

Avaliação preliminar dos níveis de As, Cd, Ni e B(a)P na Região Autónoma dos Açores

Relatório final

Outubro de 2011

Título:	Avaliação preliminar dos níveis de As, Cd, Ni e B(a)P na Região Autónoma dos Açores
Data:	Outubro de 2011
Equipa:	Francisco Ferreira (Coordenação DCEA-FCT/UNL) Pedro Gomes (elaboração) Paulo Pereira (colaboração na realização de campanhas)
DCEA-FCT/UNL	Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente - Faculdade de Ciências e Tecnologia/ Universidade Nova de Lisboa
DRA Açores	Direcção Regional do Ambiente dos Açores

Índice

1	Introdução	5
1.1	Poluentes em estudo.....	6
1.1.1	Arsénio, Cádmió e Níquel.....	6
1.1.2	Benzo-a-Pireno	10
2	Enquadramento Legislativo	14
3	Zonas e aglomerações em estudo.....	17
4	Metodologia adoptada para a avaliação preliminar nas zonas e aglomerações	19
4.1	Introdução.....	19
4.1.1	Valores-alvo e limiares de avaliação.....	19
4.2	Local de amostragem adoptado.....	21
4.3	Métodos de amostragem e análise.....	22
4.3.1	Recolha de PM ₁₀	22
4.3.1	Análise dos resultados	24
5	Resultados.....	25
5.1	Avaliação dos níveis de As, Ni e Cd.....	25
5.1	Avaliação dos níveis de B(a)P.....	25
6	Conclusões	27
7	Referências Bibliográficas	28
	Anexo – Resultados das medições de As, Cd e Ni	29

Índice de Figuras

Figura 1. Contribuição dos vários sectores industriais nas emissões nacionais de As, Cd e Ni (dados de 2004)	8
Figura 2. Deposição total de Cd em Portugal em 2005.....	9
Figura 3. Contribuição dos vários sectores industriais nas emissões nacionais de HAP (dados de 2004).....	12
Figura 4. Deposição total de B(a)P em Portugal em 2005	12
Figura 5: Representação esquemática do enquadramento legislativo da avaliação e gestão da qualidade do ar ambiente na UE e em Portugal.....	15
Figura 6: Enquadramento geográfico da zona dos Açores.....	18
Figura 7. Estratégia de avaliação com base nos limiares inferior e superior de avaliação	20
Figura 8: EMQA do Faial e respectivo ambiente envolvente	21
Figura 9: Iha do Faial (assinalada a vermelho), onde está localizada a EMQA.....	22
Figura 10: Amostrador de partículas atmosféricas em suspensão (<i>Partisol Plus 2025</i>).....	23

Índice de Tabelas

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do B(a)P	11
Tabela 2: Zona definida na Região Autónoma dos Açores.....	17
Tabela 3: Valores alvo para o arsénio, cádmio e níquel	20
Tabela 4: Limiares superiores e inferiores de avaliação	20
Tabela 5: Código de cores usado na apresentação dos resultados da avaliação	24
Tabela 5: Níveis de metais pesados medidos nas campanhas	25
Tabela 7: Volumes totais por amostra e concentração final de B(a)P para cada um dos locais amostrados..	25
Tabela 8: Resultados obtidos na zona dos Açores tendo em conta o valor-alvo e os limiares de avaliação...	26

1 Introdução

O presente relatório consiste na avaliação preliminar das concentrações de metais pesados e B(a)P no ar ambiente nos Açores, no âmbito do previsto no n.º 14 do Artigo 4.º da Directiva 2004/107/CE, transposta para o direito interno pelo Decreto-Lei n.º 351/2007, entretanto revogado pelo Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de Setembro.

As acções desenvolvidas no âmbito da avaliação preliminar tiveram como objectivo o conhecimento dos níveis dos poluentes abrangidos pela 4.ª Directiva Filha no território sob gestão da Direcção Regional do Ambiente dos Açores (DRA Açores).

A estratégia de avaliação será efectuada com base na ultrapassagem ou não dos limiares de avaliação, estabelecidos em função do respectivo valor alvo. Assim, as medições preliminares não têm por objectivo demonstrar o cumprimento dos valores alvo, mas sim fornecer informação sobre a qualidade do ar em áreas onde esta é desconhecida e/ou onde as informações sobre emissões são insuficientes, de forma a permitir apoiar a definição da futura estratégia de avaliação.

O objectivo dos trabalhos a desenvolver no âmbito da avaliação preliminar é efectuar uma avaliação dos poluentes definidos na Directiva 2004/107/CE, com vista a definir a futura estratégia de medição dos níveis destes poluentes no ar ambiente no arquipélago dos Açores.

O procedimento adoptado tem como objectivo permitir obter informação sobre:

- As listagens das zonas e aglomerações avaliadas (no caso em apreço, a Zona dos Açores que integra a totalidade do arquipélago).
- As concentrações existentes no ar ambiente nas Zonas dos Açores.
- A identificação das excedências relativamente aos “valores-alvo” e aos “limiares de avaliação” (ponto I do Anexo II) estabelecidos no Decreto-Lei n.º 102/2010.
- As razões plausíveis para as excedências identificadas, com a indicação das fontes que contribuem para essas situações.
- A população exposta a concentrações superiores aos “valores-alvo” (Anexo I) e aos “limiares de avaliação” (ponto I do Anexo II) constantes do Decreto-Lei n.º 102/2010.

1.1 Poluentes em estudo

1.1.1 Arsénio, Cádmio e Níquel

Existem provas científicas de que o arsénio, o cádmio e o níquel são agentes carcinogénicos genotóxicos para o homem, não existindo um limiar identificável abaixo do qual estas substâncias não representem um risco para a saúde humana. Em comparação com os poluentes gasosos, a avaliação das concentrações e dos impactes dos metais pesados presentes no ar ambiente apresenta algumas dificuldades, uma vez que estes se encontram sob diversas formas químicas, com diferentes propriedades tóxicas, e também porque diversos factores físico-químicos como a solubilidade em água e a dimensão das partículas em que estão presentes podem afectar a sua biodisponibilidade. Infelizmente, as diversas espécies químicas e as suas propriedades físico-químicas têm sido pouco caracterizadas até à data (CE, 2000).

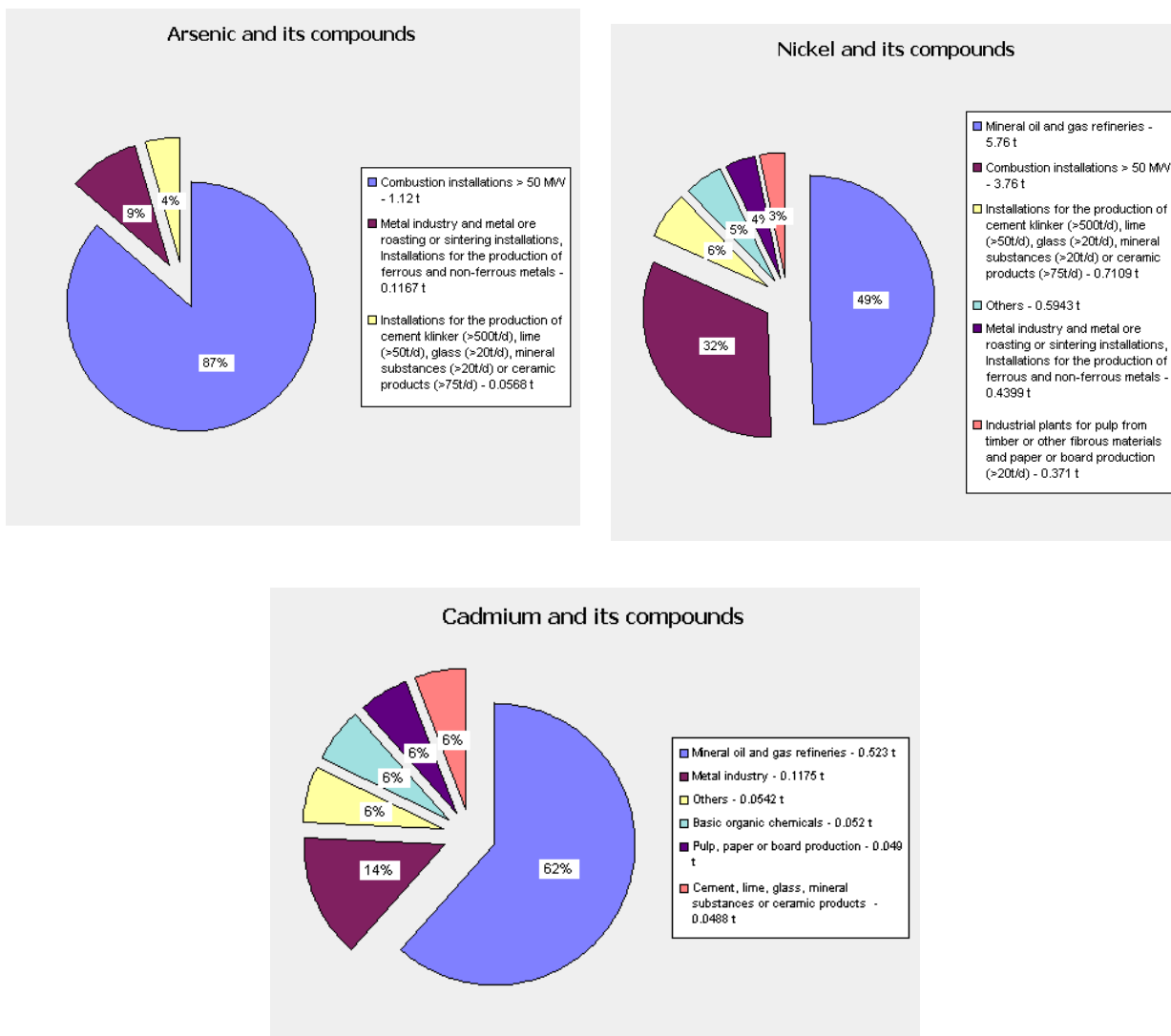
O **arsénio**, bem como os seus compostos, é omnipresente na natureza e exhibe propriedades metálicas e não-metálicas. Os seus estados de oxidação mais comuns são o As(III) e As(IV). Os compostos trivalentes inorgânicos mais comuns são o trióxido de arsénio, arsenito de sódio e o tricloreto de arsénio. Os compostos inorgânicos pentavalentes incluem o pentóxido de arsénico, ácido arsénico e arsenatos (por exemplo, arsenato de chumbo ou arsenato de cálcio). Alguns dos compostos orgânicos mais comuns são o ácido arsanílico, ácido metilarsónico, ácido dimetilarsínico e arsenobetaína. Não existem dados sobre a especiação de compostos de cádmio no ar ambiente. Os compostos particulados de arsénio podem ser inalados, depositados no tracto respiratório e absorvidos no sangue. A inalação deste metal a partir do ar ambiente é geralmente um percurso com pouca expressão na população em geral. Assumindo uma taxa de respiração de 20 m³/dia, a estimativa de inalação diária é de cerca de 20-200 ng em zonas rurais e 400-600 ng em cidades sem emissões substanciais de arsénio (WHO, 2000).

O **cádmio** é um metal macio, dúctil e branco-prateado que pertence juntamente com o zinco e o mercúrio ao grupo IIb da Tabela Periódica. No ar ambiente o cádmio é rapidamente oxidado originando óxido de cádmio. Contudo, na presença de gases ou vapores reactivos tais como dióxido de carbono, vapor de água, dióxido de enxofre, trióxido de enxofre ou cloreto de hidrogénio o vapor de cádmio reage para produzir carbonato de cádmio, hidróxido de cádmio, sulfito de cádmio, sulfato de cádmio ou cloreto de cádmio, respectivamente. Estes compostos podem ser formados nas chaminés e emitidos para o ambiente. Assumindo uma taxa de respiração de 20 m³/dia e concentrações no interior de edifícios semelhantes às do exterior, a estimativa de inalação diária de cádmio não deve exceder os 0,01, 0,2 e 0,4 µg em zonas rurais, urbanas e industriais, respectivamente. A absorção do cádmio nos pulmões varia com a natureza química das partículas depositadas: é de cerca de 50% para o óxido de cádmio mas consideravelmente menos para sais insolúveis como o sulfeto de cádmio (WHO, 2000).

O **níquel** é um metal branco-prateado e duro. Embora forme compostos em diversos estados de oxidação, o ião divalente parece ser o estado mais importante para as substâncias orgânicas e inorgânicas, mas a forma trivalente pode ser gerada a partir de reacções redox na célula (WHO, 2000). Devido ao elevado nº de fontes emissoras de níquel, as concentrações deste metal no ar ambiente podem apresentar variações consideráveis. O níquel proveniente de fontes antropogénicas está provavelmente representado na sua maioria por sulfatos e óxidos em partículas de tamanho reduzido (diâmetro mássico mediano de cerca de 1 μm) . A forma mais comum de níquel no ar ambiente é o sulfato de níquel. Assumindo uma taxa respiratória diária de 20 m^3 , a quantidade de níquel que penetra no tracto respiratório é de cerca de 0,1-0,8 $\mu\text{g}/\text{dia}$ quando as concentrações no ar ambiente são de 5-40 ng/m^3 . Devido à grande variabilidade no tamanho das partículas e na solubilidade entre compostos de níquel, não é possível estabelecer afirmações gerais acerca da retenção ou absorção de níquel no tracto respiratório (WHO, 2000).

Os compostos de arsénio e cádmio encontram-se predominantemente nas partículas finas com cerca de 1 μm ou menos e conseqüentemente podem penetrar em profundidade no sistema respiratório e possuem um tempo de residência na atmosfera elevado, enquanto que no caso do níquel têm um peso significativo na fracção à volta dos 10 μm ou mesmo mais grosseira (CE, 2000).

É de realçar a origem maioritariamente antropogénica destes poluentes, sobretudo devido às fontes fixas, nomeadamente combustão, existindo outras fontes relevantes como a indústria de produção de ferro e aço, bem como de outros metais não ferrosos. O sector dos transportes rodoviários assume um peso relativamente baixo quando comparado com as fontes industriais, sobretudo tendo em conta os resultados de campanhas de monitorização efectuados em diversas cidades europeias: os níveis de metais pesados em locais de tráfego são da mesma ordem de grandeza dos níveis de fundo urbano, ao passo que nas imediações de zonas industriais as concentrações de metais pesados podem ser até uma ordem de grandeza superiores (CE, 2000).

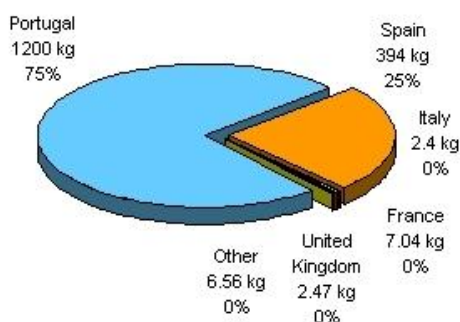


Fonte: EPER – *The European Pollutant Emission Register*

Figura 1. Contribuição dos vários sectores industriais nas emissões nacionais de As, Cd e Ni (dados de 2004)

Em termos da deposição de cádmio em Portugal, 75% tem origem em fontes de emissão localizadas no território nacional e 25% em Espanha (Figura 2).

Annual depositions to Portugal



Cadmium total depositions to the country in 2005 amounts to 2.8 t/y. Contribution of global, natural, and historical emission sources to total depositions accounts for 43 %.

Fonte: EMEP, 2005

Figura 2. Deposição total de Cd em Portugal em 2005

Em termos de concentrações no ar ambiente, os valores típicos de arsénio e cádmio em diferentes ambientes (registados em diferentes Estados-Membros) variam entre:

- 0,2 – 1,5 ng/m³ (As) e 0,1 – 0,4 ng/m³ (Cd) em áreas rurais,
- 0,5 - 3 ng/m³ (As) e 0,2 – 2,5 ng/m³ (Cd) em meio urbano,
- Até cerca de 50 ng/m³ (As) e 20 ng/m³ (Cd) em áreas industriais.

Por sua vez os níveis de níquel são mais elevados:

- 0,4 - 2 ng/m³ em zonas rurais,
- 1,4 - 13 ng/m³ em zonas urbanas e
- Até 50 ng/m³ nas proximidades de áreas industriais.

Tendo em conta os efeitos destes e de outros poluentes atmosféricos, a União Europeia tem vindo a adoptar nos últimos anos uma estratégia de avaliação e redução dos seus efeitos no ar ambiente.

1.1.2 Benzo-a-Pireno

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) são poluentes ambientais omnipresentes no meio ambiente, tendo origem na combustão incompleta de materiais orgânicos, tais como madeira ou de combustíveis fósseis. Os HAP são constituídos por três ou mais anéis de benzeno sendo que pelo menos dois são fundidos com dois anéis vizinhos partilhando dois átomos de carbono adjacentes. As propriedades químicas e físicas destes compostos variam consoante o HAP em causa. Para além dos HAP compostos unicamente por átomos de carbono e hidrogénio, alguns HAP contêm outros elementos como azoto e enxofre. Os HAP são geralmente insolúveis em água, mas podem ser facilmente solubilizados em solventes orgânicos ou ácidos orgânicos. Isto significa que em meio aquoso são geralmente encontrados HAP adsorvidos por partículas ou em matéria húmica, ou solubilizados em qualquer matéria oleosa que possa contaminar a água, os sedimentos e o solo. A solubilidade de um determinado HAP em água é inversamente proporcional ao número de anéis que ele contém. Como resultado, os compostos com maior peso molecular (4 ou mais anéis) são quase exclusivamente ligados às partículas em suspensão, embora os HAP com menor peso molecular (3 anéis) possam ser dissolvidos em água. Uma vez que os HAP tendem a ter baixas pressões de vapor, eles normalmente são adsorvidos pela matéria particulada na atmosfera. A pressão de vapor de um determinado HAP é inversamente proporcional ao número de anéis que ele contém. Consequentemente, os HAP com maior peso molecular (4 ou mais anéis) são adsorvidos principalmente pela matéria particulada, ao passo que os HAP com massa molecular mais baixa podem ser encontrados tanto na forma livre na atmosfera como agregados a partículas. Na atmosfera e na presença de luz solar, os HAP sofrem foto-oxidação (oxidação catalisada por luz solar). A foto-oxidação ocorre muito mais rapidamente em HAP quando estes se encontram na sua forma livre do que para compostos associados a partículas. Os HAP presentes no ar ambiente também podem ser oxidados pelo ozono, por compostos reactivos adsorvidos em partículas, NO_x ou SO_x (Basrur, 2002).

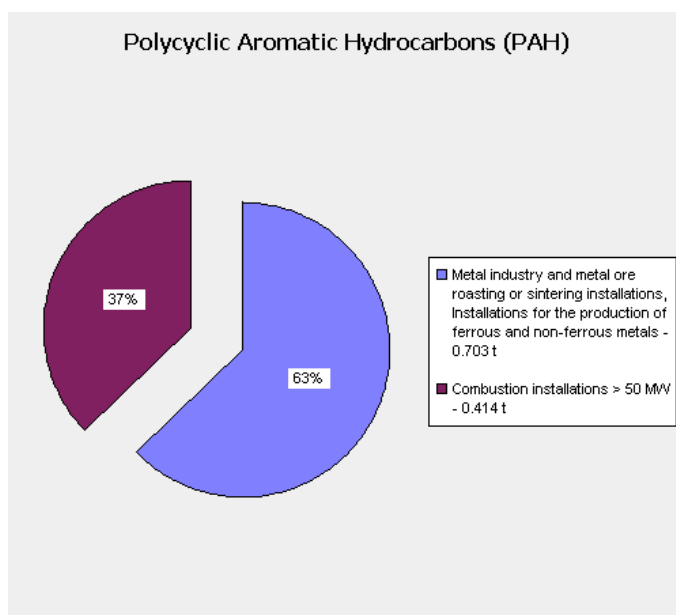
Os HAP constituem um grupo grande e heterogéneo, mas os compostos mais tóxicos conhecidos até à data são as moléculas que contêm quatro a sete anéis. O **benzo-a-pireno** (B(a)P) é o composto mais estudado da família dos HAP. É um composto relativamente grande, constituído por cinco anéis. Algumas das suas propriedades físico-químicas apresentam-se na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do B(a)P

Características	
Fórmula química	C ₂₀ H ₁₂
Estado na natureza	Cristais de cor amarelo-pálida
Peso molecular	252,3
Ponto de fusão	179 °C
Ponto de ebulição	495 °C

Devido aos seus níveis ambientais relativamente elevados e ao elevado nível de toxicidade, que resulta num impacto maior na saúde humana do que qualquer outro HAP identificado no ambiente, o B(a)P é muitas vezes seleccionado como um marcador para outros PAH (Basrur, 2002). O B(a)P é considerado um marcador adequado, devido à sua estabilidade e contributo relativamente constante para a actividade carcinogénica dos HAP contidos na matéria particulada (CE, 2001).

Existem quatro grandes fontes antropogénicas destes compostos: actividade doméstica, transportes, indústria e agricultura. O B(a)P associado a estas fontes encontra-se normalmente na fracção PM_{2,5}, sendo que a contribuição relativa de cada uma destas fontes tem sido muito difícil de estimar. Algumas das fontes pontuais têm um elevado impacte a nível local. As fontes industriais mais relevantes são a produção de coque, produção primária de alumínio e preservação de madeiras e em Portugal são o sector metalúrgico e as grandes instalações de combustão (Figura 3). A contribuição das fontes domésticas advém principalmente da combustão de combustíveis sólidos (nomeadamente madeira e carvão usados, por exemplo, em lareiras). As emissões associadas às fontes móveis ocorrem essencialmente ao nível do solo, abrangendo uma extensão larga e concentradas em ambiente urbano (CE, 2001). Adicionalmente, os HAP podem ter origem natural, como resultado de incêndios.

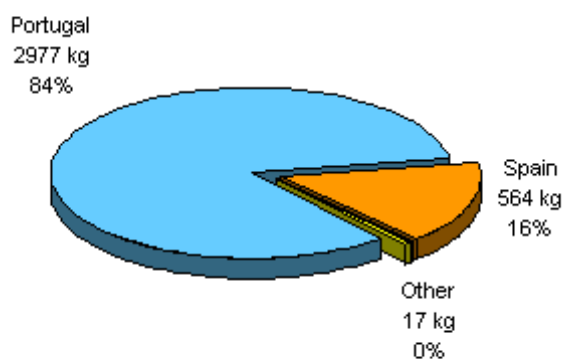


Fonte: EPER – The European Pollutant Emission Register

Figura 3. Contribuição dos vários sectores industriais nas emissões nacionais de HAP (dados de 2004)

Em termos da deposição de B(a)P em Portugal, 84% tem origem em fontes de emissão localizadas no território nacional e 16% em Espanha (Figura 4).

Annual depositions to Portugal



Fonte: EMEP, 2005

Figura 4. Deposição total de B(a)P em Portugal em 2005

Relativamente aos HAP, encontram-se frequentemente concentrações mais reduzidas em locais remotos de fundo do que em locais rurais. São medidas concentrações mais elevadas em zonas urbanas, e picos de concentrações em locais urbanos perto de instalações industriais e na influência do tráfego rodoviário. Na década de 1990 foram considerados valores médios de B(a)P para diversas cidades europeias, nas seguintes gamas de valores:

- Entre 0,1 e 1 ng/m³ em áreas rurais de fundo,
- Entre 0,5 e 3 ng/m³ em áreas urbanas (locais de tráfego com as concentrações próximo deste limite superior),
- Acima dos 30 ng/m³ na vizinhança de fontes industriais, tais como, produção/transformação de coque.

Existem poucos dados de concentrações registadas em zonas rurais onde se faz a queima de carvão e madeira para uso doméstico, mas os dados existentes apontam para níveis semelhantes aos encontrados nas cidades. Também é comum obter-se valores de HAP muito distintos dentro de uma mesma cidade dependendo das fontes de emissão dominantes (tráfego vs queima doméstica de carvão), dos diferentes combustíveis utilizados para aquecimento (carvão vs fuel), do diferente posicionamento em relação à zona industrial (sotavento vs barlavento) e da localização dos pontos de amostragem na cidade (tráfego vs urbano de fundo). Tendo em conta os efeitos destes e de outros poluentes atmosféricos, a União Europeia tem vindo a adoptar nos últimos anos uma estratégia de avaliação e redução dos seus efeitos no ar ambiente.

2 Enquadramento Legislativo

A Directiva 1996/62/CE, de 27 de Setembro, relativa à avaliação e gestão do ar ambiente, também denominada Directiva Quadro da qualidade do ar, veio definir um novo quadro legislativo e estabelecer as linhas de orientação da política de gestão da qualidade do ar ambiente, no seio da União Europeia (UE). Em Portugal, este documento foi transposto para a ordem jurídica interna através do Decreto-Lei n.º 276/99, de 23 de Julho.

Um dos princípios base introduzidos pela Directiva Quadro assenta no estabelecimento de objectivos de qualidade do ar ambiente na UE, os quais visam evitar, prevenir ou limitar efeitos nocivos sobre a saúde humana e sobre o ambiente. O diploma estabelece também que a avaliação da qualidade do ar se faça com base em métodos e critérios comuns em todos os Estados Membros. Esta avaliação deverá dotar todo e cada Estado Membro de informações adequadas sobre a qualidade do ar ambiente, de forma a que o público seja delas informado.

De acordo com o artigo 3.º do Decreto-Lei n.º 276/99 compete ao Instituto do ambiente (IA) e às Comissões de Coordenação e Desenvolvimento Regional (CCDR) competentes em razão do território, a avaliação e gestão da qualidade do ar ambiente. Especificamente às CCDR compete avaliar e garantir a qualidade das medições efectuadas. Concretamente, no artigo 7º, pode ler-se que cabe a cada CCDR a avaliação da qualidade do ar ambiente na sua área de jurisdição, cobrindo "todo o território".

No seu artigo 6º, o Decreto-Lei n.º 276/99 estabelece ainda que as CCDR, nas zonas e aglomerações que não disponham de informação suficiente relativa aos níveis de poluentes, devem efectuar campanhas de medição representativas ou diagnósticos, de modo a obter a informação necessária para a aplicação dos valores legislados.

A fixação dos valores-limite para os poluentes designados pela Directiva-Quadro foi sendo efectuada através da publicação de diferentes diplomas, as chamadas "Directivas-Filhas" (Figura 5). No âmbito deste trabalho assume particular relevância a Directiva 2004/107/CE, também denominada "4ª Directiva-Filha", que estabelece o valor-alvo para as concentrações de arsénio, cádmio, mercúrio (Hg), níquel e benzo(a)pireno no ar ambiente. Esta Directiva foi transposta para a ordem jurídica interna pelo Decreto-Lei n.º 351/2007.

De acordo com o n.º 14 do artigo 4ª da Directiva 2004/107/CE, a data em que os Estados-Membros devem comunicar à Comissão os métodos utilizados para a avaliação preliminar da qualidade do ar deverá ser o mais tardar até 15 de Fevereiro de 2007, devendo informar imediatamente a Comissão desse facto.

Em Maio de 2008 foi publicada a Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Maio, relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa, que inclui os seguintes elementos chave:

- Agrega num só diploma legal a maioria da legislação existente (à excepção da 4ª Directiva Filha) sem alteração dos objectivos de qualidade do ar (expressos na Directiva-Quadro, 1ª, 2ª e 3ª Directivas Filhas e na Decisão do Conselho 97/101/CE);
- Estabelece objectivos de qualidade do ar para as PM_{2,5} (partículas finas), incluindo um valor-limite e objectivos relacionados com a exposição (obrigação em matéria de concentrações de exposição e um alvo de redução de exposição);
- Inclui a possibilidade de se efectuarem descontos, devido a fontes naturais de poluição, aquando da avaliação de conformidade em relação aos valores-limite;
- Permite extensões temporais de três anos (no caso das PM₁₀) ou até cinco anos (no caso do NO₂ e benzeno) para cumprimento dos valores-limite, com base em determinadas condições e como resultado da avaliação efectuada pela Comissão Europeia.

Em Portugal a Directiva 2008/50/CE, juntamente com a 4.ª Directiva Filha (Directiva 2004/107/CE), foi transposta para o direito interno pelo Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de Setembro.

A Figura 5 representa as referidas directivas, as correspondentes transposições para o direito interno, os poluentes abrangidos e o cronograma de aprovação.

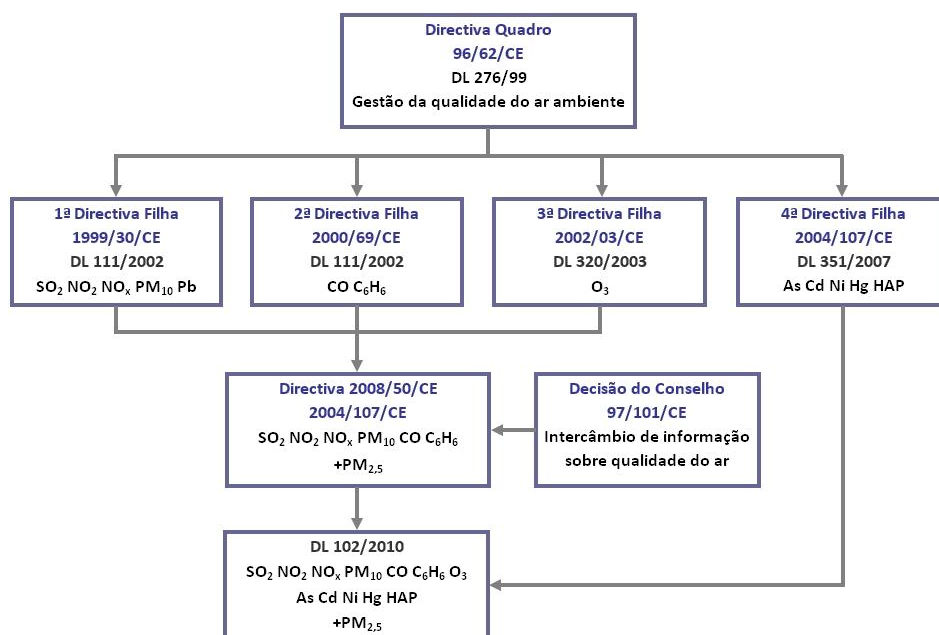


Figura 5: Representação esquemática do enquadramento legislativo da avaliação e gestão da qualidade do ar ambiente na UE e em Portugal

No presente estudo foi efectuada uma avaliação os poluentes arsénio, cádmio, níquel e benzo-a-pireno, com base nos valores estabelecidos no Decreto-Lei n.º 102/2010, com vista a definir a futura estratégia de medição dos níveis destes poluentes no ar ambiente em na Região Autónoma dos Açores.

3 Zonas e aglomerações em estudo

De acordo com o artigo 2º da Directiva-Quadro, uma zona é entendida como “uma parte do território de um Estado-Membro, delimitada por este”. O Decreto-Lei nº 276/99, de 23 de Julho, define no seu artigo 2º, uma zona como sendo “uma área geográfica de características homogéneas, em termos de qualidade do ar, ocupação do solo e densidade populacional”. Ainda de acordo com a Directiva-Quadro, uma aglomeração é uma zona caracterizada por uma concentração de população superior a 250.000 habitantes ou, quando a concentração de população for inferior ou igual a 250.000 habitantes, uma densidade populacional que justifique que os Estados-Membros façam a avaliação e gestão da qualidade do ar ambiente. Por outro lado, o Decreto-Lei nº 276/99, define aglomeração como “zona caracterizada por um número de habitantes superior a 250.000 ou em que a população seja igual ou fique aquém de tal número de habitantes, desde que não inferior a 50.000, sendo a densidade populacional superior a 500 hab/km²”. Assim sendo, uma aglomeração acaba por ser também ela própria uma zona, mas onde os critérios que a definem são mais objectivos, estando apenas relacionados com parâmetros estatísticos da população residente nessa área.

As zonas e aglomerações foram definidas a nível nacional em 2001 (DGA e DCEA, 2001). Em termos de unidades funcionais de gestão da qualidade do ar a Região Autónoma dos Açores constitui-se como uma zona única (zona dos Açores).

A medição e acompanhamento dos níveis de qualidade do ar são efectuados na estação de monitorização da qualidade do ar (EMQA) rural regional do Faial, localizada no concelho da Horta, freguesia de Ribeirinha, local de Espalhafatos.

Na Tabela 2 apresenta-se a população, área e densidade populacional desta zona.

Tabela 2: Zona definida na Região Autónoma dos Açores (Fonte: INE, 2011)

Zona	Área (Km ²)	População residente (hab.)	Densidade populacional (hab./km ²)
Açores	2.329	246.102	105,7

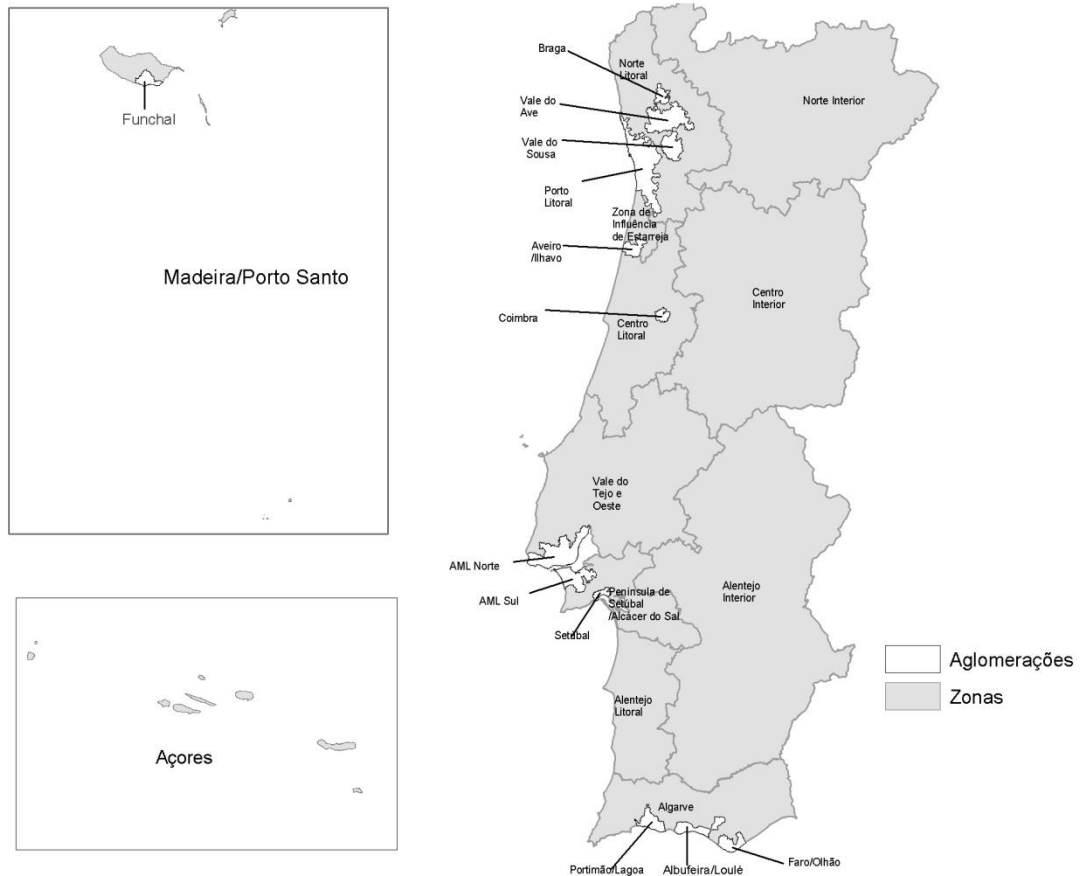


Figura 6: Enquadramento geográfico da zona dos Açores

4 Metodologia adoptada para a avaliação preliminar nas zonas e aglomerações

4.1 Introdução

O Guia para a Avaliação Preliminar publicado, em Janeiro de 1998 pela Agência Europeia do Ambiente (Van Aalst *et al*, 1998), prevê a utilização de três métodos ou combinações entre estes, para obtenção de informações sobre áreas onde é desconhecida a qualidade do ar:

- Medições preliminares;
- Inventários de emissões;
- Modelização

A metodologia adoptada no âmbito deste estudo teve por base uma estratégia de medições preliminares para a avaliação da qualidade do ar em áreas rurais de fundo, áreas urbanas e áreas industriais.

Relativamente às medições preliminares é referido no Guia que estas não têm por objectivo demonstrar o cumprimento dos valores-alvo, mas sim fornecer informação sobre a qualidade do ar em áreas em que esta é desconhecida e/ou onde as informações sobre emissões são insuficientes,. A informação a recolher deverá permitir apoiar a definição da futura estratégia de avaliação para essas localizações.

4.1.1 Valores-alvo e limiares de avaliação

O valor alvo trata-se de uma concentração no ar ambiente fixada com o objectivo de evitar, prevenir ou reduzir os efeitos nocivos para a saúde humana e para o ambiente na sua globalidade, a ser alcançado, na medida do possível, durante um determinado período de tempo. Os valores alvo foram determinados para o As, Cd, Ni e B(a)P pelo Decreto-Lei n.º 102/2010.

Os limiares de avaliação correspondem a níveis inferiores ao valor-alvo criados para auxiliar a definição da estratégia de avaliação para cada zona e aglomeração dos poluentes atmosféricos abrangidos pelo âmbito deste estudo (Tabela 3 e Tabela 4). Se numa determinada zona os níveis se encontram abaixo do Limiar Inferior de Avaliação (LIA) pode ser usada apenas uma combinação de técnicas de modelação e estimativa objectiva. Se os níveis estão entre o LIA e o Limiar Superior de Avaliação (LSA) pode ser usada uma combinação de técnicas de modelação e medições indicativas. Finalmente, se os níveis forem superiores ao LSA são obrigatórias medições em contínuo que poderão ser complementadas com outras técnicas de

avaliação como a modelação. Se a zona for uma aglomeração, independentemente do nível encontrado, a medição em contínuo é obrigatória pelo menos num local e deve ser complementada com técnicas de avaliação suplementar.

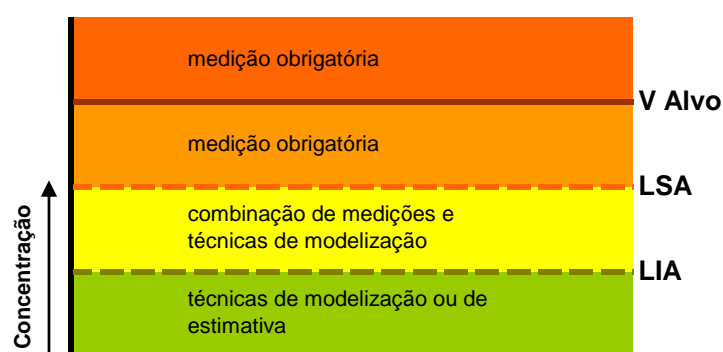
Tabela 3: Valores alvo para o arsénio, cádmio e níquel

Poluente	Valores alvo ⁽¹⁾
Arsénio	6 ng/m ³
Cádmio	5 ng/m ³
Níquel	20 ng/m ³
B(a)P	1 ng/m ³

⁽¹⁾ Média do teor total na fracção PM₁₀ calculada para um ano civil. Entrada em vigor a 1/1/2012.

Tabela 4: Limiares superiores e inferiores de avaliação

Poluente	Limiar superior de avaliação em percentagem do valor-alvo	Limiar inferior de avaliação em percentagem do valor-alvo
Arsénio	60% (3,6 ng/m ³)	40% (2,4 ng/m ³)
Cádmio	60% (3 ng/m ³)	40% (2 ng/m ³)
Níquel	70% (14 ng/m ³)	50% (10 ng/m ³)
B(a)P	60% (0,6 ng/m ³)	40% (0,4 ng/m ³)



Nas aglomerações a medição é obrigatória

Figura 7. Estratégia de avaliação com base nos limiares inferior e superior de avaliação

4.2 Local de amostragem adoptado

O esquema de amostragem adoptado pretendeu cumprir o mínimo de pontos de amostragem para fontes difusas por zona ou aglomeração, definido no Anexo XX do DL 102/2010, que impõe pelo menos um local de amostragem na zona dos Açores. Neste sentido, adoptou-se como local de amostragem a estação de monitorização da qualidade do ar (EMQA) da Horta situada na Ilha do Faial, tal como se pode ver na Figura 8 e na Figura 9.



Figura 8: EMQA do Faial e respectivo ambiente envolvente

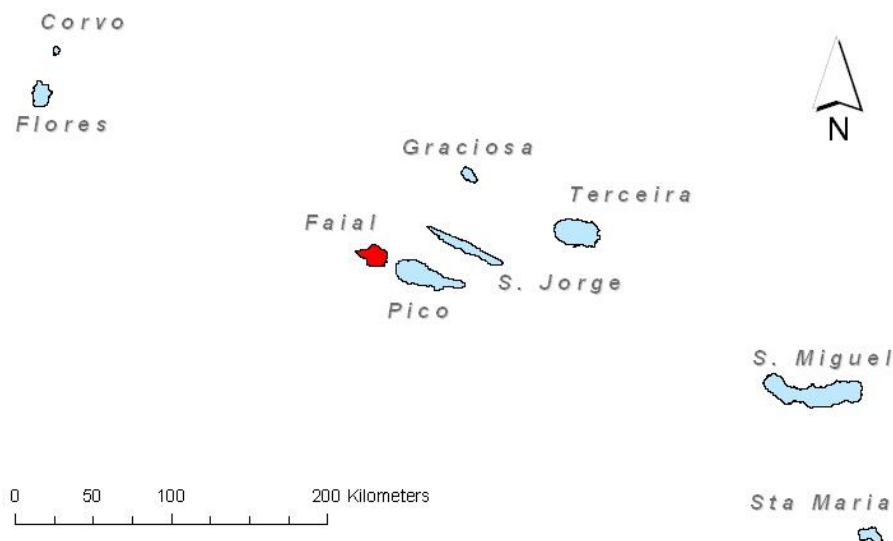


Figura 9: Iha do Faial (assinalada a vermelho), onde está localizada a EMQA.

4.3 Métodos de amostragem e análise

O procedimento adoptado divide-se em duas partes distintas: em primeiro lugar, efectua-se a amostragem no campo, e em segundo lugar a análise das amostras em laboratório. A amostragem foi efectuada recorrendo a um amostrador de baixo volume (LVS) sequencial.

4.3.1 Recolha de PM₁₀

O método adoptado para a avaliação dos níveis de As, Cd, Ni e B(a)P é o referido na EN 14902:2005. Baseia-se na recolha de amostras de partículas inaláveis (da fracção PM₁₀) através do método gravimétrico, tal como especificado pela Norma EN 12341 (método de referência) e a posterior análise química das amostras. Foi utilizado um equipamento R&P® Partisol Plus 2025 disponibilizado pelo DCEA – FCT/UNL (Figura 10). Este equipamento opera com um caudal de ar de 1 m³/h, que é aspirado através de uma cabeça de amostragem selectiva para a fracção de partículas pretendida. Estas ficam retidas em filtros de fibra de quartzo, o que permite a sua posterior análise em termos de composição química. Após a recolha da amostra de aerossol num filtro, a determinação da massa de partículas foi efectuada recorrendo a uma balança Sartorius® CP225D, cujo erro de leitura é de 0,01 mg. O local onde foram realizadas as pesagens foi o laboratório de qualidade do ar do DCEA – FCT/UNL.



Figura 10: Amostrador de partículas atmosféricas em suspensão (*Partisol Plus 2025*)

Tendo em conta que se pretende avaliar a exposição de longo prazo ao As, Cd, Ni e B(a)P, não foi considerado fundamental um período de amostragem muito reduzido. Tendo este facto em conta, e de forma a evitar a degradação da amostra, interferência, perdas e por razões analíticas, adoptou-se um período de amostragem correspondente a uma média diária, baseada numa amostragem descontínua mas sistemática em que se retira uma amostra exposta durante 24 horas, de 2 em 2 dias.

Um aspecto importante é o cumprimento dos objectivos de qualidade dos dados, indicados no ponto A do anexo XXI do Decreto-Lei n.º 102/2010 para medições indicativas (medições que se efectuam com periodicidade reduzida mas que satisfazem os outros objectivos de qualidade dos dados). Por esta razão adoptou-se um período de cobertura temporal de 14% do ano, traduzindo-se num mínimo de 52 dias de amostragem. Esses 52 dias de amostragem foram repartidos, em partes iguais, em período meteorológico de Verão e de Inverno. Assim, efectuou-se a campanha de Verão (27 dias) entre 22 de Junho e 18 de Julho de 2010, e a de Inverno (também 27 dias) entre 19 de Janeiro e 14 de Fevereiro de 2011.

Em cada amostrador sequencial, foi colocado um cilindro com 15 filtros, sujeitos a um período de amostragem de 24h cada um, sendo a troca dos filtros efectuada de modo automático.

Foram tomadas algumas precauções aquando do manuseamento dos filtros, de forma a minimizar erros associados às medições, nomeadamente a sua estabilização prévia num exsiccador, por um período de pelo menos 48h. Aquando da sua pesagem, apenas se manusearam os filtros utilizando uma pinça, de forma a reduzir o risco de contaminações. Por fim, durante o seu transporte para os locais de amostragem teve-se o cuidado de os acondicionar em cilindros fechados, de forma a minimizar variações de humidade e de temperatura.

Após a amostragem de partículas PM₁₀ os filtros amostrados durante o período de Verão foram divididos em duas partes. Metade do filtro foi encaminhada para uma matriz acídica de forma a proceder à sua digestão e posterior determinação do seu conteúdo em níquel, arsénio e cádmio por espectrofotometria de

massa com acoplamento indutivo de plasma (ICP-MS), no Laboratório de Referência da Agência Portuguesa do Ambiente. A restante metade encaminhada para extracção com diclorometano e determinação dos níveis de B(a)P por cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC-MS) nos laboratórios da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Os resultados obtidos em campanhas deste tipo realizadas anteriormente indicaram que não foi possível detectar o benzo-a-pireno nas amostras individuais recolhidas em equipamentos de baixo volume, em virtude dos reduzidos volumes amostrados por estes equipamentos. Neste sentido, tal como em trabalhos anteriores deste tipo optou-se por efectuar amostras compósitas com todos os 1/2 filtros recolhidos em cada período meteorológico de modo a aumentar os factores de enriquecimento finais dos extractos e assim permitir uma quantificação média por m³ e para o período total de amostragem (neste caso, 54 dias).

4.3.1 Análise dos resultados

Após determinar os níveis de As Cd, Ni e B(a)P presentes no ar ambiente, o passo seguinte consistiu na análise e apresentação dos resultados obtidos.

A elaboração da listagem das zonas em excedência foi feita tendo em conta os valores-alvo e os limiares de avaliação (ponto I do Anexo II) estabelecidos na Decreto-Lei n.º 351/2007. Sempre que foram identificadas excedências, foi efectuada uma tentativa de identificação das potenciais razões possíveis para estas, tendo em conta as principais fontes presentes na envolvente dos pontos de amostragem. De forma a permitir uma melhor visualização dos resultados obtidos foram definidos os códigos de cores relativos à ultrapassagem ou não dos limiares de avaliação, valores-limite e valores-limite acrescidos da margem de tolerância. (Tabela 5)

Tabela 5: Código de cores usado na apresentação dos resultados da avaliação

Cor	Avaliação
verde	<= LIA
amarelo]LIA; LSA]
laranja]LSA; Valor-alvo]
vermelho	> Valor-alvo

5 Resultados

5.1 Avaliação dos níveis de As, Ni e Cd

Os resultados relativos à avaliação dos níveis de metais pesados obtidos nas campanhas de amostragem apresentam-se na Tabela 6. Registaram-se diversos valores de metais pesados abaixo do Limite de Quantificação (LQ) do metido (10 ng por amostra o que corresponde a 0,4 ng/m³), pelo que nestes casos se assumiu que a concentração era de metade do LQ (0,2 ng/m³). Em termos de variação sazonal, verifica-se que os níveis de níquel registados durante o Inverno foram superiores aos registados no Verão, enquanto que relativamente aos restantes metais pesados a tendência foi bastante uniforme (níveis inferiores a 1 ng/m³, quer em período de Verão, quer em período de Inverno). Durante as campanhas de medição registaram-se concentrações pontualmente elevadas de níquel (por vezes acima do valor-alvo) que no entanto não terão influenciado decisivamente os resultados globais. Tendo em conta os resultados obtidos, observa-se que os níveis de arsénio, cádmio e níquel foram bastante reduzidos (abaixo do LIA).

Em Anexo apresentam-se os níveis de As, Cd e Ni registados dia-a-dia.

Tabela 6: Níveis de metais pesados medidos nas campanhas

Verão (ng/m ³)			Inverno (ng/m ³)			Média global (ng/m ³)		
As	Cd	Ni	As	Cd	Ni	As	Cd	Ni
0,2	0,6	4,7	0,2	0,2	10,2	0,2	0,4	7,4

5.1 Avaliação dos níveis de B(a)P

Os volumes finais amostrados (em m³) para as duas amostras compósitas (de Verão e de Inverno), bem como os resultados finais das concentrações de B(a)P obtidos apresentam-se na Tabela seguinte. É possível observar que os níveis de benzo-a-pireno foram muito reduzidos, tendo sido inferiores ao Limite de Detecção do método analítico (0,01 ng/m³), pelo que também inferiores ao LIA.

Tabela 7: Volumes totais por amostra e concentração final de B(a)P para cada um dos locais amostrados

Volume amostrado por amostra	B(a)P Inverno (ng/m ³)	B(a)P Verão (ng/m ³)	Média global (ng/m ³)
336 m ³	< 0,01*	< 0,01*	< 0,01*

*inferior ao Limite de Detecção do método

Os resultados agregados da avaliação preliminar dos níveis de metais pesados e benzo-a-pireno apresentam-se na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados obtidos na zona dos Açores tendo em conta o valor-alvo e os limiares de avaliação

Zona (Z) ou aglomeração (A)	Tipo de ambiente	Tipo de estação	Classificação p/local			
			Ni	As	Cd	B(a)P
Açores (Z)	Rural	Fundo	<= LIA	<= LIA	<= LIA	<= LIA

6 Conclusões

A metodologia utilizada para a avaliação preliminar das concentrações de metais pesados na Região Autónoma dos Açores parece ter sido adequada aos objectivos a atingir, na medida em que proporcionou meios para a obtenção de ordens de grandeza destas concentrações. Para além disso, a selecção da EMQA do Faial permitiu a amostragem e medição numa estação rural representativa das concentrações de fundo.

Tendo em conta os resultados obtidos nestas campanhas, pode afirmar-se que no que diz respeito ao níquel, cádmio, arsénio e benzo-a-pireno as concentrações foram muito reduzidas quando comparadas com o actual valor-alvo para protecção da saúde humana. Deve enfatizar-se que esta avaliação comparativa é conservativa, do ponto de vista de salvaguarda da saúde pública, dado que se está a inferir esta avaliação com base em médias de 52 dias de amostragem estendidas a médias anuais (normalmente as médias mais longas têm valores mais reduzidos).

Estas campanhas de medição permitiram igualmente identificar uma variabilidade assinalável nas concentrações de metais pesados registando-se pontualmente valores elevados (acima do valor-alvo), no caso do níquel. O facto destes valores serem pontuais dificulta a percepção sobre qual a sua origem.

Segundo a avaliação agora concluída, para os poluentes arsénio, cádmio, níquel e benzo-a-pireno o acompanhamento dos seus níveis no ar ambiente poderá ser feito através de **técnicas de modelação** (simulação e estimativa das concentrações de poluentes em diversos pontos, com base num conjunto de variáveis base) **e/ou estimativa objectiva** (técnicas de cálculo que permitem fazer simulações e elaborar previsões a partir da variação dos valores de base, respeitando objectivos de qualidade menos rigorosos que a modelação), dispensando-se medições fixas ou indicativas.

Os objectivos de qualidade dos dados, assim como os requisitos para os modelos de qualidade do ar usados na estimativa das concentrações do arsénio, cádmio, níquel e benzo(a)pireno encontram-se no Anexo XXI do Decreto-Lei n. 102/2010.

7 Referências Bibliográficas

- Basrur, S (2002). *Ten Key Carcinogens in Toronto Workplaces and Environment: Assessing the Potential for Exposure*. Toronto, Março de 2002.
- Comissão Europeia, Directiva 1996/62/CE de 27 de Setembro de 1996, relativa à avaliação e gestão da qualidade do ar ambiente.
- Comissão Europeia, Directiva 2004/107/CE de 15 de Dezembro de 2004, relativa ao arsénio, ao cádmio, ao mercúrio, ao níquel e aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar ambiente.
- Comissão Europeia, Directiva 2008/50/CE, de 21 de Maio, relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa
- Comissão Europeia (2001), *Ambient air pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). Position Paper*.
- Comissão Europeia (2000), *Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds. Position Paper*.
- DCEA-FCT/UNL e Agência Portuguesa do Ambiente (2007). *Metodologia para a avaliação preliminar de As, Cd, Ni e B(a)P em Portugal*. Lisboa. Dezembro de 2007
- Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de Setembro
- Direcção Geral do Ambiente, DCEA/FCT/UNL (2001). *Relatório sobre a metodologia aplicada em Portugal, relativa à avaliação preliminar da qualidade do ar, no âmbito da Directiva 1999/30/CE*
- Direcção Geral do Ambiente, DCEA/FCT/UNL (2001). *Delimitação de zonas e aglomerações para avaliação da qualidade do ar em Portugal*
- Instituto Nacional de Estatística (2011), *Censos 2011, resultados preliminares*. INE (2011) – Disponível em <http://censos.ine.pt/>
- prEN 15549:2007, *Air quality — Standard method for the measurement of the concentration of benzo[a]pyrene in ambient air*.
- Van Aalst, R., Edwards, L., Pulles, T., De Saeger, E., Tombrou, M., Tonnesen, D. (1998). *Guidance Report on Preliminary Assessment under EC Air Quality Directives*. Copenhaga (Dinamarca), Agência Europeia para o Ambiente, Janeiro de 1998
- World Health Organization (2000). *Air Quality Guidelines Second Edition*. WHO Regional Office for Europe. Copenhaga (Dinamarca).

Anexo – Resultados das medições de As, Cd e Ni

Verão

Data	As (ng/m ³)	Cd (ng/m ³)	Ni (ng/m ³)
22-06-2010	0,2	0,2	27,1
24-06-2010	0,2	0,2	2,5
26-06-2010	0,2	0,2	0,2
28-06-2010	0,2	2,9	4,2
30-06-2010	0,2	0,2	3,3
02-07-2010	0,2	0,2	0,2
04-07-2010	0,2	0,2	12,5
06-07-2010	0,2	0,2	0,2
08-07-2010	0,2	0,2	0,2
10-07-2010	0,2	0,2	0,2
12-07-2010	0,2	2,9	4,6
14-07-2010	0,2	0,2	2,5
16-07-2010	0,2	0,2	2,5
18-07-2010	0,2	0,2	5,8

Inverno

Data	As (ng/m ³)	Cd (ng/m ³)	Ni (ng/m ³)
19-01-2011	0,2	0,2	34,2
21-01-2011	0,2	0,2	13,8
23-01-2011	0,2	0,2	9,2
25-01-2011	0,2	0,4	2,1
27-01-2011	0,2	0,2	15,0
29-01-2011	0,2	0,2	4,2
31-01-2011	0,2	0,2	2,9
02-02-2011	0,2	0,2	4,6
04-02-2011	0,2	0,2	6,3
06-02-2011	0,2	0,2	2,9
08-02-2011	0,2	0,2	26,7
10-02-2011	0,2	0,2	12,1
12-02-2011	0,2	0,2	2,5
14-02-2011	0,2	0,2	6,3