

I-164 - IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE DESREGULADORES ENDÓCRINOS NA SUB-BACIA DO RIBEIRÃO DA ÁGUA LIMPA EM LAVRAS-MG

Fernando Neris Rodrigues ⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental pelo Centro Universitário de Formiga (UNIFOR/MG), Mestre e Doutorando em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal de Lavras (UFLA).

Fátima Resende Luiz Fia

Engenheira Agrícola pela Universidade Federal de Lavras (UFLA), Mestre e Doutora em Engenharia Agrícola (Recursos Hídricos e Ambientais) pela Universidade Federal de Viçosa (UFV), Professora Adjunta do Departamento de Recursos Hídricos e Saneamento da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

Ronaldo Fia

Engenheiro Agrícola e Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa (UFV), Doutor em Engenharia Agrícola (Recursos Hídricos e Ambientais) pela Universidade Federal de Viçosa (UFV), Professor Associado do Departamento de Recursos Hídricos e Saneamento da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

Jacineumo Falcão de Oliveira

Engenheiro Agrícola e Ambiental pela Universidade Federal Rural do Semi-árido (UFERSA), Mestre e Doutorando em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal de Lavras (UFLA).

Mateus Henrique Barbosa

Engenheiro Ambiental Sanitarista pela Universidade Federal de Lavras (UFLA), Mestrando em Engenharia Ambiental pela UFLA.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de recursos Hídricos e Saneamento, Campus da UFLA - Lavras - MG - CEP: 37.200-000 - Brasil - Tel: (35) 3829-1684 - e-mail: fernandoneris99@hotmail.com

RESUMO

O monitoramento das águas, principalmente em relação às substâncias consideradas emergentes e com atuação semelhante aos (des)reguladores endócrinos torna-se primordial. Estes compostos possuem potencial de causar danos ao ambiente e ao homem, pois são fracamente removidos nas estações de tratamento de esgoto, e são lançados nos cursos d'água, de onde a mesma passa por tratamento que, muitas vezes, não é capaz de removê-los com eficiência. Tendo vista este cenário, o presente trabalho foi identificar e quantificar desreguladores endócrinos ao longo da bacia hidrográfica do Ribeirão da Água Limpa do município de Lavras-MG em diferentes épocas do ano. Amostras de água superficial foram coletadas de janeiro a setembro de 2017, totalizando 6 campanhas, em seis pontos amostrais: (P1) Nascente, (P2) Montante captação de água para abastecimento da cidade, (P3) Córrego Santa Efigênia (drena a área do distrito industrial da cidade), (P4) Montante ETE Ribeirão Água Limpa, (P5) Jusante ETE e (P6) Foz no Rio Grande. Após a coleta de dados, evidenciou-se que os meses de janeiro, fevereiro e março foram caracterizados como período chuvoso, com precipitação média mensal de 127 mm, e os meses de julho, agosto e setembro caracterizados como período seco, com precipitação média mensal de 11 mm. Os resultados mostram que em todos os pontos de coleta de todas as amostragens realizadas, foi encontrado pelo menos um dos desreguladores endócrinos em estudo (17 α -Ethinylestradiol / Estrona), indicando assim, a influência do uso e ocupação do solo ao longo da sub-bacia do Ribeirão Água Limpa. A maior concentração de 17 α -Ethinylestradiol ($7,97 \mu\text{L}^{-1}$) encontrada foi no ponto P4 (montante da ETE) na amostragem de agosto no período seco. A maior concentração Estrona ($1,80 \mu\text{L}^{-1}$) encontrada também no ponto P4 na amostragem de janeiro no período chuvoso. Nota-se que, apesar da irregularidade na observação de concentrações detectáveis, os desreguladores estudados foram identificados em toda a bacia hidrográfica em estudo. Estes resultados indicaram que a sazonalidade influenciou apenas as concentrações do desregulador endócrino 17 α -Ethinylestradiol. Os resultados mais elevados foram encontrados no período seco.

PALAVRAS-CHAVE: Qualidade de Água, Hormônios, Compostos Emergentes.

INTRODUÇÃO

A gestão dos recursos hídricos é um processo primordial para que o cenário atual de degradação dos mesmos seja revertido. Assim, para que se preze pela qualidade das águas, e a consequente saúde da população, deve haver aperfeiçoamentos graduais e progressivos, relativos aos aspectos legais e institucionais vigentes, ao planejamento, operacionalização do sistema de gestão e monitoramento da qualidade da água, sempre acompanhando as peculiaridades e características econômicas de cada região do território nacional (BRASIL, 2012; ABREU; BRANDÃO, 2013).

A qualidade da água é resultante de fenômenos naturais e de ações antrópicas, podendo-se dizer que é função do uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica. A interferência do homem é uma das maiores causas de alteração da qualidade da água, seja de forma concentrada, com a geração de efluentes domésticos ou agroindustriais, ou de forma dispersa, com aplicação de defensivos e insumos agrícolas, contribuindo para a incorporação de compostos orgânicos e inorgânicos nos cursos de água, alterando diretamente sua qualidade. Desse modo, a utilização e ocupação do solo possuem uma implicação direta na qualidade da água.

O desenvolvimento de medicamentos, produtos de higiene pessoal, defensivos agrícolas e aditivos alimentares, entre outros, trouxe muitos benefícios para os seres humanos. Contudo, um aspecto que deve ser considerado e que após o seu uso, esses acabam atingindo o ambiente, seja na forma sólida, líquida ou gasosa, tornando-se poluentes (RAVICHANDRAN et al., 2019). Tais substâncias têm sido conceitualmente definidas na literatura como desreguladores endócrinos, por se tratar de substâncias químicas que podem interferir no funcionamento natural do sistema endócrino de espécies animais, incluindo os seres humanos (KIM et al., 2019). Na busca de indicadores de qualidade da água, vários deles têm sido propostos, sendo mais empregado o índice de qualidade de água (IQA) e o índice de estado trófico (IET). Apesar de importantes, esses índices têm abrangência sobre os poluentes mais convencionais, não contabilizando os poluentes emergentes, como os produtos químicos orgânicos sintéticos (GHISELLI; JARDIM, 2007).

Assim, o monitoramento dessas substâncias químicas orgânicas sintéticas residuais em matrizes ambientais tem sido abordado em trabalhos de pesquisas desde o final da década de 1990 (KAVIOCK, 1999), tornando-se um tema bastante discutido devido ao fato de muitas dessas substâncias serem frequentemente encontradas em águas residuárias tratadas, águas de abastecimento, solo, sedimento e águas naturais em concentrações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ (RASHEED et al., 2019).

O objetivo do presente trabalho foi identificar e quantificar desreguladores endócrinos ao longo da bacia hidrográfica do Ribeirão da Água Limpa do município de Lavras-MG em diferentes épocas do ano.

MATERIAIS E MÉTODOS

A sub-bacia hidrográfica do Ribeirão Água Limpa compreende um espaço geográfico com características urbanas e rurais. A nascente do Ribeirão Água Limpa está localizada na zona rural, e assim como seus afluentes, o Ribeirão corta o perímetro urbano do município de Lavras – MG que, pelo censo de 2010, apresentou cerca de 90.000 habitantes (BRASIL, 2010). O curso d'água deságua no Rio Grande, um dos principais formadores da Bacia Hidrográfica do Paraná. O município de Lavras – MG conta com duas estações de tratamento de esgotos domésticos (ETE) em diferentes fases de operação. Uma delas está situada na sub-bacia do Ribeirão Água Limpa, onde lança seu efluente tratado. Outro fator que torna a sub-bacia importante, é que parte da água que abastece o município de Lavras é captada no Ribeirão Água Limpa.

Programa de amostragem

Ao longo do Ribeirão Água Limpa foram avaliadas amostras de água em seis pontos, que foram escolhidos de acordo com o posicionamento do tributário do Ribeirão e da distribuição das possíveis fontes de poluição na paisagem. Suas identificações foram: (P1) Nascente, (P2) Montante captação de água para abastecimento da cidade, (P3) Córrego Santa Efigênia (drena a área do distrito industrial da cidade), (P4) Montante ETE Ribeirão Água Limpa, (P5) Jusante ETE e (P6) Foz no Rio Grande.

As amostras coletadas para avaliação das condições ambientais e sanitárias foram do tipo simples, coletadas próximas à superfície dos cursos de água (0,20 a 0,30 m de profundidade). As coletas foram realizadas em 6 campanhas abrangendo dois períodos de janeiro a março/2017 e de junho a setembro/2017. Para

caracterização dos períodos da pesquisa, os dados de precipitação foram coletados no site do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET).

Extração e concentração dos analitos

Devido às baixas concentrações e ao grande número de compostos orgânicos presentes nas matrizes ambientais, os desreguladores endócrinos requerem um processo de extração prévia à detecção, para isso foi utilizada a metodologia desenvolvida por ROUTLEDGE (1998), que descreveu a aplicação de técnicas para identificação de substâncias endócrinas ativas. A extração em fase sólida foi utilizada para concentrar e isolar analitos presentes em amostras complexas. Para isso, foram utilizados cartuchos com fase estacionária de sílica gel quimicamente ligada ao grupo orgânico apolar C18. Dessa forma, os desreguladores endócrinos não polares ficaram retidos na fase sólida não polar, enquanto as impurezas que são polares serão eluídas. Como eluente para os desreguladores endócrinos, foi utilizado como solvente o acetato de etila.

Para a concentração dos desreguladores endócrinos no cartucho foi necessário primeiramente a filtração da água coletada em um microfiltro de fibra de vidro, em seguida o ajuste do pH da amostra de água a um valor igual a 3 utilizando ácido sulfúrico diluído (1:1 v/v), em seguida 1 litro de amostra de água passou pelo cartucho C18 a uma taxa de fluxo de 5 mL min⁻¹, que previamente foi acondicionado com 10 mL de acetato de etila (2x5 mL), com o objetivo de promover o arranjo das cadeias carbônicas do adsorvente, de forma a facilitar o acesso a estas cadeias e viabilizar uma recuperação eficiente do analito.

Após a extração, foi eluído 3x5 mL de acetato de etila, secado com Na₂SO₄, e concentrado a 1 mL e armazenada para próxima etapa que é a identificação e quantificação dos desreguladores endócrinos. Esta etapa foi conduzida no Laboratório de Qualidade de Água do Núcleo de Engenharia Ambiental e Sanitária do Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras.

Identificação e quantificação dos desreguladores endócrinos

Para identificar e quantificar foi utilizado a cromatografia líquida de alta eficiência, o cromatógrafo instalado no Centro de Análises e Prospecção Química do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, é constituído de bomba quaternária LC-20AT, degaseificador DGU-20A5, injetor SIL-20A, controladora CBM-20A, forno CTO-20AC, detector de arranjo de diodos SPD-20A. A coluna utilizada foi Zorbax Eclipse XDB-C18 (4,6 x 250 mm, 5 µm) (nº série: USNH044732) Agilent e pré-coluna Shim Pack GVP-ODS C-18 (4,6 x 10mm) Shimadzu. Os parâmetros utilizados no cromatógrafo foram: Fase móvel - Fase A - Água Ultra-Pura e Fase B - Acetonitrila grau HPLC; Gradiente: 10-55%B (0,01 – 4 min), 55%B (4-12 min), 100%B (12-16 min), 10%B (16-20 min); Fluxo - 1,0 mL min⁻¹; Temperatura do forno 25°C; Volume injetado: 20 µL; DAD: UV - 214 nm. Para a quantificação foi construída uma curva analítica a partir de uma solução padrão estoque (1.000 µg mL⁻¹) de cada substância a ser analisada (17 α -Ethinylestradiol e Estrona). A solução foi injetada em triplicata. A razão das áreas dos picos (17 α -Ethinylestradiol / Estrona) foi disposta em gráfico versus a concentração de estradiol.

RESULTADOS

Caracterização dos períodos da pesquisa

Com os dados consultados no site no INMET de precipitação total mensal na sub-bacia do Ribeirão Água Limpa, foi possível realizar a caracterização dos períodos da pesquisa. Os meses de janeiro, fevereiro e março foram caracterizados como período chuvoso, com precipitação média mensal de 127 mm, e os meses de julho, agosto e setembro caracterizados como período seco, com precipitação média mensal de 11 mm.

Esta caracterização torna-se importante devido à variação de vazão nos cursos d'água, que pode levar à diluição dos desreguladores endócrinos no período chuvoso, reduzindo a concentração dos mesmos; bem como o aumento de concentração no período seco, tendo em vista que a principal contribuição para estes compostos serem os esgotos sanitários.

Identificação e quantificação de desreguladores endócrinos

Na Tabela 1 estão descritos os tempos de retenção obtidos para os compostos, bem como as equações e os coeficientes de determinação (r^2) obtidos para as curvas analíticas.

Tabela 1 – Tempos de retenção (t_R), e equações e coeficientes de determinação (r^2) para as curvas de calibração para quantificação dos desreguladores endócrinos estudados.

Composto	t_R (min)	Equação da reta	r^2
Estrona	11,578	$y = 32222x - 3354,1$	$R^2 = 0,9998$
17 α -Ethinylestradiol	10,604	$y = 29442x - 3504,5$	$R^2 = 0,9997$

Como pode ser observado na Tabela 2, os resultados mostram que em todos os pontos de coleta de todas as amostragens realizadas, foi encontrado pelo menos um dos desreguladores endócrinos em estudo, indicando assim, a influência do uso e ocupação do solo ao longo da sub-bacia do Ribeirão da Água Limpa.

Tabela 2 – Valores de concentrações dos analitos, 17 α -Ethinylestradiol e Estrona nas amostras de água da sub-bacia do Ribeirão da Água Limpa.

Pontos	17 α -Ethinylestradiol						Estrona					
	Período Chuvoso			Período Seco			Período Chuvoso			Período Seco		
	jan-17	fev-17	mar-17	jul-17	ago-17	set-17	jan-17	fev-17	mar-17	jul-17	ago-17	set-17
	μL^{-1}											
P1	nd	nd	2,23	nd	nd	nd	0,72	nd	nd	0,72	nd	0,57
P2	nd	nd	nd	nd	nd	0,90	0,54	nd	0,55	nd	nd	0,65
P3	nd	0,91	nd	3,53	nd	nd	1,66	nd	nd	1,15	1,41	nd
P4	nd	nd	2,35	nd	7,97	nd	1,80	nd	0,64	0,75	0,84	nd
P5	nd	0,53	nd	nd	nd	nd	1,34	nd	nd	nd	nd	nd
P6	nd	nd	0,55	nd	2,00	nd	1,20	nd	1,09	nd	0,80	nd

nd: não detectado.

A maior concentração de 17 α -Ethinylestradiol ($7,97 \mu L^{-1}$) encontrada foi no ponto P4 (montante da ETE) na amostragem de agosto no período seco. A maior concentração Estrona ($1,80 \mu L^{-1}$) encontrada também no ponto P4 na amostragem de janeiro no período chuvoso. Nota-se que, apesar da irregularidade na observação de concentrações detectáveis, os desreguladores estudados foram identificados em toda a bacia hidrográfica em estudo.

Os resultados das concentrações do 17 α -Ethinylestradiol em média foram mais elevados no período seco em relação ao período chuvoso, $1,31 \pm 0,81$ e $3,60 \pm 2,69 \mu L^{-1}$, respectivamente, indicando assim, que concentração do desregulador endócrino é influenciada pela sazonalidade da região, no período seco as vazões dos pontos amostrados foram inferiores às do período chuvoso, o que diminui a capacidade de diluição do composto, aumentando sua concentração no período. Os resultados das concentrações do desregulador endócrino Estrona não houve influência da sazonalidade, em média foram $1,10 \pm 0,45$ e $0,83 \pm 0,26 \mu L^{-1}$, nos períodos chuvoso e seco, respectivamente.

Os valores dos desreguladores endócrinos encontrados neste trabalho, estão próximos de alguns encontrados em outros estudos. Na cidade de Campinas – SP em análises de amostras de águas superficiais, foram encontradas concentrações de 17 β -estradiol, estriol, e 17 α -ethinylestradiol variando os valores entre 3,5-5,0; 1,9-6,0 e 1,2-3,5 $\mu g L^{-1}$, respectivamente (GHISELLI; JARDIM, 2007). E inferiores aos resultados encontrados por Cais (2016) que identificou e quantificou concentrações significativamente relevantes dos estrogênios estriol e estrona, 400.000 e 320.000 μL^{-1} , respectivamente, em águas superficiais do lago de Furnas no município de Alfenas – MG.

CONCLUSÕES

Os resultados indicam a influência do uso e ocupação do solo ao longo da sub-bacia do Ribeirão da Água Limpa, pois esses compostos têm como origem despejos de esgotos domésticos nos cursos d'água.

A sazonalidade influenciou apenas as concentrações do desregulador endócrino 17 α -Ethinylestradiol. Os resultados mais elevados foram encontrados no período seco.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (Fapemig) pelo apoio financeiro concedido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABREU, F.G.; BRANDÃO, J.L.B. Impactos e desafios futuros no monitoramento dos contaminantes emergentes. In: Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 20, Bento Gonçalves, 2013. **Anais...** Porto Alegre: ABRH, 2013. CD-ROM.
2. BRASIL. Agência Nacional de Águas (ANA). **Panorama da qualidade das águas superficiais do Brasil**: 2012. Brasília: ANA, 2012. 264p.
3. BRASIL. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. Censo Demográfico 2010. Rio de Janeiro: IBGE, 2010.
4. CAIS, T. A. **Determinação de hormônios estrogênicos em águas superficiais do Lago de Furnas no município de Alfenas – MG**. Dissertação. Universidade Federal de Itajubá. 2016.
5. DANIEL, M. DA S.; LIMA, E. C. DE. Determinação simultânea de estriol, b-estradiol, 17 α -etinilestradiol e estrona empregando-se extração em fase sólida (SPE) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). **Ambiente & Água**, v. 9, n. 4, p. 688-695, 2014.
6. GHISELLI, G.; JARDIM, W.F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v.30, n.3, p.695-706, 2007.
7. KAVIOCK, R.J. Overview of endocrine disruptor research activity in the United States. **Chemosphere**, v.39, n.8, p.1227-1236, 1999.
8. KIM, Y.R.; PACELLA, R.E.; HARDEN, F.A.; WHITE, N.; TOMS, L.L. A systematic review: Impact of endocrine disrupting chemicals exposure on fecundity as measured by time to pregnancy. **Environmental Research**, v.171, p.119–133, 2019.
9. RASHEED, T.; BILAL, M.; NABEEL, F.; ADEEL, M.; IQBAL, H.M.N. Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. **Environment International**, v.122, p.52–66, 2019.
10. RAVICHANDRAN, G.; LAKSHMANAN, D.K.; RAJU, K.; ELANGO VAN, A.; NAMBI RAJAN, G.; DEVANESAN, A.A.; THILAGAR, S. Food advanced glycation end products as potential endocrine disruptors: Na emerging threat to contemporary and future generation. **Environment International**, v.123, p.486–500, 2019.
11. ROUTLEDGE, E.J.; SHEAHAND, D.C.D.; BRIGHTY, G.C.; WALDOCK, M.; SUMPTER, J.P. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 2. In vivo responses in trout and roach. **Environmental Science & Technology**, v.32, p.1559-1565, 1998.