

DETERMINAÇÃO DE ALGUMAS CARACTERÍSTICAS LIMNOLÓGICAS E DE ESTROGÊNIOS NA BACIA DO ALTO IGUAÇU.

*Karina Scurupa Machado*¹; *Fernanda Dittmar Cardoso*²; *Heloise G. Knapik*³; *Maria Cristina Borba Braga*⁴; *Júlio César Rodrigues de Azevedo*⁵

RESUMO ---. A bacia do rio Iguaçu está localizada na região metropolitana de Curitiba-Paraná. Nos últimos anos, devido ao crescimento demográfico e falta de saneamento, o rio Iguaçu e seus afluentes têm sofrido com o impacto ambiental causado pela atividade antropogênica. Sendo assim, o monitoramento da qualidade da água é de fundamental importância na conservação de seus recursos hídricos, pois através dele é possível conhecer o comportamento do rio diante das alterações a ele impostas. Neste trabalho realizamos uma investigação de algumas características limnológicas capazes de fornecer informações relacionadas com o uso e ocupação do solo e utilização dos recursos hídricos na bacia. Além disso, foi também determinada ocorrência de estrogênios na água, compostos produzidos naturalmente pelo organismo humano e de animais e sinteticamente na formulação de anticoncepcionais. Apesar de possuírem meia vida relativamente curta (2 à 6 dias), são continuamente lançados no ambiente, o que lhes concede um caráter de persistência, apresentando potencial para exercer efeitos nocivos à biota aquática e à saúde humana. As amostras foram coletadas em duas campanhas, em épocas com distintas intensidades de chuva. Os resultados mostraram uma forte influência da ETE Atuba Sul na qualidade da água, assim como entrada clandestina de esgoto doméstico.

ABSTRACT --- The Iguaçu river basin is located in the metropolitan region of Curitiba, Paraná. In recent years, due to population growth and lack of sanitation, the Iguaçu River and its tributaries have suffered from the environmental impact caused by the anthropogenic activity. Thus, monitoring of water quality is of fundamental importance in the conservation of waters resources, because through it is possible to know the behavior of the river before the amendments to it. In this work we performed an investigation of some limnological characteristics capable of providing information relating to the use and occupation of land and use of waters resources in the basin. Furthermore, it also determined the occurrence of estrogens in water, compounds produced naturally by human and animals and in the formulation synthetically of contraceptives. Despite having relatively short half life (2 to 6 days), are continuously released into the environment, which gives them a character of persistence, showing potential for adverse impacts to aquatic biota and human health. Samples were collected in two campaigns, in times with different intensities of rain. The results showed a strong influence of ETE Atuba Sul on water quality, and illegal entry of domestic sewage.

Palavras – chave: Estrogênios, matéria orgânica, limnologia.

¹ Aluna de Mestrado pela UFPR, Centro Politécnico s/n, Bloco 5, Cx. Postal 19011, 81531, Curitiba – PR. E-mail: ksmachado@hotmail.com

² Aluna de graduação, iniciação científica, Departamento Acadêmica de Química e Biologia, UTFPR. E-mail: fer_ditt@hotmail.com

³ Aluna de Mestrado pela UFPR, Centro Politécnico s/n, Bloco 5, Cx. Postal 19011, 81531, Curitiba – PR. E-mail: heloise.dhs@ufpr.br

⁴ Professor Adjunto III da UFPR, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Curitiba – PR. E-mail: crisbraga@ufpr.br

⁵ Professor da UTFPR, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Curitiba, PR. E-mail: jcrazevedo@utfpr.edu.br

1. INTRODUÇÃO

O crescimento demográfico tem se intensificado nas últimas décadas ocasionando a formação de aglomerados urbanos que degradam cada vez mais o meio ambiente, em especial os recursos hídricos. A água corresponde ao elemento mais importante da natureza e fundamental a todas as formas de vida. Entretanto, tornou-se um dos recursos naturais mais degradados pelo aumento populacional, principalmente nas regiões urbanas (Przybysz *et al.*, 2007).

A utilização dos recursos hídricos de uma região está inteiramente ligada ao uso e ocupação do solo. Sendo assim, o aporte de substâncias nos mananciais origina-se de várias fontes, dentre as quais se destacam os efluentes domésticos e industriais e o escoamento superficial urbano e agrícola, de maneira que cada uma destas fontes possui características próprias (Rocha *et al.*, 2004).

O escoamento superficial é considerado um agente impactante de origem difusa. Durante um evento chuvoso, o escoamento “lava” as ruas, avenidas, telhados, calçadas e estacionamentos, conduzindo os poluentes depositados nestas superfícies nos períodos secos às águas receptoras (Porto, 1995). Dentre estes contaminantes, encontram-se resíduos sólidos, sedimentos e materiais flutuantes; substâncias com elevadas DBO e DQO; patógenos (víruses, bactérias e outras doenças relacionadas com a água); derivados de petróleo, metais pesados e substâncias orgânicas sintéticas (pesticidas, herbicidas, dentre outros). A magnitude e o tipo de impacto, ocasionados pelo escoamento superficial, são específicos para cada localidade, mas são sempre significativos quando comparados a outras formas de degradação ambiental, afetando a qualidade da água, os habitats e a biota aquáticos, a saúde pública, a aparência e os usos múltiplos da água (Pizella & Souza, 2009).

O saneamento mantém estreita relação com os recursos hídricos, sendo que um dos principais problemas de poluição é o impacto resultante da expansão urbana. Para Porto (1995), há muito tempo associa-se a urbanização à poluição dos corpos de água devido aos esgotos domésticos, com tratamento parcial ou sem tratamento e despejos industriais.

Sabe-se que as fontes de poluição, acima citadas, causam diversas alterações nos ambientes aquáticos, podendo gerar impactos estéticos, fisiológicos e/ou ecológicos na água e portanto, devem ser monitoradas com o objetivo de evitar que causem maiores danos ao meio ambiente. O monitoramento é, portanto, de fundamental importância na conservação dos corpos hídricos, pois através dele é possível conhecer o comportamento do corpo hídrico diante das alterações a ele impostas (Giordano, 1999).

Devido à grande variedade de constituintes que podem ser medidos na água durante o monitoramento, alguns autores destacam que a seleção dos parâmetros de interesse depende do objetivo do estudo, investigação ou projeto, levando-se em consideração os usos previstos para o corpo d'água e as fontes potenciais de poluição existentes na bacia. Os parâmetros a serem

considerados podem ser selecionados de acordo com as fontes potenciais e ainda para atender determinada legislação (Pizella & Souza, 2009).

Outro aspecto importante a ser considerado é que além de promover o aumento da pressão sobre os recursos hídricos, a explosão populacional ainda acarreta em uma outra situação desfavorável ao meio ambiente, em especial aos ambientes aquáticos. O avanço tecnológico, que para satisfazer as necessidades básicas da humanidade, sintetizam novas substâncias (Raimundo, 2007). Estima-se que a produção global de compostos químicos sintéticos tenha aumentado de 1 milhão de toneladas para 400 milhões de toneladas entre a década de 1930 e os dias atuais (Champe *et al*, 2006). Estas substâncias são lançadas no mercado consumidor, doméstico ou industrial, sem restrições ou sem conhecimento de seus impactos ambientais de médio e longo prazo e na grande maioria das vezes, tem como destino final, os corpos d'água, por meio do escoamento superficial e do lançamento de esgoto (Lopez, 2007). Assim, estamos em contato com um grande número de substâncias cujos efeitos causados aos ambientes aquáticos, são desconhecidos (Raimundo, 2007).

Dentro do grupo de substâncias que podem ser detectadas em ambientes aquáticos e possuem origem principal no lançamento de esgoto sanitário, encontram-se os estrogênios (Ghiselli, 2007).

Os estrogênios, substâncias derivadas do colesterol, atuam nos organismos dos vertebrados como mensageiros químicos, sendo transportados pela corrente sanguínea até diversos órgãos-alvos, onde regulam inúmeras atividades metabólicas e fisiológicas, sendo a principal delas o desenvolvimento de características femininas no início da puberdade e o aumento das glândulas mamárias durante a gravidez. Além disso, também assumem importante papel na diferenciação sexual e no desenvolvimento de características femininas pré e pós-nascimento (Lopez, 2007, Raimundo, 2007, Champe *et al.*, 2006, Hidalgo, 2005).

Alguns estrogênios, como o estradiol, estriol e estrona, são produzidos naturalmente pelo organismo humano e de animais, em pequenas quantidades, por glândulas endócrinas variadas, sob o comando de hormônios proteínóides liberados na corrente sanguínea. Já outros são produzidos sinteticamente, como é o caso do etinilestradiol, comumente utilizado na formulação de anticoncepcionais (Vendrami, 1998, Raimundo, 2007)

Em geral, os estrogênios tanto naturais como sintéticos, são rapidamente absorvidos pelo organismo e então metabolizados no fígado (Champe *et al*, 2006). Após metabolizados, sua eliminação ocorre diariamente pela urina e em menor proporção pelas fezes (Raimundo, 2007). Vários organismos excretam diferentes quantidades de hormônios sexuais, dependendo da idade, do estado de saúde, da dieta ou gravidez. A quantidade de estrogênio excretada por uma mulher grávida pode ser até mil vezes maior do que uma mulher em atividade normal (2 a 20µg estrona/dia, 3 a 65µg estriol/dia e 0,3 a 5µg estradiol/dia), dependendo do estágio da gravidez (Elf *et al*, 2002).

Apesar de possuírem meia vida relativamente curta (cerca de 2 à 6 dias), são continuamente lançados no ambiente, o que lhes concede um caráter de persistência. Embora, grande parte dos estrogênios sejam metabolizados e excretados na forma inativa e conjugada, como glucuronídeos e sulfatos, a ação de enzimas produzidas por bactérias comumente encontradas em áreas de despejo de efluentes facilmente os biotransformam em compostos biologicamente ativos e passíveis de desencadear efeitos nocivos ao ser humano e à biota local (Raimundo, 2007).

Os efeitos nocivos ocasionados pelos estrogênios podem ocorrer mesmo em baixas concentrações, que podem ser da ordem de ng/L (Becke *et al.*, 2005). Tanto os estrogênios de origem natural como sintética tem a habilidade de interferir na glândula endócrina de animais e de seres humanos alterando o funcionamento normal do sistema endócrino e influenciando as etapas de desenvolvimento, crescimento e reprodução (Wen, 2006)

No ser humano, a discussão sobre seus efeitos tem controvérsias, existem estudos que dizem que os estrogênios estão associados com a redução da capacidade reprodutiva masculina (Becke *et al.*, 2005). Alguns autores acreditam que dependendo da dose e do tempo de exposição, os estrogênios estão relacionados com doenças como câncer de mama, testicular e de próstata, ovários policísticos e redução da fertilidade masculina (Ponezi *et al.*, 2006)

Diante dos efeitos nocivos, causados pela presença de estrogênios em águas superficiais e do crescimento da utilização de anticoncepcionais, percebe-se que é grande, a necessidade destes compostos serem detectados em sistemas aquáticos e esgotos domésticos, visto que, a remoção/destruição dos mesmos, após serem tratados na ETE, é ineficiente, pois são resistentes à maioria dos processos empregados no tratamento de esgoto, sendo constantemente encontrados em águas superficiais e até mesmo na água potável (Ponezi *et al.*, 2006, Ghiselli, 2007).

Tendo em vista os problemas ambientais ocasionados pelo crescimento demográfico, em especial sobre os recursos hídricos, esta pesquisa tem como objetivo avaliar a qualidade da água na bacia do Alto Iguaçu, mais especificamente na região do rio Atuba, utilizando para isso os seguintes parâmetros: pH, turbidez, condutividade, temperatura, oxigênio dissolvido, alcalinidade, sólidos, carbono orgânico dissolvido, nitrogênio orgânico, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, fósforo total e estrogênios, sendo os estrogênios utilizados o estradiol, a estrona e o etinilestradiol, por serem produzidos naturalmente (estradiol e estrona) e sinteticamente (estradiol e etinilestradiol), em larga escala na formulação de anticoncepcionais orais e injetáveis.

A Região Metropolitana Curitiba (RMC), estado do Paraná é composta por 25 municípios, totalizando uma população da ordem de 2,75 milhões de habitantes, concentrando aproximadamente 25% da população total e 30% da população urbana do Estado do Paraná (IBGE, 2000). A disponibilidade hídrica dessa região é restrita. A bacia do Iguaçu é a principal bacia de manancial de abastecimento e possui baixos índices de atendimento e tratamento de esgoto. E em

função da localização estar muito próxima às cabeceiras da bacia, a disponibilidade de água em boas condições representa um dos principais fatores de limitação ao desenvolvimento da região (Andreoli, 2003).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Área de estudo

Em função das características acima apresentadas a bacia do Alto Iguaçu foi selecionada como a área de estudo nesta pesquisa, sendo monitorada a parte de maior densidade populacional da bacia do Alto Iguaçu (Figura 01). Os ambientes estudados estão localizados na Região Metropolitana de Curitiba – PR, na planície do Alto Iguaçu, envolvendo os rios Iraí, Iguaçu, Itaquí, Atuba e o Canal Extravasor (Canal de Água Limpa), entre a BR 277 e Avenida. Iraí. Nesta região a área de lâmina de água corresponde a 1.040.185 m², sendo 2.500.000 m² o total da área.

Outro critério empregado na escolha desta região de amostragem foi proveniente a ocupação irregular da região, ocorrendo alto nível de lançamento de esgoto sem tratamento, como também, a localização da estação de tratamento de esgotos do Atuba (ETE-Atuba). Esta região também se trata de um importante manancial para Região Metropolitana de Curitiba, buscando assim, a verificação de sua situação de contaminação, principalmente, proveniente de substâncias encontradas em esgotos, como nitrogênio amoniacal, fósforo e hormônios sexuais femininos.

Em relação aos recursos hídricos, esta região possui uma configuração interessante, com áreas ainda preservadas, e com potencial de abastecimento humano, e áreas com intensa ocupação antrópica. Estas áreas podem ser divididas em três regiões. Na seção inicial, encontram-se os rios Iraí, Iraizinho e Piraquara. Estes rios drenam uma área aproximada de 283,4 km², com a maior parte preservada, e a presença de 2 reservatórios de abastecimento em operação, Iraí e Piraquara I, e um outra em fase de enchimento, o Piraquara II.

A segunda região engloba o Canal Extravasor e dois afluentes, Itaquí e Pequeno, numa área aproximada de 195,5 km². Este Canal foi inicialmente construído para o controle de cheias na Bacia do Alto Iguaçu, numa extensão de 20 km, e segue junto ao leito do rio Iguaçu, com início a montante da confluência entre os rios Iraí e Palmital (considerado o km 0 do rio Iguaçu), até as proximidades da foz do rio Miringuava. A função hoje do Canal Extravasor é a de prover água para o abastecimento humano, uma vez que houve separação dos rios poluídos (Palmital e Atuba) dos rios menos degradados (Iraizinho, Piraquara, Itaquí e Pequeno) com foz no Canal Extravasor. A captação de água é realizada neste canal, à jusante da foz do rio Pequeno, numa região paralela à foz do rio Atuba. No entanto, apesar de ser considerada uma área de manancial, esta região está

sofrendo um processo de ocupação irregular de suas várzeas, principalmente na margem esquerda do Canal Extravasador, com sérias implicações na qualidade da água.



Figura 1 - Região de coleta no Rio Atuba e Rio Iguçu

Na terceira região estão as sub-bacias dos rios Palmital e Atuba. A bacia do rio Palmital abrange cerca de 95 km², com 184.354 habitantes, com uma taxa de 20% de coleta e tratamento de esgotos, englobando parte dos municípios de Pinhais e Colombo (Knapik, 2006; Porto *et al*, 2007). A bacia do rio Atuba é a terceira sub-bacia mais densa na Bacia do Alto Iguçu, principalmente na sua parte central, e contemplava, no ano de 2005, cerca de 450.460 habitantes, dados estes levantados nos estudos realizados por Porto *et al*. (2007). Destes, menos da metade possui sistema de coleta e atendimento de esgoto (47%). A ETE Atuba Sul, localizada nas proximidades da exutória da bacia, e tendo o rio Atuba como corpo receptor, possui uma vazão média de 750,0 L/s, e uma DBO com concentração de média do efluente de 70,1 mg/L, com eficiência de 68 % no sistema de RALF (SUDERHSA, 2000; Porto *et al.*, 2007).

Foram realizadas amostragens em quatro pontos, em fev/09 e abr/09, no rio Atuba, sendo um à montante do lançamento da ETE-Atuba (MEA, somente amostragem em jun/2009), outros dois pontos no rio Atuba, no trecho da ETE-Atuba (SEA1) e na região de lançamento do efluente da ETE-Atuba (SEA2). O último ponto monitorado está localizado no rio Iguaçu (CIA), município de São José dos Pinhais, limite com Curitiba, 100 m a jusante da foz do rio Atuba. Este ponto possui uma área de drenagem de aproximadamente 625,5 km², englobando as bacias dos rios Atuba, Iraí, Iraízinho, Itaqui, Palmital, Pequeno, Piraquara, e a parte inicial da bacia do rio Iguaçu. Em termos demográficos, esta área abriga um montante de aproximadamente 810.000 habitantes, com porcentagens de coleta e tratamento de esgoto na faixa de 20 a 47% no ano de 2005 segundo levantamento realizado por Porto *et al.* (2007). Neste ponto está localizada a estação Ponte BR 277 (Cód. Pluv. 65009000), com sistema de telemetria e leitura de nível.

2.2. Análises limnológicas

As amostras de água foram obtidas com garrafa do tipo Van Dorn de 5 L e preservadas a 10 °C. Em campo, foram medidos: a temperatura do ar e da água, oxigênio dissolvido (OD), pH, condutividade elétrica, a turbidez e o potencial redox. Em seguida foi determinada a alcalinidade total pelo método de Gran (Carmouze, 1994). As análises químicas da água foram realizadas em amostras *in natura* e filtradas (membranas Millipore de éster de celulose, 0,45 µm), de acordo com métodos descritos em APHA (1998).

A concentração do fósforo total e dissolvido foi determinada após a digestão com os ácidos HNO₃/H₂SO₄ e aplicando o método espectrofotométrico da reação com molibdato/ácido ascórbico. O ortofosfato foi determinado na amostra filtrada e após reação com molibdato/ácido ascórbico (APHA, 1998). Todas as formas de nitrogênio foram analisadas através do método espectrofotométrico em amostras filtradas (0,45 µm). A concentração do nitrogênio amoniacal foi determinada pelo método do nitroprussiato/fenol. O nitrito foi determinado por sulfanilamida/N-naftil e o nitrato, após ter sido reduzido a nitrito, através da coluna de cádmio, foi determinado pelos reagentes sulfanilamida/N-naftil (APHA, 1998). O nitrogênio total dissolvido foi determinado após digestão da amostra, em autoclave, com persulfato de potássio em meio básico, oxidando todo o nitrogênio a nitrato, que foi reduzido a nitrito pela coluna de cádmio e determinado pelo método da sulfanilamida/N-naftil. O nitrogênio orgânico dissolvido foi estimado através da subtração entre a concentração do nitrogênio total e do inorgânico – amoniacal, nitrito e nitrato (APHA, 1998). Estas análises tornam-se importantes pelo fato da determinação da forma predominante do nitrogênio fornecer informações sobre o estágio da poluição e a do ortofosfatos por este estar diretamente

disponíveis para os microorganismos (metabolismo biológico) podendo provocar a eutrofização dos ambientes aquáticos (Vogt *et al*, 1998)

O COD (mg L^{-1}) foi determinado, empregando o equipamento TOC 5000-A Shimadzu. As análises de fluorescência foram realizadas no Fluorescence Spectrophotometer F-4500 Hitachi. Foram obtidos os espectros de emissão (λ_{Exc} de 314 e 370 nm) na região de 300 a 600 nm e espectros de varredura sincronizada com excitação de 250 a 600 nm ($\Delta\lambda = 18 \text{ nm}$), aplicando 240 nm min^{-1} , fenda de 5 nm, cubeta de quartzo de 1 cm e água Milli-Q como branco.

2.3. Determinação da concentração de hormônios sexuais femininos

Foram coletados 2 litros de amostra em frascos de 1 litro âmbar, descontaminados com ácido clorídrico 10%, no máximo até 50 cm de profundidade. A vidraria não volumétrica utilizada nas análises foi mantida a 400°C por 2 horas para remoção de quaisquer contaminantes. Já as vidrarias volumétricas foram mantidas em Extran 8% por 48 horas.

Os solventes orgânicos utilizados na análise de estrogênio (acetonitrila e metanol) são grau HPLC. Padrões analíticos de alfa etinilestradiol, beta estradiol e estrona da Sigma Aldrich com graus de pureza maiores que 98%, gás nitrogênio da White Martins comercial 4.5.

Os estrogênios foram determinados da seguinte forma: primeiramente foi reduzido o pH das amostras a 3,0 para obter um aumento da afinidade dos analitos pelo cartucho de extração em fase sólida. O ácido utilizado foi ácido clorídrico 6 mol/L. Após correção do pH, as amostras de água foram filtradas em membrana com 0,45 micrômetros de porosidade. Após a filtração as amostras foram passadas pelo cartucho de extração em fase sólida (Figura 2) de 6 mL contendo 1g de octadesilcilano (C18, Agilent Technologies), previamente condicionado com 5 mL de metanol e 5mL de água, para a retenção dos estrogênios, com vazão entre 6 e 8 mL/min de passagem da amostra pelo cartucho.



Figura 02 - Sistema utilizado para retenção dos estrogênios nos cartuchos C18.

Após a passagem da amostra pelo cartucho, este foi desidratado em atmosfera de nitrogênio por 10 minutos. O conteúdo de estrogênios presente no cartucho foi então eluído com a passagem de 4 alíquotas de 3 mL de acetonitrila grau HPLC pelo cartucho seco, numa vazão de aproximadamente 3mL/min. Estas alíquotas somadas foram evaporadas em atmosfera de nitrogênio e rediluídas em 1 mL de metanol com a utilização de ultrassom para total solubilização. Dessa forma, foi obtido um extrato purificado e concentrado, com fator de concentração de 1000 vezes.

Para a detecção dos estrogênios, foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta resolução (HPLC), com o equipamento da Shimadzu modelo SPD –M20A, equipado com bomba peristáltica modelo LC 20AT, degasificador modelo DGU-20A e detector de ultravioleta com arraste de diodos modelo SPD M20A, todos da Shimadzu. A coluna cromatográfica utilizada para a separação dos estrogênios foi uma ODS C8 4,6 mm x 15 cm da Shimadzu. O volume injetado foi de 20 uL, com um fluxo de 1,0 mL/min, comprimento de onda utilizado 200 nm, fase móvel isocrática de acetonitrila e água na proporção de 50%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Resultados das características limnológicas

Na Tabela 1 constam os valores dos parâmetros limnológicos determinados nas amostras realizadas em fev/09 e abr/09.

Tabela 1 - Resultados das análises físicas e químicas das amostras do Rio Iguaçu (CIA) e do Rio Atuba nas seguintes regiões: montante da ETE-Atuba (MEA), na ETE-Atuba (SEA1 e SEA2)

Local	Coleta	MEA	SEA 1	SEA 2	CIA
Temperatura	fev/09	-	20,7	22,1	20,7
	abr/09	21,4	19,7	20,6	20,1
pH	fev/09	-	7,20	6,98	7,26
	abr/09	7,08	7,14	6,82	7,26
OD	fev/09	-	1,25	3,63	1,83
	abr/09	3,75	2,82	3,31	2,60
Turbidez	fev/09	-	12,2	52,8	14,5
	abr/09	156	98,8	137	231
Alcalinidade	fev/09	-	2396	4378	2685
	abr/09	1575	1473	2369	1710
Nitrito (mg/L)	fev/09	-	0,025	0,001	0,007
	abr/09	0,022	0,051	0,006	0,006
N. orgânico (mg/L)	fev/09	-		3,35	2,00
	abr/09	9,61	6,99	3,72	2,28
SST (mg/L)	fev/09	-	8	17	10
	abr/09	8	10	6	22
SDV (mg/L)	fev/09	-	84	66	56
	abr/09	20	70	62	18

A amostragem de abr/09 foi realizada após chuvas intensas durante a noite que antecedeu a coleta no Rio Atuba e Rio Iguaçu, ocorrendo assim, uma variação de parâmetros como turbidez, sólidos e nitrogênio orgânico que foi maior na segunda coleta.

Na Tabela 1 observa-se que o rio Atuba/Iguaçu, independente do ponto amostrado, apresentam baixas concentrações de oxigênio dissolvido, sendo os menores valores obtidos no Rio Iguaçu (CIA) à jusante uns 500 m da ETE-Atuba, mostrando a influência do despejo da ETE na qualidade da água do Rio Iguaçu. O pH esteve próximo de 7,0, não apresentando grandes variações, mesmo com a chuva intensa que ocorreu na véspera da coleta de abr/09.

Na Figura 3 consta a variação da concentração do nitrogênio amoniacal (mg/L) nos pontos amostrados. Tanto o ponto SEA1 e SEA2, que apresentam influência direta da ETE-Atuba, apresentam altos valores de N-amoniacal.

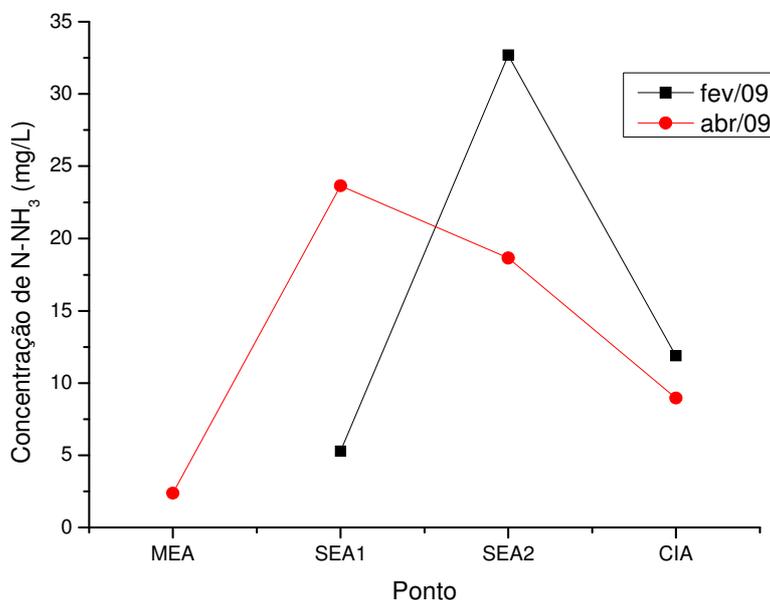


Figura 3 - Variação da concentração de N-amoniacal em função do ponto amostrado e da coleta: MEA montante a ETE-Atuba, SEA1: Sistema ETE-Atuba, SEA2: sistema ETE-Atuba saída, CIA: Rio Iguaçu.

Na Figura 4 consta a variação da concentração fósforo total (mg/L) nos pontos amostrados. Observa-se que todos os pontos apresentaram aumento da concentração de fósforo total, sendo que na ETE-Atuba (SEA1 e SEA2) apresentaram resultados altos para este parâmetro, influenciando no Rio Iguaçu (CIA). Isto ocorreu devido à rede de esgotos de algumas regiões de Curitiba apresentar conexão com a rede pluvial, aumentando assim o fluxo de entrada da ETE, diminuindo seu tempo de retenção e, conseqüentemente, apresentando menor eficiência de remoção. Este fato pode ser confirmado através da variação do carbono orgânico dissolvido (Figura 5) no ponto coletado no rio Atuba que apresenta influência direta da ETE-Atuba (SEA2).

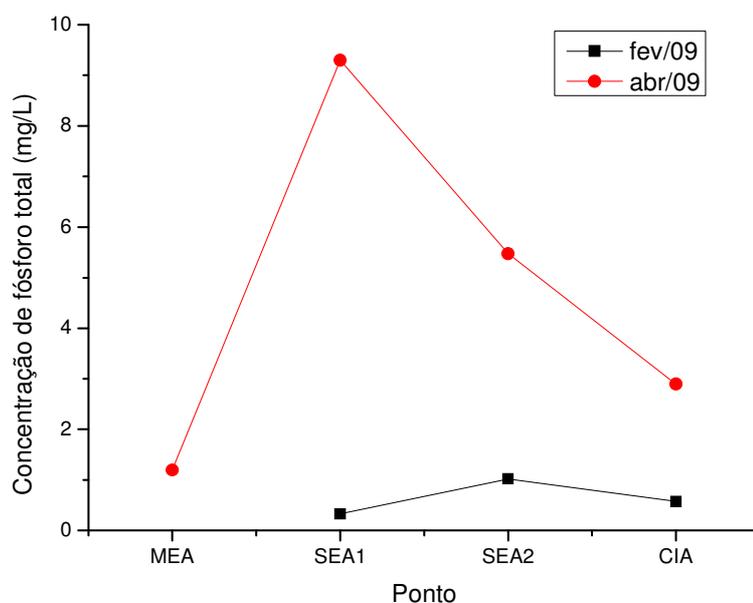


Figura 4 - Variação da concentração de fósforo total em função do ponto amostrado e da coleta: MEA montante a ETE-Atuba, SEA1: Sistema ETE-Atuba, SEA2: sistema ETE-Atuba saída, CIA: Rio Iguaçú.

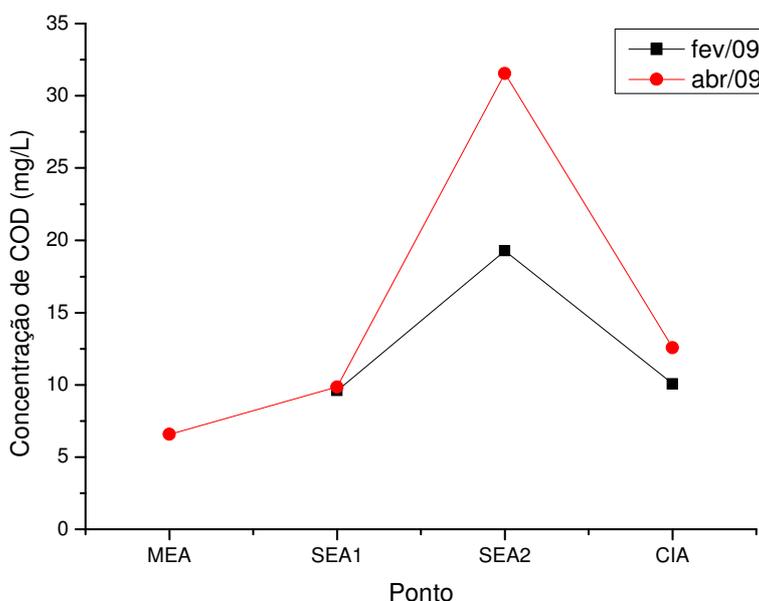


Figura 5 - Variação da concentração de carbono orgânico dissolvido em função do ponto amostrado e da coleta: MEA montante a ETE-Atuba, SEA1: Sistema ETE-Atuba, SEA2: sistema ETE-Atuba saída, CIA: Rio Iguaçú.

Esta variação do carbono orgânico dissolvido (Figura 5) foi avaliada através da espectroscopia de emissão de fluorescência, verificando assim o tipo de matéria orgânica dissolvida existente nos rios Atuba e Iguaçú.

Na Figura 6, constam os espectros de emissão com excitação em 370nm de algumas amostras de água. Westerhoff & Anning (2000), através dos espectros de emissão com excitação em 370nm, consideram como fonte alóctone se o máximo da intensidade de fluorescência (IF) emitida for em $\lambda > 450\text{nm}$ (PW) e de fonte autóctone se for em $\lambda < 450\text{nm}$ (Figura 2). Já Ahmad e Reynolds (1995), Chen *et al.* (2002) e Pons *et al.* (2004) utilizaram em seus estudos a determinação da fluorescência

para diferenciar a matéria orgânica de origem natural da matéria orgânica dissolvida, proveniente de efluentes domésticos, sendo que o deslocamento do pico, de máxima intensidade, para menor comprimento de onda indica que a substância complexa apresenta estrutura molecular mais simples e de menor massa molecular, ou seja, substâncias dissolvidas em esgotos domésticos, que são menos complexas, emitem fluorescência em menores comprimentos de onda e as substâncias húmicas, que apresentam estruturas complexas e maior massa molecular, apresentam seu pico máximo de emissão em comprimentos de onda mais longos, ou seja, de menor energia. Pela Figura 6 observa-se que todas as amostras apresentam intensidade máxima de fluorescência em comprimentos de onda menor que 450 nm, sendo um indicativo da predominância de matéria orgânica proveniente de esgotos. Este fato pode ser confirmado pela diminuição do OD (Tabela 1), pois efluentes domésticos apresentam carbono orgânico lábil, que na sua decomposição ocorre diminuição do OD no rio.

A razão entre as intensidades de fluorescência de emissão nos comprimentos de onda 450 e 500nm ($FR = \lambda_{450}/\lambda_{500}$), com excitação de 370 nm também pode ser usada para caracterizar a fonte (Westerhoff & Anning 2000) ou verificar o grau de humificação (McKnight *et al.* 2001, Wu *et al.* 2007). Valores de $FR > 1,8$ indicam carbono orgânico dissolvido de fonte autóctone ou de esgotos domésticos e se $FR \leq 1,5$ indicam fonte alóctone, principalmente substâncias húmicas. Neste estudo foram obtidos valores médios de $2,11 \pm 0,13$, indicando assim a influência dos esgotos na matéria orgânica dissolvida.

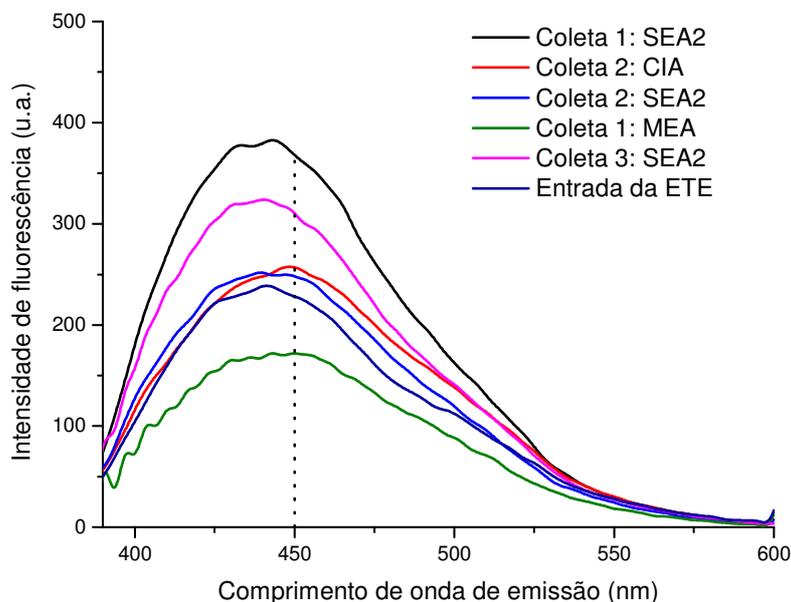


Figura 6 - Variação da intensidade de fluorescência emitida com excitação de 370 nm, em unidades arbitrárias (u.a.), em função do ponto amostrado e da coleta: MEA montante a ETE-Atuba, SEA1: Sistema ETE-Atuba, SEA2: sistema ETE-Atuba saída, CIA: Rio Iguazu.

A predominância de carbono orgânico dissolvido proveniente de efluentes domésticos nos pontos amostrados também foi comprovada através dos espectros sincronizados da água. Na Figura 7 constam os espectros sincronizados das amostras de água do Rio Atuba.

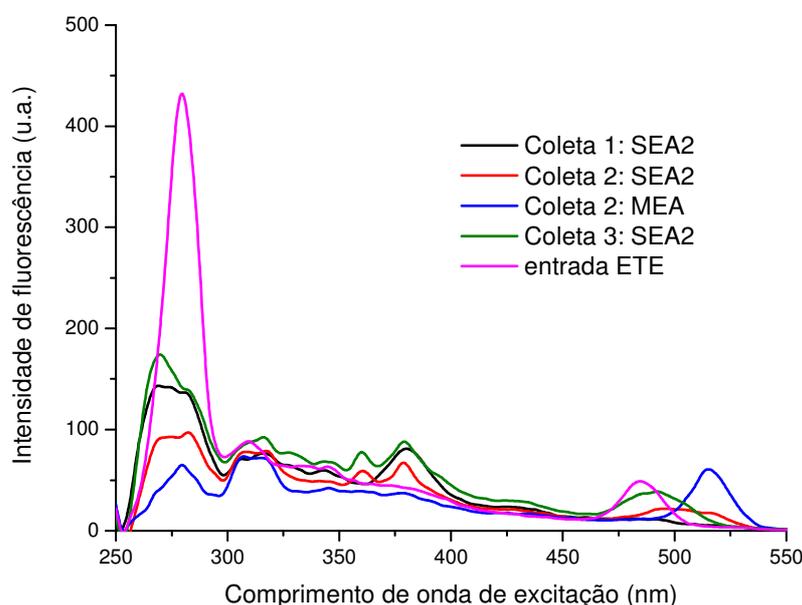


Figura 7 - Espectros sincronizados ($\Delta\lambda=18$ nm) de algumas amostras do Rio Atuba, Rio Iguaçu e da entrada da estação de esgotos da ETE-Atuba.

Considerando dois aspectos principais nos espectros sincronizados:

1) que quando ocorre predomínio de substâncias húmicas, principalmente de ácidos fúlvicos, a banda em 450 nm tende a ser mais intensa, pois é nesta região que o ácido fúlvico emite fluorescência (Ferrari & Mingazzini, 1995; Senesi *et al.*, 1989, Senesi, 1990; Peuravuori & Pihlaja, 1997; Peuravuori *et al.*, 2002);

2) que a banda entre 260 a 300 nm caracteriza substâncias mais simples provenientes da produtividade primária (Ferrari & Mingazzini, 1995; Peuravuori & Pihlaja, 1997; Peuravuori *et al.*, 2002) apresentando cadeia carbônica mais simples ou proveniente de compostos existentes em esgotos domésticos (Ahmad & Reynolds, 1995; Ma, Allen & Yin, 2001);

Através destes aspectos e da Figura 7, observa-se que a banda próxima a 275 nm de excitação, indica predomínio de efluentes domésticos no rio Atuba e Iguaçu, principalmente se for comparado com o espectro do afluente da ETE-Atuba. Como o mesmo pico é observado tanto à montante como à jusante da ETE (MEA), nos indica que ocorre a entrada de esgotos clandestino no rio Atuba. A ETE-Atuba, mesmo após o tratamento adotado, continua liberando nutrientes ao rio Atuba e Iguaçu (Tabela 1, Figuras 3, 4 e 5), bem como o carbono orgânico ainda apresenta compostos lábeis (Figura 7). Observa-se também que nos rios não ocorre contribuição significativa de substâncias

húmicas como fonte de carbono, pois as intensidades de 450 a 550 nm são baixas, comparadas com as emitidas em comprimentos de onda menores (250 a 400 nm).

3.2. Resultados da determinação de hormônios

A Figura 08, que contém a seqüência dos picos cromatográficos de cada estrogênio analisado, demonstra a eficiência da técnica de cromatografia líquida de alta resolução em separar e detectar estrogênios em amostras de águas superficiais. A seqüência dos picos cromatográficos encontra-se condizente com as características das moléculas dos hormônios, com relação à sua polaridade e, conseqüente, afinidade com a coluna cromatográfica.

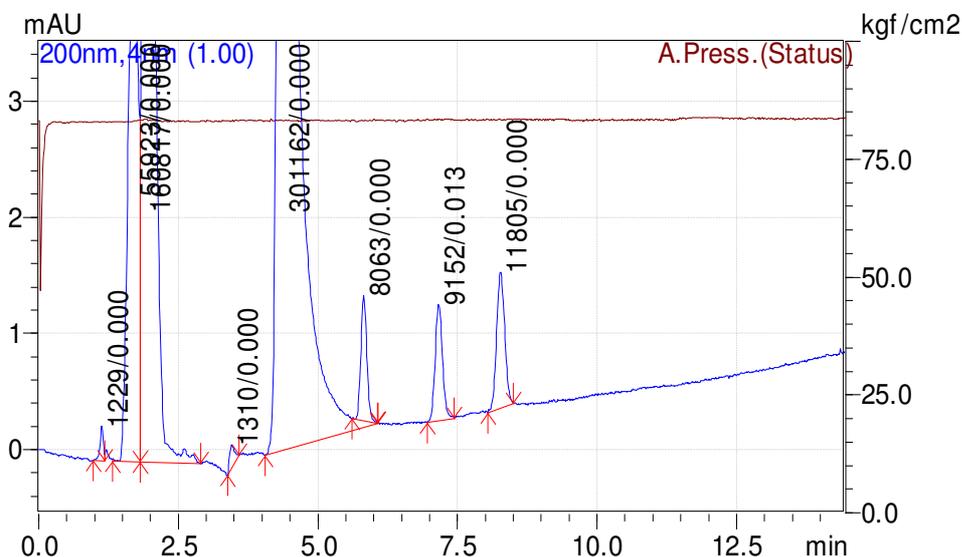


Figura 8 - Cromatograma contendo os picos cromatográficos do estradiol (E1), Etinilestradiol (E2) e Estrona (E3)

As concentrações dos estrogênios constam na Tabela 02.

Tabela 02 – Concentração dos estrogênios obtidos nas duas coletas, fev/09 e abr/09, nos pontos do Rio Atuba (MEA, SEA1 e SEA2) e do Rio Iguazu (CIA).

Local Coleta	ESTRADIOL (ug/L)		ETINILESTRADIOL(ug/L)		ESTRONA (ug/L)	
	Fev/09	Abr/09	Fev/09	Abr/09	Fev/09	Abr/09
MEA		4,55		1,26		0,34
SEA 1	0,33	4,33	0,68	ND	0,93	ND
SEA 2	13,45	8,93	5,9	ND	1,84	ND
CIA	20,23	5,79	4,53	ND	0,12	ND

De acordo com a Tabela 02 o estrogênio que se apresentou em maior concentração foi o estradiol. Trata-se de um dos principais hormônios produzidos pelo corpo humano, exercendo papel fundamental no controle do ciclo menstrual. Além disso, é um estrogênio comumente utilizado na formulação de anticoncepcionais, sendo, portanto, de origem natural e sintética. Sua detecção em águas superficiais é um forte indício de contaminação por aporte de esgoto doméstico, o que é condizente com as características da área de estudo. Segundo Raimundo (2007), são lançados cerca de meia tonelada de estradiol diariamente nos esgotos de todo o Brasil, o que justifica a presença desse composto em águas superficiais impactadas antrópicamente.

A concentração de 13,45 µg/L foi obtida no ponto SEA2 o qual trata-se do ponto onde ocorre o lançamento do efluente da ETE-Atuba Sul. Esta concentração foi obtida no ponto de lançamento do efluente da ETE, e segundo Ponezi *et al.* (2006) e Lopez (2007), os tratamentos convencionais de esgoto não são suficientes para remover as concentrações de estrogênios existentes, podendo esta concentração estar relacionada a este fato. Além da baixa eficiência do tratamento convencional de esgoto, a eliminação da maior parte dos estrogênios, ocorre na forma inativa, ou seja, conjugada com glucuronídeos e sulfatos. Estas formas moleculares não foram determinadas nesta pesquisa, porém, a ação de enzimas produzidas por bactérias, comumente encontradas em áreas de despejo de efluentes, facilmente biotransformam essas formas inativas em compostos biologicamente ativos, aumentando assim sua concentração afluente/efluente.

Em relação ao etinilestradiol, as concentrações consideráveis encontradas (Tabela 02) se devem ao fato de que o etinilestradiol é um hormônio sintético utilizado principalmente em medicamentos anticoncepcionais, sua absorção pelo organismo humano é de aproximadamente 15% apenas, enquanto o restante é eliminado através da urina. Devido a esta característica, o etinilestradiol também pode ser considerado como um indicador de contaminação por esgoto doméstico. Já a estrona, encontrada em menores concentrações, tem sua origem apenas no corpo humano, ou seja, fonte exclusivamente natural, sendo doze vezes menos ativa que o estradiol.

Em geral, as concentrações de estrogênios apresentadas na Tabela 02, encontram-se acima dos valores obtidos por Ghiselli (2006) que encontrou concentrações de 1,9 a 3,0 µg/L de estradiol e 1,2 a 1,7 µg/L de etinilestradiol no Ribeirão Anhumas em Campinas- SP e Yamamoto *et al* (2006) encontraram concentrações de 51 ng/L de estrona em Osaka, Japão. Entretanto Raimundo (2007), encontrou até 6,8 µg/L de estradiol no Ribeirão Anhumas e 4,3 µg/L no Rio Jundiá, São Paulo. Estes dados demonstram que, apesar de altas, as concentrações encontradas nas águas superficiais dos rios Atuba/Iguaçu, representam um cenário que reflete o futuro dos recursos hídricos, diante da poluição hídrica.

Considerando o comportamento dos estrogênios ao longo do trecho estudado, foi possível observar que os estrogênios seguem a mesma tendência dos parâmetros limnológicos, já discutidos

anteriormente, apresentando influência da ETE Atuba em suas concentrações nos rios Atuba e Iguçu. A entrada clandestina de esgoto ao longo do rio Atuba, observada pela análise dos espectros de fluorescência (Figura 7), foi também observada nas Figuras 9 e 10, que apresentam a absorção de luz ultravioleta nos pontos MEA e CIA, respectivamente. Quando comparadas as Figuras 9 e 10, observa-se o aumento na quantidade de substâncias dissolvidas, capazes de absorver luz ultravioleta, dentre elas os estrogênios, ao longo do trecho estudado.

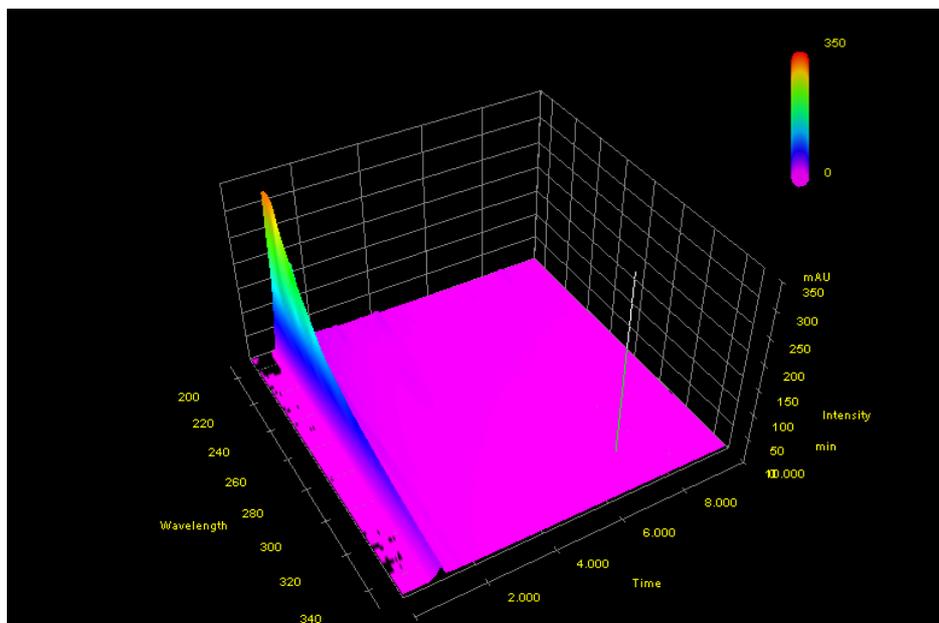


Figura 9 - Absorção de luz ultravioleta no ponto MEA – Montante da ETE Atuba, obtida por separação cromatográfica.

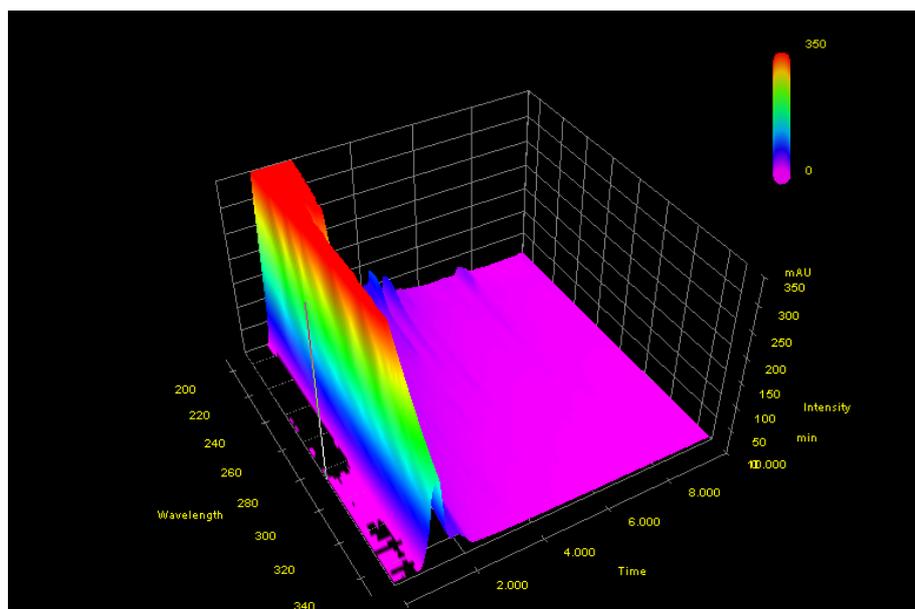


Figura 10 - Absorção de luz ultravioleta no ponto CIA – Rio Iguçu, obtida por separação cromatográfica.

Outro aspecto observado nos resultados de estrogênios foi a influência da chuva. A ocorrência de chuva intensa na coleta de abr/09 promoveu uma redução das concentrações de estrogênios,

comparado à coleta de fev/09. A diluição destes compostos atingiu, nesta coleta, níveis de concentração não detectáveis pela metodologia utilizada nesta pesquisa. O mesmo foi observado por Raimundo (2007), onde, após chuva intensa, obteve uma grande redução nas concentrações de estrogênios.

4. CONCLUSÃO

Pelas análises realizadas nestas duas campanhas observou-se a influência que a ETE-Atuba tem na qualidade dos Rios Atuba e Iguaçu. As quantidades de nutrientes (N-amoniaco, fósforo total) que existem, no efluente da ETE, são elevadas, contribuindo assim para a má qualidade da água nesta região. Também foi observado que tanto a ETE como também a entrada clandestina de esgotos, contribui com a matéria orgânica lábil dissolvida, a qual traz consequências negativas a estes ambientes aquáticos, pois este carbono, ao sofrer decomposição bacteriológica consome o oxigênio dissolvido, tornando o meio quase anóxico. Os efeitos de esgotos, nestes ambientes aquáticos, também podem ser confirmados pelas elevadas concentrações de estrogênios encontrados, tornando, assim, mais uma preocupação, pois estes hormônios podem trazer, além de problemas ambientais, também prejuízos à saúde humana.

BIBLIOGRAFIA

AHMAD, S. R.; REYNOLDS, D. M. (1995). “*Synchronous fluorescence spectroscopy of wastewater and some potential constituents*”. Water Research, v. 29, n. 06 pp. 1599-1602.

ANDREOLI, C. V.,(2003), *Mananciais de abastecimento: planejamento e gestão. Estudo de Caso do Altíssimo Iguaçu*. Curitiba, SANEPAR FINEP.

APHA. (1998). “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*”. 20. ed. Washington: APHA.

BECK, I.C., BRUHN R., GANDRASS J., RUCK W., (2005), *Liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis of estrogenic compounds in coastal surface water of the Baltic Sea*, Journal of Chromatography , v. 1090, pp. 98–106.

CARMOUZE, J. P. (1994). “*O metabolismo dos ecossistemas aquáticos: fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas*”. São Paulo: Edgar Blucher: FAPESP, pp. 253.

- CHAMPE, PÁMELA C., HARVEY, RICHARD A., FERRIER, DENISE R. (2006). *“Bioquímica Ilustrada”*. 3º Edição, Editora Artmed.
- CHEN, J. GU, B.; LEBOEUF, E. J.; PAN, H.; DAI, S. (2002) *“Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions”*. Chemosphere, v. 48, pp. 59-68.
- ELF P.K.; LANG J.W. AND FIVIZZANI, (2002) *“Dynamics of yolks Steroid Hormones during development in a reptile with temperature-dependent sex determination”*. General and Comparative Endocrinology, v. 127, pp. 34–39.
- FERRARI, G.; MINGAZZINI, M. (1995). *“Synchronous fluorescence spectra of dissolved organic matter of algal origin in marine coastal waters”*. Mar. Ecol.: Prog. Ser., 125, pp. 305–315.
- GHISELLI, GISLAINE, (2006). *“Avaliação da Qualidade das Águas destinadas ao Abastecimento Público na Região de Campinas, Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos, Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal”*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Setembro, Campinas – São Paulo.
- GHISELLI, GISLAINE. (2007). *“Interferentes Endócrinos no Ambiente”*. Química Nova.
- GIORDANO, G. (1999) *“Tratamento e Controle de Efluentes Industriais”*. Rio de Janeiro: Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente da UFRJ. pp. 218.
- HIDALGO, MARIA. (2005). *“Cistos Ovarianos Funcionais em Usuárias de Implantes Contraceptivos Liberadores de Etonogestrel ou Levonorgestrel”*. Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências Médicas, Universidade Estadual de Campinas, Campina - São Paulo.
- KNAPIK, H. G. (2006). *“Modelagem da Qualidade da Água da Bacia do Alto Iguaçu: Monitoramento e Calibração”*. Trabalho de Conclusão de Curso, Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba – Paraná, pp. 139.
- LOPEZ, LAUDICEIA. (2007). *“Estudo sobre a Ocorrência de Estrogênios em Águas Naturais e Tratadas da Região de Jaboticabal – SP”*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, São Paulo.
- MA, H.; ALLEN, H. E.; YIN, Y. (2001). *“Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent”*. Water Research, v. 35, n. 04, pp. 985-996.
- MCKNIGHT, D.M.; BOYER, E.W.; WESTERHOFF, P.K.; DORAN, P.T.; KULBE, T. & ANDERSEN, D.T. (2001). *“Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity”*. Limnology and Oceanography, 46: pp. 38-48.
- PEURAVUORI, J.; KOIVIKKO, R.; PIHLAJA, K. (2002). *“Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy”*. Water Research, v. 36: pp. 4552 - 4562.
- PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. (1997). *“Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances.”* Analytica Chimica Acta, v. 337: pp. 133-149.

PIZELLA, D.G., SOUZA, M.P. (2009). “*Impactos Ambientais Do Escoamento Superficial Urbano Sobre As Águas doces superficiais*” in Anais do IX Congresso de Ecologia do Brasil, III Congresso Latino Americano de Ecologia, São Lourenço, Minas Gerais.

PONEZI *et al.* (2006). “*Fármacos em Matrizes Ambientais*”. Revisão, In: 3 Seminário Internacional Ciência e Tecnologia na América Latina, Campinas.

PONS, M.; BONTÉ, S. L.; POTIER, O. (2004). “*Spectral analysis and fingerprinting for biomedica characterization*”. Journal of Biotechnology, v. 113, pp. 211-230.

PORTO, M.F.A. (1995). “*Aspectos Qualitativos do Escoamento Superficial m Áreas Urbanas*”. In: TUCCI, C.E.M; PORTO, R.L.L e BARROS, M.T. (Org.). *Drenagem Urbana*. Porto Alegre: Editora da Universidade.

PORTO, M. F. et al. (2007). “*Bacias Críticas: Bases Técnicas para a definição de Metas Progressivas para seu Enquadramento e a Integração com os demais Instrumentos de Gestão*”. Curitiba: UFPR – Departamento de Hidráulica e Saneamento, (FINEP/ CT-HIDRO). Projeto concluído.

PRZYBYSZ, L.C.B; ANDREOLI, C.V.; FERNANDES, C.V.S. (2007). “*A gestão de recursos hídricos sob a ótica do usuário de saneamento: Estudo de caso da bacia do Alto Iguaçu*”. Dissertação de Mestrado apresentado a Universidade Federal do Paraná, Área de Recursos Hídricos e Ambiental.

RAIMUNDO, CASSIANA C.M. (2007). “*Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia*”. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Setembro, Campinas – São Paulo.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. e CARDOSO, A. A. (2004). “*Introdução à Química Ambiental*”. Porto Alegre, Editora Bookman.

SENESI, N. (1990). “*Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals*”. Part II. “*The fluorescence spectroscopy approach*”. Anal. Chim. Acta, 232, pp. 77-106.

SENESI, N.; MIANO T. M.; PROVENZANO, M. R.; BRUNETTI, G. (1989). “*Spectroscopy and compositional comparative characterization of I.H.S.S. reference and standard fulvic and humic acids of various origins*”. The Science of the Total Environment, v. 81/82, pp. 143-156.

SUDERHSA (2000). “*Plano de Despoluição Hídrica da Bacia do Alto Iguaçu*”. Programa de Saneamento Ambiental da Região Metropolitana de Curitiba – Relatórios Finais. Curitiba: SUDERHSA, Projeto concluído.

VENDRAMI, R. (1998). “*Estudo das Relações entre Estrutura Atividade de Progestogênios Contraceptivos, através da utilização de parâmetros fisicoquímicos calculados e métodos de reconhecimento padrão*”. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas - São Paulo.

VOGT, A. I. GOLSCHMIDT JÚNIOR, J. L.; GODOY, L. P. BADKE, M. R. T. (1998). “*Uso de indicadores ambientais no monitoramento da qualidade do efluente final em uma estação de tratamento de esgotos*”. AEPRO – Associação Brasileira de Engenharia de Produção. Revista Engenharia de Produção, artigo nº 204.

YAMAMOTO, A., YAKAKUTANI, N., YAMAMOTO, K., KAZUKAMIURA, T., YAKODA, H., (2006), *Steroid Hormone Profiles of Urban and Tidal Rivers Using LC/MS/MS Equipped with Electrospray Ionization and Atmospheric Pressure Photoionization Sources*, Environ. Sci. Technol., v. 40, pp. 4132-4137.

WEN Y., ZHOU B.S., XU Y., JIN S. W., FENG Y.Q. (2006). "Analysis of estrogens in environmental waters using polymer monolith in-polyether ether ketone tube solid-phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography". Journal of Chromatography A, v. 1133: pp. 21–28.

WESTERHOFF, P.; ANNING, D. (2000). "Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization". Journal of hydrology, v. 236, pp. 202-222.

WU, F.C.; KOTHAWALA, D.N.; EVANS, R.D.; DILLON, P.J. & CAI, Y.R. (2007). "Relationships between DOC concentration, molecular size and fluorescence properties of DOM in a stream". Applied Geochemistry, 22: pp. 1659-1667.