



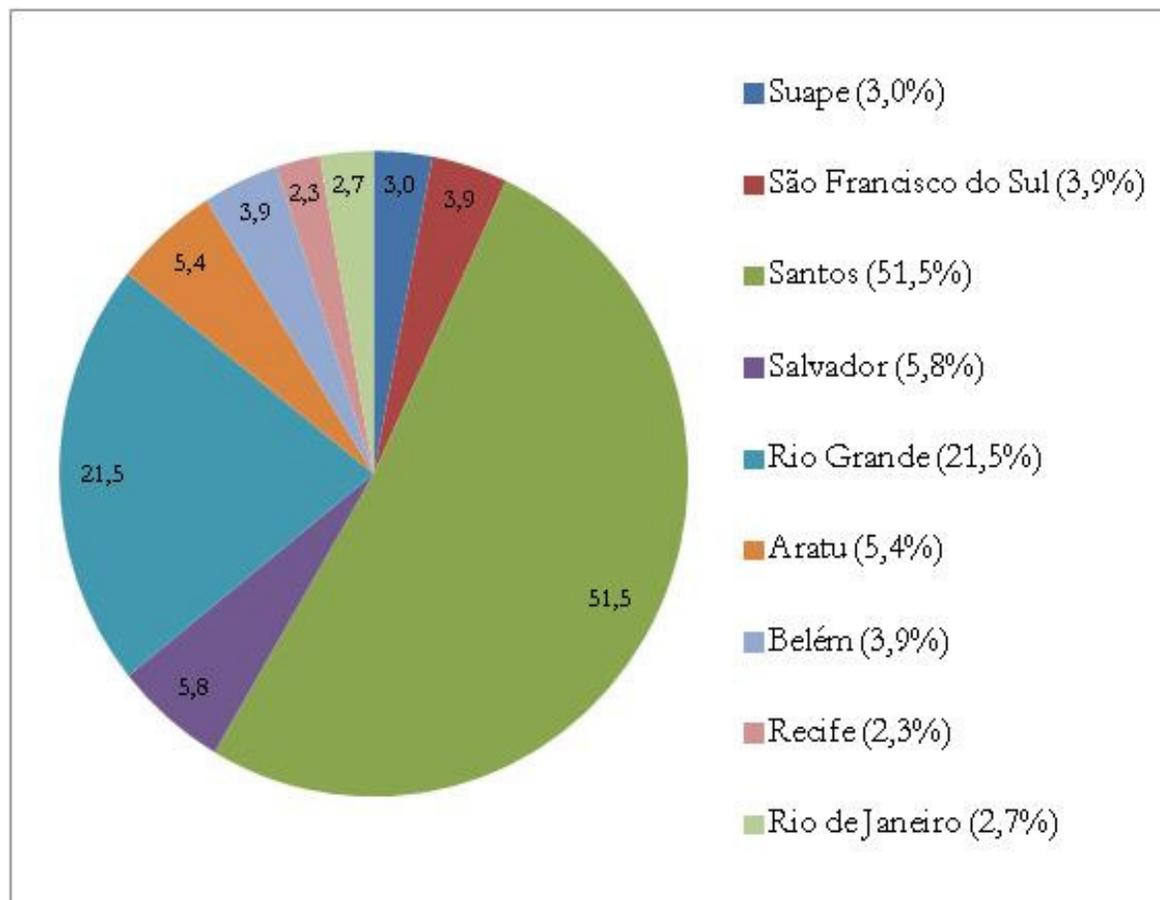
**PROPOSTA DE REVISÃO DE VALORES DA TABELA III -  
Níveis de classificação de material a ser dragado**

Janeiro/2012

# BANCO DE DADOS DA SEP



## Banco de 9 portos brasileiros: resultado de 1537 amostras



Porto	Período
Suape	2007-2009
São F. do Sul	2006-2009
Santos	2004-2009
Salvador	2005-2010
Rio Grande	2006-2009
Aratu	2006-2008
Belém	2009
Recife	2007-2009
Rio de Janeiro	2007

# COMPARAÇÃO COM OUTROS PAÍSES

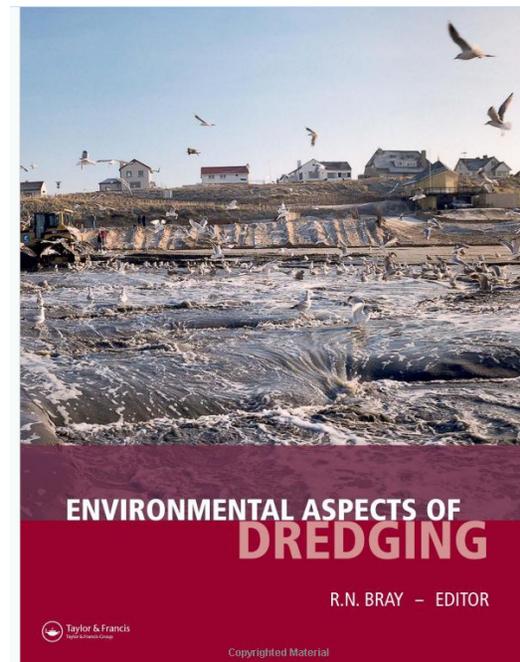


## Environmental Aspects of Dredging

Edited by R.N. Bray

 Taylor & Francis  
Taylor & Francis Group  
LONDON / LEIDEN / NEW YORK / PHILADELPHIA / SINGAPORE

© 2008 IADC/ICDIA



Inclusão na comparação com outros países de Coréia e Hong Kong

## COMPARAÇÃO COM OUTROS PAÍSES



### **Não incluídos desta referência:**

- Qatar: se refere a extrato lixiviado;
- Suécia: há definidos valores de background para metais e As, sem fornecer informação da possível relação entre estas concentrações e os níveis de ação
- Canadá:

LEL (*lowest effect level*) e SEL (*severe effect level*) – Guia de qualidade de sedimento utilizado para gerenciamento de material dragado nos Grandes Lagos (água doce) em Ontário

- Espanha

Não citado no documento, mas valor refere-se a fração < 63  $\mu\text{m}$

- Austrália

Valores foram revisados em 2009 e referem-se a “*screening level*”

- Alemanha

-Comparação não é direta – valores definidos para a fração < 20  $\mu\text{m}$

*Sediment quality criteria for the German Federal Waters and Navigation Administration on trace metals and organic contaminants in dredged material (sediment fraction <20  $\mu\text{m}$ )*

❖ Análise adicional de África do Sul e Nova Zelândia

# COMPARAÇÃO COM OUTROS PAÍSES



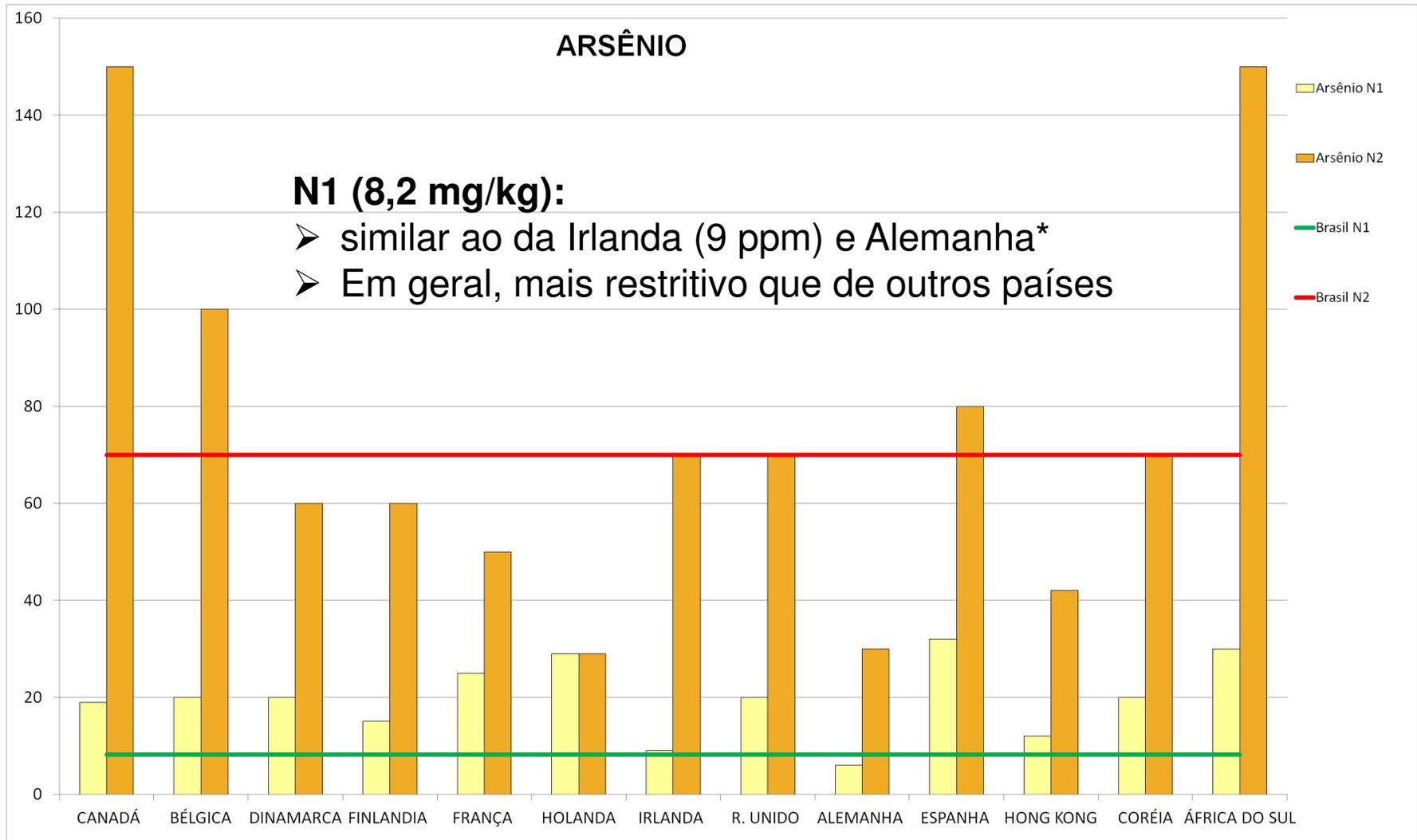
## Brasil x Reino Unido

mg/kg	REINO UNIDO				BRASIL	
	N1 atual	N1 proposta	N2 atual	N2 proposta	N1	N2
Arsênio	20	20	50-100	70	8,2	70
Cádmio	0,4	0,4	2	4	1,2	9,6
Cromo	40	50	400	370	81	370
Cobre	40	30	400	300	34	270
Mercúrio	0,3	0,25	3	1,5	0,15	0,71
Níquel	20	30	200	150	20,9	51
Chumbo	50	50	500	400	46,7	218
Zinco	130	130	800	600	150	410

	Brasil > Reino Unido
	Reino Unido > Brasil

- Brasil: banco de dados químicos e ecotoxicológicos da América do Norte
- Reino Unido: N1 baseado em background regional  
Proposta de redução de N2 para todos os elementos (exceto Cd), com base em banco de dados ecotoxicológicos dos EUA

# Comparação com outros países



*\*Valores de Alemanha (30 mg/kg) e Espanha (80 mg/kg) corrigidos considerando 40% finos*

# ARSÊNIO



## ➤ Banco de dados da SEP: 1346 resultados

Porto	Número de amostras	Número de amostras com resultados < LQ	Intervalo de concentração	Número de amostras com resultados > N1	Mediana (excluindo resultados < LQ)	Média (excluindo resultados < LQ)
Salvador	87	26 (30% das amostras)	<0,5 - 8,8	1 (1%)	3,8	3,9
Aratu	65	1 (1,5% das amostras)	<1 - 43,5	18 (28%)	5,5	7,9
Belém	59	19 (32% das amostras)	<1,77-9,75	2 (3%)	4,5	3,9
Rio Grande	288	0%	0,03-21,25	50 (17%)	5,6	6,2
São F. do Sul	59	8 (13,6% das amostras)	<0,71-20,21	30 (51%)	10,2	9
Suaape	46	12 (26% das amostras)	<0,25-18,1	13 (28%)	6,7	6,5
Santos	678	237 (35% das amostras)	<0,05-29,7	130 (19%)	4,3	6,3
Recife	22	1 (5% das amostras)	<1,64-20,4	19 (86%)	14,2	14
Rio de Janeiro	42	0%	0,6-10,3	16 (38%)	7,8	6,5

Excetuando Recife e São Francisco do Sul, média esteve abaixo de N1 (8,2 mg/kg)

Recife: 100% das amostras de estuário

SFS: 50 de 59 das amostras (85%)

É necessário a triagem de dados: Ex. ERL/ERM considerou 140 de 350 estudos para As



**Porto de Santos (2007-2008)**  
**Arsênio acima de N1 (8,2 mg/kg)**

**Trecho 1:**  
**15 amostras de 42 (36%)**

**Trecho 2:**  
**27 amostras de 40: 67,5%**

**Trecho 3:**  
**37 amostras de 42 (88%)**

**Trecho 4:**  
**44 amostras de 54 (81,5%)**

## PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS



### **Luiz-Silva *et al.*, 2008.**

- Levantaram histórico de contaminação de 38 elementos em sedimentos do sistema estuarino **Santos-Cubatão**, incluindo As, a partir da análise de um testemunho de 260 cm de profundidade coletado no rio Mourão.
- Encontraram **14,6 mg/kg** de arsênio na camada de maior profundidade (220 - 260 cm), sendo esta representativa do *background* geoquímico da área.

### **Quinágua, 2006**

- Em tese de doutorado estabeleceu níveis basais de concentração de metais e semimetais nos sedimentos do sistema estuarino da Baixada Santista, a partir da análise de sedimentos superficiais coletados no **Canal de Bertioga**.
- Encontrou concentrações em torno de **9,84 mg/kg** como valor basal de As no Canal.

## PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS



### **Figueira *et al.*, 2010.**

- Avaliaram a concentração de metais e As em dois testemunhos de **180 cm de profundidade**, coletados na região do estuário do rio Caravelas (BA), próximo aos recifes de corais no Banco de **Abrolhos**.
- Os teores de arsênio na base dos testemunhos (correspondentes ao período anterior a 1870) foram de **11,79 e 17,26 mg/kg**

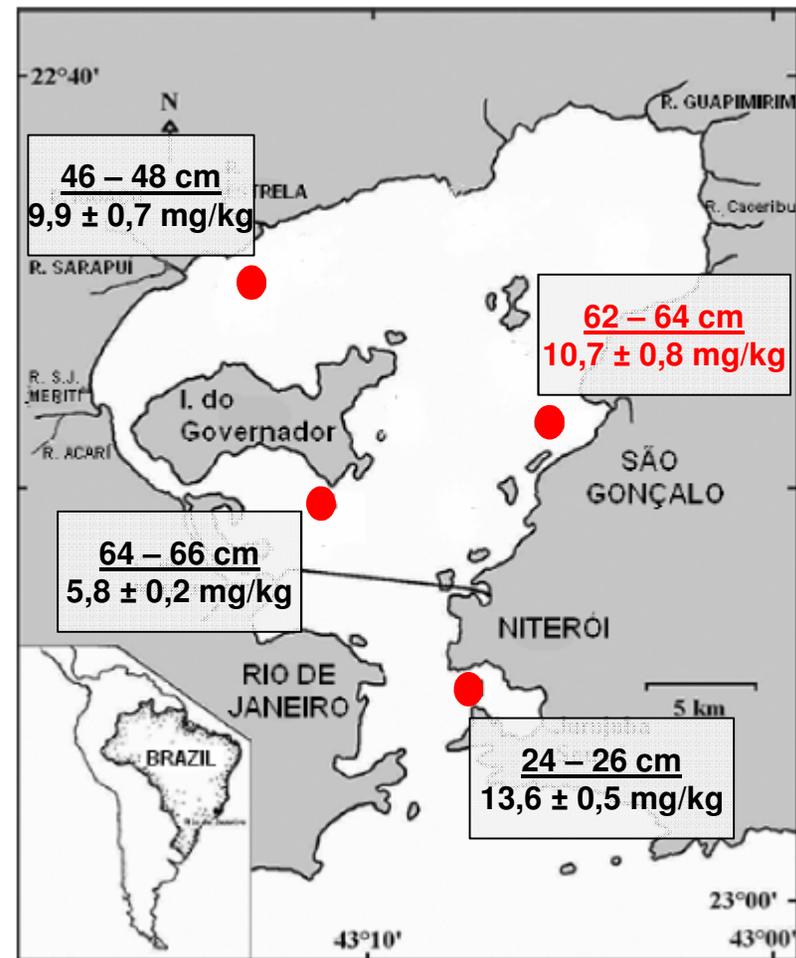
### **Hatje *et al.*, 2010.**

- Avaliaram a distribuição espacial de As em sedimentos estuarinos dos principais tributários da **Baía de Todos os Santos (BA)**: Subaé, Jaguaribe e Paraguaçu.
- Foram observadas concentrações de As de **até 30 mg/kg** no estuário de Jaguaribe, um local relativamente bem preservado, sujeito a poucas pressões antropogênicas, com comunicação direta com mar aberto.
- Na base do testemunho coletado próximo a boca do estuário de Paraguaçu (correspondente ao período de 1847-1875) obteve-se **20 mg/kg de As**.

# PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS

**Kfouri *et al.*, 2005.**

- Amostraram 4 testemunhos **na Baía de Guanabara (RJ)** em área com diferentes influências antrópicas.
- Profundidade de 60-70 cm corresponde a um período entre 60 e 100 anos atrás.\*



● Localização de 4 testemunhos realizados na Baía de Guanabara (Kfouri *et al.*, 2005)

\*informação obtida através de comunicação pessoal com o autor.

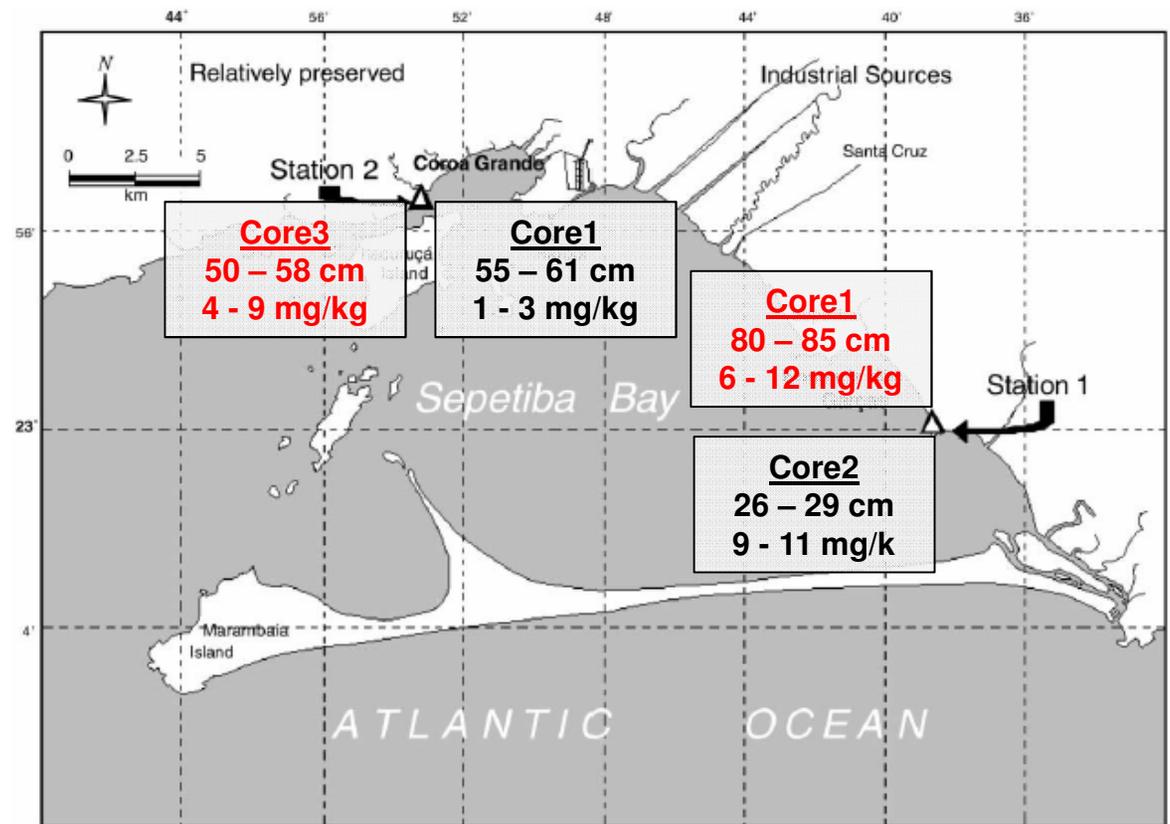
# PUBLICAÇÕES CIENTÍFICAS



**Wasserman *et al.*, 2001.**

➤ realizaram 4 testemunhos em 2 regiões da **Baía de Sepetiba (RJ)**:

- estação 1 (mais impactada)
- estação 2 (mais preservada)



Localização das 2 estações de amostragem de testemunho realizadas na Baía de Sepetiba (Wasserman *et al.*, 2001)

# CONSIDERAÇÕES SOBRE ARSÊNIO



1. Banco de dados da SEP:
  - não foi possível identificar background
2. Em relação a outros países:
  - N1 (8,2 mg/kg) mais restritivo em relação aos outros países (13)
  - Mais próximo ao Irlanda (9 mg/kg, baseado em background de estuários)
3. Artigos científicos e teses
  - Apontam background regional acima de N1 – entre 10 e 20 mg/Kg

Arsênio - Nível 1 (mg/kg)	
Brasil	8,2
Irlanda	9
Alemanha	12 (30-finos)
Hong Kong	12
Finlândia	15
Canadá	19
Coreia	20
Bélgica	20
Dinamarca	20
Reino Unido	20
França	25
Holanda	29
África do Sul	30
Espanha	32 (finos: 80)

## Sugestão:

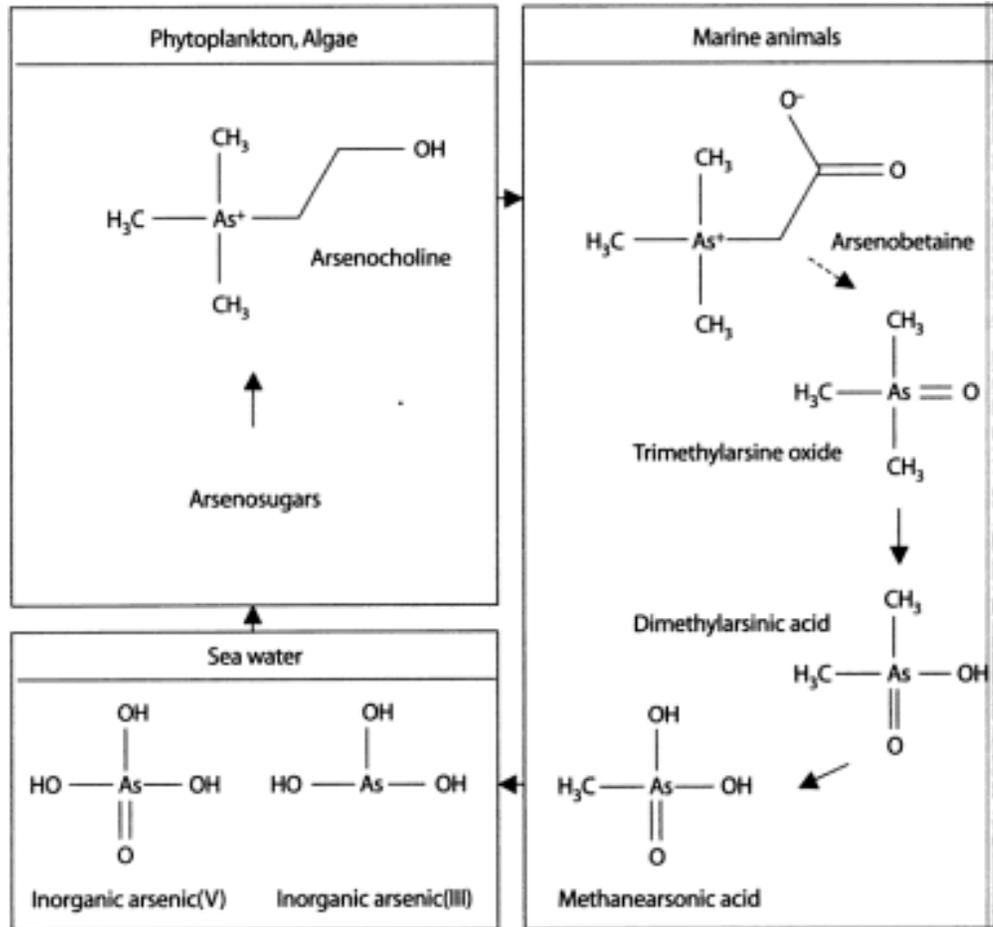
**Adoção de 19 mg/kg como N1 (OEL Canadá)**

## Justificativa:

- Valor para guia de dragagem
- Mesma base de dados usada para definir os atuais valores

# CONSIDERAÇÕES SOBRE ARSÊNIO: BIOACUMULAÇÃO

Sequência metabólica começa com arsenato inorgânico na coluna d'água



Conduz a acumulação de As em animais na forma orgânica, os quais não são tóxicos ou carcinogênicos aos próprios animais marinhos ou aos seus consumidores, incluindo o homem

# CONSIDERAÇÕES SOBRE ARSÊNIO: BIOACUMULAÇÃO

**Concentrações de As total em tecidos de organismos marinhos ou de músculos ao redor do mundo (em mg/kg, base seca – Neff 1997)**

Grupo taxonômico	Número de amostras	Intervalo	Média geométrica
Todos os grupos	544	0 – 2739	11.1
Algas	50	0.1 – 382	43.7
Vegetação aquática	5	0.16 – 0.59	0.28
Zooplankton	4	0.2 – 24.4	2.1
Poliquetas	18	5.0 – 2739	29.19
Custáceos	96	<0.1 – 270,5	14.86
Larvas de crustáceos	7	26.95 – 79.90	41.67
Bivalves	151	<0.6 – 214	10.44
Caracóis	41	8.0 – 533	51.97
Cefalópodes	7	4.0 – 49.5	16.11
Peixe	156	0.05 – 449,5	5.59
Mamíferos marinhos	6	0.05 – 0.90	0.25

# CONSIDERAÇÕES SOBRE ARSÊNIO: BIOACUMULAÇÃO

Suner et al. (1999)

- Mediu o teor de As total e inorgânico em seis espécies do estuário e boca do rio Guadalquivir, na Espanha, após liberação acidental de lama piritica contendo grandes quantidades de As

Espécies	As total mg/kg peso úmido	As inorgânico mg/kg peso úmido	% como inorg.
<i>Liza ramada</i> (tainha)	0.65	0.03	4
<i>Crassostrea angulata</i> (ostra)	2.44	0.09	4
<i>Scrobicularia plana</i> (caracol)	2.50	0.38	16
<i>Palaemon longirostris</i> (camarão grande/pitu)	1.33	0.04	3
<i>Uca tangeri</i> (caranguejo)	1.76	0.22	14
<i>Melicertus kerathurus</i> (camarão)	3.60	0.03	1

# CONSIDERAÇÕES SOBRE BIOACUMULAÇÃO PARA ARSÊNIO



## **Consulta a Guilherme Lotufo sobre bioacumulação:**

Nos EUA geralmente a interpretação é detalhada apenas quando os organismos bioacumulam **PCBs, DDT, mercúrio** por conta do potencial de biomagnificação e **dioxinas/furanos** por causa da alta toxicidade.

**Fora Hg** os metais não são problemáticos.

Geralmente quando concentrações de As é elevada está relacionada ao background da região é alto.

**O pesquisador desconhece avaliação detalhada para a bioacumulação do As.**

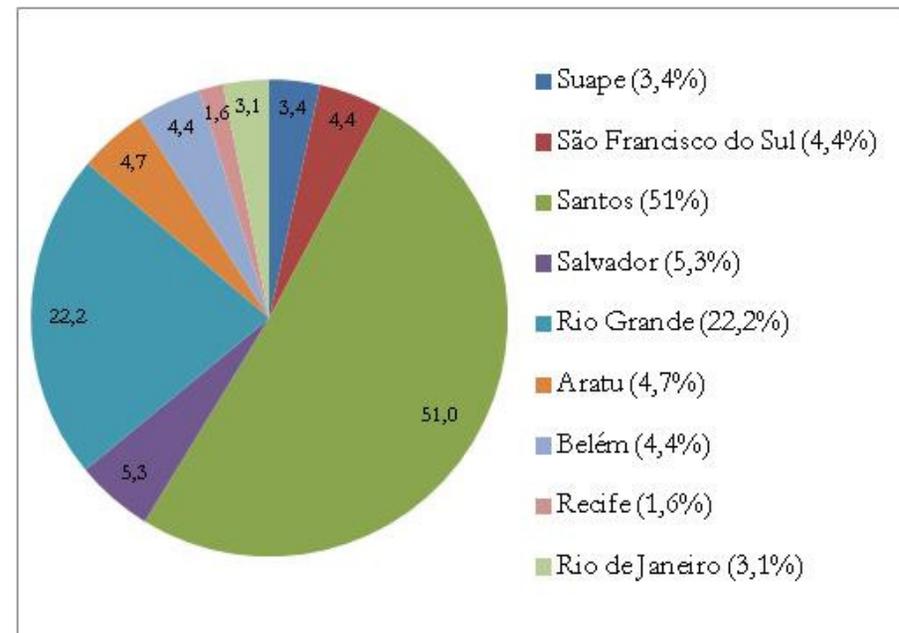
O sedimento não é fonte de bioacumulação de As para o meio pelágico. Por isso não seria necessário avaliar bioacumulação a partir do sedimento quando a preocupação é saúde humana. Em casos de real necessidade de monitorar o As deve ser considerada a especificação.

# CÁDMIO



Avaliação de cádmio considerou:

1. Banco de dados da SEP
2. Comparação com outros países
3. Artigos científicos e teses



# CÁDMIO

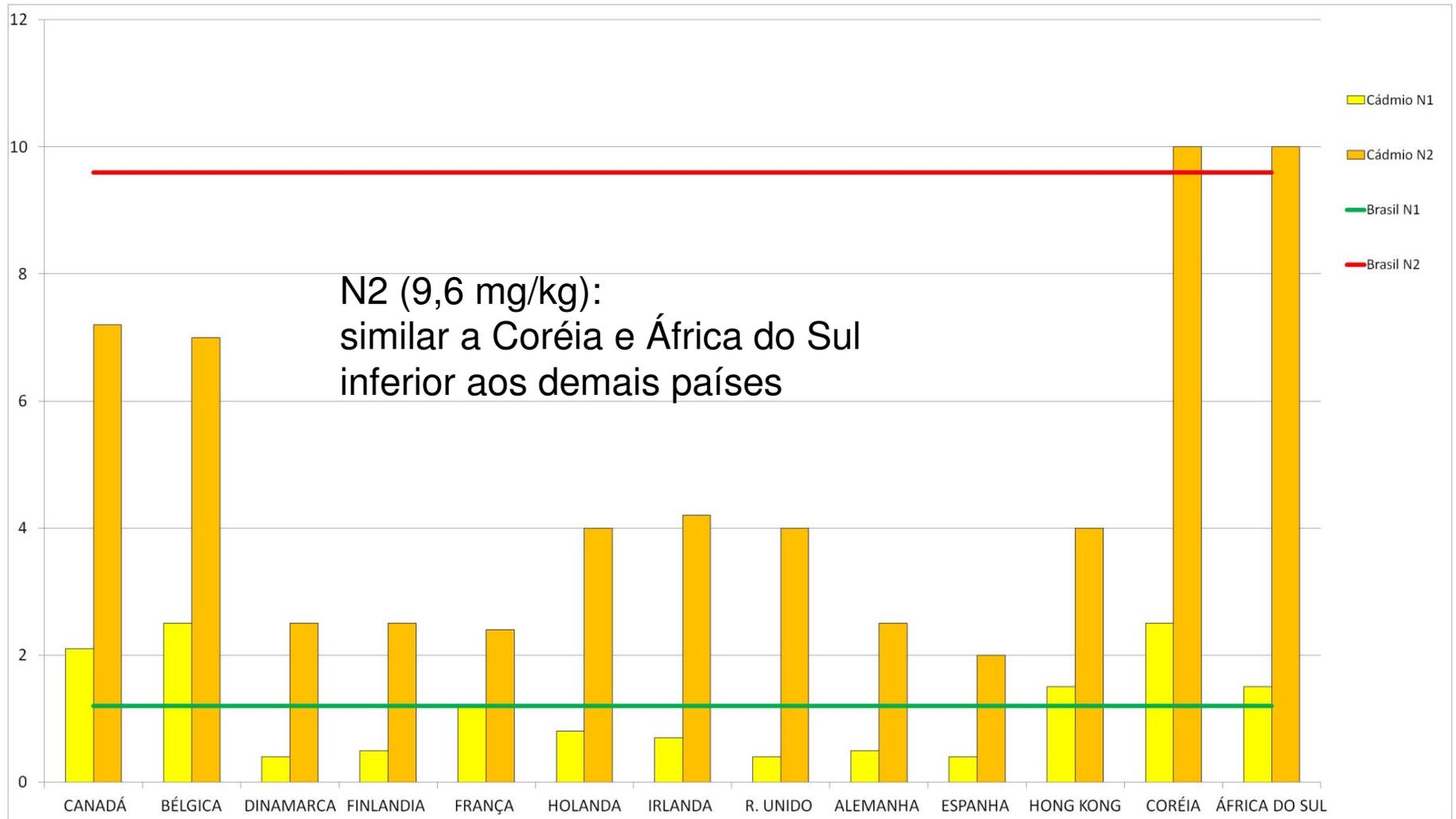


## 1. Banco de dados da SEP

➤ 1348 resultados:

- ❖ 98,7% abaixo de N1 e
- ❖ 1,3% entre N1 (1,2 mg/kg) e N2 (9,6 mg/kg)
  
- ✓ Valores inferiores a 5 mg/kg

# CÁDMIO

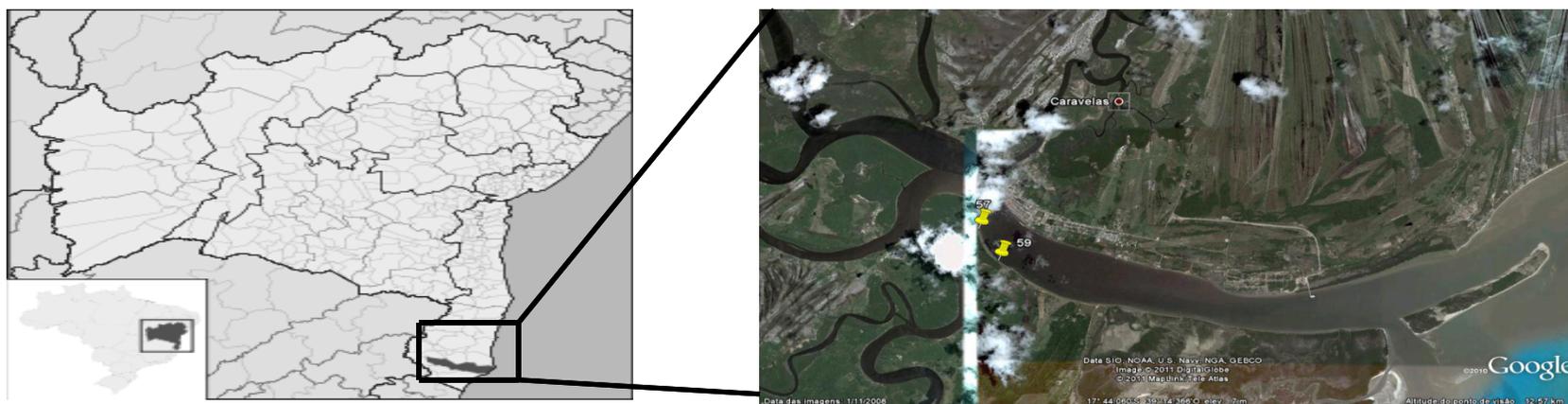


## ARTIGOS CIENTÍFICOS



### **Figueira *et al.*, 2010.**

- Avaliaram a concentração de Cd, entre outros metais, em dois testemunhos de 160 à 170 cm de profundidade, coletados na região do estuário do rio Caravelas (BA), próximo aos recifes de corais no Banco de **Abrolhos**.
- Os teores de Cd na base dos testemunhos (correspondentes ao período anterior a 1870) foram de **0,3 e 0,5 mg/kg**.



Mapa da região onde foram feitas as amostragens (em outubro/2008), destacando o estuário do rio Caravelas e o Arquipélago de Abrolhos

## ARTIGOS CIENTÍFICOS



### **Luiz-Silva *et al.*, 2006.**

- Avaliaram a variabilidade espacial e temporal das concentrações de diversos elementos em sedimentos do **Sistema Estuarino Santos-Cubatão**.
- O teor de Cd para testemunho a profundidade de 25 a 31 cm foi de **0,11 mg/kg**.

### **CETESB *et al.*, 2001.**

- Amostraram 26 pontos na região estuarina de **Santos e São Vicente**, abrangendo os principais rios contribuintes, além de parte da zona marinha adjacente (ilha da Moela e Laje de Santos).
- Concentrações de Cd em sedimentos coletados na Baixada Santista (SP).

<b>Estuário de São Vicente</b>	<i>de &lt;0,05 a 1,0 mg/kg</i>
<b>Baía de Santos</b>	<i>de &lt; 0,05 a 0,59 mg/kg</i>
<b>Zona Marinha Adjacente</b>	<i>de &lt;0,05 a 0,80 mg/kg</i>



# CONSIDERAÇÕES SOBRE O CÁDMIO



## 1. Banco de dados da SEP

- confirma que background regional de Cd está abaixo de N1, de 1,2 mg/kg (99% das amostras)

## 2. Comparação com outros países

N1 (9,6 mg/kg) mais elevado em relação a maioria dos outros países (exceto Coreia e África do Sul)

N2 Cádmio (mg/kg)	
Reino Unido	2 (sugestão: 4)
Espanha	2* (fração fina: 5)
França	2,4
Dinamarca	2,5
Finlândia	2,5
Holanda	4
Hong Kong	4
Irlanda	4,2
Alemanha	5* (fração fina: 12,5)
Bélgica	7
Canadá	7,2
<b>Brasil</b>	<b>9,6</b>
Coreia	10
África do Sul	10

\*para 40% de finos

# CONSIDERAÇÕES SOBRE O CÁDMIO



## 3. Artigos científicos e teses

Apontam que as concentrações de Cd e background regional estão abaixo de N1

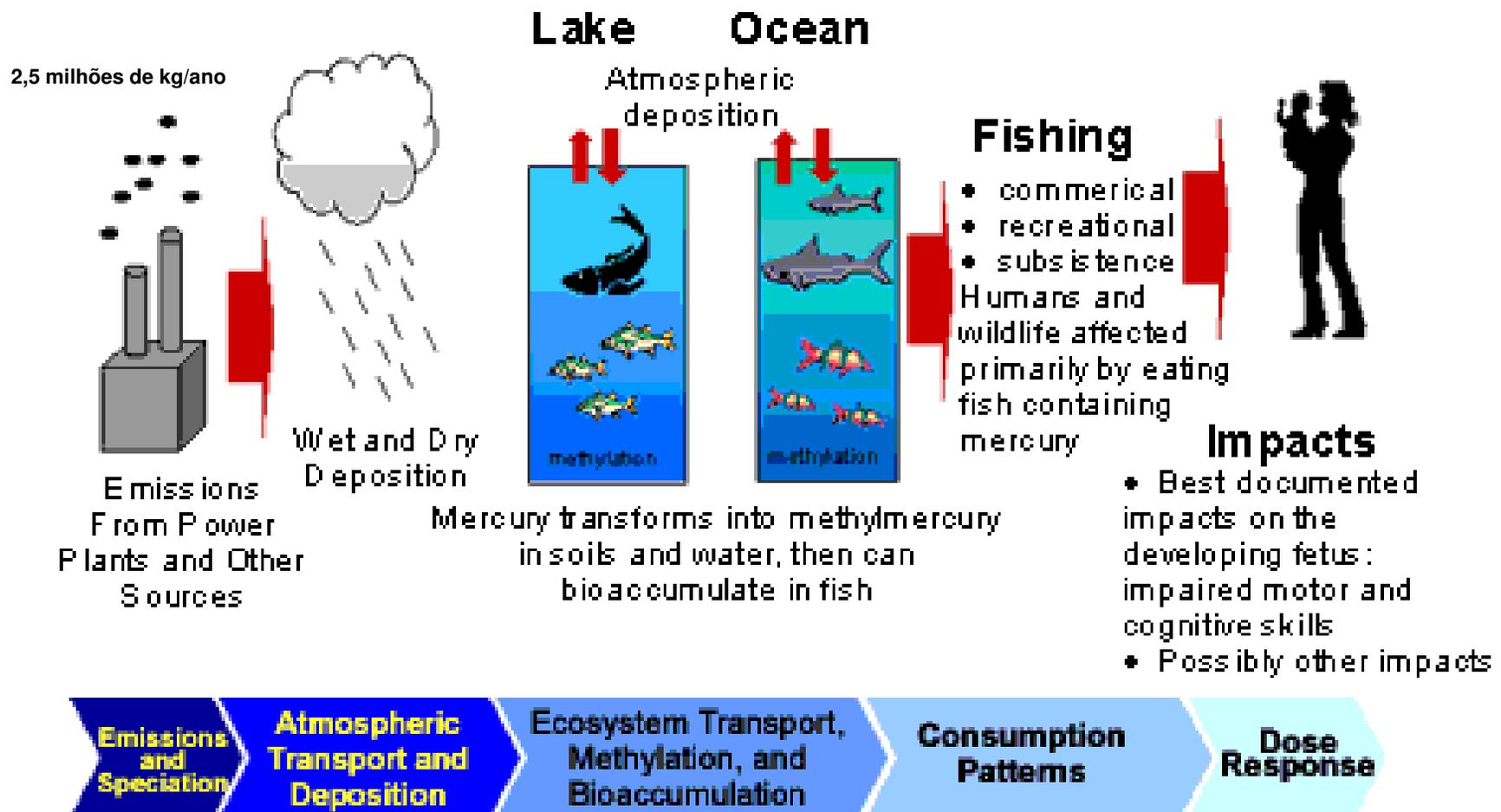
Sugestão:

**Redução de N2 (9,6 mg/kg) para 7,2 mg/kg como N2 (FEL Canadá)**

Justificativa:

- Valor para guia de dragagem
- Mesma base de dados usada para definir os atuais valores (química e ecotox)

# MERCÚRIO: COMO ENTRA NO MEIO AMBIENTE E CADEIA TRÓFICA



Fonte: US EPA

**Selin NE et al. 2010. Sources of mercury exposure for US seafood consumers:  
Implications for policy. Environmental Health Perspectives 118:137-143**  
***Fontes de exposição de Hg para os consumidores americanos de frutos do mar.  
Implicações para regulamentação.***

- Os níveis de MeHg em peixes dependem da taxa de deposição atmosférica, propriedades específicas dos ecossistemas e estrutura da cadeia trófica.

*Rice et al. (2005) analyzed both marine and freshwater exposure pathways, assuming a **linear and instantaneous change in fish Hg levels with declines in atmospheric deposition.***

*The U.S. EPA (2005) analyzed the effects of regulating emissions from coal-fired utilities on exposure of recreational fishers and their families assuming a **linear relationship between atmospheric deposition and fish MeHg.***

*Trasande et al. (2005, 2006) analyzed the costs associated with Hg emissions from U.S. utilities by assuming a **linear relationship between atmospheric deposition and fish MeHg.***

## **A New Source of Methylmercury Entering the Pacific Ocean**

[http://toxics.usgs.gov/highlights/pacific\\_mercury.html](http://toxics.usgs.gov/highlights/pacific_mercury.html)

- Este trabalho fornece uma significativa etapa na compreensão das fontes de MeHg nos oceanos. Primeira publicação de MeHg na coluna água no Oceano Pacífico.
- Hg total e MeHg foram quantificados em 16 estações hidrográficas, incluindo 6 em perfil, com profundidades de até 1000 metros
- Resultados indicaram um aumento na concentração de Hg na coluna água de 30%, sendo atribuídos a emissões atmosféricas, principalmente da Ásia;
- Os autores projetam um aumento de 50% nos níveis de Hg no Oceano Pacífico até 2050, com base nas projeções publicadas de aumento de emissões de Hg;
- A maioria do Hg proveniente de emissões atmosféricas alcança a superfície dos oceanos e subsequente transporte do Hg a grandes profundidades (200 a 700 metros) onde a produção de MeHg ocorre, via ação bacteriana;
- A decomposição da matéria resulta na conversão não intencional de Hg a MeHg, que é introduzido na cadeia trófica, através do processo de bioacumulação, alcançando predadores (topo de cadeia), como o atum;
- Este trabalho apresenta a primeira evidência de relação de deposição atmosférica de Hg e MeHg em peixes no Oceano Pacífico.

## Beiras et al. 2002. Mercury Concentrations in Seawater, Sediments and Wild Mussels From the Coast of Galicia (NW Spain). Mar Poll Bull 44:345-349

- Determinaram a concentração de Hg total na costa da Galícia
- Dentro de uma mesma área, encontraram variabilidade maior em concentração de Hg em sedimentos do que em mexilhões. Exemplo:

Área (1500 m da costa)	Ano	Coordenadas (N-W)	Hg na água (µg/L)	Hg no sedimento (mg/kg)		Hg no mexilhão (mg/kg)	
V1	1997	42°17'21"-8°37'28"	8,1	0,274	Grande variação de resultados de Hg no sedimento: até 10 x	0,247	Pequena variação de resultados de Hg nos mexilhões
	1998		n.r.	0,298		0,321	
V2	1997	42°17'12"-8°37'59"	12,1	0,076		0,208	
	1998		n.r.	0,12		0,351	
V3	1997	42°17'25"-8°38'25"	7,3	1,36		0,395	
	1998		n.r.	2,43		0,401	

- A concentração de Hg pode variar devido a fontes locais de poluição, que podem gerar um gradiente substancial em uma escala espacial pequena
- Em contraste, a ação homogeneizante de massas de água criam um padrão homogêneo de distribuição de Hg disponível para bioacumulação em organismos filtradores.

Coelho et al. 2008. The role of two sediment-dwelling invertebrates on the mercury transfer from sediments to the estuarine trophic web. Estuar Coast Shelf Sci 78: 505-512

- Em um estuário em Portugal, a pequena variação na concentração de Hg em invertebrados bentônicos contrasta com grande variação na concentração de Hg nos sedimentos de onde eles foram coletados

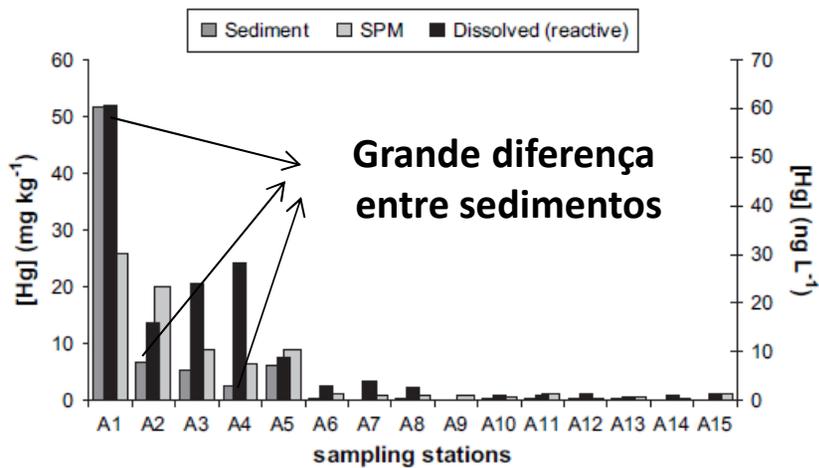


Fig. 2. Total mercury concentrations in sediment and suspended particulate matter (mg kg<sup>-1</sup>) and dissolved reactive mercury (ng L<sup>-1</sup>).

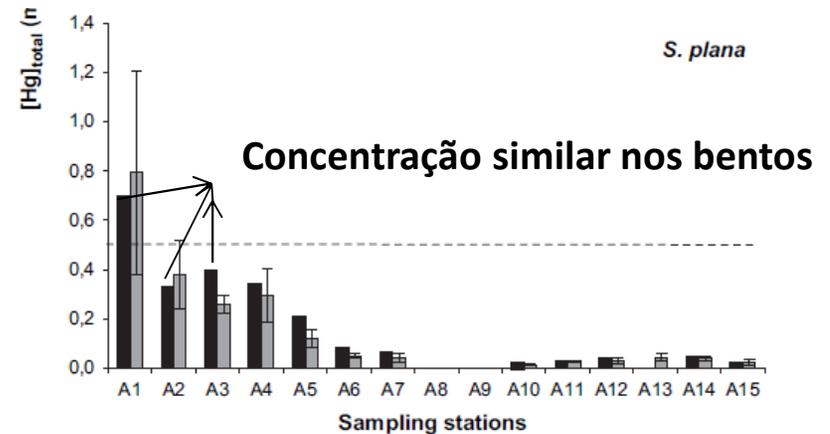


Fig. 3. Total mercury (mg kg<sup>-1</sup>) in individual replicates ( $n = 10$ ) and composite samples of *Scrobicularia plana* and *Hediste diversicolor* (error bars represent standard deviation).

**Alonso et al. 2000. Mercury levels in muscle of two fish species and sediments from the Cartagena Bay and the Ciénaga Grande de Santa Marta, Colombia. Environ Poll. 109: 157-163**

- Analisaram Hg em sedimentos e em filés de peixe de duas espécies em um local com grande contaminação industrial e um local de referência na costa da Colômbia.
- A concentração média de Hg nos sedimentos do local poluído foi de 1,9 mg/kg, variando entre 0,094 e 10,3 mg/kg
- No local de referência, a média foi de 0,059 mg/kg, variando entre 0,020 e 0,109 mg/kg.

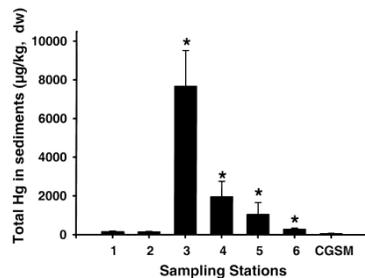


Fig. 2. Mercury (Hg) content in sediments from Cartagena Bay. Average of Hg concentration in stations from Ciénaga Grande de Santa Marta (CGSM) is shown for comparison.

Grande diferença na concentração de Hg no sedimento entre os dois locais:  
 Baía de Cartagena: 1,9 mg/kg  
 Ciénaga: 0,059 mg/kg

**Concentração de Hg (mg/kg) em tainha**

Local	Área impactada	Área de referência
	Baía de Cartagena	Ciénaga Grande de Santa Marta
Março de 1996	0,087±0,022	0,015±0,007
	(0,03-0,166)	(<LD-0,051)
Maio de 1996	0,01±0,002	0,01±0,002
	(<LD-0,016)	(<LD-0,017)

Pouca diferença na concentração de Hg em tainha entre os dois locais

**Cardoso et al. 2008. Influence of bioturbation by *Hediste diversicolor* on mercury fluxes from estuarine sediments: A mesocosms laboratory experiment. Mar Poll Bull 56: 325-334**

- Investigaram a relação entre concentração de Hg no sedimento e remobilização de Hg para a coluna d'água usando um gradiente de contaminação (0,1, 10 e 70 mg/kg)
- Bioturbação causada pelo cavador de galerias *Hediste diversicolor* não influenciou no fluxo de Hg do sedimento para a coluna d'água.
- A concentração de Hg dissolvido na água não variou de acordo com o grau de contaminação do sedimento.
- Alta concentração de matéria orgânica e de ferro/manganês nos sedimentos pode parcialmente ser responsável pela retenção de Hg, mesmo com a presença de bioturbação.
- É essencial avaliar o comportamento geoquímico real do Hg no ambiente marinho devido ao seu caráter complexo

Considerando a partição sedimento:água, a disposição de material dragado contaminado com Hg no mar provavelmente causaria apenas uma contaminação muito limitada e temporária da coluna d'água sobrejacente

## Hg em pescados – níveis seguros para o consumo humano

- A escolha dos frutos do mar e pescado que serão consumidos, quantidade e frequência são fatores importantes para determinar a exposição humana a Hg e os riscos resultantes.
- Muitos países estabeleceram o nível máximo permitido de Hg em peixe em 0,5 ppm, incluindo: Austrália, Canadá, Suécia, Reino Unido
- Brasil: 0,5 ppm para peixes e derivados e 1,0 ppm para predadores
- No Japão, devido ao elevado consumo de pescado, a recomendação do governo é de que não sejam vendidos com níveis de Hg  $\geq 0,3$  mg/kg (peso úmido).
- Devido ao alto consumo de pescado, muitos estados americanos também adotaram limites inferiores a 0,5 ppm, incluindo: Flórida, Maine, Minnesota, e Wisconsin.
- Em 2001, a FDA (Food Drug Administration) produziu um documento orientativo sobre consumo de peixe, baseado no Hg, informando que mulheres grávidas e em idade fértil devem evitar quatro espécies (ou grupos de espécies) de peixes de água salgada: cação, peixe-agulha (swordfish), cavala (king mackerel) e peixe-batata (tilefish).
- Visando proteção a saúde humana, a US EPA, em 2001, estabeleceu 0,3 ppm para MeHg em tecido de peixe.

**Morgano et al. 2011. Assessment of trace elements in fishes of Japanese foods marketed in Sao Paulo (Brazil). Food Control 22: 778-785.**

- Atualmente há um aumento do consumo de peixe no Brasil, devido à popularidade da cozinha japonesa.
- Este estudo investigou a presença de contaminantes inorgânicos em espécies usadas na preparação de pratos japoneses, em São Paulo

Assessment of trace elements in fishes of Japanese foods marketed in São Paulo (Brazil)

Marcelo A. Morgano <sup>a,\*</sup>, Luana C. Rabonato <sup>a</sup>, Raquel F. Milani <sup>a</sup>, Luciana Miyagusku <sup>a</sup>, Simone C. Balian <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Centro de Ciência e Qualidade de Alimentos, Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL, Av Brasil 2880, CP 139, 13070-178 Campinas, SP, Brazil

<sup>b</sup>Departamento de Medicina Veterinária Preventiva e Saúde Animal, Universidade de São Paulo – USP, Av. Prof. Dr. Orlando Marques de Paiva 87, 05508-27-SP, Brazil

Espécies	Mercúrio Total mg/kg		% de amostras acima de 1 mg/kg (predadores)
	Média	Faixa	
Atum ( <i>Thunnus thynnus</i> )	0,35	0,025 – <b>0,97</b>	0 (21 amostras)
Pargo ( <i>Pagrus pagrus</i> )	0,22	<0,001 – 0,76	0 (20 amostras)
Robalo ( <i>Centropomus</i> sp.)	0,02	<0.001 – 0,15	0 (20 amostras)
Salmão ( <i>Salmo salar</i> )	0,013	0,008 – 0,025	0 (21 amostras)

# Mercúrio em Pescados Marinhos

Morgano et al. (2011)

Table 7

Inorganic contaminants occurrence, estimated weekly intake, and estimated PTWI percentage for intake of 50 g daily fish portion (1/2 sashimi portion) based on mean values found in samples.

Specie	Contaminant occurrence (mg/kg)	Estimated weekly intake ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ body weight <sup>a</sup> )	% PTWI <sup>b</sup>
Tuna	As = 1.81	10.6	71
	Cd = 0.014	0.082	1
	Pb = 0.185	1.079	4
	Hg = 0.3506	2.045	41
Salmon	As = 0.59	3.4	23
	Cd = 0.008	0.047	0.7
	Pb = 0.228	1.33	5
	Hg = 0.0127	0.074	1
Snook	As = 0.87	5.07	34
	Cd = 0.007	0.041	0.6
	Pb = 0.150	0.875	4
	Hg = 0.0202	0.118	2
Porgy	As = 5.70	33.25	222
	Cd = 0.008	0.047	0.7
	Pb = 0.101	0.589	2
	Hg = 0.2218	1.294	26

Nos níveis encontrados, o consumo diário de 50 g de atum por um adulto de 60 Kg propicia uma ingestão 41% do PTWI

PTWI (ingestão tolerável semanal provisória) para mercúrio – 1,6  $\mu\text{g}/\text{kg}$  para adulto com 60 kg (WHO, 2004).

**Mergler D. et al.. 2007. Methylmercury exposure and health effects in humans: A worldwide concern. Ambio 36:3-11.**

**Exposição de metilmercúrio e efeitos na saúde humana: Uma preocupação mundial**

- Metilmercúrio – composto tóxico potencial de bioacumular na cadeia alimentar aquática.
- Peixes e crustáceos são as principais fontes de MeHg para a dieta humana.
- Os peixes não apresentam quantidades similares de Hg.
  - Peixes de cadeia trófica mais elevada chegam a bioacumular Hg em concentrações superiores a 1 ppm.
- Biomarcadores de Hg
- A concentração de Hg em cabelo e sangue pode ser utilizada como biomarcadores da exposição de MeHg.
- Sangue dá uma estimativa da exposição recente - uma ou duas meia-vidas de MeHg (50–70 dias) enquanto cabelo reflete a média de exposição ao longo do período de crescimento do segmento (cabelo).
- O melhor cenário para se avaliar a exposição é por meio da obtenção de dados dos dois biomarcadores, considerando informações alimentares específicas sobre consumo de peixes e outros dados de dieta.

Wolkin et al. 2012. Blood mercury levels among fish consumers residing in areas with high environmental burden. Chemosphere. In press.

Níveis de Hg no sangue de consumidores de peixes que residem em áreas com alta acumulação ambiental

- O objetivo deste estudo foi de cadastrar pessoas que vivem em áreas selecionadas pela USEPA como sendo de elevadas concentrações de Hg e que consomem pelo menos **170 g de pescado local por semana**.

Foram coletadas amostras de sangue para análise de Hg (287 participantes):

- Carolina do Norte, Maryland, e Dakota do Sul.
- Consumo médio de cinco porções de peixe por semana.

Resultados

- A média geométrica para Hg total no sangue:  $0,75 \mu\text{g L}^{-1}$
- Maior nível:  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  (Carolina do Norte)
- 42% da população estudada apresentou níveis maiores que a média geométrica dos EUA:  $0,83 \mu\text{g L}^{-1}$ .

- Conclusões:
- Foi possível identificar algumas pessoas com elevadas concentrações de Hg vivendo em áreas identificadas pela USEPA, mas não foi possível associar o número de porções de peixe consumidas por semana com os níveis de Hg no sangue.
- Identificar e monitorar uma população altamente exposta ao longo do tempo seria um desafio.

**Estudo epidemiológico na população residente na Baixada Santista -  
Estuário de Santos: avaliação de indicadores de efeito e de exposição a  
contaminantes ambientais com enfoque em doenças hepáticas  
Carvalho 2010 (tese de doutorado)**

- Determinou a concentração de Hg total em sangue de população de 5 áreas da Baixada Santista
- Valores comparados com:

Pagina 72: *Para avaliação do mercúrio foi utilizada a recomendação do IPCS (Santos et al. 2007)*

*International Programme on Chemical Safety. Methylmercury. Geneva: World Health Organization; 1990. (Environmental Health Criteria, 101)*

< 0.8 µg/dL (< 8 µg/L): considerados normais

0,81 – 3,0 µg/dL (8,1 – 30 µg/L): dentro do limite de tolerância biológica

>3 µg/dL (> 30 µg/L): acima do limite de tolerância

Estudo epidemiológico na população residente na Baixada Santista - Estuário de Santos: avaliação de indicadores de efeito e de exposição a contaminantes ambientais com enfoque em doenças hepáticas  
Carvalho 2010 (tese de doutorado)

- Não são apresentados os resultados obtidos nas análises no sangue
- Na Tabela 4.22 são apresentados o número de amostras dentro dos níveis normais, de tolerância biológica e intolerante

Tabela 4.22. Concentrações do nível de **mercúrio** no sangue dos participantes da segunda fase do estudo por área

Hg no sangue	Áreas N (%)					Total
	Pilões e Água Fria	Cubatão Centro	São Vicente	Guarujá	Bertioga	
Normal	3 (7,0)	1 (2,3)	1 (1,9)	0 (0,0)	1 (2,6)	6 (2,5)
Tolerância Biológica	15 (34,9)	16 (36,4)	18 (34,0)	24 (40,0)	16 (41,0)	89 (37,2)
<b>Intolerante</b>	25 (58,1)	27 (61,4)	34 (64,2)	36 (60,0)	22 (56,4)	144 (60,3)
Total	43 (100,0)	44 (100,0)	53 (100,0)	60 (100,0)	39 (100,0)	239 (100,0)

*Podemos observar que mais da metade da população das áreas estudadas apresentaram níveis de mercúrio no sangue acima do limite de tolerância biológica, inclusive na área de Bertioga. Não havendo associação entre residir nas áreas estudadas e apresentar níveis de mercúrio no sangue acima do nível de tolerância biológica.*

Estudo epidemiológico na população residente na Baixada Santista - Estuário de Santos: avaliação de indicadores de efeito e de exposição a contaminantes ambientais com enfoque em doenças hepáticas  
Carvalho 2010 (tese de doutorado)

*Os resultados deste estudo nos permitem concluir que:*

*As áreas se mostraram similares quanto às condições de infraestrutura, renda e grau de escolaridade. Porém elas diferem entre si em relação à média de idade, sendo **Cubatão Centro a área com a população mais velha e a área de Pilões e Água Fria apresentando a população mais jovem.***

*O consumo de água de fontes naturais e de alimentos produzidos na região, mostraram-se hábitos pouco comuns entre as áreas estudadas.*

*A **hepatite** foi a doença do fígado mais citada pelos entrevistados e apresentou um padrão de prevalência, que é maior entre os moradores de áreas localizadas no interior do estuário.*

*As prevalências de doenças do fígado nas áreas estudadas foi inferior às prevalências observadas no estado de São Paulo, na região Sudeste, e no país. No entanto, há uma porcentagem de entrevistados que relataram hepatite ou outras doenças hepáticas, sem apresentar exposição ao álcool e a produtos químicos.*

Estudo epidemiológico na população residente na Baixada Santista - Estuário de Santos: avaliação de indicadores de efeito e de exposição a contaminantes ambientais com enfoque em doenças hepáticas  
Carvalho 2010 (tese de doutorado)

*Os resultados deste estudo nos permitem concluir que:*

*A falta de pavimentação das vias públicas mostrou-se como fator protetor para a presença de doenças hepáticas.*

*Observou-se alta prevalência de **alterações nos níveis de alanina aminotransferase**, sendo a área de Cubatão Centro aquela que apresentou a maior prevalência entre as áreas estudadas.*

*As prevalências de hepatites virais (B e C) nas áreas estudadas foi muito baixa não justificando os elevados níveis de alterações da alanina aminotransferase encontrados.*

***Apesar de mais de 60% dos participantes apresentaram os valores de mercúrio no sangue acima do limite de tolerância biológica, não houve associação entre as concentrações elevadas de metais no sangue e níveis séricos de alanina aminotransferase.***

*O Índice de Massa Corpórea mostrou-se como o único fator de risco para a presença de alterações no nível de alanina aminotransferase (ALT ou TGP) e 80% dos indivíduos com ALT elevada apresentaram IMC acima do normal (sobrepeso ou obesidade).*

**Correlation between blood mercury levels in mothers and newborns in Itaituba, Pará State, Brazil  
Correlação de teores de mercúrio no sangue entre mulheres e recém-nascidos do Município de Itaituba,  
Pará, Brasil (Santos et al, 2007)**

- Estudo realizado na região amazônica, com exploração de garimpo de ouro, sendo lançado Hg para a atmosfera
- População com consumo de peixe com concentrações que ultrapassam o valor máximo para consumo humano
- Estudou a transferência do Hg via placenta pela análise de Hg no sangue de mulheres e cordão umbilical de recém-nascidos em hospitais de Itaituba, Pará.
- Participaram 1510 mulheres deste estudo assim como recém-nascidos – 30% ribeirinha e 1% vivia dentro da área de mineração
- Concentração média de Hg no sangue das mulheres foi de 11,5 µg/L e de 17 µg/L no cordão umbilical
- Concentrações maiores nas mães com idade entre 31-40 anos: 14 µg/L
- Não foi possível correlacionar os efeitos observados diretamente com o Hg: baixo peso (7,3%), cianose (aumento da hemoglobina não oxidada – 7%) e icterícia (12,3%) – também inclui fatores sócio-econômicos

# CONSIDERAÇÕES SOBRE O MERCÚRIO

- Peixes e frutos do mar são os principais vetores de Hg para humanos.
- A bioacumulação está diretamente relacionada a espécie, sua posição na cadeia trófica, quantidade consumida, frequência, massa corpórea do indivíduo, tempo de exposição.
- Estudos recentes indicam que o MeHg é formado principalmente na coluna d'água.
- Este processo afeta a concentração em peixes em uma grande escala espacial.
- “Hot spots” no sedimento tem um efeito mínimo na concentração de MeHg em peixes – considerando a disposição de sedimentos em ambientes de alta hidrodinâmica
- Hg no sedimento da área a ser dragada também é fonte de bioacumulação. Para avaliar o potencial de bioacumulação deste sedimento na área de disposição, deve ser considerado o plano de gerenciamento, características da área de descarte e geoquímica do sedimento.

# MERCÚRIO



## ➤ Banco de dados da SEP

Porto	Número de amostras	Número de amostras com resultados <LQ	Número de amostras com LQ>N1	Número de amostras com resultados ≤ N1	Número de amostras com resultados >N1 e ≤N2	Número de amostras com resultados > N2	Máximo (mg/kg)
Salvador	86	51 (59,3% das amostras)	6 (7% das amostras)	16 (18,6% das amostras)	13 (15,1% das amostras)	0%	0,39 (2010)
Aratu	57	36 (63,2% das amostras)	0%	11 (19,3% das amostras)	10 (17,5% das amostras)	0%	0,44 (2006)
Belém	59	21 (35,6% das amostras)	0%	33 (55,9% das amostras)	1 (1,7% das amostras)	4 (6,8% das amostras)	9,65 (2009)
Rio Grande	288	170 (59% das amostras)	0%	97 (33,7% das amostras)	21 (7,3% das amostras)	0%	0,56 (2009)
São F. do Sul	59	44 (74,6% das amostras)	9 (15,3% das amostras)	1 (1,6% das amostras)	5 (8,5% das amostras)	0%	0,51 (2006)
Suape	46	39 (84,8% das amostras)	5 (10,9% das amostras)	0%	1 (2,2% das amostras)	1 (2,2% das amostras)	1,08 (2007)
Santos	678	522 (77% das amostras)	41 (6,1% das amostras)	23 (3,4% das amostras)	85 (12,5% das amostras)	7 (1% das amostras)	1,45 (2008)
Recife	22	0%	22 (100% das amostras)*	0%	0%	0%	<0,96 (2008)
Rio de Janeiro	42	10 (23,8% das amostras)	0%	6 (14,3% das amostras)	6 (14,3% das amostras)	20 (47,6% das amostras)	2,11 (2007)

\*7 amostras com LQ>N2

# MERCÚRIO

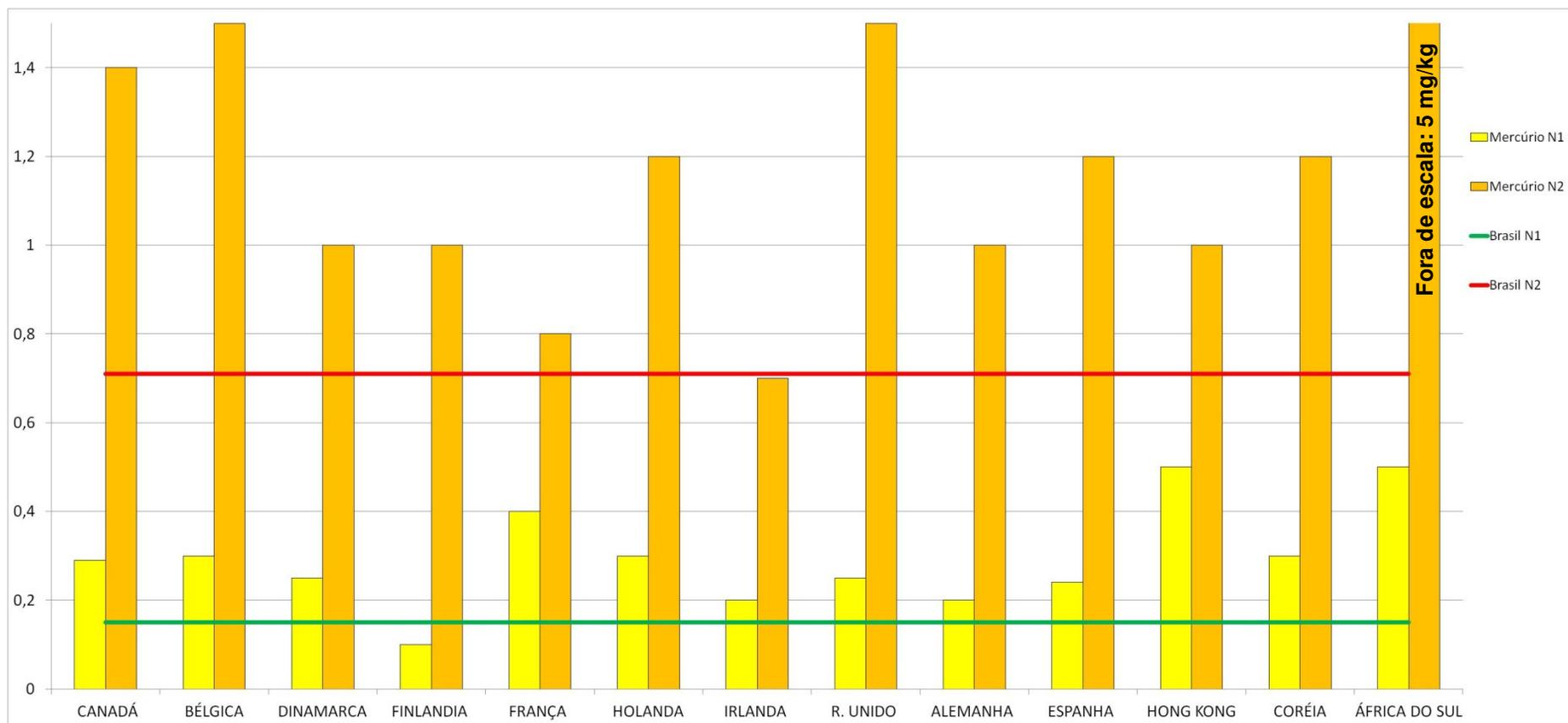


## **Banco de dados da SEP:**

- Maior parte das amostras abaixo do LQ e de N1 (0,15 mg/kg)
- LQ muito variável (acima de N1 e até N2)
- Exceto RJ, poucas amostras tiveram resultados acima N2 (0,71 mg/kg)

As informações do banco permite uma visão geral dos níveis de Hg em um determinado período de tempo

# MERCÚRIO: COMPARAÇÃO COM OUTROS PAÍSES



N1 (0,15 mg/kg): inferior a todos os países consultados, exceto Finlândia (0,1 mg/kg)

N2 (0,71 mg/kg): inferior a todos os países consultados e igual a Irlanda (0,7 mg/kg)

# CONSIDERAÇÕES SOBRE MERCÚRIO



## 1. Banco de dados da SEP:

Permite uma visão geral dos níveis de Hg em determinado período de tempo nos locais avaliados

Avaliação conjunta das amostras da área de dragagem e disposição

## Comparação com outros países:

Hg - Nível 1 (mg/kg)	
Finlândia	0,1
<b>Brasil</b>	<b>0,15</b>
Irlanda	0,2
Espanha	0,24 (finos:0,6)
Dinamarca	0,25
Reino Unido	0,3 (proposta:0,25)
Canadá	0,29
Bélgica	0,3
Holanda	0,3
Coréia	0,3
França	0,4
Alemanha	0,4 (finos: 1)
África do Sul	0,5
Hong Kong	0,5

Hg - Nível 2 (mg/kg)	
Irlanda	0,7
<b>Brasil</b>	<b>0,71</b>
França	0,8
Dinamarca	1
Finlândia	1
Hong Kong	1
Coréia	1,2
Holanda	1,2
Espanha	1,2 (finos: 3)
Canadá	1,4
Bélgica	1,5
Alemanha	1 (finos: 5)
Reino Unido	3 (proposta: 1,5)
África do Sul	5

## PROPOSTA PARA AVALIAÇÃO DO GRUPO

ATUAL		PROPOSTA 1			PROPOSTA 2	
Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 1	Nível 2
0,15	0,71	0,3	0,71	1,4	0,3	1,4

Proposta 1:

- Alteração de N1 para 0,3 mg/kg
- Inclusão de nível 3 (corte)

Proposta 2:

- Adoção dos valores do Canadá como N1 e N2 (“corte”)

Justificativa:

- Valor para guia de dragagem
- Mesma base de dados usada para definir os atuais valores (química e ecotox)

Hg - Nível 1 (mg/kg)	
Finlândia	0,1
<b>Brasil</b>	<b>0,15</b>
Irlanda	0,2
Espanha	0,24 (finos:0,6)
Dinamarca	0,25
Reino Unido	0,3 (proposta:0,25)
Canadá	0,29
Bélgica	0,3
Holanda	0,3
Coréia	0,3
França	0,4
Alemanha	0,4 (finos: 1)
África do Sul	0,5
Hong Kong	0,5

# COMPOSTOS DE ORGANOESTANHO



TBT e TPT: usados como agente anti-incrustante (uso limitado a partir de 2008)

Estes compostos sofrem degradação formando:

Compostos de butilestanho

TBT

DBT

MBT

Compostos de fenilestanho (mais tóxicos, em menor frequência)

TPT

DPT

MPT

- Compostos organoestânicos tem potencial tóxico e de bioacumulação (Livro Beyer e Meador, 2011 – cap.7, Meador)

# COMPOSTOS DE ORGANOESTANHO



- Duas linhas de estudos são realizadas no Brasil:
  - Levantamento de dados de compostos de organoestanho em água e sedimento;
  - Índice de imposex
- Deficiência de estudos sobre bioacumulação e toxicidade.
- **Há raros estudos de imposex e concentração em sedimento.**

## COMPOSTOS DE ORGANOESTANHO



(Livro Beyer e Meador, 2011 – cap.7, Meador)

- Para água, a concentração de TBT estabelecida pela US EPA é de 0,07 µg/L, para água doce, e de 0,007 µg/L para ecossistemas marinhos
- Concentrações de TBT reportada para a coluna d'água: 0,001 – 0,2 µg/L nos portos e marinas em todo o mundo (Seligman *et al.*, 1989, Fent, 1996, Antizar-Ladislao, 2008, Harino *et al.*, 2008 *apud* Beyer & Meador, 2011).
- Após restrição do uso de tintas anti-incrustantes, as concentrações de TBT na água declinaram. No entanto, as concentrações nos sedimentos mantiveram-se relativamente altas, uma vez que estes compostos são mais persistentes quando associados aos sedimentos, degradando-se em DBT e MBT de forma mais lenta que na coluna d'água. Em sedimentos superficiais aeróbios, a meia-vida do TBT varia de 1-2 anos. Já em sedimentos anaeróbios, Dowson e colaboradores (1996) relataram nenhuma degradação deste composto.

# TBT



Livro Beyer e Meador, 2011 – cap.7, Meador

**TABLE 7.2**  
Recent Data on Occurrence of Butyltins and Phenyltins in Aquatic Organisms

Organotin	Spp.	Type	Tissue	D/W	ng ion/g	<i>n</i>	Site	Reference
<b>Butyltins</b>								
TBT, DBT, MBT	O.o.	Marine mammal	Liver	W	19 (8), 298 (192), 77 (51)	5	Rausu, Hokkaido, Japan	Harino et al. (2008)
TBT	C.g.	Oyster	Soft tissue	D	263–10,562	337	Luerman Estuary, Taiwan	Tang and Wang (2008)
TBT	P.v.	Mussel	Soft tissue	D	209–14,000	242	Luerman Estuary, Taiwan	Tang and Wang (2008)
DBT	10 species	Fish	Whole fish	W	<dl–276	27	Several U.S. fw sites	Jones-Lepp et al. (2004)
TBT	Unspec	Mussel	Whole	W	4–381	6 sites	Coastal Japan	Harino et al. (2008)
TBT	15 species	Fish and inverts	Unknown	D	2–240	2 sites	Coastal Japan—deep water	Kono et al. (2008)
TBT, DBT	P.p.	Porpoise	Liver	W	67–266, 88–743	12 sites	Baltic	Ciesielski et al. (2004)
TBT, DBT	11 species	Marine mammal	Liver	W	20–820, 32–2900	10 sites	Worldwide	Kajiwara et al. (2006)

- A toxicidade dos compostos organoestênicos varia muito entre as espécies
- Exposição ao TBT presente na água produz valores de LC50 que variam entre 0,5 – 500 µg/L entre as espécies aquáticas.
- Vários fatores ambientais (pH, temperatura, estado redox, salinidade, teor de carbono orgânico) são importantes para determinação da bioacumulação de compostos organoestênicos, além de fatores biológicos (diferenças metabólicas interespecíficas).

# TBT



## NOAA, 2000

- Destaca que concentrações entre 100 - 1000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de TBT no sedimento podem causar efeitos tóxicos.
  
- Apresenta estudos apontando:
  - Desaparecimento de moluscos quando a concentração de TBT no sedimento excedeu 800  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Fent & Hunn, 1995 *apud* NOAA, 2000).
  
  - Desaparecimento de bivalves quando a concentração de TBT no sedimento excedeu 700  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Bryan & Langston, 1992 *apud* NOAA, 2000).
  
  - Reduções drásticas de poliquetas *Armandia brevis* para concentrações de TBT na ordem de 100 a 1000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  no sedimento

# TBT

**MEADOR e RICE., 2001.**



- Avaliaram toxicidade e bioacumulação de TBT em poliquetas juvenis *Armandia brevis*

Experimento	TBT sedimento (µg/kg)	21 dias		42 dias					
		%Mortalidade	DP	%Mortalidade	DP	TBT, (µg/kg)	DBT, (µg/kg)	MBT, (µg/kg)	TOTAL, (µg/kg)
1	Controle	3	6	3	6				
3	8	13	6	13	6				
4	13	10	7	7	6	393	605	nd	998
5	31	10	10	10	10	524	1119	nd	1643
6	43	17	12	17	12	970	2305	nd	3275
7	101	13	15	13	15	2361	6751	2281	11393
8	191	20	17	20	17	7390	27419	4798	39607
9	468	0	0	0	0	4931	42878	9309	57118
10	1070	50	10	57	21	3509	36565	22693	62767
11	2556	97	6	97	6				

Correlação entre TBT no sedimento e butilestanho total no organismo

Experimento a partir do 9 - bioacumulação reduzida com o aumento da concentração de TBT

A altas concentrações de TBT no sedimento, as poliquetas acumulam TBT normalmente até o ponto quando os níveis no tecido se tornam tóxicos, produzindo uma mudança no toxicocinética

Para as maiores concentrações, houve aumento maior de DBT pois houve uma aceleração no metabolismo da poliqueta convertendo o TBT já existente em DBT

Houve redução de ingestão de TBT, com conversão contínua a DBT e MBT

Fatores de bioacumulação foram considerados relativamente altos (2,6)

Observou-se alta correlação entre concentração de TBT no sedimento e toxicidade (exceto experimento 9)

Autores estimaram que uma concentração de 93 µg/kg causa uma redução de 25% no crescimento da espécie

# ÍNDICE DE IMPOSEX NOS PORTOS BRASILEIROS

Estudo de Imposex na Costa Brasileira					
Autor	Local	Organismo	Nº Amostrado	Resultado	Conclusão
CASTRO, I. B. <i>et al.</i> , 2000	Fortaleza (CE)	<i>T. haemastoma</i>	500	60% de imposex	Há uma clara relação entre os índices de imposex observados e as áreas onde o fluxo de embarcações é elevado.
CASTRO, I. B. <i>et al.</i> , 2002	Rio de Janeiro (RJ)	<i>T. haemastoma</i>	560	79% de imposex	A ampla distribuição de <i>T. haemastoma</i> na costa brasileira a torna boa indicadora dos "hot spots" de poluição por TBT e TPT, embora mais estudos laboratoriais e de campo sejam necessários para estabelecer uma relação quantitativa entre o nível de imposex e concentração de TBT e/ou TPT no ambiente marinho.
	Fortaleza (CE)	<i>T. haemastoma</i>	350	60% de imposex	
CAMILLO, E. <i>et al.</i> , 2004	Porto de Maceió (AL)	<i>T. rustica</i>	30	100% de imposex	Sensibilidade a organoestânicos é diferente entre as espécies, sendo necessários mais estudos para esclarecer esta questão.
CASTRO, I. B. <i>et al.</i> , 2004	Porto de Natal (RN)	<i>T. rustica</i>	25	100% de imposex	<i>T. rustica</i> é boa indicadora de contaminação por organoestânicos e seu uso deve ser objeto de novos estudos.
CASTRO, I. B. <i>et al.</i> , 2007	Porto de Paranaguá (SC)	<i>S. haemastoma</i>	150	82% de imposex	A ocorrência de imposex em todas as áreas estudadas sugere contaminação por compostos orgânicos de estanho, sendo possivelmente tanto maior quanto mais próxima dos portos (ou das fontes).
	Porto de São Franc. Sul (SC)	<i>S. haemastoma</i>	150	80% de imposex	
	Porto de Itajaí (SC)	<i>S. haemastoma</i>	120	50% de imposex	
	Porto de Rio Grande (RS)	<i>S. haemastoma</i>	150	47% de imposex	
CASTRO, I. B. <i>et al.</i> , 2007	Porto de Pecém (CE)	<i>S. haemastoma</i>	210	71% de imposex	Análises químicas são necessárias para avaliar a real extensão da contaminação por compostos organoestânicos.
	Porto de Mucuripe (CE)	<i>S. haemastoma</i>	358	92% de imposex	
	Porto de Natal (RN)	<i>S. rustica</i>	251	83% de imposex	
	Porto de Cabedelo (PB)	<i>S. haemastoma</i>	259	79% de imposex	
	Porto de Recife (PE)	<i>S. rustica</i>	210	81% de imposex	
	Porto de Suape (PE)	<i>S. rustica</i>	210	100% de imposex	
	Porto de Jaraguá (AL)	<i>S. rustica</i>	300	61% de imposex	
	Porto de Aracaju (SE)	<i>S. rustica</i>	205	73% de imposex	
PESSOA, I. <i>et al.</i> , 2009	Baía de Ilha Grande (RJ)	<i>S. haemastoma</i>	720	82% de imposex	A falta de dados ecotoxicológicos básicos torna impossível a avaliação da magnitude do impacto causado pela contaminação por compostos organoestânicos.
		<i>L. nassa</i>	120	81% de imposex	
		<i>P. auritula</i>	450	83% de imposex	
TOSTE, R. <i>et al.</i> , 2011	Arraial do Cabo (RJ)	<i>S. haemastoma</i>	177	60% de imposex	Os resultados apontam a necessidade de estudos mais detalhados

# LEVANTAMENTO DE DADOS DE TBT EM SEDIMENTO

## **OLIVEIRA *et al.*, 2010.**

- Valores encontrados em outras regiões costeiras do sudeste brasileiro (Filho *et al.*, 2003 *apud* Oliveira *et al.*, 2010):
  - **Porto de Santos: 90 – 482 µg (Sn)/kg de peso seco**
  - Marina do Guarujá: 224 – 847 µg (Sn)/kg peso seco
  - **Cananéia: 17 – 53 µg (Sn)/kg peso seco**
  
- Valores de TBT encontrados para a região costeira do sul do Brasil (**Santos *et al.*, 2009 *apud* Oliveira *et al.*, 2010**):
  - Estuário de Paranaguá: 363 – 2796 µg (Sn)/kg peso seco

# LEVANTAMENTO DE DADOS DE TBT EM SEDIMENTO

## OLIVEIRA *et al.*, 2010.

- realizaram amostragens de sedimentos superficiais em três portos de Santa Catarina (SC): Itajaí-Navegantes (Ita), São Francisco do Sul (Bab) e Imbituba (Imb) para determinação da concentração de compostos organoestânicos.

**Table 3**

Bulk parameters and butyltin average concentrations ( $n = 3$ ) in the sediments sampled at the Santa Catarina harbor regions. ng/g= $\mu$ g/kg (ppb)

Station	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	TOC (mmol g <sup>-1</sup> )	TBT (ng(Sn)g <sup>-1</sup> dw)	DBT (ng(Sn)g <sup>-1</sup> dw)	MBT (ng(Sn)g <sup>-1</sup> dw)	$\Sigma$ BTs	TBT/TOC	BDI
Bab1	26.9	70.6	2.4	1.74	125.0	394.4	312.2	831.5	71.8	5.7
Bab2	49.5	43.2	7.3	2.64	88.5	n.d.	45.4	134.0	33.5	0.5
Bab3	65.2	32.7	2.1	1.14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bab4	35.0	60.7	4.3	2.04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bab5	68.7	27.2	4.1	1.06	24.3	36.2	32.3	92.9	23.0	2.8
Imb1	82.0	16.8	1.1	0.43	n.d.	68.2	181.1	249.3	n.d.	$\gg 1$
Imb2	64.6	28.3	7.0	1.05	n.d.	99.6	59.3	158.9	n.d.	$\gg 1$
Imb3	55.8	40.0	4.2	2.98	428.9	125.2	133.1	687.2	143.9	0.6
Imb4	52.4	44.3	3.3	1.41	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ita1	16.6	56.9	26.5	0.89	n.d.	115.2	48.2	163.4	n.d.	$\gg 1$
Ita2	25.4	67.3	7.3	1.06	806.4	n.d.	n.d.	806.4	760.8	$\ll 1$
Ita3	17.6	72.7	9.7	1.45	466.2	1.5	38.8	506.5	321.5	0.1
Ita4	6.3	76.5	17.2	1.46	578.1	n.d.	n.d.	578.1	396.0	$\ll 1$
Ita5	14.3	75.4	10.3	1.51	1136.6	36.2	94.9	1267.7	752.7	0.1
Ita6	1.2	85.1	13.7	1.58	857.8	32.6	106.7	997.1	542.9	0.2
Ita7	33.3	59.3	7.4	1.79	39.1	19.8	28.6	87.5	21.8	1.2
Ita8	19.5	70.6	10.0	1.56	445.6	14.0	126.3	585.9	285.6	0.3

Butyltin degradation index (BDI) =  $[\text{MBT}] + [\text{DBT}] / [\text{TBT}]$ ;  $\Sigma$ BTs =  $[\text{TBT}] + [\text{DBT}] + [\text{MBT}]$ ; n.d. - not detectable, below LOD; Rsd below 20%.

Alto índice de degradação do TBT em algumas amostras  
Concentrações de até butilestanho total de até 1270  $\mu$ g/kg

# LEVANTAMENTO DE DADOS DE TBT EM SEDIMENTO

## DÍEZ & BAYONA, 2009.

- Apresentaram valores de concentração de compostos organoestânicos em diversas regiões do mundo.

**Table 2**  
Concentrations of BTs ( $\mu\text{g kg}^{-1}$  dry wt.) from various regions of the world

Location (year surveyed)	MBT	DBT	TBT	Reference
<b>Marine sediment</b>				
Osaka harbour, Japan (1996)	nd	nd	10–2100	Harino et al. (1998)
Arcachon harbour, France (1997)	2720	2030	3340	Amouroux et al. (2000)
Nuuk, Greenland (1997)	<1	10	171	Jacobsen and Asmund (2000)
German North & Baltic Sea (1998)	4–550	10–5500	30–6200	Biselli et al. (2000)
Alexandria harbour, Egypt (1999)	0.1–186	0.1–379	1–2067	Barakat et al. (2001)
Ria Formosa, Portugal (1993)	ND	10–260	10–170	Coelho et al. (2002)
Mediterranean Sea, <sup>a</sup> Spain (1995)	5–529	24–677	78–2142	Diez and Bayona (2002)
South China Sea, Malaysia (1998)	5.0–360	3.8–310	2.8–1100	Sudaryanto et al. (2004)
South China Sea, Vietnam (2003)	3.9–29.7	8.1–42.7	8.3–50.5	Nhan et al. (2005)
South Pacific Ocean, Australia (2005)	130–4250	150–5450	220–8750	Burton et al. (2005)
Arabian Sea, India (2000–2002)	nd	<d.l. to 469	4.5–16816	Bhosle et al. (2006)
Barcelona harbour, Spain (1995–2003)	5–1131	67–3519	98–7673	This study
<b>River/estuarine sediment</b>				
Atlantic coast, Portugal (1990)	4–2100	1–9600	1–520	Cortez et al. (1993)
Adour–Garonne basin, France (2001)	1–125	1–87	1–89	Bancon-Montigny et al. (2001)
Tejo estuary, Portugal (2000)	nd	nd	5–35	Nogueira et al. (2003)
Guipúzcoa, Spain (2000)	860–2870	150–710	80–5480	Arambarri et al. (2003)
River Thames, United Kingdom (1994)	12–172	12–219	1–60	Scrimshaw et al. (2005)
Cantabria, Spain (2006)	10.6–112.3	6.0–48.6	1.4–16.8	Diaz et al. (2007)
Atlantic coast, Portugal (1999–2000)	<5.2–78	<5.3–65	<3.8–12.4	This study

nd, no data available.

Brasil: 20 a 3000  $\mu\text{g/kg}$



## ESTUDOS DE TBT EM SEDIMENTO E IMPOSEX

### FERNANDEZ *et al.*, 2005.

- Realizaram um levantamento da concentração de organoestênicos nos sedimentos da Baía de Guanabara, juntamente com levantamentos de *imposex* em gastrópode *Stramonita haemastoma*

#### ➤ Table 4

Organotins concentrations in surface sediments of Guanabara Bay, ng/g dw as Sn

Compound	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
TBT	10	97.6	146.4	53.7	422.5	85.6	33.1	176.6	520.9
DBT	<4.5	<4.5	39.0	<4.5	77.5	28.5	25.9	33.4	394.6
MBT	<4.7	<4.7	<4.7	<4.7	<4.7	<4.7	<4.7	<4.7	<4.7
TPT	13.7	<3.9	23.8	<3.9	19.8	<3.9	<3.9	26.4	39.4
DPT	<4.9	<4.9	<4.9	<4.9	<4.9	<4.9	<4.9	<4.9	<4.9
MPT	<4.5	<4.5	<4.5	<4.5	<4.5	<4.5	<4.5	<4.5	18.7

Encontradas altas concentrações de TBT nos pontos próximos a marinas e estaleiros

Maior predomínio de TBT e TPT em relação a seus metabólitos

- Aporte recente ou baixa taxa de degradação para ambientes anóxicos

Nenhuma fêmea de gastrópode dentro da baía era normal – 100% imposex

## ESTUDOS DE TBT EM SEDIMENTO E IMPOSEX

### **FERNANDEZ *et al.*, 2005.**

- Em áreas temperadas, sedimentos contaminados podem atuar como fontes de longo prazo de compostos de estanho orgânico para a coluna d'água, mesmo após a restrição do seu uso
- A dragagem de material contaminado por TBT pode por em risco a biota local
- É fundamental que se avalie os níveis de TBT e os impactos associados
- Monitoramento pelo uso de bioindicadores validados pode reduzir drasticamente o tempo e custo
- Pesquisa ecotoxicológica básica deve ser desenvolvida com espécies nativas das costas tropicais e sub-tropicais do Atlântico e Pacífico, visto que a **ausência destas informações tornam impraticável uma avaliação de risco precisa para a biota aquática**

# ESTUDOS DE TBT EM SEDIMENTO E IMPOSEX



## PLETSCH *et al.*, 2010.

- Analisaram a distribuição espacial de compostos organoestênicos em sedimentos e em ascídia (*Phallusia nigra*) na Baía de Todos os Santos (BA) e litoral norte da Bahia.

Estação	Sedimento, em µg/kg						<i>Phallusia nigra</i> , em µg/kg			
	TBT	DBT	MBT	MPT	DPT	ΣOTs	TBT	DBT	MBT	ΣOTs
E1	158	207	423	55	25,8	870	<LD	158,9	140,5	299,4
E5	<LD	<LD	67,3	<LD	<LD	67,3	<LD	225,2	148,5	373,7
E11	438	45,1	134	<LD	<LD	618	<LD	159,2	122,2	281,4
E12	26,5	<LD	<LD	<LD	<LD	26,5	<LD	294,1	141,7	435,8

- Não houve correlação entre TBT no sedimento e ascídia
- Hipóteses:
  - ✓ Degradação rápida do TBT na água e como são filtradores acumularam DBT/MBT
  - ✓ Degradação após assimilação pela ascídia

## ESTUDOS DE TBT EM SEDIMENTO E IMPOSEX

### **FERNANDEZ, M. A., 2006.**

- Realizou uma breve análise dos resultados dos estudos de poluição por compostos organoestânicos na costa brasileira:
  - Ceará: Porto de Pecém e Mucuripe
  - Porto de Natal (RN),
  - Porto de Maceió (AL),
  - Rio de Janeiro: Arraial do Cabo, Baía de Guanabara, Baía de Ilha Grande e Baía de Sepetiba
  - São Paulo: Porto de Santos, Guarujá e Cananéia
  
- Imposex em *Stramonita haemastoma*
  - ❖ Observado em Fortaleza, Arraial do Cabo e Baía de Guanabara
  - ❖ Não detectado imposex em Natal e Maceió
  - ❖ Na baía de Ilha Grande – imposex em área de pequenas embarcações
  
- Organoestanho em sedimento
  - ❖ Baía de Guanabara: 422- 522 µg/kg; área norte (protegida): 10 µg/kg
  - ❖ Guarujá: 670 µg/kg; ; Porto de Santos: 360 µg/kg; Cananéia: 53 µg/kg

# LEVANTAMENTO DE DADOS DE TBT EM ÁGUA

## **FERNANDEZ, M. A., 2006.**

Dificuldades para avaliação e análise de risco destes compostos:

### **1. Metodologias analíticas**

- Estão bem estabelecidas nos centros de pesquisa, mas são demoradas e de alto custo
- Necessidade de estabelecer protocolos mais rápidos e simples
- Ferramentas biológicas, como identificação de imposex, poderiam ser usadas como “screening tools” – identificação de “hot spots” para posterior detalhamento das análises químicas no sedimento e biota

### **2. Aspectos legais**

Há padrões de qualidade de TBT na 357 – porém podem ser elevados para a proteção da vida aquática – 2 a 7 ng/L já pode causar imposex em gastrópodes

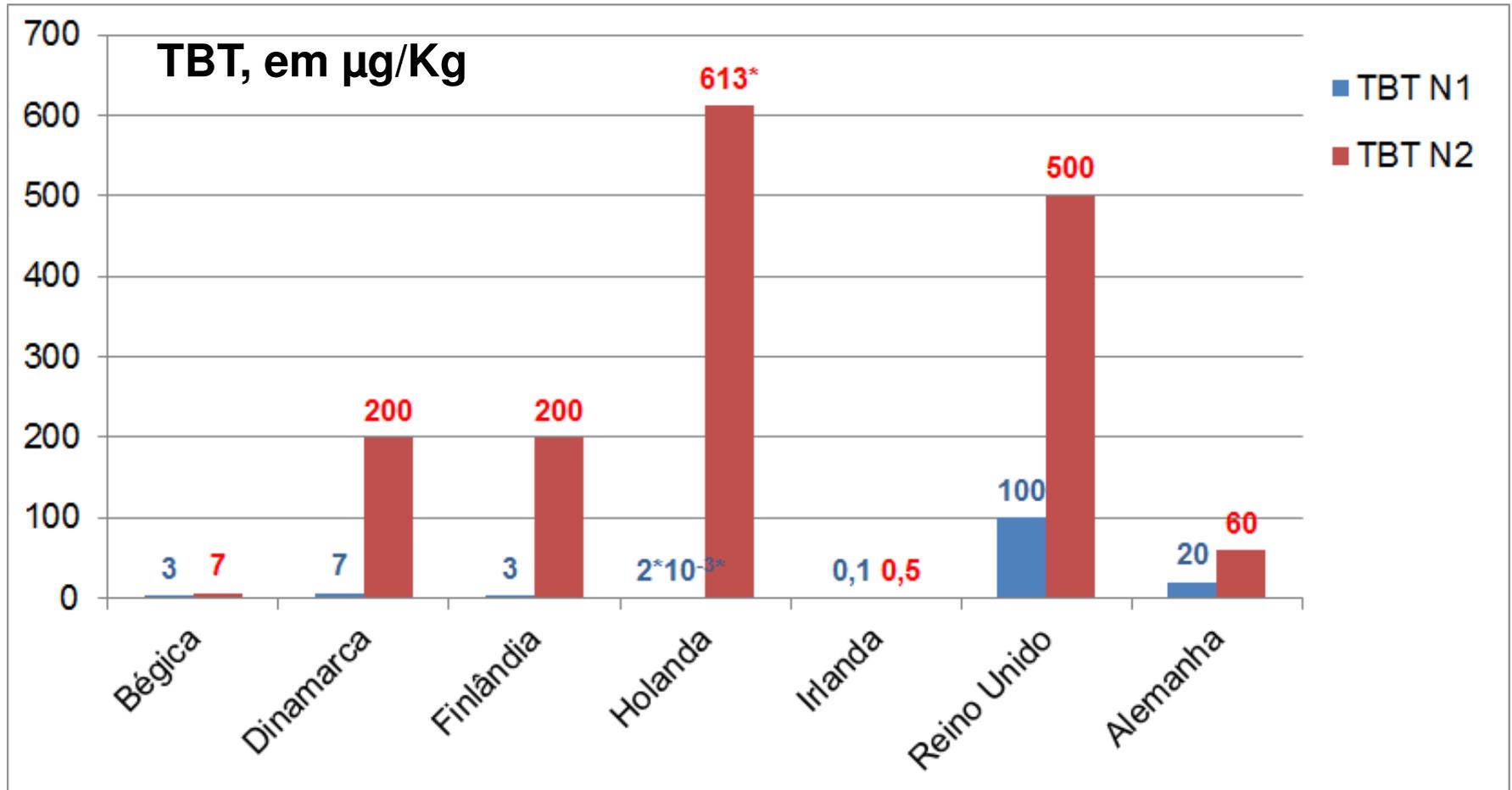
### **3. Pesquisas ecotoxicológicas**

Para se conhecer o risco destes compostos químicos, é preciso se conhecer bem sua rota ambiental, coeficientes de partição, tempo de meia-vida no sedimento e na água e sua toxicidade nas espécies nativas – escassez de informação

Praticamente impossível avaliar os danos causados pelos OTs na biota aquática

**Estes pontos são fundamentais pois os aspectos legais dependem deles**

# TRIBUTILESTANHO (TBT)



# TRIBUTILESTANHO (TBT)



TBT	Bélgica	Dinamarca	Finlândia	Holanda	Irlanda	Reino Unido	Alemanha	Austrália	Hong Kong
Nível 1	3	7	3	0,000007	0,1	100	20	9 como Sn ou 22 como TBT (screening level)	0,15 em água
Nível 2	7	200	200	250	0,5	500	60		
Expressão	µg/kg de TBT	µg/kg de TBT	µg/kg de TBT	*TBT como µg/kg de Sn	µg/kg de TBT+DBT	µg/kg TBT+DBT+ MBT	µg/kg de TBT	TBT como Sn	µg/L de TBT

\*Aplicado no gráfico fator de 2,5 vezes para comparar diretamente com outras legislações

Cada país adota um critério diferente para derivação dos valores:

- ✓ Finlândia: N1 corresponde ao limite de detecção do método
- ✓ Holanda: concentração negligenciável, considerada *background* para Mar Norte
- ✓ Alemanha: menor concentração de efeito a gastrópodes
- Países que derivaram valores de base de dados químicos e ecotoxicológicos não propuseram valores para TBT

## CONSIDERAÇÕES SOBRE TBT



- Os estudos de toxicidade dos compostos organoestânicos estão limitados a imposex em gastrópodes;
- Há poucos estudos desenvolvidos de toxicidade e bioacumulação;
- O comportamento do TBT no ambiente não é bem conhecido;
- Cada país adota um critério diferente para derivação dos números;

### Sugestão

- Adotar **N1 (100 µg/kg)** e **N2 (500 µg/kg)** do Reino Unido

# CONSIDERAÇÕES SOBRE TBT



## Justificativas

- Considera somatória MBT+DBT+TBT
- Os poucos estudos encontrados apontam toxicidade a partir de 100 µgkg
- A derivação dos valores é de banco de dados químicos e ecotoxicológicos:

### ***United Kingdom: Approach for TBT***

*The revision of Action Levels for TBT in dredged material has been completed using both chemical data for the DAS database and Ecotoxicological data derived from the peer reviewed literature.*

*No change was made to Action Level 1 for TBT as this was deemed to be a suitable level at which primary anthropogenic impact can be detected; The value was taken from chemical data only.*

*Action Level 2 was revised in line with current ecotoxicological data applied to the current DAS dataset.*

# HPA



- 344 não contempla alguns HPA prioritários: benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(ghi)perileno, indeno (1,2,3-cd)pireno
- Dos 13 HPA considerados na 344:
  - 4 são oriundos de TEL/PEL e
  - 9 de ERL/ERM
- HPA ocorrem nos sedimentos como uma mistura complexa de diferentes compostos
- Toxicidade resulta de efeitos cumulativos de vários HPA

# HPA



Proposta 1:

Usar a mesma referência para todos os HPA (ERL/ERM):

HPA, em µg/Kg	ATUAL		PROPOSTA 1	
	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
Benz(a)antraceno	74,8	693	261	1600
Criseno	108	846	384	2800
Benzo(a)pireno	88,8	763	430	1600
Dibenz(a,h)antraceno	6,22	135	63.4	260
Naftaleno	160	2100	160	2100
Acenaftileno	44	640	44	640
Acenafteno	16	500	16	500
Fluoreno	19	540	19	540
Fenantreno	240	1500	240	1500
Antraceno	85,3	1100	85.3	1100
Fluoranteno	600	5100	600	5100
Pireno	665	2600	665	2600
2-metilnaftaleno	70	670	70	670
Soma HPA	3000	-	4000*	

\* Na somatória, incluir :

Benzo(b)fluoranteno

Benzo(ghi)perileno

Benzo(k)fluoranteno

Indeno(1,2,3 cd)pireno

Retirar 2-metilnaftaleno

Valor soma HPA  
ERL: 4022 ppb  
ERM: 44792ppb

# HPA



Proposta 2:  
Utilizar somatória dos compostos HPA:

Dificuldades:

Somatória muito variável entre os países

Valores de ERL/ERM:

HPA, em ug/kg	Σ HPA (N1)	Σ HPA (N2)	Observação
Alemanha	1000	3000	Somente soma 6 HPA
Portugal	até 2000	até 6000	Somente soma HPA
Noruega	<300-2000	2000-20000	Valor benzo(a)pireno+soma 16 HPA
<b>Brasil</b>	<b>3000</b>		<b>Valor individual+soma 13 HPA</b>
Holanda	-	8000	Somente soma 10 HPA
Dinamarca	3000	30000	Somente soma 6 HPA
Bélgica	70 µg/goc (3500*)	180µg/goc (9000*)	Somente soma HPA
Irlanda		4000	Somente soma 16 HPA
Coréia	4000	45000	Somente soma 7 HPA
Hong Kong	550/1700**	3160/9600**	Somente soma. Vide**
Austrália	10000 (SL)	-	Somente soma HPA

HPA, em µg/Kg	ERL	ERM
HPA baixo PM-BPM (até 3 anéis benzênicos)	552	3160
HPA alto PM - APM (>3 anéis benzênicos)	1700	9600
HPA total	4022	44792

\*Cálculo para 2% de matéria orgânica

\*\*Baixo PM/Alto PM

Canadá, Finlândia e Reino Unido não possuem V.O. para somatória

**Proposta 2:**  
**Considerar somatória de HPA de alto e baixo PM**

## PCB



- Há 209 bifenilas possíveis;
- 130 já foram comercializadas;
- Comissão da União Européia (1999) - concluiu que a quantificação dos níveis de sete bifenilas (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180), designadas como sete marcadores, podem ser usadas como indicadores de toxicidade para PCB e monitorar a sua ocorrência e extensão
- Dinamarca, França, Holanda, Irlanda, Portugal, Austrália, Alemanha e Espanha adotam os sete marcadores como PCB totais

# PCB



Proposta:

- Manter os valores e definir que a somatória de PCBs se refere às 7 bifenilas
- 1- Incluir nível 3 (corte)

ATUAL		PROPOSTA 1		
Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2	Nível 3
22,7	180	22,7	180	490

# PESTICIDAS ORGANOCLORADOS



Proposta:

- Incluir que DDD/DDT/DDE refere-se a soma de o,p e p,p-
- 1- Incluir nível 3 (corte)

Pesticidas Organoclorados, em µg/Kg	ATUAL		PROPOSTA 1		
	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2	Nível 3
a-BHC	0,32	0,99	0,32	0,99	
b-BHC	0,32	0,99	0,32	0,99	
<b>g-BHC (lindano)</b>	<b>0,32</b>	<b>0,99</b>	0,32	0,99	<b>1,9</b>
d-BHC	0,32	0,99	0,32	0,99	
a-Clordano	2,26	4,79	2,26	4,79	
g-Clordano	2,26	4,79	2,26	4,79	
<b>Clordano total</b>					<b>16</b>
<b>DDD</b>	<b>1,22</b>	<b>7,81</b>	1,22	7,81	<b>28</b>
<b>DDE</b>	<b>2,07</b>	<b>374</b>	2,07	374	<b>560</b>
<b>DDT</b>	<b>1,19</b>	<b>4,77</b>	1,19	4,77	<b>10</b>
<b>Dieldrin</b>	<b>0,71</b>	<b>4,3</b>	0,71	4,3	<b>6</b>
<b>Endrin</b>	<b>2,67</b>	<b>62,4</b>	2,67	62,4	<b>330</b>

DDD: Somatória de o,p e p,p-DDD

DDE: Somatória de o,p e p,p-DDE

DDT: Somatória de o,p e p,p-DDT

Parâmetros		ATUAL		PROPOSTA 1		
		Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2	Nível 3
Metais e As, em mg/Kg	Arsênio	8,2	70	19	70	
	Cádmio	1,2	9,6	1,2	7,2	
	Cromo	81	370	81	370	
	Chumbo	46,7	218	46,7	218	
	Cobre	34	270	34	270	
	Mercurio	0,15	0,71	0,3	0,71	1,4
	Níquel	20,9	51,0	20,9	51,0	
	Zinco	150	410	150	410	
HPA, em µg/Kg	Benz(a)antraceno (APM)	74,8	693	260	1600	
	Criseno (APM)	108	846	380	2800	
	Benzo(a)pireno (APM)	88,8	763	430	1600	
	Dibenz(a,h)antraceno (APM)	6,22	135	63	260	
	Naftaleno (BPM)	160	2100	160	2100	
	Acenaftileno (BPM)	44	640	44	640	
	Acenafteno (BPM)	16	500	16	500	
	Fluoreno (BPM)	19	540	19	540	
	Fenantreno (BPM)	240	1500	240	1500	
	Antraceno (BPM)	85,3	1100	85,3	1100	
	Fluoranteno (BPM)	600	5100	600	5100	
	Pireno (APM)	665	2600	665	2600	
	2-metilnaftaleno (BPM)	70	670	70	670	
	Soma 16-HPA prioritários	3000	-	4000*		
PCB, em µg/Kg	PCB total	22,7	180	22,7	180	490
TBT, em µg/Kg	Somatória TBT+DBT+MBT	-	-	100	500	
Pesticidas Organoclorados, em µg/Kg	a-BHC	0,32	0,99	0,32	0,99	
	b-BHC	0,32	0,99	0,32	0,99	
	g-BHC (lindano)	0,32	0,99	0,32	0,99	1,9
	d-BHC	0,32	0,99	0,32	0,99	
	a-Clordano	2,26	4,79	2,26	4,79	
	g-Clordano	2,26	4,79	2,26	4,79	
	Clordano total					16
	DDD	1,22	7,81	1,22	7,81	28
	DDE	2,07	374	2,07	374	560
	DDT	1,19	4,77	1,19	4,77	10
	Dieldrin	0,71	4,3	0,71	4,3	6
	Endrin	2,67	62,4	2,67	62,4	330

- As: N1=OEL – justificativa no slide 13
- Cd: N2=FEL – justificativa nos slides 24 e 25
- Hg: N1=OEL - justificativa nos slides 48 e 49
- TBT:
- N1 e N2 = Reino Unido – justificativa nos slides 67 e 68
- Unificação da base de dados de HPA = ERL/ERM e inclusão dos 16 HPA prioritários na soma – 4000 ppb (derivada de ERL) justificativa nos slides 69 e 70
- N3 = OEL para os compostos com maior potencial de bioacumulação (Hg, PCB e POC)

Observação 1: para HPA incluir: benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(ghi)perileno e indeno(1,2,3 cd)perileno

Observação 2: Considerar a somatória de PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180 como PCB total

Observação 3: Considerar a somatória de o,p e p,p- para DDD/DDE e DDT

Parâmetros		ATUAL		PROPOSTA 2	
		Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
Metais e As, em mg/Kg	Arsênio	8,2	70	19	70
	Cádmio	1,2	9,6	1,2	7,2
	Cromo	81	370	81	370
	Chumbo	46,7	218	46,7	218
	Cobre	34	270	34	270
	Mercurio	0,15	0,71	0,3	1,4
	Níquel	20,9	51,0	20,9	51,0
	Zinco	150	410	150	410
HPA, em µg/Kg	Benz(a)antraceno	74,8	693		
	Criseno	108	846		
	Benzo(a)pireno	88,8	763		
	Dibenzo(a,h)antraceno	6,22	135		
	Naftaleno	160	2100		
	Acenaftileno	44	640		
	Acenafteno	16	500		
	Fluoreno	19	540		
	Fenantreno	240	1500		
	Antraceno	85,3	1100		
	Fluoranteno	600	5100		
	Pireno	665	2600		
	2-metilnaftaleno	70	670		
Soma HPA (Observação 1)	3000	-			
HPA baixo PM (até 3 anéis benzênicos)	-	-	552	3160	
HPA alto PM (>3 anéis benzênicos)	-	-	1700	9600	
PCB, em µg/Kg	PCB total (Observação 2)	22,7	180	22,7	180
TBT, em µg/Kg	Somatória TBT+DBT+MBT	-	-	100	500
Pesticidas Organoclorados, em µg/Kg	a-BHC	0,32	0,99	0,32	0,99
	b-BHC	0,32	0,99	0,32	0,99
	g-BHC (lindano)	0,32	0,99	0,32	0,99
	d-BHC	0,32	0,99	0,32	0,99
	a-Clordano	2,26	4,79	2,26	4,79
	g-Clordano	2,26	4,79	2,26	4,79
	DDD (Observação 3)	1,22	7,81	1,22	7,81
	DDE (Observação 3)	2,07	374	2,07	374
	DDT (Observação 3)	1,19	4,77	1,19	4,77
	Dieldrin	0,71	4,3	0,71	4,3
	Endrin	2,67	62,4	2,67	62,4

- *As: N1=OEL – justificativa no slide 13*
- *Cd: N2=FEL – justificativa nos slides 24 e 25*
- *Hg: N1=OEL - justificativa nos slides 48 e 49*
- *Hg: N2=FEL, sendo que N2 será tratado como nível de corte - justificativa nos slides 48 e 49*
- *TBT: N1 e N2 = Reino Unido – justificativa nos slides 67 e 68*
- *Considerar somatória de HPA de alto e baixo PM (16 prioritários)= ERL/ERM - justificativa nos slides 69 e 71*

**Observação 1:**

Compostos HPA de alto peso molecular: benzo(b)fluoranteno, benzo(ghi)perileno, benzo(k)fluoranteno, indeno(1,2,3cd)pireno, pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, criseno

Compostos HPA de baixo peso molecular: fluoranteno, antraceno, fenantreno, fluoreno, acenafteno, acenaftileno, naftaleno

Observação 2: Considerar a somatória de PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180 como PCB total

Observação 3: Considerar a somatória de o,p e p,p- para DDD/DDE e DDT



## PROPOSTA PARA ALTERAÇÃO NÍVEIS PARA ÁGUA DOCE

Parâmetros	Dragagem e disposição de sedimento de água doce			
	Nível 1 atual	Nível 1 proposto	Nível 2 atual	Nível 2 proposto
<b>Metais e semi metais, em mg/Kg</b>				
Arsênio Total	5,9	7,6	17	23
Cádmio total	0,6	1,7	3,5	12
Cromo Total	37,3	57	90	120
Chumbo total	35	52	91,3	150
Cobre Total	35,7	63	197	700
Mercurio Total	0,17	0,25	0,486	0,87
Níquel Total	18	NA	35,9	NA
Zinco Total	123	170	315	770
<b>Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em µg/Kg</b>				
<b>Grupo A</b>				
Benzo(a)antraceno	31,7	120	385	760
Criseno	57,1	240	862	1600
Benzo(a)pireno	31,9	150	782	3200
Dibenzo(a,h)antraceno	6,22	43	135	200
<b>Grupo B</b>				
Naftaleno	34,6	120	391	1200
Acenaftileno	5,87	30	128	340
Acenafteno	6,71	21	88,9	940
Fluoreno	21,2	61	144	1200
Fenantreno	41,9	130	515	1100
Antraceno	46,9	111	245	1100
Fluoranteno	111	450	2355	4900
Pireno	53	230	875	1500
2-metilnaftaleno	20,2	63	201	380
HPA (somatória)	1000	-	1000*	-
<b>Bifenilas Policloradas, em µg/Kg</b>				
PCB Total	34,1	79	277	780
<b>Pesticidas Organoclorados, em µg/Kg</b>				
g-BHC (lindano)	0,94	1,4	1,38	11
Clordano total	-	6,7	-	15
DDD	3,54	8,5	8,51	15
DDE	1,42	2,6	6,75	19
DDT	1,19	3,8	4,77	10
Dieldrin	2,85	3,9	6,67	17
Endrin	2,67	36	62,4	330

NA - Não altera

Observação 1:\*Considerar 16 HPA prioritários na soma

Observação 2: Considerar a somatória de PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180 como PCB total

Observação 3: Considerar a somatória de o,p e p,p- para DDD/DDE e DDT

- *Ni = manter os valores atuais*
- *N1=OEL*
- *N2=FEL*
- *Inclusão de clordano total*
- *Somatória HPA: considerar os 16 prioritários?*

$$\text{TEL} = \sqrt{(E_{15} \times NE_{50})}$$

$$\text{OEL} = \sqrt{(E_{50} \times NE_{50})}$$

*Where*  $E_{15}$ : 15th percentile of the effect data set  
 $E_{50}$ : 50th percentile of the effect data set  
 $E_{85}$ : 85th percentile of the effect data set  
 $NE_{15}$ : 15th percentile of the no-effect data set  
 $NE_{50}$ : 50th percentile of the no-effect data set  
 $NE_{85}$ : 85th percentile of the no-effect data set

$$\text{PEL} = \sqrt{(E_{50} \times NE_{85})}$$

$$\text{FEL} = \sqrt{(E_{85} \times NE_{85})}$$

# BIBLIOGRAFIA CONSULTADA



- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2001. Sistema Estuarino de Santos e São Vicente. Programa de Controle de Poluição. Governo do Estado de São Paulo.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, CONAMA. 2004. **Resolução nº 344, de 25 de março de 2004.**
- FIGUEIRA, R. C. L.; SHINAGAWA, E. H.; SALAROLI, A. B.; SOUSA, S. H. M.; MAHIQUES, M. M.; SIEGLE, E.; SCHETTINI, C. A. F.; SILVA, I. S. 2009. **Geoquímica de metais e arsênio em testemunhos sedimentares na região do estuário de Caravelas, BA.** *Anais do XII Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Ouro Preto.
- HATJE, V.; MACEDO, S. M.; DE JESUS, R. M.; COTRIM, G.; GARCIA, K. S.; DE QUEIROZ, A. F. & FERREIRA, S. L. C. 2010. **Inorganic As speciation and bioavailability in estuarine sediments of Todos os Santos Bay, BA, Brazil.** *Marine Pollution Bulletin*, v. 60, p. 2225-2232.
- KFOURI, P. B. P.; FIGUEIRA, R. C. L.; FIGUEIREDO, A. M. G.; SOUZA, S. H. M. & EICHLER, B. B. 2004. **Metal levels and foraminifera occurrence in sediment cores from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil.** *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 265, n. 3, p. 459-466.
- LUIZ-SILVA, W.; MATOS, R. H. R.; KRISTOSCH, G. C. & MACHADO, W. 2006. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 256-263.
- LUIZ-SILVA, W.; MACHADO, W. & MATOS, R. H. R. 2008. **Multi-elemental contamination and historical record in sediments from the Santos-Cubatão Estuarine System, Brazil.** *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 19, n. 18, p. 1490-1500.
- MIRLEAN, N.; ANDRUS, V. E.; BAISCH, P.; GRIEP, G. & CASARTELLI, M; R. 2003. **Arsenic pollution in Patos Lagoon estuarine sediments, Brazil.** *Marine Pollution Bulletin*, v. 46, p. 1480-1484.
- ENVIRONMENT CANADA AND MINISTÈRE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE, DE L'ENVIRONNEMENT ET DES PARCS DU QUÉBEC, 2007. **Criteria for the Assessment of Sediment Quality in Qubec and Aplication Frameworks: Prevention, Dreding and Remediation..** 53p.
- QUINÁGLIA, G. A. 2006. **Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da Baixada Santista.** *Tese de Doutorado*. Instituto de Química. Universidade de São Paulo. 269p.
- WASSERMAN, J. C.; FIGUEIREDO, A. M. G.; PELLEGATTI, F.; SILVA-FILHO, E. V. 2001. **Elemental composition of sediment cores from a mangrove environmental using neutron activation analysis.** *Journal of Geochemical Exploration*, v. 72, p. 129-146.

## BIBLIOGRAFIAS CONSULTADAS



- BEYER, W. N. & MEADOR, J. P. (editors) 2011. Environmental Contaminants in Biota: Interpreting Tissue Concentrations. Taylor and Francis, Boca Raton, FL. 751p.
- DIÉZ, S. & BAYONA, J. M. 2009. Butyltin occurrence and risk assessment in the sediments of the Iberian Peninsula. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 525-530.
- FERNANDEZ, M. A.; WAGENER, A. L. R.; LIMAVERDE, A. M.; SCOFIELD, A. L.; PINHEIRO, F. M.; RODRIGUES, E. 2005. Imposex and surface sediment speciation: A combined approach to evaluate organotin contamination in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brasil. *Marine Environmental Research*, v. 59, p. 435-452.
- FERNANDEZ, M. A., 2006. Brazilian experience on TBT pollution: lessons for future studies. *Journal of Coastal Research*, SI 39 (Proceedings of the 8th International Coastal Symposium, Itajaí, SC, Brazil), p. 1336-1339.
- MEADOR, J. P. & RICE, C. A. 2001. Impaired growth in the polychaete *Armandia brevis* exposed to tributyltin in sediment. *Marine Environmental Research*, v. 51, p. 113-129.
- OLIVEIRA, C. R.; SANTOS, D. M.; MADUREIRA, L. A. S.; MARCHI, M. R. R. 2010. Speciation of butyltin derivatives in surface sediments of three southern Brazilian harbors. *Journal of Hazardous Materials*, v. 181, p. 851-856.
- PLETSCH, A. L.; BERETTA, M.; TAVARES, T. M. 2010. Distribuição espacial de compostos orgânicos de estanho em sedimentos costeiros e em *Phasillus nigr* da Baía de Todos os Santos e litoral norte de Bahia – Brasil. *Quím. Nova*, v. 33, n. 2, p. 451-457.
- SANTOS, E. O.; JESUS, I. M.; CÂMARA, V. M.; BRABO, E. S.; JESUS, M. I.; FAYAL, K. F.; ASMUS, C. I. R. F. 2007. Correlation between blood mercury levels in mothers and newborns in Itaituba, Pará State, Brazil. *Cad. Saúde Pública*. Rio de Janeiro. v. 23, sup. 4, p. S622-S629.

# BIBLIOGRAFIAS CONSULTADAS



- SELIN, N. E.; SUNDERLAND, E. M.; KNIGHTES, C. D.; MASON, R. P. 2010. Sources of Mercury Exposure for U.S. Seafood Consumers: Implications for Policy. *Environmental Health Perspectives*, v. 18, n. 1, p. 137-143.
- SUNDERLAND *et al.*, 2009. A New Source of Methylmercury Entering the Pacific Ocean. *Toxic Substances Hydrology Program*. Disponível em: [http://toxics.usgs.gov/highlights/pacific\\_mercury.html](http://toxics.usgs.gov/highlights/pacific_mercury.html). Acesso em: 23 jan. 2011.
- MORGANO, M. A.; RABONATO, L. C.; MILANI, R. F.; MIYAGUSKU, L.; BALIAN, S. C. 2011. Assessment of trace elements in fishes of Japanese foods marketed in São Paulo (Brazil). *Food Control*, v. 22, p. 778-785.
- MERGLER, D.; ANDERSON, H. A.; CHAN, L. H. M.; MAHAFFEY, K. R.; MURRAY, M.; SAKAMOTO, M. 2007. Methylmercury exposure and health effects in humans: a worldwide concern. *Ambio*, v. 36, p. 3-11.
- WOLKIN, A.; HUNT, D.; MARTIN, C.; CLADWELL, K. L.; MCGEEHIN, M. A. 2011. Blood mercury levels among fish consumers residing in areas with high environmental burden. *Chemosphere*, Dec.7. *In press*.
- CARVALHO, D. F. P. 2011. Estudo epidemiológico na população residente na Baixada Santista – Estuário de Santos: avaliação de indicadores de efeito e de exposição a contaminantes ambientais com enfoque em doenças hepáticas. *Tese de Doutorado*. Faculdade de Medicina. Universidade de São Paulo. 209p.
- BEIRAS, R.; FERNÁNDEZ, N.; GONZÁLEZ, J. J.; BESADA, V.; SCHULTZE, F. 2002. Mercury concentrations in seawater, sediments and wild mussels from the coast of Galicia (NW Spain). *Mar. Pollut. Bull.*, v. 44, n. 4, p. 345-349.
- COELHO, J. P.; NUNES, M.; DOLBETH, M.; PEREIRA, M. E.; DUARTE, A. C.; PARDAL, M. A. 2008. The role of two sediment-dwelling invertebrates on the mercury transfer from sediments to the estuarine trophic web. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 78, p. 505-512.
- ALONSO, D.; PINEDA, P.; OLIVERO, J.; GONZÁLEZ, H.; CAMPOS, N. 2000. Mercury levels in muscle of two fish species and sediments from the Cartagena Bay and the Ciénaga Grande de Santa Marta, Colombia. *Environmental Pollution*, v. 109, n. 1, p. 157-163.
- ABREU, S. N.; PEREIRA, E.; VALE, C.; DUARTE, A. C. 2000. Accumulation of mercury in Sea Bass from a contaminated Lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). *Mar. Pollut. Bull.*, v. 40, n. 4, p. 293-297.
- CARDOSO, P. G.; LILLEBO, A. I.; LOPES, C. B.; PEREIRA, N.; DUARTE, A. C.; PARDAL, M. A. 2008. Influence of bioturbation by *Hediste diversicolor* on mercury fluxes from estuarine sediments: A mesocosms laboratory experiment. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 56, p. 325-334.