IV-004 - OCORRÊNCIA DE DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM UMA PARCELA EXPERIMENTAL DE PASTAGEM SOB APLICAÇÃO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DE SUÍNOCULTURA

Adilson Pinheiro[(1)]
Engenheiro Civil pela Universidade Federal de Santa Catarina; Mestre em Engenharia de Recursos hídricos e Saneamento pelo Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul; doutor em Física e Química do Ambiente pelo Institut National Polytechnique de Toulouse (França); professor da Universidade Regional de Blumenau.
Vander Kaufmann[(2)]
Biólogo e Químico, mestre em Engenharia Ambiental, doutorando do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental na UFRGS.
Leandro Mazzuco de Águida [(3)]
Químico, mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Fundação Universidade Regional de Blumenau.
Marcos Rivail da Silva [(4)]
Químico, mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Fundação Universidade Regional de Blumenau.
Thiago Caique Alves [(5)]
Químico, mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Fundação Universidade Regional de Blumenau.

Endereço[(1)]**:** Rua São Paulo, 3250, 89030-000, Blumenau, SC, fone: 47 32216078, email. pinheiro@furb.br**.**

RESUMO

A suinocultura é a atividade rural predominante no oeste catarinense. A aplicação dos dejetos líquidos gerados pela atividade no solo pode acarretar a ocorrência de moléculas de hormônios e antibióticos nas águas. Assim, o objetivo deste trabalho é determinar a ocorrência de 9 desreguladores endócrinos no escoamento superficial de uma área experimental de pastagem. A metodologia compreende a realização de simulação de chuvas em uma parcela experimental implantada na pastagem, localizada no município de Concórdia. A parcela foi estabelecida através do isolamento da área, onde tem sido aplicada a água residuária de suinocultura. Sobre esta parcela, foi instalado um simulador de chuva. Foram realizadas 7 coletas num período de 75 minutos de simulação. A precipitação simulada foi de 82 mm h^{-1}. As amostras foram analisadas em cromatografia líquida de alta eficiência. A molécula de Estradiol foi detectada, uma vez com concentração elevada, na ordem de grandeza de µg/L. A molécula de Clortetracilcina foi detectada mais frequentemente, com concentrações na ordem grandeza de ng/L. Nesta ordem de grandeza, também foi detectada uma vez as moléculas de 17-á-etinilestradiol e Doxiciclina.

PALAVRAS-CHAVE: Hormônios, antibióticos, dejetos suínos, qualidade das águas.

INTRODUÇÃO

A produção animal é uma das atividades mais expressivas do agronegócio brasileiro, dentre elas destaca-se a suinocultura. A criação de suínos em sistema de confinamento constitui-se em um sistema de produção muito utilizado nas regiões do Meio Oeste, Oeste e Sul Catarinense. A fim de assegurar a produtividade e a competitividade do setor, a utilização de medicamentos com fins terapêuticos e de profilaxia é uma prática bastante comum. Dos medicamentos utilizados, os agentes antibióticos e hormônios correspondem a uma das classes mais prescritas.

A preocupação com o impacto ambiental desses compostos é de extrema relevância devido ao papel fundamental no tratamento e prevenção de várias doenças, além de poder gerar efeitos indesejáveis sobre os organismos não alvos, como humanos (Boxall, 2004; Ziylan e Ince, 2011). A importância do estudo desses produtos químicos no ambiente se refere à falta de informações sobre sua ocorrência e destino no meio

ambiente. De acordo com Casey et al. (2003) é essencial compreender os processos de destino e transporte no meio ambiente, a fim de avaliar os impactos sobre o solo, águas superficiais e subterrâneas.

Na pecuária, a entrada desses contaminantes no meio ambiente, se dá pela excreção de hormônios e antibióticos através dos resíduos gerados pelos animais, que na sua forma metabolizada ou não, podem atingir águas superficiais ou subterrâneas, através do escoamento superficial ou pela percolação de água no solo (Sarmah et al., 2006; Kemper et al., 2008).

Neste sentido, o objetivo deste estudo foi investigar a ocorrência e o transporte pelo escoamento superficial alguns hormônios e antibióticos, provenientes da aplicação do resíduo líquidos da suinocultura em solo agrícola na Bacia do Lageado Fragosos.

MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi desenvolvido na bacia hidrográfica do Lajeado dos Fragosos, no município de Concórdia, SC. A metodologia compreende a realização de simulação de chuva em uma parcela experimental implantada em áreas de pastagem. No experimento foram quantificadas as vazões escoadas superficialmente e determinadas às concentrações de três hormônios (estrona, estradiol e 17α-etinilestradiol) e seis antibióticos veterinários (clortetraciclina, doxiciclina, oxitetraciclina, tetraciclina, sulfadimidina e toltrazuril) nas águas de escoamento superficial.

Área de estudo

A bacia hidrográfica do Lajeado dos Fragosos está localizada no município de Concórdia, na microrregião do Alto Uruguai, região Oeste de Santa Catarina. A bacia em questão possui uma área de 58,65 km^2, o que corresponde a 7,62 % da área total do município de Concórdia.

Dispositivo experimental

A área de pastagem está localizada mais a jusante da bacia, praticamente no divisor de águas. As coordenadas geográficas são latitude 38º 68’ 45” S, longitude 69º 90’ 51” W. O solo é classificado como Nitossolo Vermelho, de acordo com o SBCS. São solos minerais, não-hidromórficos, apresentam B textural proeminente, com elevados teores de ferro (Fe_2O_3). São solos de grande importância agrícola e elevada produtividade, muito suscetíveis à erosão e com algumas limitações para o desenvolvimento radicular, exigindo muitas vezes preparo de solo convencional, provocando grandes percas de solo por erosão.

O experimento consistiu em parcela de 1 m^2, estabelecidas através do isolamento de cada área, através da fixação de chapas de aço a uma profundidade de 5 a 10 cm aproximadamente. As chapas foram fixadas em três lados da parcela e no lado inferior foi anexada a caixa coletora. As chapas usadas possuíam dimensões de 1,00 m de comprimento por 0,20 m de altura.

Na parte inferior da parcela foi anexada uma caixa de metal com comprimento de 1,00 m, largura de 0,20 m e altura de 0,12 m para a coleta de água. Em um dos lados da caixa possuía uma abertura de 0,05 m, sendo este nivelado a altura do solo para coleta de água transportada pelo escoamento superficial.

Simulação de chuva

A realização da simulação foi possível devido ao uso de um simulador de chuva (Figura 1), semelhante ao descrito por Meyer e Harmon (1979). O simulador foi instalado a cerca de 2,45 m de altura. O simulador era alimentado através de uma bomba submersa, com pressão constante.

Para se chegar ao mais próximo de uma chuva natural, além da altura, foi usado um bico aspersor do tipo Veejet 80-100, obtendo assim uma intensidade de precipitação média de 82 $mm.h^{-1}$. A pressão usada durante a simulação foi monitorada e controlada através de um manômetro.

Mesmo com todos os cuidados, foi realizada uma calibração do simulador. A calibração da intensidade das chuvas foi realizada com o auxilio de uma chapa de zinco de 1,21 m^2, onde a simulação era realizada durante

um minuto, sendo que a água armazenada na chapa era coletada e medida, determinando-se assim a altura de precipitação.

Figura 1: Instalação do simulador de chuva.

Coleta do escoamento superficial

Foi efetuado um ensaio de simulação de chuva no mês de junho de 2012. A simulação foi realizada com uma duração de 75 minutos, e as coletas foram realizados a cada dez minutos após o inicio do escoamento superficial. Neste ensaio foram coletadas 7 amostras de escoamento superficial.

Em um dos lados longitudinais da caixa coletora existe uma ranhura para coleta da água escoada, para isso a caixa foi instalada com declividade de 2% para que o material fosse em direção à ranhura para ser coletada.
O material foi coletado em potes de plástico, com capacidade de 920 mL e após, as amostras foram acondicionadas em caixas térmicas com gelo, mantendo uma temperatura de aproximadamente 4°C, sendo em seguida destinadas para análise no laboratório.

Procedimentos Analíticos

As amostras de águas de escoamento superficial coletadas foram armazenadas em frascos de polietileno (300 mL), acondicionadas em caixas de isolamento térmico, transportadas ao laboratório, imediatamente analisadas por método direto e quantificadas no Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência Dionex®Ultimate 3000, acoplado com detector de Diodo Array e coluna C18 Acclain120Å (5µm, 4,6 x 150 mm). Os cromatogramas foram interpretados pelo software Chromaleon® versão 6.80.

O limite de quantificação foi determinado pelo desvio padrão da curva de calibração multiplicado por 10 e o limite de detecção foi calculado pela declividade da curva de calibração, multiplicado por 3,14, conforme recomendado por (Kowalski et al, 2003).

Os padrões utilizados foram: 17-α-Etinilestradiol (98%), Clortetraciclina (87%), Doxiciclina (98%), Estrona (99%), Estradiol (98%), Oxitetraciclina (99%), Sulfadimidina (99%), Tetraciclina (88%), Toltrazuril (99,7%), sendo obtidos da Sigma-Aldrich®. Os reagentes usados foram Acetonitrila (UV-IR-HPLC-isocratic, Panreac), Ácido Fósforico (H_3PO_4) (P.A, Dinâmica).

Todas as soluções e solução-padrão foram preparadas com água ultrapura (Direct-Q® 3 UV, Millipore) de resistividade 18,2 MΩ cm (a 25 °C).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Curva Analítica

Os resultados da curva analítica, tais como tempo de retenção (t_r), concentração das soluções–padrão, coeficiente de determinação (r^2), equação da reta, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), obtidos nos processos de calibração estão apresentados na Tabela 1. Nesta tabela é importante notar os coeficientes de determinação de Pearson r^2, cujos valores foram superiores a 0,98426. Isto indica que as equações da reta representam adequadamente as variações de concentrações empregadas na fase de calibração.

Tabela 1: Valores característicos da curva de calibração

Símbolos	t_r (min)	Concentração soluções-padrão (µg.L^{-1})	r^2	Equação da reta	LD (ng.L^{-1})	LQ (ng.L^{-1})
E1	6,17	0,001; 0,0025; 0,01; 0,05; 0,1	0,99944	y= 0,00227x+0,222	36,5	121,7
E2	4,46		0,99976	y= 0,0035x+0,37355	28,4	94,8
EE2	5,38		0,99988	y= -0,00783x+1,14479	18,4	61,2
TTL	13,45		0,98426	y= -0,00483x+0,17105	8,7	28,9
SDM	15,39	0,1; 0,2; 0,5; 1; 5	0,99332	y= 0,25803x+0,06439	9,7	32,2
CTC	10,20	0,001; 0,05; 0,1; 1; 2	0,99354	y= 0,0155x+5,03067	3,3	11,1
DC	10,87		0,99922	y= 0,20232x+224,5091	5,9	19,9
OTC	7,15		0,99744	y= -0,00131x+0,00567	1,8	6,1
TC	7,91		0,99625	y= -0,1419x+223,38056	1,8	6,1

t_r – tempo de retenção; LD – limite de detecção; LQ – limite de quantificação; E1 – Estrona; E2 – Estradiol; EE2 - 17-á-etinilestradiol; TTL – Toltrazuril; SDM – Sulfadimidina; CTC - Clortetraciclina; DC – Doxiciclina; OTC – Oxitetraciclina; TC – Tetraciclina.

Ressalta-se também que os limites de detecção são superiores a 1,8 ng L^{-1}, obtidos para as moléculas de Oxitetraciclina e de Tetracilina. Para essas moléculas também foram obtidos os menores limites de quantificação, que foi de 6,1 ng L^{-1}. O maior valor de limite de quantificação foi estabelecido para a molécula de Estrona, cujo valor foi de 121,7 ng L^{-1}.

Concentrações de desreguladores endócrinos

Na Tabela 2 são apresentadas as concentrações de desreguladores endócrinos determinadas nas amostras de água do escoamento superficial. A frequência de detecção das moléculas estudadas foi de 6 em 52 análises. As moléculas Estrona, 17-á-etinilestradiol, Toltrazuril, Sulfadimidina e Oxitetraciclina não foram detectadas em nenhuma das sete amostras de água coletadas no escoamento superficial. A Clortetraciclina foi detectada nas três amostras nas quais ela foi analisada. As concentrações foram de 0,1 e 0,2 ng/L. A maior concentração foi de Estradiol, com concentração de 0,5008 µg/L. Esta molécula foi detectada em uma única amostra. Também foram detectadas em uma única amostras as moléculas 17-á-etinilestradiol (0,7 ng/L) e Doxiciclina (1,4 ng/L).

Tabela 2: Concentrações (µg/L) de desreguladores endócrinos no escoamento superficial

Amostra	E1	E2	EE2	TTL	SMZ	CTC	DC	OTC
P1	nd	nd	nd	nd	nd	n.a.	nd	nd
P2	nd	nd	nd	nd	nd	n.a.	nd	nd
P3	nd	nd	nd	nd	nd	0,0001	nd	nd
P4	nd	0,5008	nd	nd	nd	n.a.	nd	nd
P5	nd	nd	nd	nd	nd	0,0002	0,0014	nd
P6	nd	nd	0,0007	nd	nd	n.a.	nd	nd
P7	nd	nd	nd	nd	nd	0,0001	nd	nd

nd – não detectado; na – não analisado; E1 – Estrona; E2 – Estradiol; EE2 - 17-á-etinilestradiol; TTL – Toltrazuril; SDM – Sulfadimidina; CTC - Clortetracilcina; DC – Doxiciclina; OTC – Oxitetraciclina.

A detecção de desregulares endócrinos em águas de escoamento superficial na parcela experimental da pastagem constitui em significativa preocupação, mesmo que a frequência de ocorrência tenha sido pequena. Constata-se assim a geração de um impacto ambiental adverso devido à aplicação de resíduos líquidos da suinocultura no solo. Geralmente, a aplicação destes resíduos no solo é considerado com um impacto ambiental positivo devido ao aporte de nutrientes, principalmente compostos de nitrogênio e fósforo.

É importante ressaltar que estes fármacos e hormônios, podem contaminar rios, podendo ser consumidos por seres humanos, causando infertilidade masculina, obesidade infantil, e câncer. Além disto, podem causar efeitos nos próprios animais como os peixes, provocando a feminização de espécies.

CONCLUSÕES

Constatou-se a ocorrência de Desrreguladores endócrinos no escoamento superficial da parcela de estudo. A molécula de Estradiol foi detectada, uma vez com concentração elevada, na ordem de grandeza de µg/L. A molécula de Clortetracilcina foi detectada mais frequentemente, com concentrações na ordem grandeza de ng/L. Nesta ordem de grandeza, também foi detectada uma vez as moléculas de 17-á-etinilestradiol e Doxiciclina.

A detecção de moléculas de antibióticos e hormônios em amostras de água coletadas no escoamento superficial em área de pastagem que recebeu a aplicação dejetos líquido da suinocultura constitui uma importante preocupação ambiental. Mesmo sendo em concentrações e com freqüências baixas, elas podem alcançar os ambientes aquáticos, podendo afetar o equilíbrio dinâmico do ecossistema.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer a FAPESC, Termo de Outorga 17419/2011-0, pelo suporte financeiro ao desenvolvimento do trabalho, ao CNPq, processo 302022/2011-2, pela bolsa de produtividade de pesquisa e, a CAPES, programas PROAP e REPENSA, pela concessão de bolsas de mestrado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BOXALL, A. B. A., The environmental side effects of medication. Embo Reports, 5, 1110 – 1116, 2004.
2. CASEY, F. X. M.; LARSEN, G. L.; HAKK, K.; SIMUNEK, J., Fate and transport of 17-β-Estradiol in soil-water systems. Environ.Sci. Techonol. 37, 2400 – 2409, 2003.
3. KEMPER, N., Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment – A review, Ecological indicators, 8, 1-13, 2008.
4. KOWALSKI, W. J.; NOWACKA-KRUKOWSKA, H.; DROZDZEWSKA, K.; SILOWIECKI, A.; SZARPAK, A. Application of high performance liquid chromatography (HPLC) for determination of 1,3-dichloropropane-2-ol in food matrices. Polish Journal of food and nutrition sciences.12, 51-57, 2003.
5. MEYER, L.D.; HARMON, W.C. Multiple intensity rainfall simulator for erosion research on row sideslopes. Transactions of the American Society of Agricultural Engineering, v. 22, p. 100-103, 1979.

6. SARMAH, A. K.; MEYER, M. T.; BOXALL, A. B. A., A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VA's) in the environment. Chemosphere, 65, 725 – 759, 2006.
7. ZIYLAN, A.; INCE, N. H., The occurrence e fate of anti-inflammatory e analgesic pharmaceuticals in sewage e fresh water: Treatability by conventional e non-conventional processes. Journal of Hazardous Materials, 187, 24 – 36, 2011.