

SEMINÁRIO ESTADUAL ÁGUA DE SAÚDE

REVISÃO DA PORTARIA DE POTABILIDADE

Presença de Contaminantes Emergentes em água de Rio

Profa. Dra. Tânia Mara Pizzolato

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Química

LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA E AMBIENTAL - LQAA

tania.pizzolato@ufrgs.br

Contaminantes Regulamentados

Agrotóxicos:

Portaria Estadual: 50

Portaria Federal: 36

Dois princípios ativos são comuns as duas portarias

Possuem Valores máximos permitidos (VML)

- ✓ Utilizados nas agricultura na produção de alimentos em geral
- ✓ Fármacos e Agrotóxicos utilizados na medicina veterinária (possuem regulamentação para resíduos no alimento final)

Contaminantes Emergentes (CE)

Novos produtos químicos, sem regulamentação jurídica, cujo impacto ao ambiente e à saúde humana pouco se conhece. EPA-US (Environmental Protection Agency - United States).

- ✓ Normalmente utilizados no cotidiano das pessoas;
- ✓ Sua maioria não apresenta dados ecotoxicológicos;
- ✓ Dificuldade de previsão de efeitos em seres humanos e organismos aquáticos



Desreguladores endócrinos – substâncias químicas que podem interferir no sistema endócrino de organismos (humanos e animais) produzindo alterações adversas na reprodução, sistema neurológico e imunidade.

Várias substâncias naturais e sintéticas podem causar estes efeitos. Exemplos: fármacos, dioxinas, bifenilas policloradas, DDT e outros pesticidas, plastificantes (bisfenol A). São encontrados em materiais plásticos, vasilhame de metal, detergentes, retardantes de chama, alimentos, brinquedos, cosméticos e agrotóxicos.

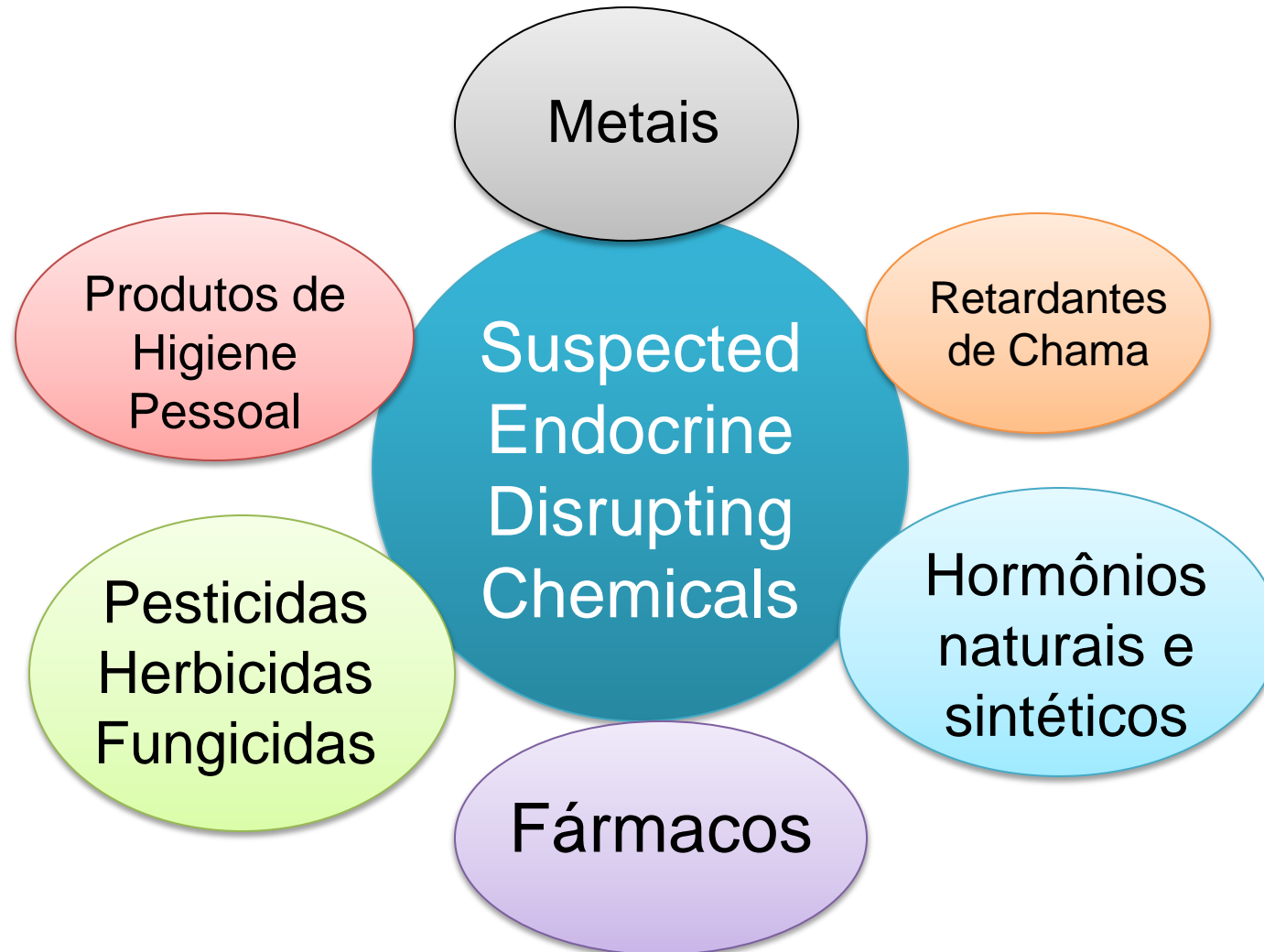
- Mesmo em nível de traços podem provocar efeitos hormonais em seres vivos
- Diminuição da fertilidade de aves e peixes
- Feminilização e hermafroditismo de peixes e animais selvagens
- Diminuição da viabilidade de ovos de peixes

GIULIVO, M.; Lopez de Alda, M.; Capri, E.; Barceló, D. Environ. Res. 151, 551-264 (2016)

MILLS, L. J.; CHICHESTER, C. Review of evidence: are endocrine-disrupting chemicals in the aquatic environment impacting fish populations? **Sci Total Environ**, v. 343, n. 1-3, p. 1-34, May 1 2005.

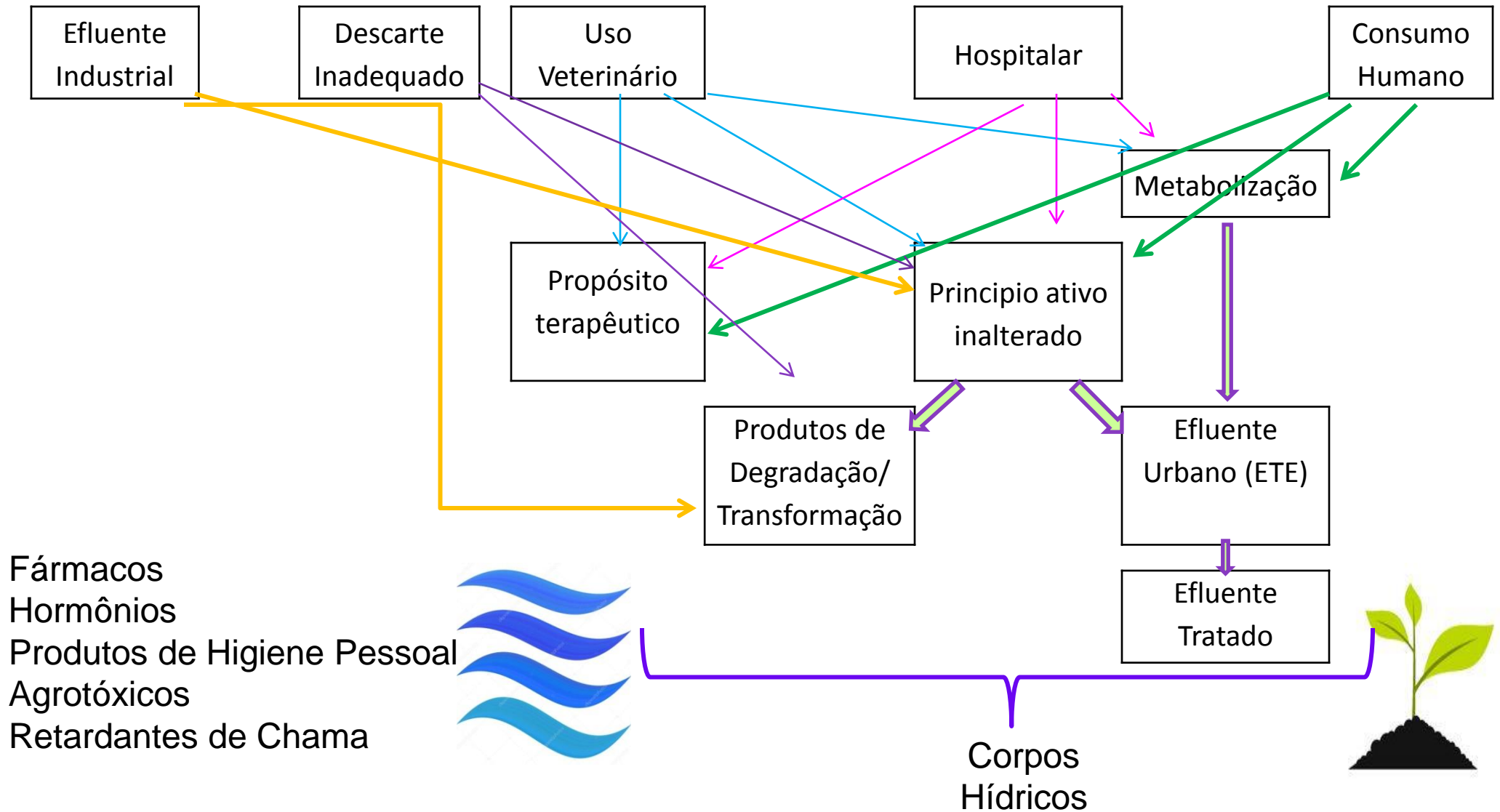
Quem são os compostos suspeitos de serem desreguladores endócrinos?

LQAA



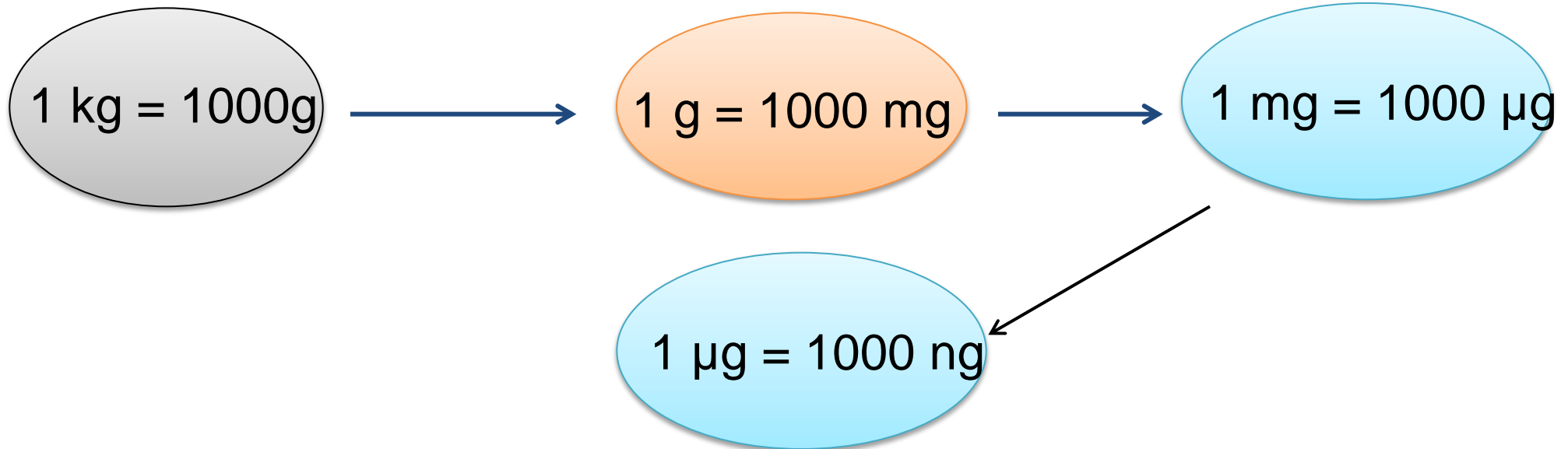
Rota dos Contaminantes no Ambiente

LQAA



Quais os níveis de concentração?

LQAA

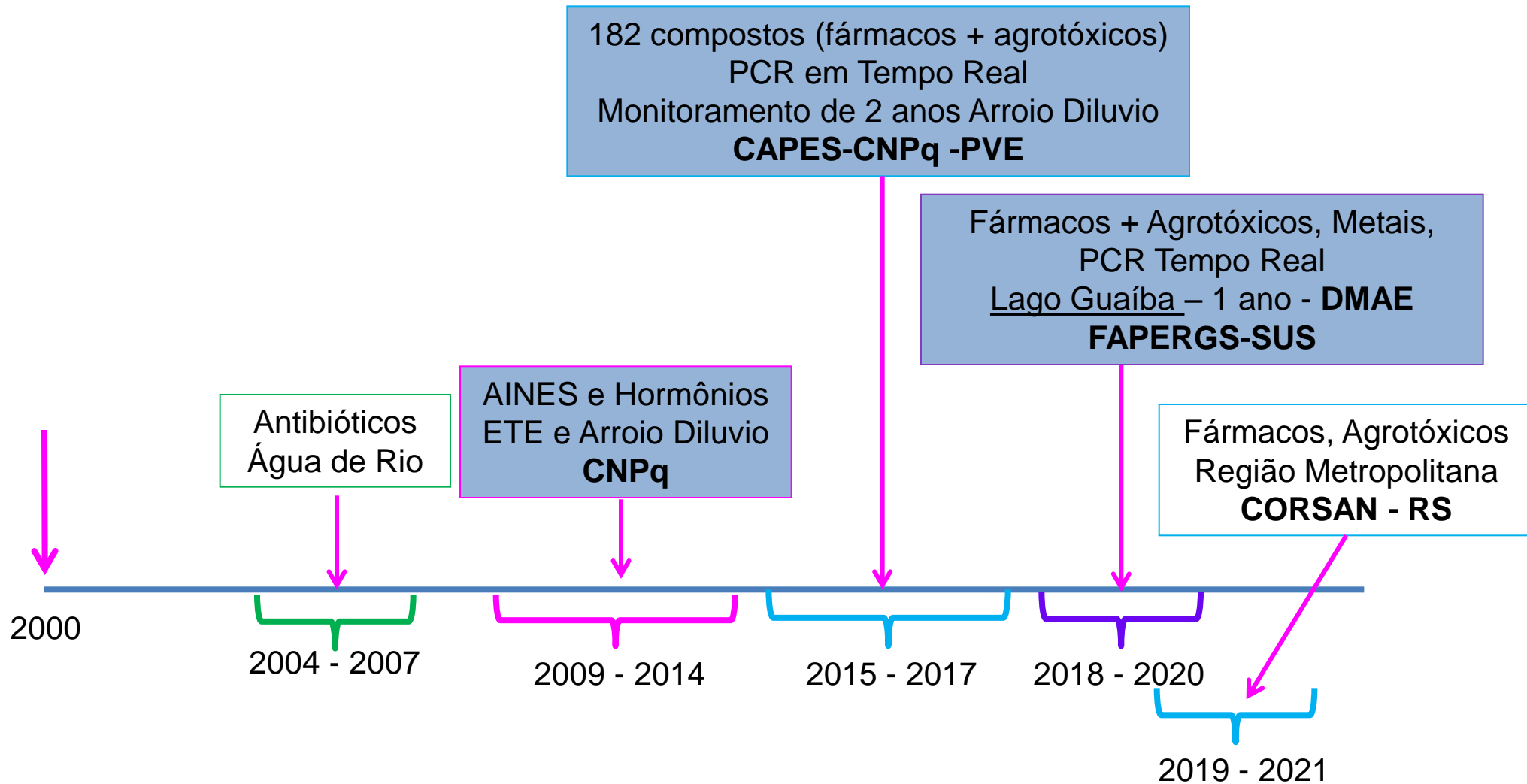


Água Potável

Alguns dados da Portaria Estadual:

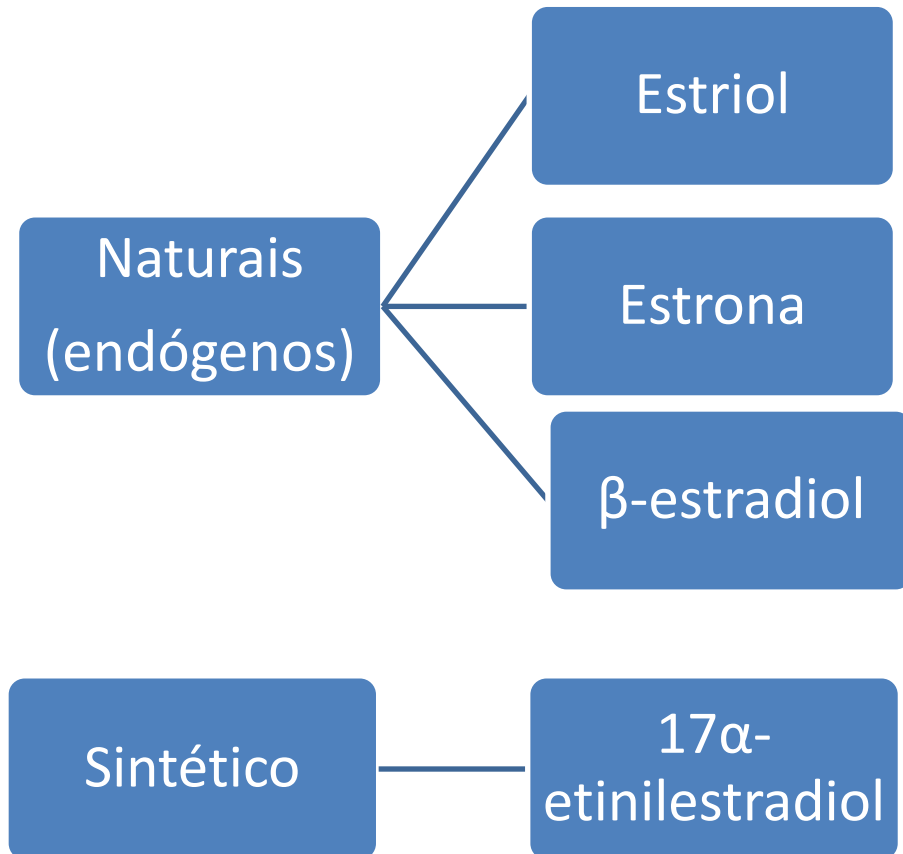
Atrazina = 2 µg/L
Lindano = 2 µg/L
Diuron = 90 µg/L
Mancozebe = 180 µg/L
Tebuconazol = 180 µg/L

As = 0,01 mg/L
Pb = 0,01 mg/L
Cu = 2 mg/L
Cr = 0,05 mg/L
Hg = 0,001 mg/L



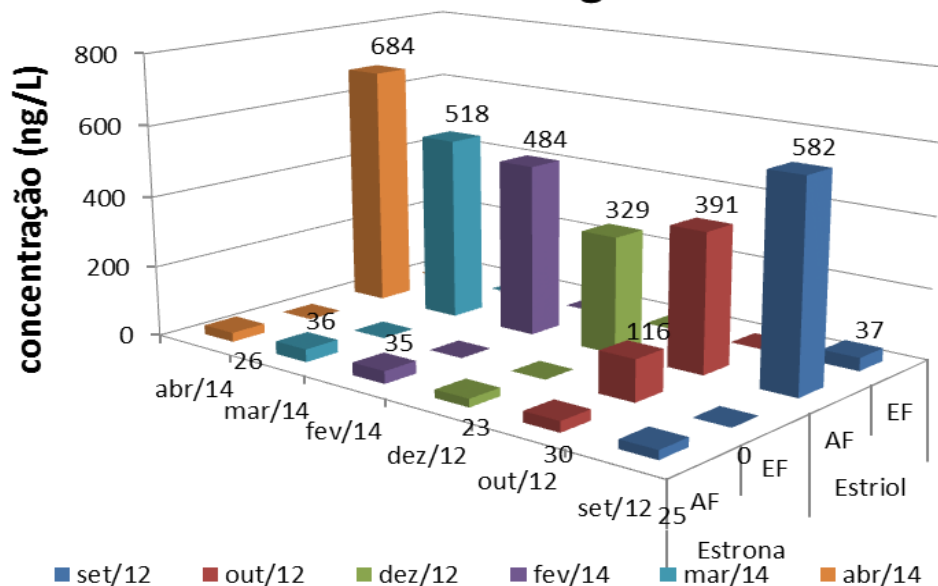
Principais hormônios que podem ser encontrados no ambiente

LQAA



	Microvilar	Diane	Primera	yasmin
Etinilestradiol	30 µg	35 µg	20 µg	30 µg
Levonorgestrel	150 µg			
Acetato de ciproterona		2 mg		
Desogestrel			150 µg	
Drospirenona				3 mg

Hormônios Endógenos em ETE



Hormônios em água de rio

(Risk Assessment of the equivalent estrogenic activity, estradiol equivalent (EEQ))

	Agosto 2012			Setembro 2012			Outubro 2012			EEQ	class
	E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3		
Sinos	8,8	0	0	22	0	54	6,2	0	0	1 – 10 ng L ⁻¹	At risk
Gravatái	0	0	0	0	0.	0	0	0.	0.	< 1	No risk
Dilúvio	125	0	716	541	46	66	106	29	76	> 10 ng L ⁻¹	High risk

2009 - 2014

- Dallegrave, A – Dissertação de Mestrado, PPGQ – UFRGS, 2012

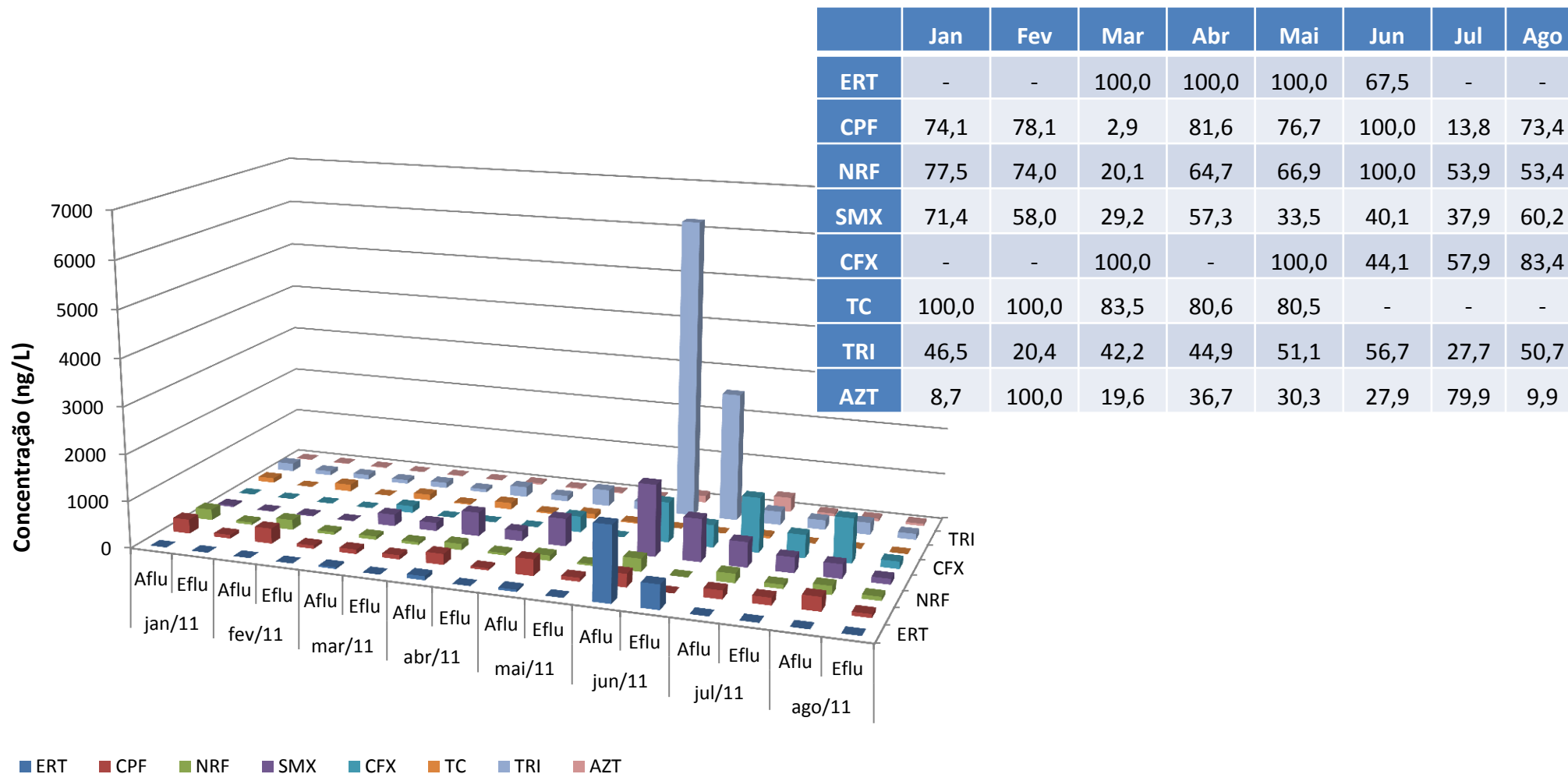
- GREEN, C. et al. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 13, p. 7224-7232, Jul 2 2013. ISSN 0013-936X.

Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) - 2011 – Projeto CNPq Antibióticos Quantitativo LC-MS/MS

LQAA

Laboratório de Química
Analítica e Ambiental

Porcentagem de remoção dos antibióticos após o tratamento da ETE, em cada mês



Concentration range for the pharmaceuticals in the Influent and Effluent (µg/L)

Pharmaceuticals	Dec. 2013		Feb. 2014		Mar.2014		Apr.2014		May 2014		ocurrence
	Influent	Effluent	Influent	Effluent	Influent	Effluent	Influent	Effluent	Influent	Effluent	
<i>Cocciostats – growing stimulants</i>											
Narasina	nd	nd	0.1 - 1	0.1 - 1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1/1
Decoquinat	nd	nd	nd	nd	> 1	nd	nd	nd	nd	nd	1/0
<i>NSAIDs</i>											
Diclofenaco	nd	nd	0.1 - 1	< 0.1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1/1
Cetoprofeno	nd	nd	> 1	0.1 - 1	> 1	nd	> 1	nd	> 1	nd	4/1
Phenylbutazone	nd	nd	> 1	> 1	> 1	> 1	> 1	> 1	> 1	> 1	4/4
Propifenazona	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
<i>Beta-blockers</i>											
Atenolol	0.1 - 1	nd	0.1 - 1	< 0.1	0.1 - 1	nd	0.1 - 1	< 0.1	> 1	< 0.1	5/2
Carvediol	nd	nd	nd	nd	0.1 - 1	nd	> 1	nd	0.1 - 1	nd	3/0
Labetalol	nd	nd	0.1 - 1	0.1 - 1	0.1 - 1	0.1 - 1	nd	nd	0.1 - 1	nd	3/2
Metoprolol	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	nd	nd	0.1 - 1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	4/4
Propanolol	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	nd	nd	0.1 - 1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	4/4
Sotalol	< 0.1	< 0.1	nd	nd	nd	nd	0.1 - 1	0.1 - 1	< 0.1	< 0.1	3/3
<i>Corticoids</i>											
Prednisolona	0.1 - 1	0.1 - 1	nd	nd	> 1	nd	> 1	nd	0.1 - 1	nd	3/2
Prednisona	nd	nd	nd	nd	nd	nd	> 1	nd	0.1 - 1	nd	2/0
Betametasona	> 1	0.1 - 1	> 1	0.1 - 1	> 1	nd	> 1	nd	> 1	0.1 - 1	5/3

Dados entre 2011 – 2013

Antibióticos – AINES – Hormônios

Projeto CNPq

LQAA

Laboratório de Química
Analítica e Ambiental

Dados obtidos entre 2011 - 2013

	ETE piloto	Diluvio	Faixa de conc.
ANTIBIOTICOS	100% (20 a 100%)	90%	n.d – 1,5 µg/L
AINES	100% (60 a 100%)	90%	n.d. – 25 µg/L
HORMÔNIOS E1, E2, E3	67 a 22% (30 a 100%)	Gravatai- n.d. Sinos +	6,2 – 716 ng/L

[Ying et al., 2002](#), E1 e E3 são os hormônios mais excretados pelo ser humano.

[Nash et al., 2004](#) E2 em concentrações acima de 1 ng L⁻¹ podem afetar a reprodução de peixes.

NASH, J. P. et al. Long-term exposure to environmental concentrations of the pharmaceutical ethynylestradiol causes reproductive failure in fish. **Environmental Health Perspectives**, v. 112, n. 17, p. 1725-1733, Dec 2004

YING, G. G.; KOOKANA, R. S.; RU, Y. J. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. **Environment International**, v. 28, n. 6, p. 545-551, Dec 2002

Os impactos dos resíduos gerados a partir dessas substâncias incluem:

- ✓ Resistência dos patógenos através da longa exposição à substância;
- ✓ Maior variação genética;
- ✓ Transferência de genes resistentes a antimicrobianos de micro-organismos não patogênicos para os patogênicos;
- ✓ Impacto na saúde humana;
- ✓ Efeitos ecotóxicos em outros organismos no ambiente aquático e terrestre;

Wise, R., *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* **2002**, 585-586

Du, L.; Liu, W. *Agronomy for Sustainable Development* **2012**, 32, 309–327.

Xian, Q.; Hu, L.; Chen, H.; Chang, Z.; Zou, H. *Journal of Environmental Management* **2010**, 91, 2657-2661

Peng, X.; Zhang, K.; Tang, C.; Huang, Q.; Yu, Y., Cui, J. *Journal of Dynamic Environmental Monitoring* **2011**, 13, 446

Arroio Dilúvio

Modelo utilizado para avaliar os sistemas propostos – CAPES CNPq PVE

LQAA



Um ponto de amostragem foi utilizado no rio dos Sinos ($29^{\circ}45'32.4''S$ $51^{\circ}08'53.6''W$) e um no rio Gravataí ($29^{\circ}57'41.8''S$ $51^{\circ}06'28.5''W$).

ANTIBIOTICOS – Arroio Diluvio – 2014 – 2017 -2018

LQAA

Azitromicina
Ciprofloxacino
Cefalexina
Clindamicina
Norfloxacino
Sulfametoxazol
Sulfadiazina
Trimetoprim



n.d. até 600 ng/L

- L. Jank, R.B. Hoff, F.J.da Costa and T.M. Pizzolato; *Simultaneous determination of eight antibiotics from distinct classes in surface and wastewater samples by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography–electrospray ionisation mass spectrometry*, **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, 2014.

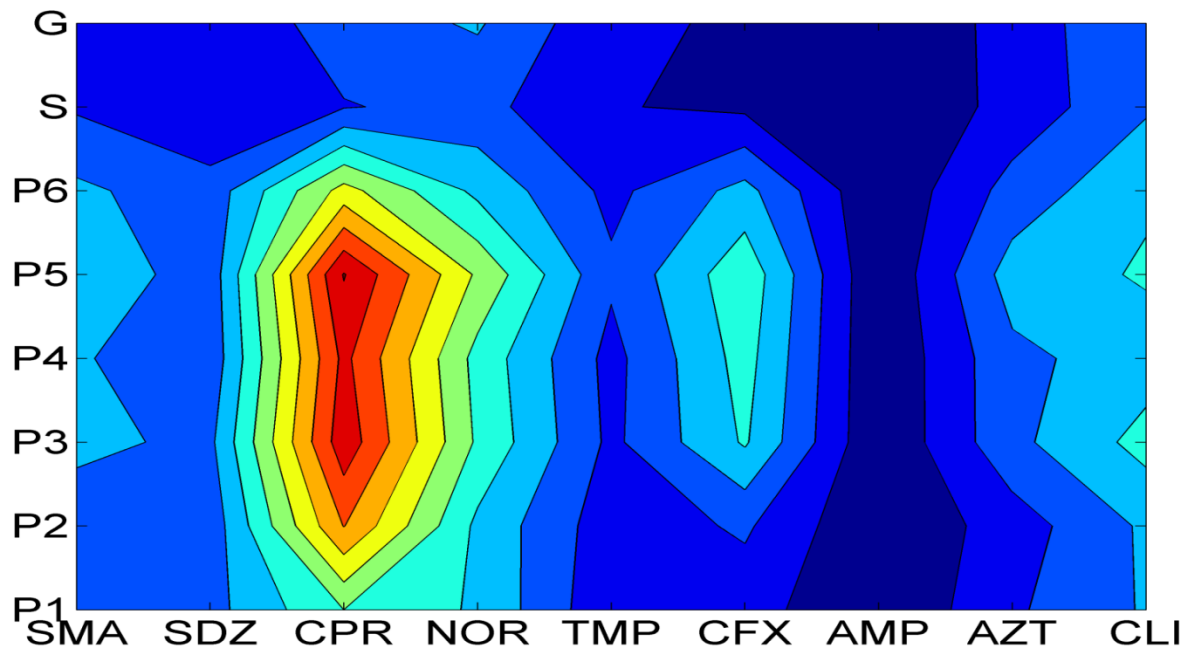
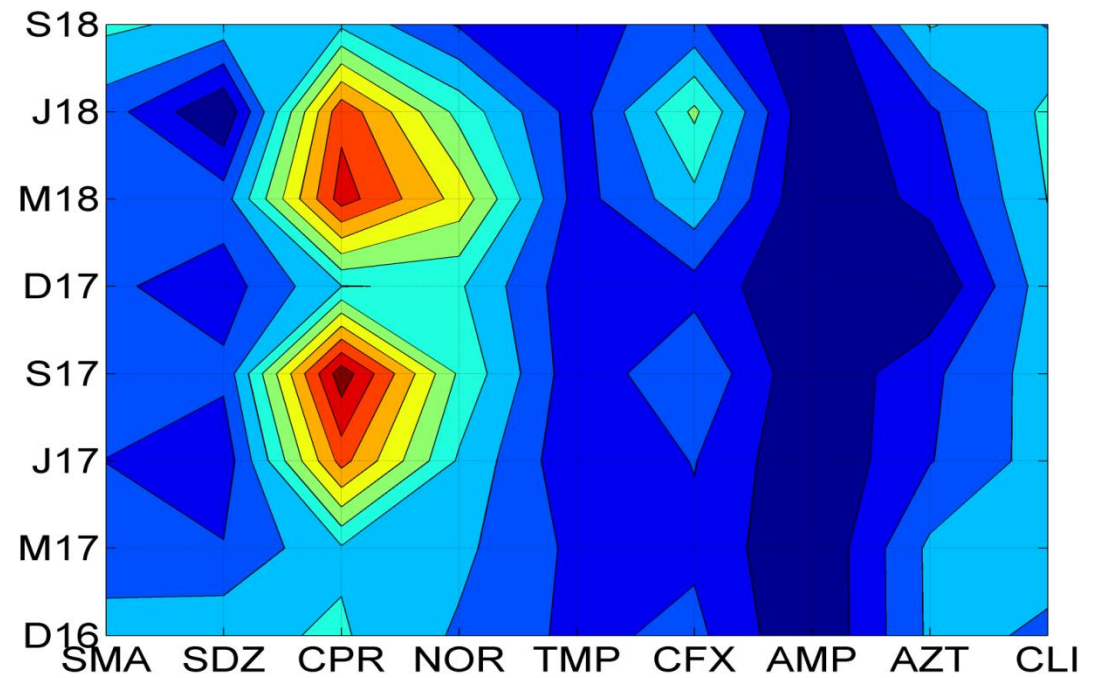
- Arsand, J.B. Tese de Doutorado, PPGQ-UFRGS, 2019

ANTIBIÓTICOS

Pontos



Mês / ano

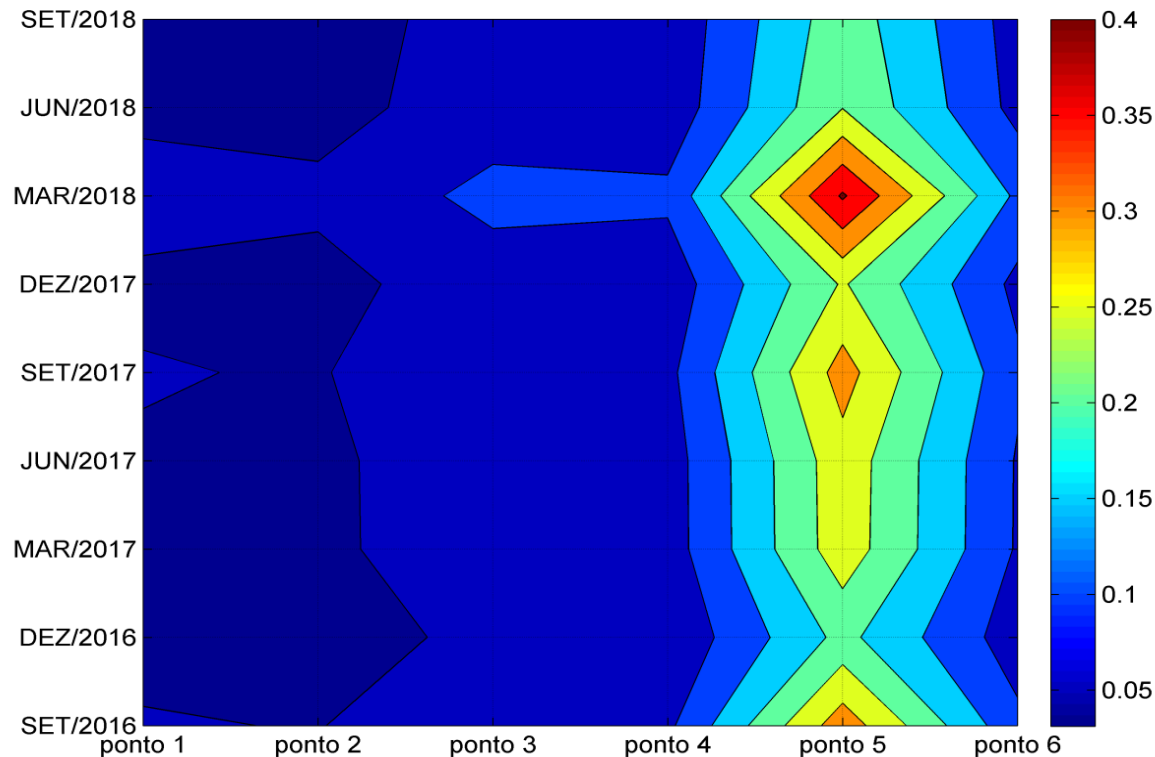


Compostos presentes no Arroio Diluvio 2017-2018 CAPES CNPq PVE

LQAA

A inspeção dos valores do tensor \mathbf{G} , mostrou que a tríade mais significativa para o modelo corresponde a combinação 1 x 1 x 2.

Isto permitiu obter um mapa de distribuição espacial dos compostos em função das estações do ano e pontos de coleta.



Mapa de distribuição dos compostos obtidos pelo modelo Tucker, espacial e temporal.

“*Screening*” de fármacos e no Arroio Dilúvio – CAPES CNPq PVE

LQAA

PORTARIA Nº 3.733, DE 22 DE NOVEMBRO DE 2018

Estabelece a Relação Nacional de Medicamentos Essenciais - Rename 2018 no âmbito do Sistema Único de Saúde (SUS) por meio da atualização do elenco de medicamentos e insumos da Relação Nacional de Medicamentos Essenciais - Rename 2017.

REMUME - Arquivo atualizado em 18.02.2019

68 – classificados como “Medicamentos Básicos”

13 – classificados como “Controlados”

10 – classificados como “de uso Ambulatorial”

06 – Classificados como “Controlados Injetáveis”

69 princípios ativos disponibilizados pelo REMUME - Porto Alegre.

18 princípios ativos do REMUME estão no método de “*screening*”.

12 que foram encontrados no Dilúvio estão na lista do REMUME.

7 dos encontrados no Arroio Dilúvio não estão na lista do REMUME

188 total – 90 fármacos monitorados na água do Arroio Dilúvio entre 2017 - 2018, sendo que 19 deles estão presentes nas amostras analisadas.

Agrotóxicos e Fármacos: Arroio Diluvio, Rio dos Sinos e Gravataí 2017-2018

LQAA

Portaria para água potável

	Diluvio	Sinos	Gravataí	Princípio ativo	Ação/ cultura	Portaria	VMP (ug/L)	Diluvio	Gravataí	Sinos
Ác. Mefenâmico	x									
Ampicilina	x									
Atenolol	x	x	x							
Cafeína	x	x	x	DEET	repelente de mosquitos	-	-	x	x	x
Cefalexina	x	x	x	AZOXISTROBINA	Fungicida (grãos)	-	-	x	x	x
Ciprofloxacino	x		x	CARBENDAZIM	Fungicida (frutas)	F, E		x	x	
clindamicina	x			CIPROCONAZOL	Fungicida (grãos, frutas)	E	60	x	x	x
Diclofenaco	x	x	x	DIURON	herbicida (frutas)	F	90	x	x	x
Lidocaina	x	x	x	ESFENVALERATO	Inseticida (gãos, frutas)	-	-	-	x	-
Metoprolol	x	x	x	IMAZAPIC	Hebicida (arroz, frutas)	-	-	-	x	-
Naproxeno	x	x	x	IMAZAPIR	Herbicida (grãos)	-	-	-	x	x
Norfloxacino	x	x	x	IMIDACLOPRIDO	Inseticida (grãos, frutas)	E	300	x	x	x
Paracetamol	x	x	x	PROPICONAZOL	Fungicida (grãos)	-	-	x	x	x
Propranolol	x	x	x	TEBUCONAZOL	Fungicida (frutas)	F	180	x	x	x
Pednisolona	x			TIAMETOXAN	Inseticida (Frutas)	E	120		x	x
Prednisona	x			TRICICLAZOLE	Fungicida (arroz)	E	180	x	x	x
Sotalol	x									
Sulfadiazina		x	x							
Sulfametoxazol		x	x							
Trimetoprim		x	x							

Faixa de concentração:
 Agrotóxicos menor que 100 ng/L
 Fármacos: 800 ng/L

Lago Guaíba – Arroio Dilúvio

Comparação – PPSUS FAPERGS CNPq

LQAA

Atrazina }
 Carbendazim } n.d. – 50 ng/L

Carbofuran < 1,6 ng/L

Diuron < 0,24 ng/L

Flutriafol < 0,093 ng/L

Imazetapir < 0,016 ng/L

Tebuconazole < 0,08 ng/L

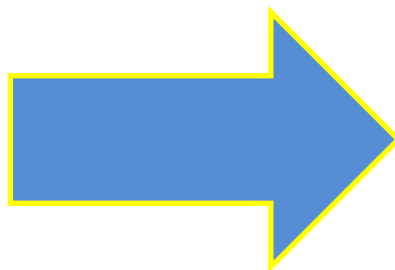
Fármacos: n.d. – 600 ng/L

FÁRMACOS	REMUME	Lago Guaíba 2019	Dilúvio 2017-2018
ác mefenamico		X	X
Acetaminofeno		X	
ampicilina	X		X
atenolol	X	X	X
Carbamazepina		X	
cefalexina	X	X	X
Cetoprofeno		X	
Ciproconazol		X	
ciprofloxacino	X		X
clindamicina	X		X
diclofenaco		X	X
lidocaina		X	X
metoprolol	X	X	X
naproxeno			X
norfloxacino			X
paracetamol	X		X
prednisolona	X		X
prednisona	X	X	X
propranolol	X	X	X
sotalol			X
sulfadiazina	X		X
sulfametoxazol	X	X	X
trimetoprim	X		X

Agrotóxicos - *non target*

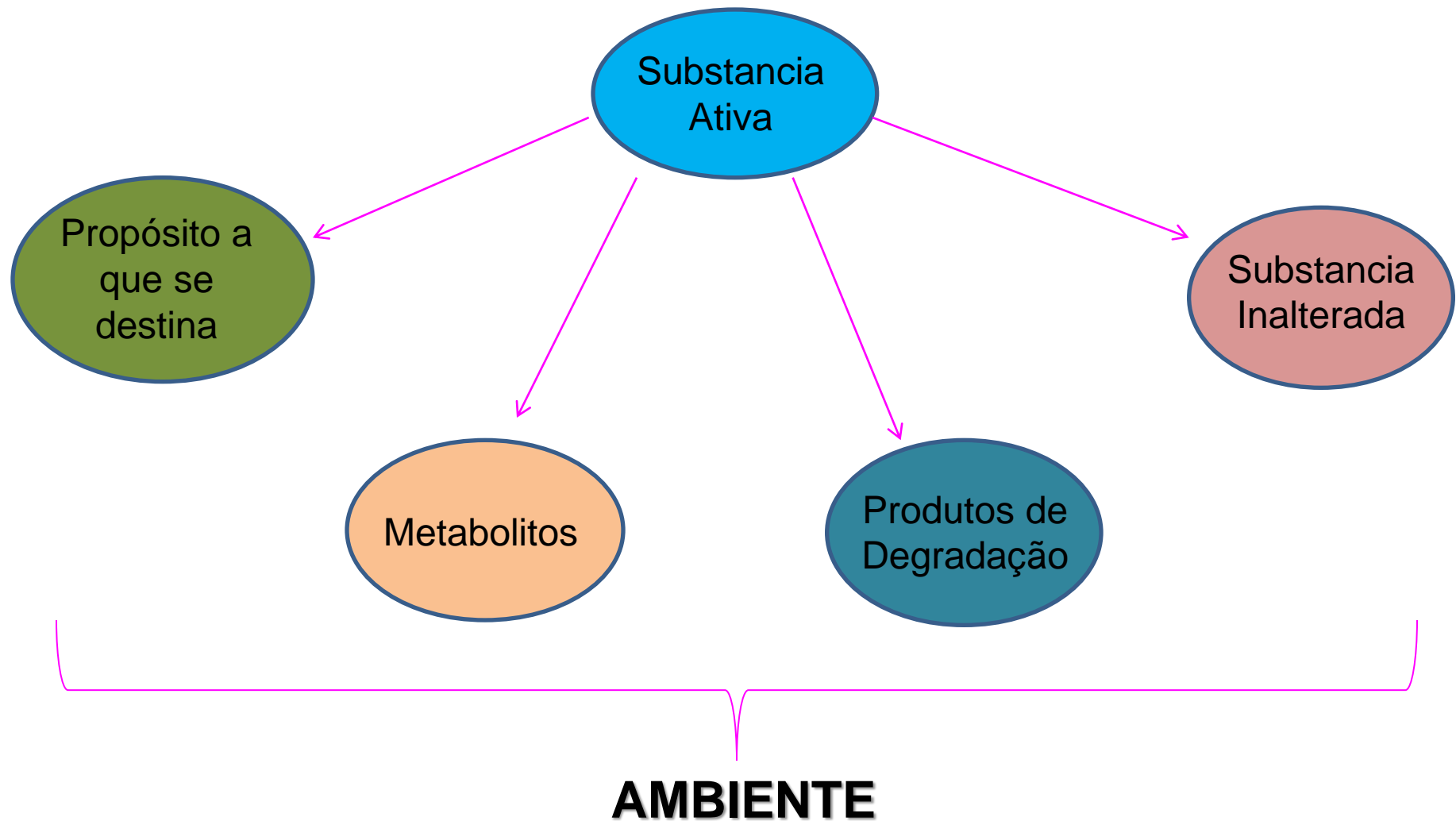
PPSUS FAPERGS CNPq

Bentazona,
Ciflumetofem,
Clomazone,
Dibrometo de diquat,
Etofenproxi,
Fenpiroximato,
Fenpropatrina,
Fluxaproxade,
Haloxifop-P-metílico,
Imazapique,
Ipconazole,
Mandipropamida,
Metconazol,
Pirimifos Metil,
Propanil,
Setoxidim,
Tifluzamida,
Tiram,
Triadimenol,
Triclopir-butotílico,
Espirodiclofeno,
Espiromesifeno.



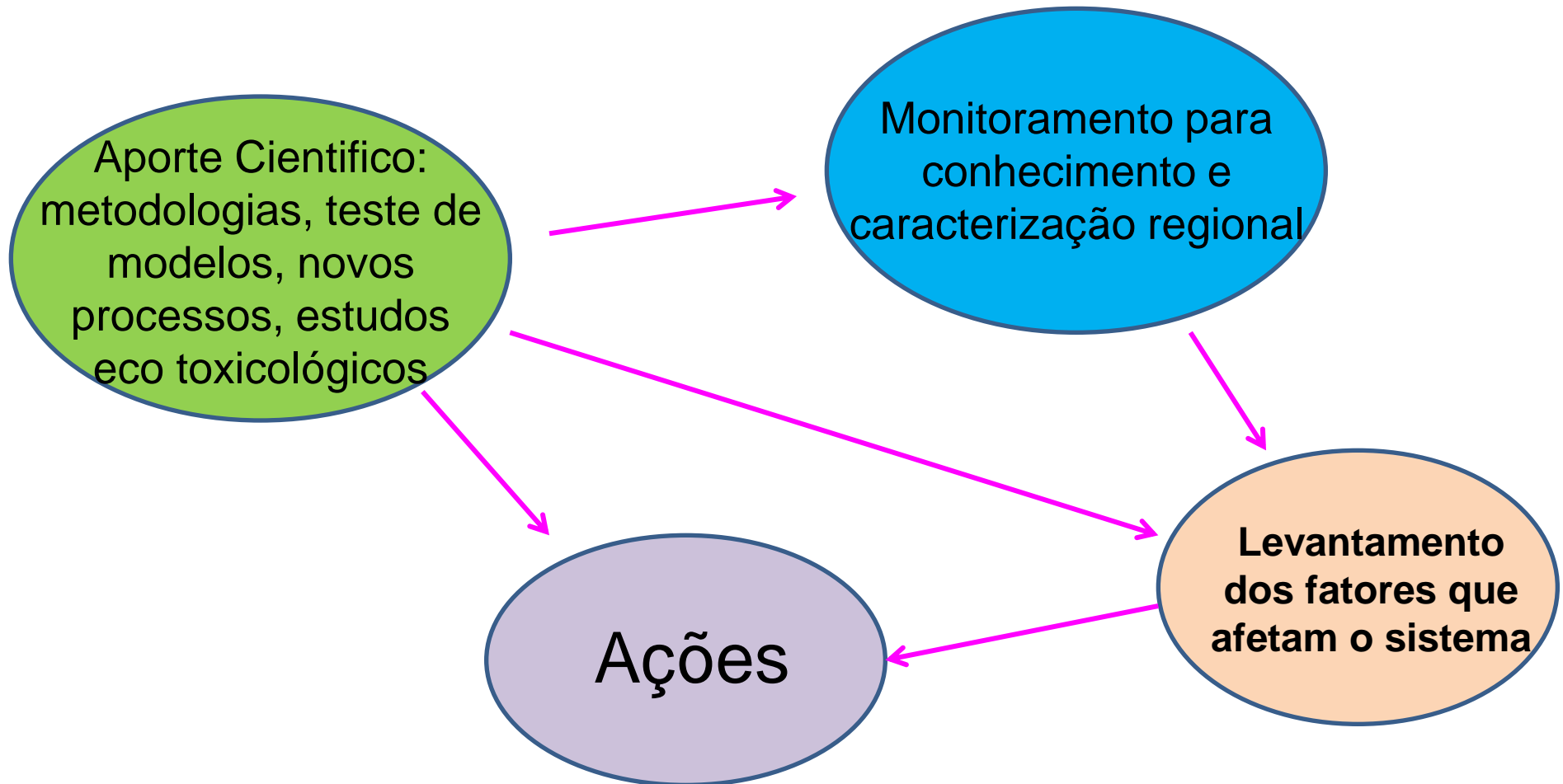
Não constam nas atuais Portarias
Estadual ou Federal

Estão entre aqueles
comercializados em 2018 na
região metropolitana



DADOS REGIONAIS

- Levantamento do consumo de substâncias (fármacos e agrotóxicos);
- Dados de toxicidade;
- Avaliação da presença destas substâncias considerando dados de monitoramento (fundamental para estabelecer a realidade das regiões);
- Possibilidade de tomada de ações.



Legislação de controle de resíduos de fármacos no ambiente

LQAA

EU 2013, revisou a lista de contaminantes a serem **vigiados**, que inclui :

-**Estrona (E1)**

-**17-betaestradiol (E2)**

-**17-alphaethinylestradiol (EE2).**

E2 e EE2 podem impactar o sistema endócrino de humanos e animais

-**diclofenaco**, o fármacos mais utilizado e mais persistente na Europa.

-**Alquilfenols (APs)** e seus produtos de degradação

-**Ftalatos**

- **hormônios**

Relação Municipal de Medicamentos - REMUME/2012, atualizada em 11/05/2018

Dos Santos RP. Política de antimicrobianos do hospital de clínicas de porto alegre. 2010. Revista HCPA, 30(1), 13-21.

AGROFIT – consulta aberta do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/agrofit/> acesso em: 27/05/2019).

IBGE (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, <https://ww2.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/agropecuaria/default.shtm/> acesso em: 27/05/2019)

(Secretaria de Agricultura, Pecuária e Desenvolvimento Rural – DDA – Área Vegetal, Disponível em: <https://www.agricultura.rs.gov.br/agrotoxicos-2016-12>, acesso em 03/06/2019).

Colaboradores e Parceiros

LQAA



Dr. Alessandro Dallegrave – IQ/UFRGS
Dra. Louise Jank – LFDA - PPGQ
Dr. Rodrigo Hoff - LFDA – PPGQ
Dr. Jeferson Segalin – LFDA-RS
Dra. Juliana Bazzan Arsand
Dra. Martha Fogliato – Pos doc
Mauricio Perin – PPGQ – Doutorando
Fabiane Pinho Costa – colaboradora
Alef Vaz – Iniciação Científica
Tiago Feijó - Mestrando
Lucas Barnet – LFDA - RS

Profa. Dra. Maria do Carmo Peralba
Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos
Profa. Dra. Roberta Bussamara
Prof. Dr. Adriano Araujo
Profa. Dra. Livia Kmetzsch

