



OCORRÊNCIA DE HORMÔNIOS SEXUAIS FEMININOS E FÁRMACOS NO RIO BELÉM, CURITIBA – PR, BRASIL

Luana Mayumi Takahasi Marques¹, Mônica Gulczynski, Tais Cristina Filippé¹, Franciane de Almeida Brehm Goulart¹, Maurici Luzia Charnevski del Monego¹, Júlio César Rodrigues de Azevedo¹

1. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Morada, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental: email: jcrazevedo@utfpr.edu.br; luanam@alunos.utfpr.edu.br; monica.1982@alunos.utfpr.edu.br; taisfilippe@gmail.com; fran_brehm90@hotmail.com, mauriciluzia@gmail.com;

RESUMO

Os recursos hídricos são de suma importância para o meio ambiente e sociedade. Atualmente este compartimento ambiental vêm sofrendo grandes transformações e recebendo constantes cargas de poluentes. O presente estudo visou determinar a presença dos contaminantes de interesse emergentes no rio Belém. Este rio faz parte da bacia do Alto Iguaçu, e desde sua nascente até a sua foz está totalmente localizado na cidade de Curitiba, passando por áreas de grande densidade populacional. A constante urbanização deste centro urbano gera diversas preocupações, uma delas é a contaminação do meio aquático. A cafeína foi utilizada como marcador de relação antrópica. Foram determinadas as concentrações de anti-inflamatórios, hormônios sexuais femininos e produtos de cuidados pessoais, sendo os mesmos encontrados nas coletas e pontos amostrados.

Palavras-Chave – Contaminantes emergentes, efluentes domésticos, cromatografia.

1. INTRODUÇÃO

A detecção dos contaminantes vêm sendo cada vez mais frequentes, isto se deve a evolução tecnológica, aprimoramento das técnicas analíticas mais sensíveis e a grande gama de compostos químicos utilizados atualmente (Moreira, 2013; Amaral, 2019). Dentre estes contaminantes, uma das classes estudadas que gera grande preocupação são os disruptores endócrinos. Esta classe de compostos tem a capacidade de causar alterações nos sistemas endócrinos, responsáveis pela reprodução e crescimento, afetando diretamente a reprodução de peixes e outros animais aquáticos e o meio ambiente (Bila, 2007; Adeel 2017). Os contaminantes emergentes têm gerado grande preocupação e tem sido motivo de diferentes estudos (Kramer, 2016; Porseryd 2017).

O desenvolvimento urbano desordenado está relacionado diretamente com a degradação dos corpos hídricos, proveniente, principalmente, da deficiência dos sistemas coletores de efluentes sanitários (Jelic', 2012). Em estudo realizado por Mendonça (2004) fica reiterado que a vulnerabilidade social agrava os problemas ambientais devido aos despejos clandestinos do esgotamento doméstico na sua forma *in natura*. Além disso, submete a população à exposição de vetores e doenças que geram prejuízos para o setor da saúde pública.

Os anti-inflamatórios são medicamentos amplamente utilizados pela sociedade, por não ser exigido receituário médico e possuírem ação analgésica, anti-térmica, anti-inflamatória com um baixo custo. Entre os mais utilizados estão o ibuprofeno, naproxeno, cetoprofeno e o ácido acetilsalisílico (AAS). No Brasil a detecção destes compostos em matrizes aquosas, como as águas superficiais tem sido frequentes (Sodré et al., 2007; Kramer *et al.*, 2015; Souza, 2015).

Hormônios Sexuais Femininos (HSF) são substâncias químicas que exercem efeitos no organismo na reprodução e no crescimento, além de outras funções corporais. Portanto, os HSFs, naturais ou sintéticos, influenciam o sistema hormonal, portanto são considerados disruptores endócrinos. O estradiol, estriol e estrona são os HSFs naturais e o etinilestradiol o HSF sintético mais utilizado na formulação de anticoncepcionais (Raimundo, 2007; Montagner, 2011).

O amplo consumo destes medicamentos, juntamente com a carência de estações adequadas de coleta e tratamento de esgoto são os principais contribuintes para a contaminação ambiental. Devido a característica

lipofílica destes compostos, o sedimento é o compartimento ambiental que tende a receber e acumular estes contaminantes após a passagem pela coluna d'água (Yan, 2014).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O rio Belém é afluente da margem esquerda do rio Iguaçu. A sua bacia hidrográfica abrange uma extensão territorial de 88 km², estando inteiramente localizada no município de Curitiba. A bacia é totalmente urbanizada, atravessando o centro da cidade de Curitiba (SUDERHSA, 2002). As localizações dos pontos amostrados constam na Tabela 1.

A amostragem foi realizada em quatro coletas (outono, inverno, primavera, verão) na parte superficial do rio Belém com uma garrafa de Van Dorn de capacidade para 5 L. Para análise dos contaminantes emergentes, as amostras foram armazenadas em garrafas tipo âmbar com volume de 1 L, previamente descontaminadas com solução de detergente extran 5% v/v e mufladas a 550°C.

Pontos	BL1	BL2	BL3	BL4	BL5
Latitude (S)	-25.388038	-25.417138	-25.447547	-25.477134	-25.504073
Longitude(O)	-49.266596	-49.270720	-49.251050	-49.241531	-49.217979

Tabela 1 – Localização dos pontos amostrados no rio Belém na cidade de Curitiba.

Fonte: A autora.

Concentração dos analitos

Para a extração dos contaminantes emergentes foi utilizado 1 L da amostra, previamente filtrada em membranas de acetato de celulose 0,45 µm. O pH da amostra foi ajustado para 3 por meio de adição de HCl 6 mol L⁻¹. Para extração dos analitos foi utilizada a SPE (extração em fase sólida) de acordo com método proposto por Ide (2014). Nesta etapa os analitos foram purificados e os interferentes minimizados com etapas de pré-concentração dos analitos, separação e remoção dos compostos que possam interferir nas análises.

Na extração em fase sólida foi utilizado cartucho de octadecilsilano C18 pré-condicionados. A eluição dos analitos foi realizada com 6 mL de acetonitrila em balões de fundo chato. As amostras foram levadas à secura no rotaevaporador e reconstituídas com 1 mL de acetonitrila, sendo a seguir submetidas ao equipamento de ultrassom por 10 segundos, desta forma os analitos são pré-concentrados mil vezes.

Método Cromatográfico

A partir do extrato de 1 mL, as amostras foram destinadas a análise por cromatografia em fase líquida de alta eficiência (HPLC-DAD), de acordo com Filipe (2018) para os métodos analíticos. A análise por cromatografia, foi no equipamento da marca Agilent, modelo 1260, bomba quaternária de 600 bar, equipado com uma coluna de octadecilsilano (Eclipse Plus C18) com 5 µm de diâmetro de poro, 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno. Foi utilizado detector com arranjo de fotodiodos, modelo 1260.

Foram utilizados dois métodos analíticos para separação dos compostos de interesse. O método HPLC 1 para análise cromatográfica do paracetamol (PAR), diclofenaco (DIC), ibuprofeno (IBU) e progesterona (PRO). Para tal, foi utilizada eluição isocrática com composição da fase móvel 1:4 entre água ultrapura acidificada (pH 3,0 a 3,5) e acetonitrila. A temperatura da coluna foi controlada em 35°C e o tempo de corrida de 7 minutos. Os compostos foram separados por comprimentos de ondas monitorados e pelos tempos de retenção.

O método HPLC 2 para análise cromatográfica dos compostos: cafeína (CAF), ácido acetilsalicílico (AAS), ácido salicílico (AS), cetoprofeno (CET), naproxeno (NAP), estrona (E1), estradiol (E1) e etinilestradiol (EE). Para tal, foi empregada a eluição isocrática com composição da fase móvel 1:1 entre água ultrapura acidificada (pH 3,0 a 3,5) e acetonitrila. A temperatura da coluna foi controlada em 20°C e o tempo de corrida de 12 minutos. Os compostos foram separados por comprimentos de ondas monitorados e os tempos de retenção.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 constam as variações dos valores das concentrações do Ácido Acetilsalicílico (AAS) e do Ácido Salicílico (AS). Já na Figura 2 constam as variações de ibuprofeno, diclofenaco, estrona (E2) e progesterona, nos pontos amostrados e coletas realizadas (C1 a C4).

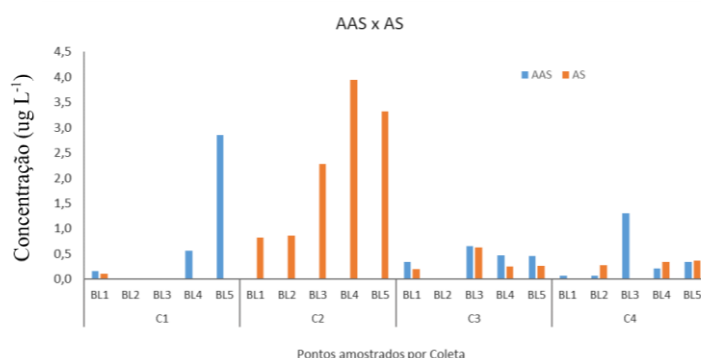


Figura 1 – Variação da concentração de Ácido Acetilsalicílico (AAS) e Ácido Salicílico (AS) nos pontos amostrados no rio Belém

Na amostragem C1 obteve a menor frequência de detecção de ambos os compostos (AAS e AS). Dos pontos analisados durante o ano, nas quatro coletas realizadas, o AAS foi detectado em 60% das amostras, enquanto o AS foi detectado em 65% das amostras. O Ácido Salicílico (AS) é o principal metabólito ativo do AAS (Anvisa, 2019). Na amostragem C2 o AS foi o composto mais frequente, indicando que o AAS pode ter sofrido metabolização após utilização. As concentrações destes compostos variaram entre abaixo limite de detecção (LD = 0,023 ug L⁻¹) até a 2,85 ug L⁻¹. Já para o AAS sua variação foi abaixo do limite de detecção (LD = 0,034 ug L⁻¹) até 3,95 ug L⁻¹ para o AS. Estes resultados indicam aporte de efluentes domésticos *in natura* no rio Belém.

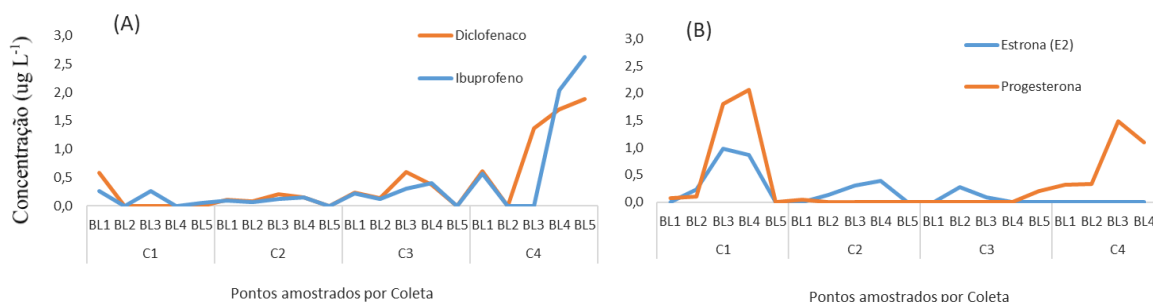


Figura 2 – Variação da concentração de Ácido Acetilsalicílico (AAS) e Ácido Salicílico (AS) nos pontos amostrados no rio Belém

Tanto do diclofenaco como o Ibuprofeno foram obtidas maiores concentrações na amostragem C4. Já os hormônios sexuais femininos foram obtidas maiores concentrações nas amostragens C1 e C4, sendo o ponto 4 o que apresentou maiores concentrações. Este ponto está dentro de uma região de Curitiba onde a coleta de esgotos domésticos apresenta maiores problemas (ligações clandestinas diretamente no rio). As concentrações de diclofenaco não foram elevadas, provavelmente pela facilidade de sua degradação, como também por ser um composto que tem tendência de sorção no sedimento.

Na Figura 2 constam as variações de E2 e progesterona, sendo observado variação na amostragem C1 (Maio/2017) e C4 (Abril/2018), principalmente nos pontos BL3 e BL4.

Para o estradiol (E1) e para a estrona (E2), os valores acima de 0,01 µg L⁻¹ são capazes de causar algum efeito tóxico à biota.

4. CONCLUSÕES

A variabilidade dos dados dificulta uma interpretação mais precisa do Rio Belem, mas é possível comprovar a entrada de efluentes *in natura* de efluentes domésticos no Rio Belém, com o aumento de poluentes a medida que o rio passa pela cidade de Curitiba. Mesmo ocorrendo variações, foi observado que as concentrações, principalmente dos hormônios sexuais femininos foram acima da concentração onde foi observado algum dano

a biota. Neste caso, torna-se necessário melhorar a coleta e tratamento de efluentes domésticos na Região de Curitiba.

AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela Bolsa Produtividade (proc. 302736/2016-6) e Edital Universal, chamada MCTIC/CNPq N° 28/2018 (proc. 407157/2018-2).

REFERÊNCIAS

- Anvisa (2019) Bula Aspirina® Bayer S.A. Disponível em:
<http://www.anvisa.gov.br/datavisa/fila_bula/fmVisualizarBula.asp?pNuTransacao=23283922016&pIdAnexo=3915276>
- Adeel M, Song X, Wang Y, Francis D, Yang Y (2017) Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review.
- Amaral D F, Montalvão M F, Mendes B O, Araújo A P C, Rodrigues A S L, Malafaia G (2019) Sub-lethal effects induced by a mixture of different pharmaceutical drugs in predicted environmentally relevant concentrations on *Lithobates catesbeianus* (Shaw, 1802) (*Anura*, *ranidae*) tadpoles.
- Cunha D L (2014) Avaliação do padrão de consumo do 17 α -etinilestradiol no município de Santa Maria Madalena – RJ. Dissertação (Mestrado) – Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro.
- Filippe T C (2018) Análise de cafeína, fármacos, hormônios e produtos de cuidados pessoais no rio Palmital – Pr. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná. Programa De Pós Graduação Em Ciência E Tecnologia Ambiental. Pág. 47.
- Ide A H (2014) Ocorrência e avaliação da remoção de produtos farmacêuticos por duas estações de tratamento de esgotos. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Tecnológica) – Departamento de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.
- Jelic A, Gros M, Petrovic M, Ginebreda A, Barceló D (2012) Occurrence and Elimination of Pharmaceuticals During Conventional Wastewater Treatment. *The Handbook of Environmental Chemistry. The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer Heidelberg Dordrecht London New York
- Kramer R D (2016) Avaliação do desempenho ambiental de uma ETE considerando a presença dos contaminantes. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná. – Curitiba.
- Kramer R D, Mizukawa A, IDE A H, Marcante L O, Dos Santos M M, Azevedo J C R (2015) Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água da bacia do Alto Iguaçu, Curitiba-PR. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 20, n. 3, pp. 657-667.
- Mendonça F (2004) Riscos, Vulnerabilidade e abordagem socioambiental urbana: uma reflexão a partir da RMC e de Curitiba. *Desenvolvimento e Meio Ambiente*, n. 10, Editora UFPR. p. 139-148.
- Montagner C C, Jardim W F (2011) Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, n. 8, p. 1452–1462.
- Porseryd T, Kellner M, Caspillo N R, Volkova K, Elabbas L, Ullah S, Olsén H, Dinnétz P, Hällström I P (2017) Combinatory effects of low concentrations of 17 α -etinylestradiol and citalopram on non-reproductive behavior in adult zebrafish (*Danio rerio*)
- Sodré F F, Montagner C C, Locatelli M A F, Jardim W F (2007) Ocorrência de Interferentes Endócrinos e Produtos Farmacêuticos em Águas Superficiais da Região de Campinas (SP, Brasil). *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*, v. 2, n. 2, pp. 187-196.
- Souza C P F A, Falqueto E (2015) Descarte de Medicamentos no Meio Ambiente no Brasil. *Rev. Bras. Farm. Rio de Janeiro*, RJ, Brasil.
- SUDERHSA, Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental - Plano Diretor de Drenagem para a Bacia do Rio Iguaçu na Região Metropolitana de Curitiba (2002). Ed. final. Curitiba: SUDERHSA, v. 4 (Capacidades do Sistema Atual e Medidas de Controle de Cheias), tomo 4.8 (Modelagem das Linhas de Inundação da Bacia do Rio Belém).
- Yan Q, Gao X, Huang L, Gan X, Zhang Y, Chen Y, Peng X, Guo J (2014) Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the largest municipal wastewater treatment plant in Southwest China: Mass balance analysis and consumption back-calculated model. *Chemosphere*, v. 99, pp. 160-170.