

Metodologia para a avaliação preliminar de As, Cd, Ni e B(a)P em Portugal

Ficha técnica:

Título: Metodologia para a avaliação preliminar de As, Cd, Ni e B(a)P em Portugal

Autoria: Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Desenvolvimento Regional
Agência Portuguesa do Ambiente
MAOTDR / APA

Equipa de Projecto: Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Desenvolvimento Regional
Agência Portuguesa do Ambiente
MAOTDR / APA

Dília Jardim (coordenadora)

UNL / FCT - DCEA
Universidade Nova de Lisboa
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente

Francisco Ferreira
Joana Monjardino
Pedro Gomes

Edição: Agência Portuguesa do Ambiente

Data de edição: Fevereiro de 2008

Local de edição: Amadora

Índice Geral

Índice Geral	3
Índice de Figuras	4
Índice de Quadros	5
1 Introdução	7
2 Características dos poluentes em estudo – fontes de emissão, efeitos e concentrações	8
2.1 Arsénio, Cádmio e Níquel	8
2.2 Benzo(a)Pireno	10
2.3 Mercúrio	12
3 Metodologia a adoptar para a avaliação preliminar	14
3.1 Estratégia de avaliação	14
3.2 Métodos analíticos e materiais	16
3.3 Sazonalidade e cobertura temporal	17
3.4 Localização de pontos de amostragem em macro escala	18
4 Considerações finais	20
Referências bibliográficas	21

Índice de Figuras

Figura 1	Contribuição dos vários sectores industriais nas emissões nacionais de As, Cd e Ni (dados de 2004)	9
Figura 2	Deposição total de Cd em Portugal em 2005	10
Figura 3	Contribuição dos vários sectores industriais nas emissões nacionais de PAH (dados de 2004)	11
Figura 4	Deposição total de B(a)P em Portugal em 2005	11
Figura 5	Contribuição dos vários sectores industriais nas emissões nacionais de Hg (dados de 2004)	13
Figura 6	Deposição total de Hg em Portugal em 2005	13
Figura 7	Enquadramento legislativo da qualidade do Ar Ambiente	14
Figura 8	Estratégia de avaliação com base nos limiares inferior e superior de avaliação	16

Índice de Quadros

Quadro 1 Valores alvo e Limiares de avaliação para o arsénio, cádmio, níquel e benzo(a)pireno

15

1 Introdução

O presente relatório tem por objectivo a definição dos métodos a utilizar na avaliação preliminar da qualidade do ar, nomeadamente do arsénio (As), cádmio (Cd), níquel (Ni) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), em Portugal.

Dada a existência de evidências científicas de que o arsénio, o cádmio, o níquel e alguns hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são agentes carcinogénicos genotóxicos para os seres humanos, provocando impactes na saúde humana e no ambiente por via da concentração no ar e por deposição em superfícies e não existindo um limiar abaixo do qual estas substâncias não representem um risco para a saúde humana, a Comissão Europeia tem vindo a legislar no sentido de minimizar os impactes destes e de outros poluentes.

A **Directiva 1996/62/CE**, relativa à avaliação e gestão da qualidade 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 com a redacção que lhe foi dada pelo D.L. n.º 279/2007, de 6 de Agosto e que entre outros aspectos estabelece:

- no seu artigo 3.º, que compete à Agência Portuguesa do Ambiente (APA) e às Comissões de Coordenação e Desenvolvimento Regional (CCDR), a avaliação e gestão da qualidade do ar ambiente;
- no seu artigo 6.º, relativo à avaliação preliminar, 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 efectuar a posterior avaliação da qualidade do ar;
- mais concretamente, no artigo 7.º, que cabe a cada CCDR a avaliação da qualidade do ar ambiente na sua área de jurisdição, cobrindo "todo o território".

A fixação dos valores limite para os poluentes designados pela Directiva Quadro foi sendo efectuada através da publicação de diferentes diplomas, as designadas Directivas Filhas. No âmbito deste trabalho assume particular relevância a **Directiva n.º 2004/107/CE**, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 15 de Dezembro, que veio definir, entre outros, valores alvo para as concentrações de arsénio, cádmio, níquel e benzo(a)pireno no ar ambiente com o intuito de evitar, prevenir ou limitar os seus efeitos nocivos na saúde humana e no ambiente na sua globalidade. A Directiva 2004/107/CE, também designada por 4.ª Directiva Filha, foi transposta para a ordem jurídica interna pelo **Decreto-Lei n.º 351/2007** de 23 de Outubro que, entre outros, aspectos estabelece:

- no ponto 2 do seu artigo 5.º, que são delimitadas zonas e aglomerações com base na avaliação preliminar da qualidade do ar ambiente, permitindo determinar os moldes em que será feita a avaliação em todo o território nacional;
- no ponto 1 do artigo 9.º, que a APA comunica à Comissão Europeia os métodos utilizados para a avaliação preliminar da qualidade do ar;
- no ponto C do anexo I, que as CCDR podem combinar as campanhas de medição de curta duração, realizadas durante o período do ano e nos lugares onde previsivelmente se esperam os níveis de poluição mais altos, com resultados obtidos a partir de informação procedente da modelização e dos inventários de emissões, a fim de determinar a ultrapassagem dos limiares superiores e inferiores de avaliação (tendo em conta que para os poluentes em análise não se dispõe de séries de dados para os últimos cinco anos);

O objectivo das acções a desenvolver no âmbito da avaliação preliminar é o conhecimento dos níveis dos poluentes definidos no Decreto-Lei n.º 351/2007, com vista a definir a futura estratégia de medição dos níveis destes poluentes no ar ambiente, em cada uma das zonas seleccionadas para avaliação no território nacional.

Portugal já iniciou a avaliação preliminar dos poluentes As, Cd e Ni em algumas zonas e irá estender a avaliação a todo o país, de acordo com a metodologia a propor a nível nacional.

2 Características dos poluentes em estudo – fontes de emissão, efeitos e concentrações

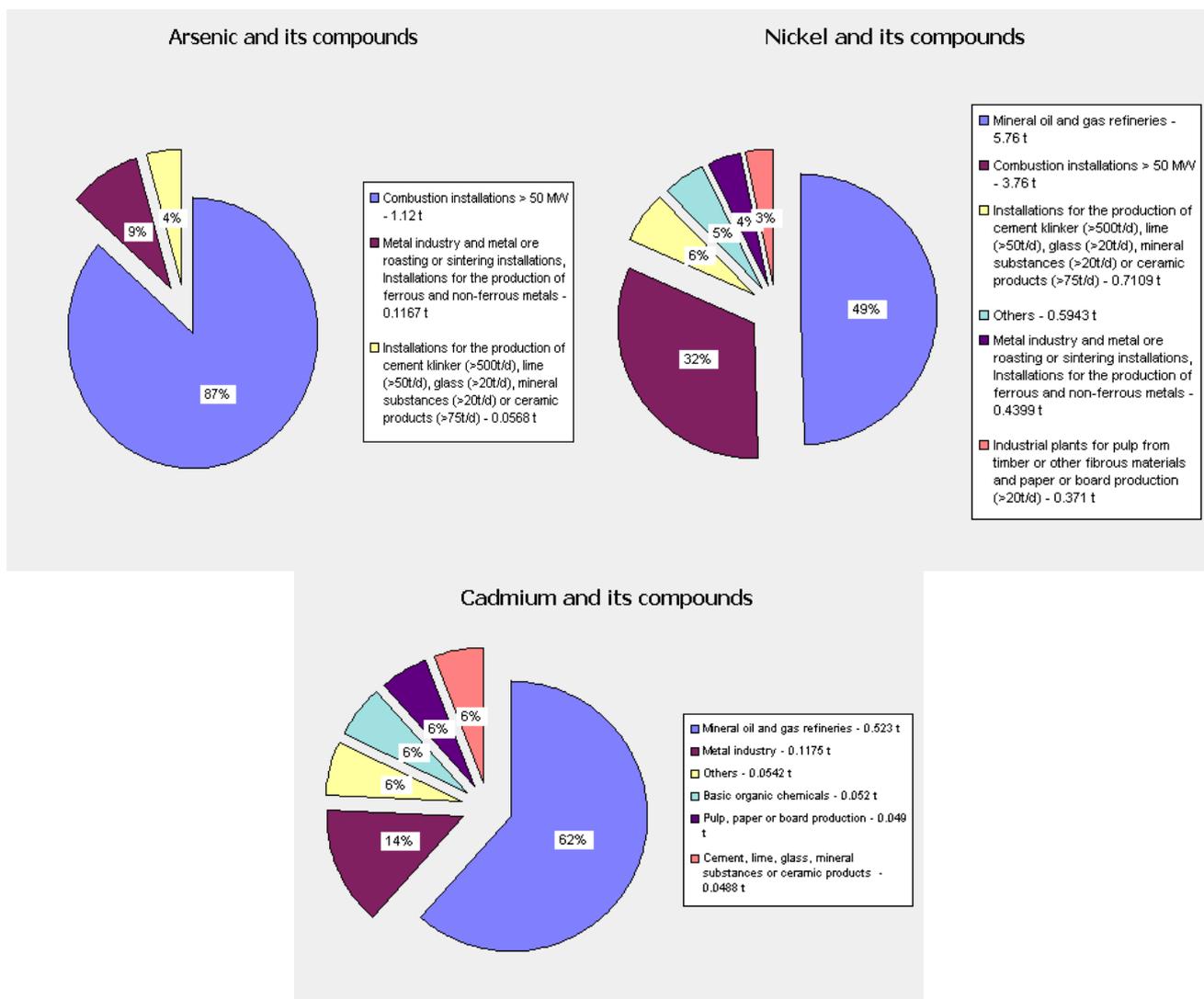
Existem provas científicas de que o arsénio, o cádmio, o níquel e alguns hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) são agentes carcinogénicos genotóxicos para o homem, não existindo um limiar identificável abaixo do qual estas substâncias não representem um risco para a saúde humana.

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).

2.1 Arsénio, Cádmio e Níquel

É de realçar a origem maioritariamente antropogénica destes poluentes, sobretudo devido às fontes fixas, nomeadamente instalações de combustão, existindo outras fontes relevantes como as indústrias metalúrgica e siderúrgica (produção de ferro e aço, bem como de outros metais não ferrosos), refinarias petroquímicas, cimenteiras e produção de pasta de papel. A Figura 1 diz respeito à percentagem de cada uma das fontes de emissão para Portugal, em 2004, com base nos dados EPER - The European Pollutant Emission Register (EPER, 2007).

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).



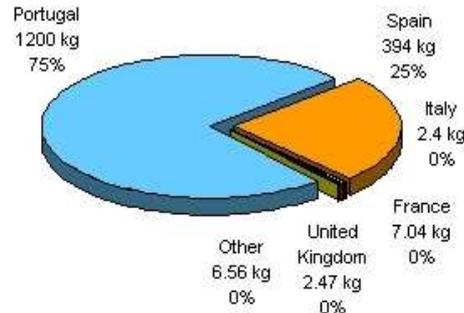
Fonte: EPER – The European Pollutant Emission Register

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 (CE, 2000).

Por sua vez os níveis de níquel são mais elevados:

- 0,4 - 2 ng/m³ em zonas rurais
- 4 - 13 ng/m³ em zonas urbanas e até 50 ng/m³ nas proximidades de áreas industriais (CE, 2000).

2.2 Benzo(a)Pireno

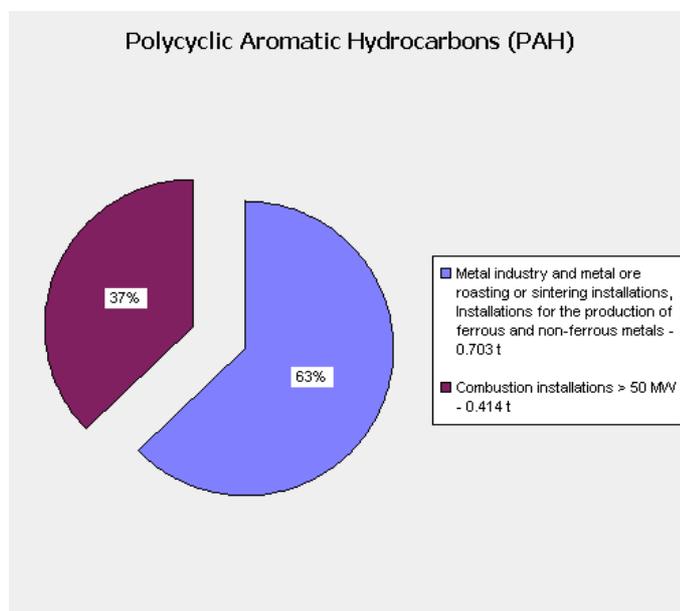
Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAH) constituem um grupo elevado de compostos contendo dois ou mais anéis aromáticos, cujas propriedades químicas e físicas variam consoante o PAH em causa. O B(a)P é considerado um marcador adequado, devido à sua estabilidade e contributo relativamente constante para a actividade carcinogénica dos PAH contidos na matéria particulada (CE, 2001).

Existem quatro grandes fontes antropogénicas destes compostos: contributos domésticos, 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 impacto 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 PAH podem ter origem natural, como resultado de incêndios.



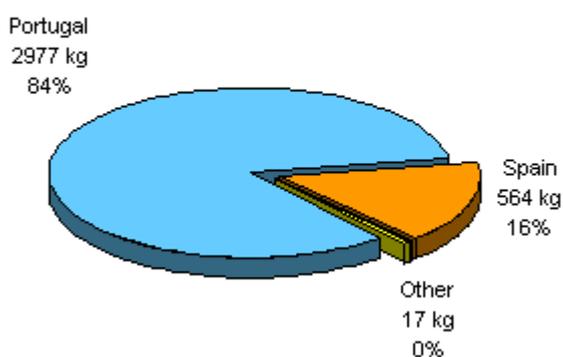
Fonte: EPER – *The European Pollutant Emission Register*

Figura 3

Contribuição dos vários sectores industriais nas emissões nacionais de PAH (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 PAH, 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 PAH 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).

2.3. Mercúrio

O mercúrio é um elemento natural que não pode ser criado nem destruído, sendo que a mesma quantidade deste elemento existe na Terra desde que esta foi formada. As actividades humanas (e naturais) podem redistribuir este elemento nos ecossistemas da atmosfera, solo e água através de uma combinação complexa de processos de transporte e combinações.

O mercúrio atmosférico existe essencialmente sob a forma de:

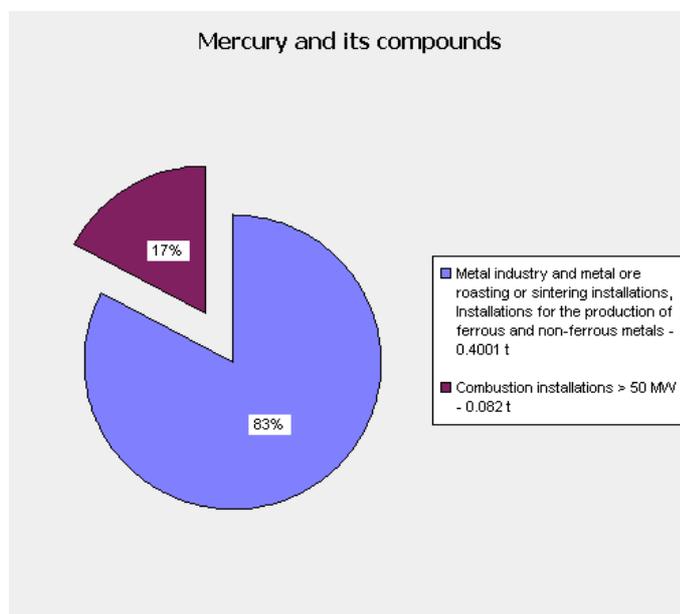
- mercúrio gasoso (Hg⁰) (90 – 99%),
- mercúrio particulado (< 5%) e
- mercúrio gasoso divalente (por exemplo HgCl) (< 5%).

As emissões de fontes antropogénicas podem ocorrer nas três formas. A deposição atmosférica ocorre maioritariamente via deposição seca ou “lavagem” na atmosfera de mercúrio particulado ou mercúrio gasoso divalente. O mercúrio elementar contribui para a deposição através de processos de oxidação ou nuvens de gotículas. O Hg⁰ possui um tempo de vida longo na atmosfera, o que viabiliza o seu transporte a nível hemisférico ou global.

As estimativas actuais indicam que as emissões de mercúrio com origem antropogénica a nível europeu ascendem a 340 toneladas anuais, das quais:

- 112 toneladas têm origem nos países da UE-15,
- 88 toneladas nos países do alargamento e
- 138 toneladas nos restantes países europeus.

Mais de metade destas emissões são geradas durante a combustão de carvão em caldeiras industriais e residenciais. Em Portugal o sector metalúrgico é a principal fonte de emissão industrial, sendo secundado pelas grandes instalações de combustão (Figura 5). 200 toneladas de mercúrio adicionais são emitidas anualmente para a atmosfera europeia devido a fontes naturais, incluindo a re-emissão de mercúrio emitido anteriormente por fontes antropogénicas e depositado nos ecossistemas aquáticos e terrestres.



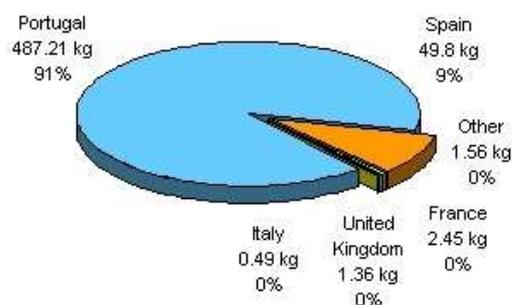
Fonte: EPER – The European Pollutant Emission Register

Figura 5

Contribuição dos vários sectores industriais nas emissões nacionais de Hg (dados de 2004)

Em termos da deposição de Hg em Portugal, 91% tem origem em fontes de emissão localizadas no território nacional e 9% em Espanha (Figura 6).

Annual depositions to Portugal



Mercury total depositions to the country in 2005 amounts to 1.0 t/y. Contribution of global, natural, and historical emission sources to total depositions accounts for 44 %.

Fonte: EMEP, 2005

Figura 6

Deposição total de Hg em Portugal em 2005

3. Metodologia a adoptar para a avaliação preliminar

3.1. Estratégia de avaliação

A definição da estratégia nacional de avaliação do As, Cd, Ni e B(a)P será efectuada com base na ultrapassagem ou não dos limiares inferior e superior de avaliação definidos na Directiva n.º 2004/107/CE.

O método adoptado por Portugal no âmbito da avaliação preliminar, para complementar a informação existente sobre os níveis dos poluentes abrangidos pela 4.ª Directiva Filha, tem por base a elaboração de campanhas de medição preliminar, que devem 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.

Um dos princípios base introduzidos com a Directiva Quadro da qualidade do ar, 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 decorrentes da sua degradação (**Figura 7**). A 4.ª Directiva Filha, transposta para o direito interno pelo Decreto-Lei n.º 351/2007, define entre outros aspectos os valores alvo e limiares de avaliação para os poluentes As, Cd, Ni e B(a)P (o benzo(a)pireno foi considerado como um bom marcador carcinogénico dos PAH em matéria de avaliação da qualidade do ar).

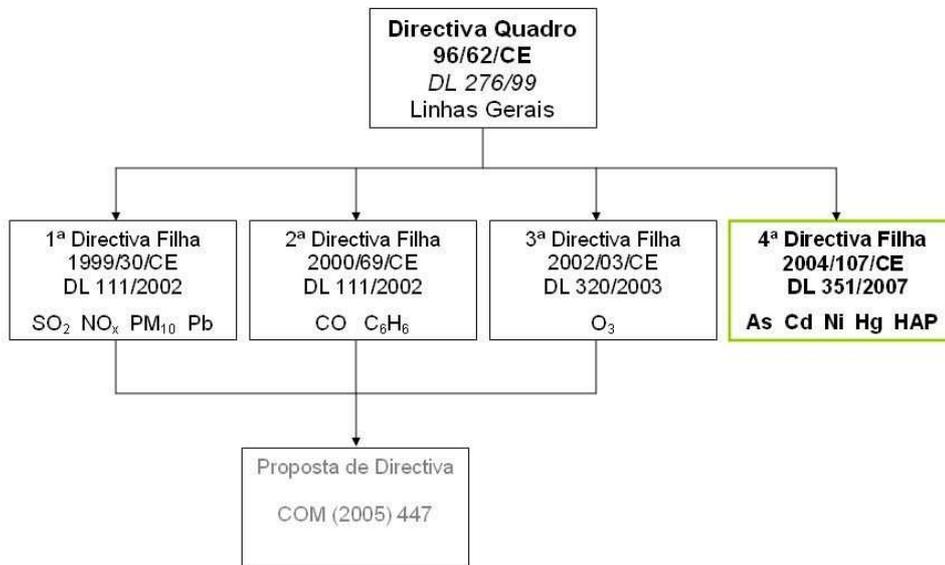


Figura 7

Enquadramento legislativo da qualidade do Ar Ambiente

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 determinados para o As, Cd, Ni e B(a)P pelo Decreto-Lei n.º 351/2007 encontram-se na Quadro 1.

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 (Quadro 1).

Quadro 1

Valores alvo e Limiares de avaliação para o arsénio, cádmio, níquel e benzo(a)pireno

Poluente	Valor alvo⁽¹⁾	Limiar superior de avaliação em percentagem do valor alvo	Limiar inferior de avaliação em percentagem do valor alvo
Arsénio	6 ng/m ³	60% (3,6 ng/m ³)	40% (2,4 ng/m ³)
Cádmio	5 ng/m ³	60% (3 ng/m ³)	40% (2 ng/m ³)
Níquel	20 ng/m ³	70% (14 ng/m ³)	50% (10 ng/m ³)
Benzo(a)pireno	1 ng/m ³	60% (0,1 ng/m ³)	40% (0,4 ng/m ³)

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

A **estratégia de avaliação** será, assim, efectuada com base na ultrapassagem ou não dos limiares de avaliação, estabelecidos em função do respectivo valor alvo.

De acordo com o ponto C do anexo I do Decreto-Lei n.º 351/2007, os critérios para determinação da superação dos limiares superior e inferior de avaliação são os seguintes:

- quando se disponha de concentrações dos cinco anos anteriores
 - um limiar de avaliação será considerado superado quando tenha sido ultrapassado em pelo menos três desses cinco anos civis.

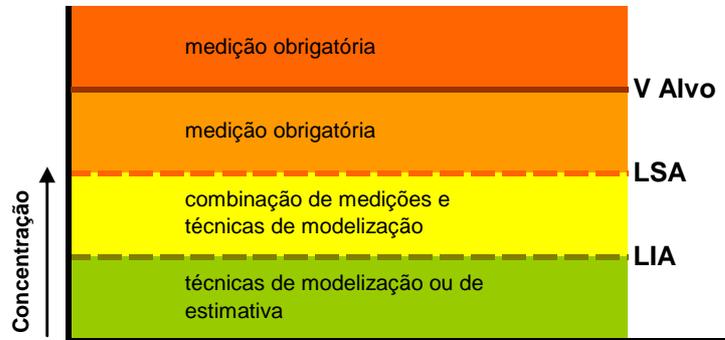
- quando se disponha de concentrações referentes a menos de cinco anos de dados
 - as CCDR podem combinar:
 - campanhas de medição de curta duração, realizadas durante o período do ano e nos lugares onde previsivelmente se esperam os níveis de poluição mais altos,
 - com resultados obtidos a partir de informação procedente da modelização e dos inventários de emissões.

No artigo 6.º do Decreto-Lei n.º 276/99, de 23 de Julho, relativo à avaliação preliminar da qualidade do ar ambiente, é estabelecido que nas zonas e aglomerações que não disponham de informação suficiente relativa aos níveis de poluentes se devem efectuar campanhas de medição representativas ou diagnósticos, de modo a obter a informação necessária.

De acordo com o estipulado no artigo 7.º do Decreto-Lei n.º 276/1999, e tal como esquematizado na Figura 8, a avaliação da qualidade do ar deve ser feita de várias formas dependendo das concentrações obtidas. Assim, 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;
- entre o LIA e o Limiar Superior de Avaliação (LSA) - pode ser usada uma combinação de técnicas de modelação e medições indicativas;
- acima do 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.



Nas aglomerações a medição é obrigatória

Figura 8

Estratégia de avaliação com base nos limiares inferior e superior de avaliação

A informação sobre qualidade do ar em Portugal relativa às concentrações dos poluentes abrangidos pelo Decreto-Lei n.º 351/2007 resulta da informação obtida em duas estações de monitorização de qualidade do ar e em campanhas de avaliação preliminar efectuadas pela CCDR LVT em 2006.

No que se refere às concentrações atmosféricas dos poluentes As, Ni, Cd, Hg e B(a)Pireno, a Agência Portuguesa do Ambiente, através da sua estação de referência da qualidade do ar de Alfragide e do Laboratório de Referência do Ambiente, dispõe de um histórico de dados registados ao longo de 6 anos (de 2002 a 2007). Em relação aos restantes PAH abrangidos pela 4.ª Directiva Filha, a sua monitorização existe desde a mesma data, quer pela via particulada quer pela via gasosa. O Hg não foi monitorizado em Alfragide, tendo contudo o Laboratório de Referência do Ambiente, um sistema de amostragem em funcionamento desde 2005 na estação de Monte Velho (CCDR Alentejo) para a monitorização de Hg e dos PAH por deposição seca e húmida (utilizado no âmbito da rede OSPAR).

3.2 Métodos analíticos e materiais

Os métodos de referência para a amostragem e análise do As, Cd, Ni e PAH no ar ambiente são os referidos no Anexo V do Decreto-Lei n. 351/2007.

Devem assim ser seleccionados métodos que permitam atender aos objectivos de qualidade dos dados expressos no Anexo IV do Decreto-Lei n. 351/2007 e cumpridos os procedimentos de garantia e controlo de qualidade, atendendo a determinados requisitos técnicos na amostragem, conservação e análise de resultados.

O método a adoptar para a avaliação dos níveis de As, Cd e Ni é o referido na EN 14902:2005, embora possam ser utilizados quaisquer outros métodos cujos resultados demonstrem ser equivalentes ao método de referência. O método de referência tem por princípio a recolha da fracção PM10 através de amostradores gravimétricos de alto volume (High-Volume) num filtro de fibra de quartzo ou em outros filtros isentos de teores de As, Ni, Cd. O procedimento a adoptar 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, tal como especificado pela Norma EN 12341.

O método de análise química para a determinação, Ni e Cd é por Espectrometria de Massa com acoplamento Indutivo de Plasma (ICP-MS), e do As é por Espectroscopia de Absorção Atómica por Geração de Hidretos (EAA-GH).

A amostragem do Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAH), nomeadamente, o Benzo(A)Pireno e os congéneres Benzo(A)Antraceno, Benzo(B)Fluoranteno, Benzo(J)Antraceno, Benzo(K)Fluoranteno, Indeno(1,2,3-cd)Pireno e o Dibenzo(A,H)Antraceno em partículas atmosféricas PM₁₀, segue a Norma EN 12341. O método de referência tem por princípio, o mesmo procedimento de amostragem efectuado para os metais pesados, ou seja, a recolha da fracção PM₁₀ através de amostradores gravimétricos de alto volume (High-Volume) num filtro de fibra de quartzo ou em outros filtros isentos de teores destes congéneres, sendo posteriormente efectuados os ensaios de campo e de laboratório de filtros brancos para garantir o controlo de qualidade.

Os locais de monitorização destes hidrocarbonetos aromáticos policíclicos devem coincidir com os sítios de amostragem para o benzo(a)pireno e devem ser seleccionados de forma a permitir a identificação da variação geográfica e de tendências a longo prazo.

De forma a racionalizar os custos de amostragem, recomenda-se que a amostragem de As, Cd, Ni e B(a)P seja efectuada no mesmo filtro. Após o procedimento de recolha das amostras, os filtros poderão com o cuidado devido, ser cortados ao meio, seguindo metade para análise do teor em metais e a restante metade para análise do B(a)P.

O método de análise química utilizado para a determinação dos congéneres PAH é a Cromatografia Líquida de Alta Resolução com acoplamento de Detecção de Fluorescência (HPLC/FLD).

Relativamente ao mercúrio, os métodos de análise química utilizados para a sua determinação são por Espectroscopia de Fluorescência Atómica por Vapor Frio (CVAFS) ou em alternativa por Espectrometria de Massa com acoplamento Indutivo de Plasma (ICP-MS).

Quanto à determinação do Hg na deposição total, esta será efectuada pela recolha da via seca e da via húmida (precipitação) por deposição gravimétrica seguido de análise química. O método de amostragem e de análise química segue os procedimentos utilizados pela rede de Vigilância Contínua a Longa Distância de Poluentes Atmosféricos na Europa (EMEP), e no âmbito do programa da Convenção da OSPAR (OSPARCOM).

Será importante integrar a vasta experiência acumulada e o conhecimento do Laboratório de Referência do Ambiente em matéria das metodologias analíticas Normativas Europeias e ISO de referência, e no sentido em que o mesmo dispõe de certificação de materiais de referência, padrões, procedimentos, entre outros. É ainda de grande interesse proporcionar o apoio e acompanhamento do Laboratório dadas as especificidades e grau de complexidade das metodologias de amostragem e analítica para a pré avaliação dos metais e do B(a)P.

3.3 Sazonalidade e cobertura temporal

Um aspecto importante é o cumprimento dos objectivos de qualidade dos dados, indicados no ponto A do anexo IV do Decreto-Lei n.º 351/2007 para medições indicativas (medições que se efectuam com periodicidade reduzida mas que satisfazem os outros objectivos de qualidade dos dados), ou seja, propõe-se um período de cobertura temporal de 14% do ano, traduzindo-se em obter resultados num mínimo de 52 dias de amostragem.

Esses 52 dias de amostragem devem ser repartidos, em partes iguais, em estação de Verão e de Inverno. Assim, deve-se planear a campanha de Verão (26 dias) para decorrer entre 1 de Abril e 30 de Setembro, e a de Inverno (26 dias) para decorrer entre 1 de Outubro e 31 de Março.

Em termos dos resultados disponibilizados pela CCDR LVT relativamente às suas campanhas de avaliação preliminar de As, Cd e Ni na região de Lisboa e Vale do Tejo, não foi encontrada uma tendência marcada em termos de concentrações mais elevadas numa determinada época do ano.

Já no que diz respeito aos PAH é esperada uma variação intra anual com concentrações de uma ordem de grandeza superior na época de Inverno, relativamente à época de Verão. Este padrão foi encontrado independentemente do tipo de localização dos pontos de amostragem. As principais razões que conduzem a este comportamento são:

- factores meteorológicos (maior estabilidade atmosférica no Inverno),
- mais emissões no período de Inverno (ex.: sistemas de aquecimento doméstico com queima de lenha e carvão),
- reactividade atmosférica mais reduzida dos PAH no Inverno (menor degradação por foto-oxidação e reacção com radicais hidroxilo).

Para a avaliação preliminar dos poluentes As, Cd, Ni e B(a)P é natural que haja limitações quanto ao número de amostradores disponíveis de forma a que as campanhas se efectuem simultaneamente em todo o país. Não deixando de ter em conta tais condicionantes, deverá ser efectuado um esforço no sentido de cumprir a amostragem o mais próximo de um plano simultâneo ou, não sendo possível, de forma a que os resultados digam respeito a um período temporal homogéneo em termos de parâmetros meteorológicos, de emissões e de outros factores que influenciem as concentrações de poluentes no ar ambiente (ex.: ocorrência de eventos naturais).

Um outro aspecto relevante é o da duração da exposição. A duração da exposição deve ser relevante quando comparada com o período de referência do valor alvo (média anual). Por exemplo, as medições em hotspots de tráfego são relevantes para a avaliação de valores limite baseados em médias horárias, enquanto que, valores alvo baseados em médias anuais devem ser avaliados em áreas residenciais perto de zonas de tráfego ou de instalações industriais. Uma vez que se pretende avaliar a exposição de longo prazo ao As, Cd, Ni, Hg e B(a)P, não é necessário um período de amostragem muito reduzido. Uma média semanal seria aceitável para comparação com um valor alvo baseado numa média anual, no entanto, de forma a evitar a degradação da amostra, interferência, perdas e por razões analíticas, é aconselhável que o período de amostragem seja restringido a uma média diária. Uma estratégia de amostragem aceitável (tomando como cenário a pior situação de concentrações acima do LSA) pode ser baseada numa amostragem descontínua mas sistemática em que se retira uma amostra exposta durante 24 horas, de 3 em 3 dias. Deste modo as CCDR poderão aumentar a resolução espacial das medições, embora à custa de um aumento na incerteza na resolução temporal.

3.4 Localização de pontos de amostragem em macro escala

O ponto A do anexo III do Decreto-Lei n.º 351/2007 diz respeito à localização dos pontos de amostragem de As, Cd, Ni e B(a)P, em macro escala. Este determina que a localização dos pontos de amostragem deve ser escolhida de modo a fornecer:

- dados sobre locais situados no interior de zonas e aglomerações nos quais é provável que a população esteja directa ou indirectamente **exposta às concentrações mais elevadas** calculadas em média ao longo de um ano civil;
- dados sobre os níveis em outros locais no interior das zonas e aglomerações que sejam representativos da **exposição da população em geral**;
- dados sobre as **taxas de deposição** representativas da **exposição indirecta da população através da cadeia alimentar**.

Em termos de representatividade espacial os pontos de amostragem devem estar localizados de modo a evitar medir micro ambientes de muito pequena dimensão e na sua proximidade imediata e devem, se possível, ser igualmente representativos de locais similares não situados na sua proximidade imediata.

Quando adequado, a localização dos locais de amostragem deve coincidir com a dos pontos de amostragem para a medição da concentração de PM10.

Assim, os pontos de amostragem das concentrações de As, Cd, Ni e B(a)P que devem ser colocados:

- em locais onde a poluição é presumivelmente mais elevada, nomeadamente aqueles em que há risco de serem excedidos os objectivos de qualidade do ar, ou seja, **pontos hotspot** (na proximidade imediata de fontes):
 - **industrial**, no caso dos metais e B(a)P (de preferência em zonas residenciais muito próximas e a sotavento da fonte de emissão);
 - de **tráfego**, no caso do B(a)P;
- em locais representativos da exposição da população em geral, sem influência directa das fontes, ou seja, pontos urbanos ou suburbanos de fundo;
- em alguns pontos rurais de fundo (poucos) com área de representatividade de algumas centenas de Km e sem a proximidade de fontes de emissão dominantes.

Neste sentido, para auxiliar a selecção dos locais de amostragem, foi efectuado um levantamento, a nível nacional, em termos de:

- fontes pontuais – identificação e localização de grandes fontes pontuais: centrais térmicas, refinarias, indústrias de pasta de papel, indústrias químicas, cimenteiras, petroquímicas, incineradoras, siderurgia; análise dos dados do inventário EPER, relativo a Portugal mapas e gráficos EMEP de modelação de emissões, de deposição e de concentrações médias anuais (baseados em dados de emissões de 2005);
- fontes em área – identificação de aglomerações e áreas urbanas.

Em termos de facilidade operacional e analítica, sempre que houver uma estação de monitorização que coincida com o tipo de ponto a avaliar, essa localização será preferencialmente a escolhida.

O ponto D do anexo III do Decreto-Lei n.º 351/2007 diz respeito a critérios para determinar o número de pontos de amostragem para as medições fixas de As, Cd, Ni e B(a)P. Esse número de pontos de amostragem é indicado de acordo com a necessidade de avaliar:

- as concentrações no ar ambiente proveniente de fontes difusas,
- os níveis de poluição na proximidade de fontes pontuais, tendo em conta:
 - as densidades de emissão,
 - os padrões de distribuição mais prováveis da poluição,
 - potencial exposição da população.

A selecção dos pontos de amostragem, de acordo com a informação reunida, obedecerá aos seguintes critérios:

- identificar os grandes núcleos urbanos;
- atender à localização das principais fontes de emissão dos poluentes em estudo (inventários de emissões, localização das grandes fontes pontuais, considerando os locais de tráfego dentro das aglomerações).

4. Considerações finais

A definição da estratégia nacional de avaliação do As, Cd, Ni e B(a)P será efectuada com base na ultrapassagem ou não dos limiares inferior e superior de avaliação definidos na Directiva n.º 2004/107/CE.

O método adoptado por Portugal, para complementar a informação existente sobre os níveis dos poluentes abrangidos pela 4.ª Directiva Filha, tem por base a elaboração de campanhas de medições preliminares, que devem fornecer informação sobre a qualidade do ar em áreas onde esta é desconhecida, de forma a permitir a delimitação de zonas e a definição da futura estratégia de avaliação.

Tendo em consideração o exposto no presente documento, a metodologia que Portugal adopta para dar resposta à avaliação preliminar dos poluentes abrangidos pela designada 4.ª Directiva Filha pode ser descrita de acordo com as seguintes etapas:

- Análise do histórico dos dados disponíveis para os referidos poluentes;
- identificação e localização das principais fontes de emissão a nível nacional para os poluentes em análise (através dos inventários nacionais de emissões, com especial atenção às grandes fontes pontuais);
- selecção do número mínimo de pontos de amostragem e da sua localização face às diferentes tipologias (industrial, tráfego, fundo e urbano, suburbano, rural);
- identificação da cobertura temporal adequada e distribuição das campanhas ao longo do tempo;
- selecção dos métodos de amostragem para cada um dos poluentes, tendo em conta os métodos de referência indicados no Decreto-Lei n.º 351/2007, as condicionantes logísticas, custos, requisitos técnicos para a amostragem, a conservação e os procedimentos de controlo e garantia de qualidade;
- a análise de amostras com o recurso ao Laboratório de Referência do Ambiente que utiliza as metodologias analíticas normativas europeias e ISO de referência;
- tratamento da informação obtida nas campanhas de monitorização e o seu cruzamento com os dados de população, meteorologia, topografia e ocupação do solo.

Referências bibliográficas

-
- Comissão Europeia, Directiva 1996/62/CE.
 - Comissão Europeia, Directiva 2004/107/CE.
 - Comissão Europeia (2000), Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds. Position Paper.
 - Comissão Europeia (2001a), Ambient air pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). Position Paper.
 - Comissão Europeia (2001b), Ambient air pollution by Mercury (Hg). Position Paper.
 - Decreto -Lei nº 276/99, de 23 de Julho.
 - Decreto-Lei n.º 352/2007, de 23 de Outubro.
 - Direcção Geral do Ambiente, DCEA/FCT/UNL (2001). Delimitação de zonas e aglomerações para avaliação da qualidade do ar em Portugal.
 - EPER, *Dados Nacionais de Emissões de 2004* [on line], disponível em: <http://eper.cec.eu.int/eper/>, [acedido em Dezembro de 2007].
 - EMEP, *Dados de emissões, deposições e concentrações médias anuais para Portugal em 2005* [on line], disponível em: <http://www.msceast.org/countries/Portugal/index.html#hmemis>, [acedido em Dezembro de 2007].
 - 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.
 - WHO (2000). *Air Quality Guidelines Second Edition*. WHO Regional Office for Europe. Copenhaga (Dinamarca).