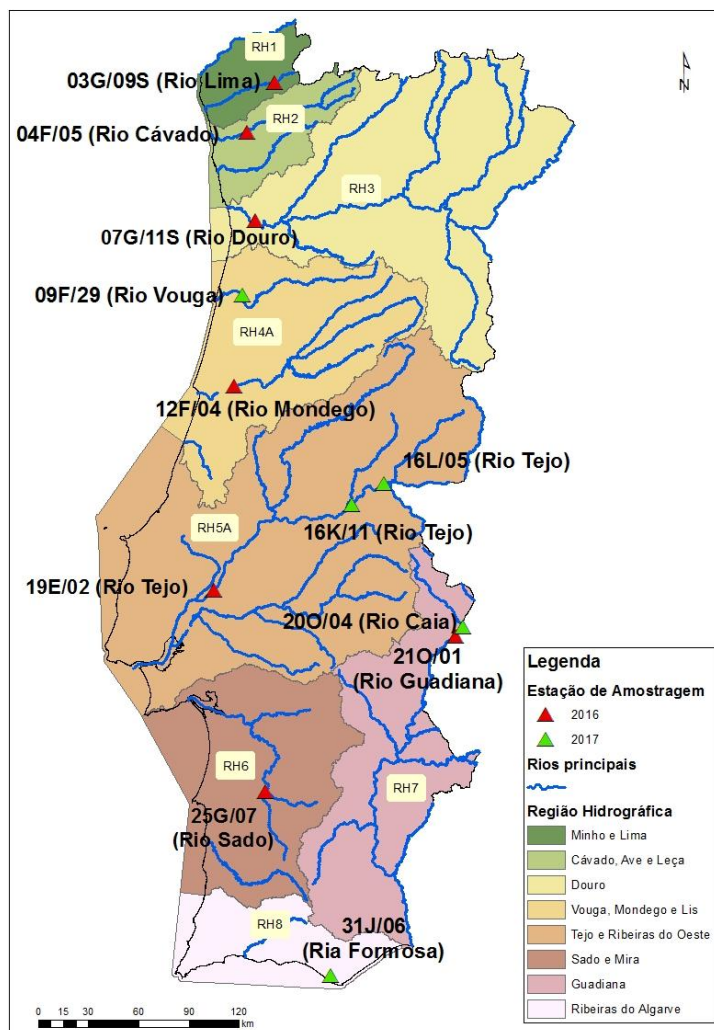


Figura 1- Estações de amostragem passiva (2016-2017)

- Estação “Alb. Touvedo_est 2 sup – CCHE” (03G/09S), no rio Lima, Região Hidrográfica Minho e Lima (RH 1).
- Estação “Penide (Areias Vilar)” (04F/05), no rio Cávado, RH Cávado, Ave e Leça (RH 2).
- Estação “Alb. Crestuma_est 2 sup – CCHE” (07G/11S), no rio Douro, RH Douro (RH 3).
- Estação “Angeja (Ria de Aveiro)” (09F/29), no rio Vouga, RH Mondego, Vouga e Lis (RH 4A).
- Estação “Ponte Formoselha” (12F/04), no rio Mondego, RH Mondego, Vouga e Lis (RH 4A).
- Estação “Perais 2” (16L/05), no rio Tejo, RH Tejo e Ribeiros do Oeste (RH 5A).
- Estação “Alb. Fratel 1” (16K/11), no rio Tejo, RH Tejo e Ribeiros do Oeste (RH 5A).
- Estação “Valada_Tejo” (19E/02), no rio Tejo, RH Tejo e Ribeiros do Oeste (RH 5A).



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

- Estação “Rio Sado” (25G/07), no rio Sado, RH Sado e Mira (RH 6).
- Estação “Caia-Posto Fiscal” (20O/04), no rio Caia, RH Guadiana (RH 7).
- Estação “Monte Vinha” (21O/01), no rio Guadiana, RH Guadiana (RH 7).
- Estação “Ria Formosa - Aeroporto” (31J/06), na ria Formosa, RH Ribeiras do Algarve (RH 8).

3- DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DE SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS POLARES E NÃO-POLARES PRESENTES NA ÁGUA SUPERFICIAL

Após extração prévia dos discos POCIS (“*polar organic chemical integrative sampler*”) a metodologia usada para identificação das substâncias adsorvidas no extrato orgânico obtido anteriormente, foi analisado num sistema de cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada à espectrometria de massa de ultra resolução quadrupólo-tempo de voo (UPLC/QTOF-MS), foi realizado um *screening* aplicando o *Find Compounds-Chromatogram* (Target Analysis, Bruker) que cria um “*base peak chromatogram*” para os valores de *m/z* acima de um limiar com um valor de intensidade pré-definido.

O critério usado foi o seguinte: (1) precisão de massa 2 mDa e 5 ppm para os picos monoisotópicos; (2) um limiar (≤ 50 sigma) para o ajuste da distribuição isotópica, onde mSigma representa uma boa precisão do ajuste entre a distribuição isotópica calculada e medida (massa e razão do pico); (3) o *score* do pico, considerando apenas picos com razão área do pico/intensidade do pico maior que 3; (4) a presença de aductos característicos: $[M+H]^+$, $[M+Na]^+$ e $[M+NH_4]^+$ para o modo ESI (+); $[M-H]^-$ para o modo ESI(-).

Valores com um desvio de massa menor que 5 ppm e mSigma inferior a 100 foram considerados aceitáveis para confirmação positiva (mSigma < 100, aceitável, < 50 bom, e < 25 excelente). Após o *screening* no Target Analysis, utilizou-se as potencialidades do Data Analysis para validar os dados.

Para garantir o controlo de qualidade desta metodologia, o passo da extração dos discos POCIS foi realizada por três vezes e o sistema UPLC-TOF-MS foi controlado com o padrão Cafeína D₁₃.

Para a fita SPMD (“*semi-permeable membrane device*”) e após extração prévia, a metodologia usada para identificação das substâncias orgânicas foi a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS) no modo de corrente iónica total e os espectros correspondentes aos picos cromatográficos detetados foram comparados com as bibliotecas existentes no equipamento, nomeadamente NIST, Wiley6, Mainlib e GPlib, sendo assim identificados os compostos desconhecidos, através da apresentação do seu nome e/ou do seu número de CAS.

No caso da fita SPMD (“*semi permeable membrane device*”), o passo de extração foi realizado por duas vezes para garantir na totalidade a remoção da eventual presença de compostos não polares, e foi controlada a sensibilidade do sistema GC-MS com o padrão interno Antraceno D₁₀.

4- RESULTADOS PRELIMINARES

Os resultados de substâncias não polares (tendo por base as fitas SPMD) não revelaram a presença de substâncias que preferencialmente se agregam à matéria em suspensão na coluna de água, no âmbito das substâncias prioritárias, e designadamente os poluentes orgânicos persistentes (POPs).

Foram detetadas substâncias naturais como aldeídos, estrogéneos de origem vegetal (β sesterol), produtos de origem industrial, como os dimetilsiloxanos persistentes no ambiente largamente usado em tintas, cosméticos.

No caso das substâncias polares (discos POCIS), os resultados revelaram a presença de medicamentos de ação farmacológica e pesticidas.

Na figura 2 estão representados os medicamentos de ação farmacológica detetados em 2016-2017, nas 12 estações de amostragem passiva da figura 1.

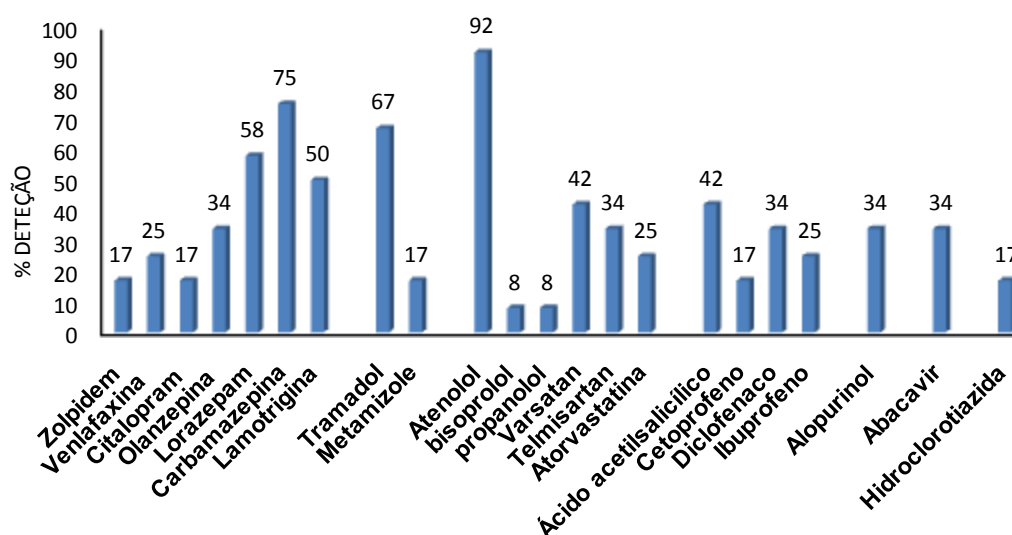


Figura 2- Detecção de medicamentos de ação farmacológica nas 12 estações

Os medicamentos detetados fazem parte dos seguintes grupos de ação farmacológica:

●Sistema nervoso central:

Hipnóticos - zolpidem

Antidepressores – venlafaxina, citalopram.

Antipsicóticos – olanzepina

Ansiolíticos – lorazepam

Antiepiléticos – carbamazepina, lamotragina.

●Aparelho cardiovascular:

Antihipertensores – varsantam, telmisartan.

Beta bloqueadores – atenolol, bisoprotol, propranolol.

Antidislipídemicos – atorvastatina.

●**Anti-inflamatórios:**

Anti-inflamatórios não esteroides – ácido acetilsalicílico, ketoprofeno, diclofenaco, ibuprofeno.

●**Analgésicos:**

Ação central – tramadol, metamizole.

●**Diuréticos:**

Utilizados como hipertensores – hidroclorotiazida.

●**Anti-infecciosos:**

Antivíricos – abacavir.

●**Antirreumáticos:**

Alopurinol

O estudo de largo espectro efetuado permitiu concluir que os principais grupos de medicamentos de ação farmacológica encontrados nas águas superficiais foram os de ação central, isto é, os hipnóticos, os antidepressores, os antipsicóticos, os ansiolíticos, os antiépiléticos, e os analgésicos e os beta bloqueadores do aparelho cardiovascular.

Em termos de dispersão geográfica, o atenolol, a carbamazepina e o tramadol, são os que apresentam maior número de deteções nas 12 estações estudadas.

A principal origem destas substâncias nas águas superficiais, são as ETAR urbanas cujo efluente final, devido a deficiente remoção, frequentemente as apresenta.

Sobre o ácido acetilsalicílico, a sua proveniência pode estar ligada à pecuária, o consumo deste medicamento está associado ao bem-estar animal.

Quando é consumido por humanos, o ácido acetilsalicílico é metabolizado e poderá aparecer no ambiente como ácido salicílico.

Antibióticos:

Os resultados preliminares obtidos para os antibióticos são referentes às estações Angeja (rio Vouga); Caia-Posto Fiscal (rio Caia) e Ria Formosa-Aeroporto (Faro), conforme figura 3.

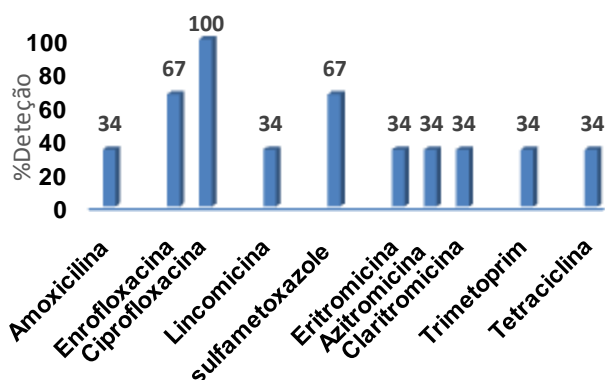


Figura 3 - Deteção de antibióticos em 3 estações de amostragem passiva.



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

A enrofloxacinina antibiótico de uso veterinário, é indicador de pressões de origem de pecuária.

A ciprofloxacina de uso exclusivo humano, pode ainda ser encontrada em águas superficiais devido à enrofloxacinina no ambiente aquático se degradar em ciprofloxacina.

De acordo com a Tabela 1, tendo em conta a sua deteção nas águas superficiais, podemos aferir da sua origem humana e/ou veterinária.

Tabela 1 – Consumo de antibióticos 2011

Antibióticos	consumo (toneladas) 2011	
	humano	veterinário
Amoxicilina	50,901	21,227
Enrofloxacinina	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

Almeida A., et al (2014), Human and Veterinary Antibiotics Used in Portugal-A Ranking for Ecosurveillance.

Na figura 4 estão representados os pesticidas detetados em 2016-2017, nas 12 estações de amostragem passiva da figura 1.

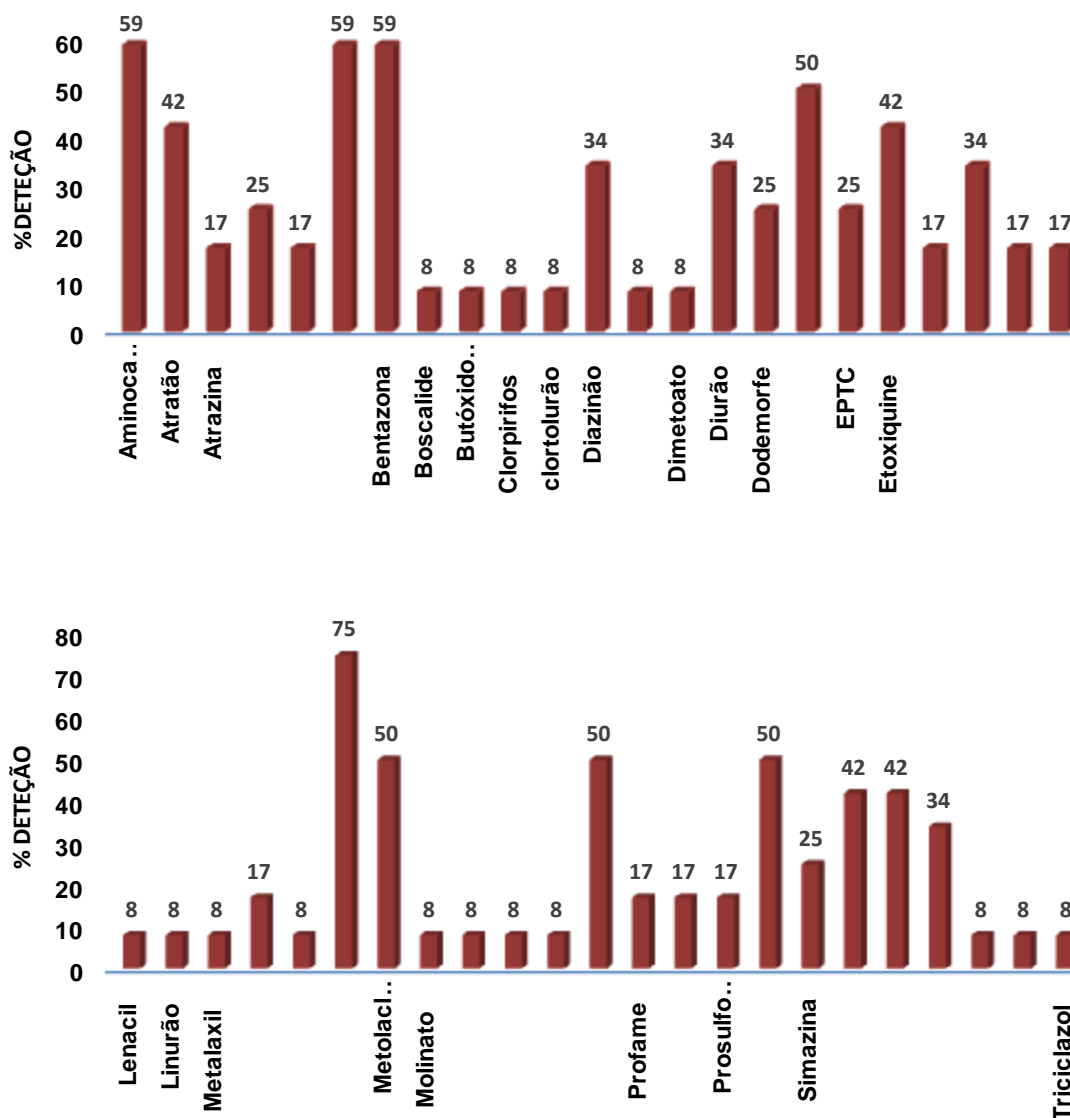


Figura 4- Deteção de pesticidas nas 12 estações de amostragem passiva

Grupos de pesticidas detetados:

Inseticidas e acaricidas: aminocarbe, bentiocarbe, butóxido de piperonila, clorpirifos (v.a.), diazinão, dimetoato (v.a.), fenoxicarbe (v.a.), imidaclopride (v.a.), metolcarbe, pimeprozina (v.a.), pirimicarbe (v.a.), tebufenozide (v.a.), tiaclopride (v.a.).

Herbicidas: atrató, atrazina, benfuresato, bentazona (v.a.), clortolurão (v.a.), dimetilamida (v.a.), diurão, etofumesato (v.a.), EPTC, isoproterurão (v.a.), lenacil (v.a.), linurão (v.a.)



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

metamitrão (v.a.), metribuzina (v.a.), metolaclo, molinato, napropanide, penoxsulame (v.a.), profame, prosulcarbe (v.a.), simazina, terbutilazina (v.a.).

Fungicidas: azoxistrobina (v.a.), boscalide, dodeforme, etoxiquine, fenpropimorfe, metalaxil (v.a.), propiconazole (v.a.), rabendazole, tebuconazole (v.a.), tetraconazole (v.a.), tricloclazol (v.a.).

Não foram incluídos os pesticidas detetados uma única vez nas 12 estações, com exceção das substâncias prioritárias e pesticidas com venda autorizada (v.a.).

Dos grupos assinalados, os insecticidas metolcarbe e aminocarbe foram os mais detetados e que atualmente não constam da lista de pesticidas com venda autorizada da Direção-Geral de Alimentação e Veterinária (DGAV), relativamente aos herbicidas, a bentazona (v.a.) e o etofumezato (v.a.), a percentagem de deteção foi das mais elevadas assim como para os fungicidas tebuconazole (v.a.) e rabenzazole (não consta da lista de pesticidas com venda autorizada).

Os pesticidas detetados e que são substâncias prioritárias foram: atrazina, clorpirifos, diurão, isoproturão, simazina.

Foi também detetada nas estações Angeja (rio Vouga); Posto Fiscal (rio Caia) e Ria Formosa-Aeroporto (Faro) a varfarina, anticoagulante usado maioritariamente como rodenticida.

5- CONCLUSÕES

Ficou provado que a amostragem passiva é um método alternativo que nos dá muita informação adicional face aos métodos tradicionais (tendo por base amostras instantâneas), sendo considerada a melhor técnica disponível na monitorização qualitativa de vigilância e pesquisa alargada de compostos emergentes.

Com base nas avaliações efetuadas recorrendo a amostradores passivos, foram detetadas substâncias naturais e substâncias antropogénicas, nomeadamente vários pesticidas de uso agrícola e não agrícola e medicamentos de ação farmacológica de uso humano e pecuário.

Relativamente aos amostradores passivos SPMD (“*semi permeable membrane device*”), específicos para substâncias orgânicas não polares, foram detetados aldeídos, que podem ter origem natural nas plantas, produtos de origem industrial, como os dimetilsiloxanos, que pertencem ao grupo dos siloxanos, considerados na generalidade como persistentes no ambiente.

Pelo contrário, não foi detetada nenhuma substância que pertence à atual lista de substâncias prioritárias (incluindo as substâncias prioritárias perigosas) nas doze estações selecionadas, no que respeita à matriz água. Deste modo, foi possível despistar substâncias como os PCBs, pesticidas clorados e alguns POPs.

A utilização de amostradores passivos POCIS (“*polar organic chemical integrative sampler*”) na deteção qualitativa de substâncias orgânicas polares permitiu verificar a ocorrência de compostos alvo (substâncias prioritárias), bem como de compostos emergentes, nomeadamente de medicamentos de ação farmacológica de uso humano e/ou pecuário e de

pesticidas polares de uso agrícola, pecuário e/ou doméstico nas 12 estações de águas superficiais.

A deteção alargada de compostos emergentes por amostragem passiva permite avaliar a sua ocorrência ou ausência nas águas superficiais e assim direccionar os estudos futuros para as substâncias de interesse ambiental, para as já regulamentadas e excluir as que não são detetadas, minimizando os custos de monitorização e analíticos.

6- AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento deste estudo deveu-se ao esforço conjunto de uma equipa da APA, a quem muito se agradece, envolvendo os seguintes Departamentos e Divisões: Departamento de Recursos Hídricos (DRH) – Divisão do Estado Qualitativo da Água (DEQA) e Divisão de Avaliação das Disponibilidades da Água (DADA); Administração de Região Hidrográfica do Norte (ARH Norte) – Divisão de Planeamento e Informação (DPI); ARH Centro – DPI; ARH Tejo e Oeste – DPI; ARH Alentejo – DPI e Divisão do Alentejo Litoral e Baixo Alentejo (DALBA); ARH Algarve – DPI; Laboratório de Referência do Ambiente.

As análises laboratoriais foram desenvolvidas, em parte, pelo LAIST - Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico, por contratação.

Pela preciosa colaboração prestada, agradece-se também ao INFARMED - Autoridade Nacional do Medicamento e Produtos de Saúde, I.P.

Agradece-se às demais instituições e pessoas que colaboraram com a APA, tornando possível a realização do presente estudo, nomeadamente às seguintes entidades: Grupo AdP – Águas de Portugal; Águas do Norte; EPAL; Águas de Santo André.

Agradece-se também ao PO SEUR - Programa Operacional Sustentabilidade e Eficiência no Uso de Recursos pelo financiamento deste estudo, no âmbito do Projeto POSEUR-03-2013-FC-000001 – *“Melhoria da Avaliação do Estado das Massas de Água”*, mais especificamente na componente *“Desenvolvimento e implementação de métodos inovadores na avaliação de substâncias prioritárias, de substâncias da lista de vigilância e de compostos emergentes nas massas de água e de substâncias prioritárias no biota para a melhoria da avaliação do estado químico”*.



7, 8 e 9
Março 2018
ÉVORA
Évora Hotel

GESTÃO DOS
RECURSOS HÍDRICOS:
**NOVOS
DESAFIOS**

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Diretiva nº 2008/105/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de dezembro, alterada pela Diretiva n.º 2013/39/UE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de agosto de 2013, no que respeita às substâncias prioritárias no domínio da política da água.

Decreto-Lei n.º 103/2010, de 24 setembro, alterado e republicado pelo Decreto-Lei n.º 218/2015, de 7 de outubro, que estabelece normas de qualidade ambiental no domínio da política da água para as substâncias prioritárias.

Almeida A.,Duarte S.,Nunes R.,Rocha H., Pena A., Meisel L. (2014). Human and Veterinary Antibiotics Used in Portugal-A Ranking for Ecosurveillance. Toxics 2, 188-225; doi:10.3390/toxics2020188.