

## Hormônios e antibióticos no perfil do solo com aplicação de dejetos líquido suíno

Rafael Gotardo

Mestre em Engenharia Ambiental pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Fundação Universidade Regional de Blumenau, SC, Brasil, [rafael.piratuba@yahoo.com.br](mailto:rafael.piratuba@yahoo.com.br).

Adilson Pinheiro

Fundação Universidade Regional de Blumenau, SC, Brasil, [pinheiro@furb.br](mailto:pinheiro@furb.br)

Vander Kaufmann

Fundação Universidade Regional de Blumenau, SC, Brasil, [ambitec.amb@gmail.com](mailto:ambitec.amb@gmail.com)

Iria Sartor Araújo

Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina, Florianópolis, SC. [araujois@hotmail.com](mailto:araujois@hotmail.com)

Recebido: 05/03/14 - revisado: 08/04/14 - aceito: 19/05/14

### RESUMO

O uso de hormônios e antibióticos como elementos profiláticos e de promoção do crescimento de suínos tem aumentado a preocupação com a contaminação da água e do solo. No solo sofrem influências físicas, químicas e biológicas, afetando seu deslocamento no perfil. O presente estudo consistiu em avaliar a presença e a mobilidade de hormônios e de antibióticos no perfil do solo, devido à aplicação de dejetos líquido suíno em diferentes dosagens e diferentes manejos. Para isso foram instaladas 24 parcelas experimentais, inteiramente ao acaso, com sete tratamentos e quatro repetições. Foram aplicadas quatro doses de dejetos líquido suíno, variando de 25 a 200 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>, concentradas ou distribuídas ao longo do ano. Coletas da solução do solo foram efetuadas mensalmente, com lisímetros de sucção instalados nas profundidades de 30, 60 e 90 cm, no período de junho de 2012 a março de 2013. As amostragens foram analisadas pelo HPLC. Os resultados mostraram que 2,43% das amostras apresentaram quantificação, sendo a ocorrência de hormônios superior aquelas de antibióticos. O maior número de quantificações ocorreu no mês fevereiro de 2013, o qual apresentou a maior altura de precipitação mensal. Os tratamentos 50/2 e 100/4, que representam as maiores dosagens, apresentaram os maiores números de moléculas quantificadas. O número de moléculas quantificadas reduziu com o aumento da profundidade.

**Palavras Chave:** Resíduos agropecuários. Transporte de poluentes. Qualidade das águas.

### INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico alcançado pela suinocultura brasileira e os interesses logísticos das empresas integradoras tem se caracterizado pela implantação de sistemas confinados (CHEN, 2009). Consequentemente ocorre a produção de grandes volumes de dejetos por unidade de área, trazendo preocupações com a qualidade das águas e do solo (MARTINEZ et al., 2009).

Um dos fatores de grande preocupação é o uso intensivo de substâncias farmacológicas (hormônios e antibióticos), considerados poluentes emergentes, passíveis de provocar efeitos adversos à saúde pública e aos ecossistemas (SIBLEY; HANSON, 2011). Segundo Fent et al. (2006) os produtos farmacêuticos são lipofílicos, com baixa degradabilidade, alto potencial de bioacumulação e persistência na água e no solo, sendo persistentes no ambiente e acumulados no corpo humano (BIANCO et al., 2011).

Dentre todas as classes farmacológicas, os hormônios e os antibióticos são os produtos com maior frequência de uso em seres humanos e animais. Segundo Bound et al. (2006) as principais classes de fármacos com potencial de risco de contaminação ambiental são os antibióticos (76,6%), hormônios (73,6%) e antidepressivos (69,4%).

Segundo Aiello (1998), de 50 a 80% da dose de medicamento aplicada não é metabolizada. Grande parte dos resíduos de antibióticos é eliminada no ambiente através da excreção direta (DOLLIVER; GUPTA, 2008a). De acordo com Kumar

et al. (2005) e Sarmah et al. (2006) os antibióticos são excretados em altas concentrações nos dejetos.

O uso de antibióticos tem crescido nos últimos anos no tratamento e profilaxia de doenças, assim como no auxílio do crescimento de animais (SARMAH et al., 2006). O uso intenso de antibióticos por humanos e na pecuária tem gerado sérios problemas com genes de bactérias resistentes (SNOW et al., 2008). Na China foram detectados genes de resistência a sulfonamidas em viveiros de camarão, que recebiam águas residuais de granjas de suínos (HOA et al., 2008). Estes problemas também foram identificados por Larsson et al. (2007). Diversos autores destacam que elevadas concentrações de hormônios e de antibióticos transportados pelas águas superficiais, provocam sérios problemas a fauna e a flora, a jusante do ponto de lançamento (GROSS-SOROKIN et al., 2006). Dentre esses se destaca os longos períodos de reprodução intersexuais de peixes e moluscos (BENSTEAD et al., 2011), a feminização de sapos (BUNDSCHUH; SCHULZ, 2011), o desenvolvimento anormal em jacarés (GUILLETTE JR. et al., 2000) e feminização e intersexualidade de peixes (SUMPTER; JOHNSON, 2008; BARBER et al., 2012), redução na qualidade do sêmen humano (MOCARELLI et al., 2008), redução do número de espermatozoides (SWAN et al., 2007) e mal formação em sapos (BERNANKE; KOHLER, 2009).

No Brasil, a forma mais usada para o descarte do dejetos líquido suíno é através da sua aplicação direta no solo, como fertilizante. Diversos autores destacam que a aplicação do dejetos

diretamente no solo promove a liberação de substâncias químicas (DIAZ-CRUZ et al., 2006; KEMPER, 2008), promovendo a recomposição dos nutrientes. Outros estudos elencam a preocupação, que os antibióticos contidos nos dejetos animais, podem atingir as águas superficiais e subterrâneas (YANG; CARLSON, 2003; LISSEMORE et al., 2006).

Uma vez aplicado no solo, os produtos químicos são transportados e dispersos no perfil, ou se transformam em produtos químicos secundários (MEENT et al., 2011). Normalmente são transportados pelo escoamento superficial e atingem os corpos hídricos superficiais (STOOB et al., 2007; LAVADO et al., 2009), lixiviados e atingem os corpos subterrâneos (BLACKWELL et al., 2009) ou entram na cadeia alimentar (BOXALL et al., 2006).

Na suinocultura, o dejetos é coletado e armazenado em lagoas por um período pré-determinado antes de ser aplicado no solo. Este período de tratamento do dejetos é necessário para que ocorra uma redução significativa na concentração de patógenos e substâncias químicas. Mas segundo Nelson et al. (2007), nem mesmo o tratamento secundário é suficiente para remoção de substâncias endócrinas e antibióticas do dejetos. Segundo Davis et al. (2006) ainda são poucas as pesquisas publicadas nessa área, que avaliam o transporte de fármacos em áreas agrícolas. De acordo com Kwon (2011), poucos estudos sobre a alteração dos níveis de antibióticos no solo após a aplicação de dejetos suíno foi publicado. As pesquisas tem se voltado a explorar a circulação dos medicamentos veterinários no ambiente, através de lisímetros para determinar a dissipação e a lixiviação de medicamentos no solo (KAY et al., 2005). Além disso, a maior parte dos estudos é realizada em escala laboratorial (LI et al., 2010). De acordo com Davis et al. (2006), o estudo dos hormônios e dos antibióticos no solo é de extrema importância, pois a concentração de antibióticos pode ser cem vezes maior que em condições aquosas.

Depois de aplicado no solo, os hormônios e os antibióticos presentes são afetados por diversos fatores do meio ambiente como temperatura, pH, força iônica, conteúdo de carbono, microrganismos entre outros. Para Yang et al. (2010) e Zhou et al. (2011), as propriedades físicas e químicas do solo influenciam na redução da disponibilidade das substâncias lançadas. Os efeitos tóxicos dos antibióticos no solo variam devido às condições de sorção e de degradação que o solo possui (LIU et al., 2009). A argila e a matéria orgânica são componentes do solo que atuam como inibidores da mobilidade de tetraciclina devido a sua forte adsorção (TOLLS, 2001; PILS; LAIRD, 2007).

Desta forma é de fundamental importância compreender a ocorrência, destino e a magnitude que estas substâncias podem atingir o meio ambiente, visando reduzir os impactos destes contaminantes sobre os ecossistemas. Para Martinez (2008), são necessários além dos estudos laboratoriais, os estudos de campo em ambientes naturais. Assim, este estudo tem por objetivo avaliar a presença e a mobilidade de hormônios e de antibióticos veterinários no perfil do solo com diferentes dosagens de dejetos líquido suíno aplicado ao longo do tempo.

## MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado na Bacia do Rio Coruja, no município de Braço do Norte – SC. O local do estudo é justificado pelo fato da bacia possuir intensa produção de suínos. Através de dados levantados na bacia, existem atualmente 52 suinocultores, trabalhando em vários sistemas (cria, recria, engorda, terminação e ciclo completo), totalizando 52.659 mil cabeças de suínos.

A Bacia do Rio Coruja está localizada na região Sul de Santa Catarina, sul do Brasil. Esta bacia possui uma área total de 51,04 km<sup>2</sup>. O clima da região segundo Köppen é mesotérmico úmido com verões quentes e secos (Cfa) e, temperatura atmosférica média anual variando entre 15 e 35 °C, sendo os meses de janeiro e fevereiro os mais quentes e, junho e julho os mais frios. Segundo o Sistema Brasileiro de Classificação do solo (SBCS), o solo da região é Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico (SANTOS et al., 2011), com horizonte B textural, baixa fertilidade, rasos, pedregosos e com restrições as atividades agrícolas por apresentar declividade acentuada.

A vegetação predominante da bacia é a Floresta Ombrófila Densa, com vegetação secundária, área em formação e atividades agrícolas (SANTA CATARINA, 2006).

O delineamento experimental foi realizado inteiramente ao acaso, com sete tratamentos e quatro repetições, em um total de 24 parcelas. As parcelas foram designadas de unidades experimentais e, apresentavam dimensões de 4 m de largura por 5 m de comprimento, integrando uma área total de 20 m<sup>2</sup> cada. Na Figura 1 é apresentada a distribuição das parcelas e seus tratamentos, assim como a representação do lisímetros de sucção instalados.

Na área do experimento, o campo foi mantido original, ou seja, naturalizado com uma mistura de espécies nativas e resquícios de pastagem da espécie missioneira gigante. Nas áreas de pastagem, diferentemente de culturas anuais onde às aplicações ocorrem somente antes do plantio, a frequência do uso de dejetos líquido suíno ocorre três a quatro vezes por ano.

As taxas de dejetos líquido suíno aplicado no experimento foram baseadas na Instrução Normativa N° 11 da FATMA, que define 50 m<sup>3</sup> ha ano<sup>-1</sup> como a quantidade máxima a ser aplicada em áreas agrícolas (FATMA, 2000). As taxas aplicadas foram parceladas durante o ano, simulando as diferentes condições, quantidades e número de aplicações realizadas pelos produtores. Desta forma pode se simular as possibilidades que possam ocorrer no campo, abordando as quantidades superiores às estipuladas pela legislação as quais são usadas pelos produtores. Também pode se analisar os efeitos das taxas iguais e inferiores a legislação. Além de atribuir o parcelamento das taxas em diferentes épocas do ano, podendo-se considerar os fatores naturais e climáticos que possam influenciar no campo. Na Tabela 1 são apresentados os tratamentos de dejetos líquido suíno aplicado no experimento, assim como seu parcelamento durante o ano.

As aplicações dos dejetos líquido suíno foram realizadas em março/2012, junho/2012, setembro/2012 e dezembro/2012. As aplicações foram realizadas com o auxílio de regadores com 10 litros de capacidade. Os bicos dos regadores foram adaptados para a uma distribuição uniforme e homogênea em toda

a parcela. O dejetos líquido suíno aplicado no experimento foi obtido de uma granja de suínos, com sistema de criação em confinamento para terminação.

Foram usados lisímetros de sucção para extração da água do solo. Os lisímetros de sucção são compostos por um tubo de PVC rígido de DN 25 mm, sendo na extremidade superior adotado um pequeno cano de vidro tampado por uma pequena borracha, onde são realizadas as sucções para as amostragens. Este dispositivo é protegido por uma capa feita com o próprio cano de PVC, a fim de evitar danos ao lisímetro. Na extremidade inferior, ou seja, na parte de contato com solo, o equipamento possui uma cápsula porosa de cerâmica. Esta cápsula foi bem vedada a fim de impedir a entrada de ar.

A utilização de cápsulas porosas para extração da solução do solo é bastante difundida, principalmente devido ao seu fácil manejo, baixo custo e pelo fato do extrato obtido não requerer tratamentos prévios, para determinações físico-químicas e quantificações de seus componentes. Além disso, a capacidade de manter a sucção por alguns dias possibilita também a coleta de amostras nos períodos mais secos.

Ao aplicar-se vácuo no interior da cápsula, ocorre uma

pressão negativa no interior, sendo menor que a pressão do solo, fazendo com que o fluxo de água entre pela cápsula porosa e fique armazenado no interior do lisímetro. Foram instalados três lisímetros no centro de cada parcela, nas profundidades de 30, 60 e 90 cm, com um espaçamento de 10 cm entre eles.

As amostragens foram realizadas mensalmente, no período compreendido entre de junho de 2012 e março de 2013, sendo que 24 horas antes da coleta era realizada a sucção do ar que esta no interior do lisímetro, com o auxílio de uma seringa com agulha. Após este intervalo de tempo, foi retirada a tampa de borracha dos lisímetros, e com o auxílio de uma mangueira e uma seringa, realizadas as coletas da água. Para cada lisímetro foi usada uma seringa e uma mangueira independente, para evitar possíveis contaminações. As amostras foram armazenadas em frascos de polietileno devidamente identificados com data da coleta e número do lisímetro, e mantidas a uma temperatura de 5 °C em uma caixa de isopor com gelo e transportadas ao laboratório. No laboratório as análises foram realizadas pelo HPLC *Dionex Ultimate 3000*.

As moléculas de antibióticos analisadas foram: oxtetraciclina; doxitetraciclina; tetraciclina; clortetraciclina; toltrazuril

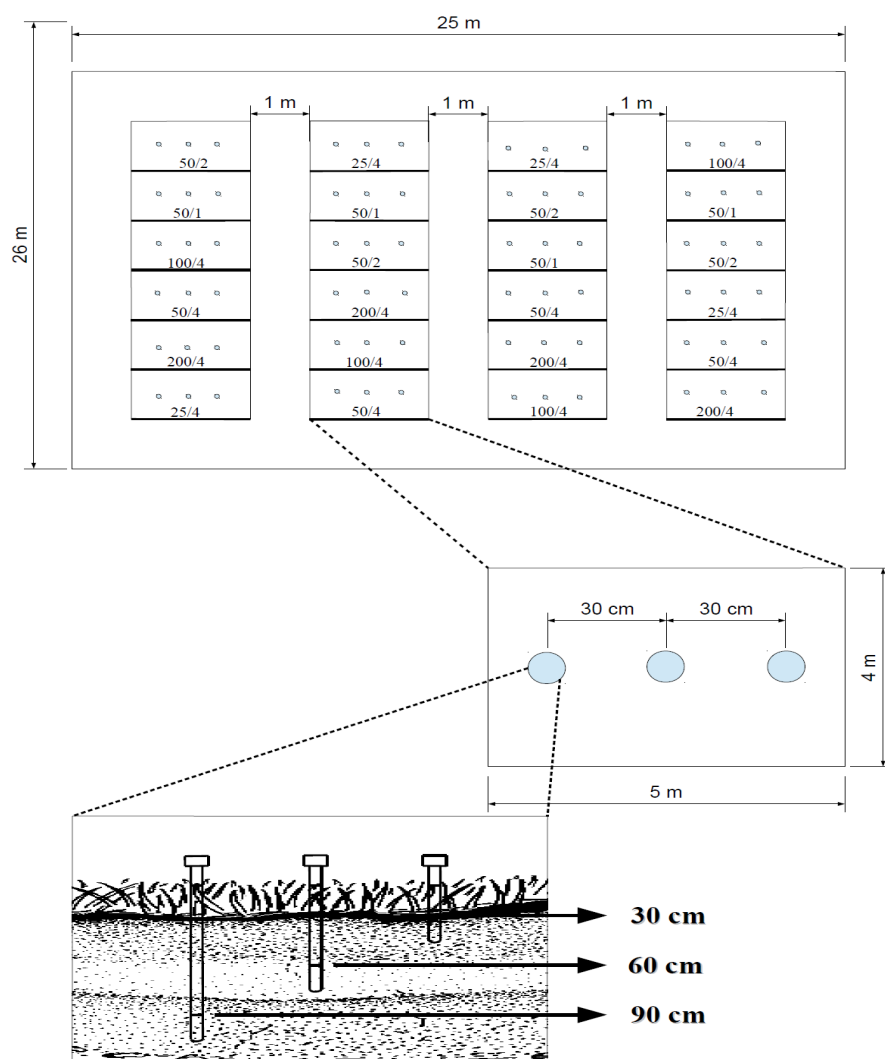


Figura 1 - Croqui do experimento

Tabela 1 - Taxas de aplicação de dejetos líquido suíno no experimento

Taxa de aplicações (m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> )	Parcelamento da taxa (ano)	Quantidade aplicada por vez (m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> )
25	4	6,25
50	1	50
50	2	25
50	4	12,5
100	4	25
200	4	50

e sulfametazina. Para os hormônios foram determinadas as concentrações das moléculas: estradiol; 17- $\alpha$ -estradiol; 17- $\beta$ -estradiol; estrona; 17- $\alpha$ -etinilestradiol; norgestrel; progesterona; e mestranol.

Para as moléculas estradiol, 17- $\alpha$ -estradiol, 17- $\beta$ -estradiol, 17- $\alpha$ -etinilestradiol, estrona, mestranol, norgestrel, progesterona e toltrazuril, a determinação foi realizada pelo método descrito por Almeida e Nogueira (2006), utilizando um CLAE com detecção de DAD em injeção direta. A fase móvel consistia em uma solução aquosa de Acetonitrila 10% (v/v) e Acetonitrila PA, em um gradiente de 0 a 100% de Acetonitrila P.A. em 60 minutos e um fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup>. A coluna utilizada foi uma C18 (150 mm x 4 mm, 5 $\mu$ m) e o detector utilizou a faixa de onda de 200 nm para estradiol, 17- $\alpha$ -estradiol, 17- $\beta$ -estradiol, 17- $\alpha$ -etinilestradiol, estrona e mestranol, 240 nm para norgestrel e progesterona, e 280 nm para toltrazuril.

As ciclinas foram determinadas a partir do método da Dionex #76, Tetracyclines in Pork (DIONEX, 2010), os reagentes utilizados foram acetonitrila e ácido fosfórico (0,15%, pH 2,15), a eluição começou com 10% acetonitrila e 90% ácido fosfórico e fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup>, seguindo para 45% acetonitrila e 55% ácido fosfórico e fluxo de 1,2 mL min<sup>-1</sup> em 14 minutos. O tempo de análise foi de 17 minutos, o comprimento de onda para todas as moléculas foram de 370 nm.

A sulfametazina foi determinada pelo método descrito por Santos et al. (2007), utilizando Acetonitrila e água na pro-

Tabela 2 - Limites de quantificação e detecção

Grupo	Moléculas	Limites (ng L <sup>-1</sup> )	
		Deteção	Quantificação
Antibióticos	Oxitetraciclina	12,99	29,40
	Doxitetraciclina	9,71	10,29
	Tetraciclina	17,22	21,90
	Clortetraciclina	17,39	20,06
	Toltrazuril	8,70	28,90
	Sulfametazina	9,70	32,20
Hormônios	Estradiol	28,40	94,80
	17- $\alpha$ -Estradiol	1,28	3,89
	17- $\beta$ -Estradiol	2,18	6,62
	17- $\alpha$ -Etinilestradiol *	18,40	61,20
	17- $\alpha$ -Etinilestradiol *	0,86	2,60
	Estrona	36,50	121,70
	Norgestrel	4,09	12,37
	Progesterona	1,37	4,16
	Mestranol	1,70	5,16

\* houve troca da coluna e o limite de quantificação e detecção foi reduzido.

porção de 30:70 e fluxo de 0,250 mL min<sup>-1</sup>. O tempo de análise foi de 18 minutos e o comprimento de onda de 270 nm. Em ambas as análises a temperatura da coluna foi mantida a 25 °C e o volume de injeção foi de 200  $\mu$ L min.

Os resultados foram divididos em quantificação, detecção e analisado e não detectado, de acordo com a Tabela 2.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 é apresentada a distribuição das alturas mensais de precipitação registrada na área do experimento, durante o período de aplicação dos dejetos suínos e coletas de amostras de água no perfil do solo. No período de março de 2012 a março de 2013, a altura total de precipitação foi de

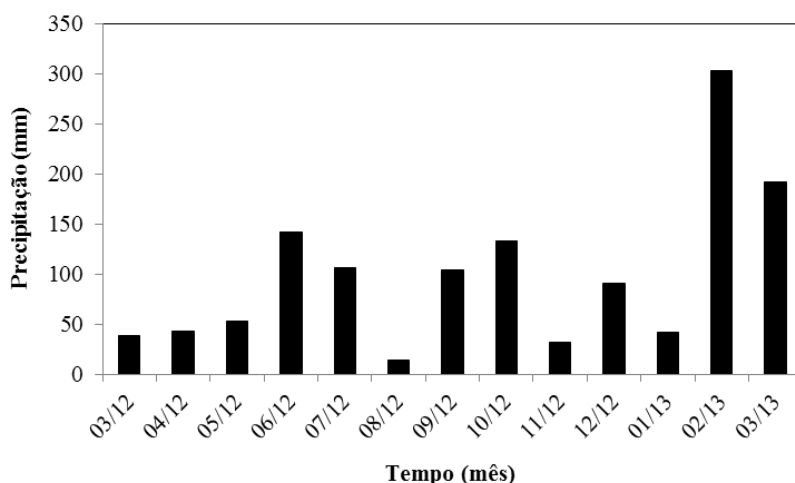


Figura 2 - Distribuição da precipitação acumulada mensal (mm)



1295,7 mm. Esta altura de precipitação foi inferior aquela da média histórica (1987 a 2013), cujo valor foi de 1491,9 mm. A distribuição das alturas mensais de precipitação foi irregular, com valor mínimo no mês de agosto de 2012 (14,4 mm) e máximo no mês de fevereiro de 2013 (302,8 mm). Os dados foram medidos na estação pluviométrica (código ANA 02849030), localizada na latitude 28°23'94", longitude 49°16'11" e operada pela EPAGRI.

No estudo foi analisado um total de 3622 amostras, sendo que destes 88 apresentaram concentrações no nível de quantificação, o que representa 2,43% do total de amostras analisadas (Tabela 3). Dentre os antibióticos, a molécula Clortetraciclina apresentou a maior concentração máxima 266,39 ng L<sup>-1</sup>. Entre os hormônios, o 17- $\alpha$ -Ethinilestradiol foi a molécula com a maior concentração máxima determinada (550,9 ng L<sup>-1</sup>).

**Tabela 3 - Total das análises**

Parâmetros	Total	%
Total de análises	3622	<b>100</b>
Quantificado	88	<b>2,43</b>
Detectado	156	<b>4,31</b>
Não Detectado	3378	<b>93,26</b>

Na Tabela 4 é apresentado o total de análises para os diferentes grupos de moléculas analisadas. Observa-se que ocorreu uma pequena porcentagem de moléculas quantificadas em ambos os grupos, 1,61% para os antibióticos e 3,23% para os hormônios. A baixa presença de moléculas no solo é influenciada pelas características físico-químicas, que afetam a remoção das substâncias farmacológicas (NAKADA et al., 2006).

**Tabela 4 -Total de análises para os diferentes grupos de moléculas**

	Antibióticos	%	Hormônios	%
Total de análises	1798	<b>100</b>	1824	<b>100</b>
Quantificado	29	<b>1,61</b>	59	<b>3,23</b>
Detectado	22	<b>1,22</b>	134	<b>7,35</b>
Não Detectado	1747	<b>97,16</b>	1631	<b>89,42</b>

Segundo Sumpter e Johnson (2008), os hormônios naturais e sintéticos são contribuintes significativos de poluição em muitos lugares do mundo. Neste estudo, os hormônios apresentaram o maior número de moléculas quantificadas, alcançando 59 quantificações em um total de 1824 análises, o que represente 3,23% do total. A elevada presença de hormônios já vem sendo destacado em diversos estudos, que elencam a ampla detecção de hormônios naturais e sintéticos em diversas matrizes ambientais (CASEY et al., 2004; CHANG et al., 2009).

Os antibióticos apresentaram somente 1,61% do total das amostras analisadas. Este resultado concorda com Dolliver e

Gupta (2006), os quais observaram que menos de 5% dos antibióticos eram perdidos por lixiviação. Segundo Stoob et al. (2007) a composição e a umidade do solo são fatores que influenciam diretamente na degradação dos antibióticos. Segundo Ho et al. (2013) a complexação de espécies químicas está diretamente ligada a matéria orgânica do solo, considerando que esta se decompõe e produz substâncias orgânicas que formam complexos com estas substâncias e, consequentemente, os tornavam menos extraível. Além dos fatores de solo, os fatores climáticos influenciam na degradação dos antibióticos. De acordo com Dolliver e Gupta (2008b) o aumento da temperatura potencializa a degradação dos antibióticos.

Os totais mensais de análises com seus respectivos resultados de quantificação e detecção estão apresentados na tabela 5. O total de análises variou entre os meses, pois em períodos secos não foi possível a realização da coleta. Assim observa-se que o mês de fevereiro de 2013 apresentou o maior número de quantificações. Este resultado está relacionado com a elevada altura de precipitação ocorrido durante o mês de fevereiro. Dentre todos os fatores climáticos, a precipitação influencia significativamente no transporte dos fármacos aos corpos hídricos.

O mês de setembro de 2012 foi o de menor ocorrência de quantificações entre as moléculas analisadas. Ressalta-se que neste estudo ocorreu variação nas condições climáticas durante o tempo de avaliação do experimento, e consequentemente os meses de fevereiro e março foram os com maior altura de precipitação. Kummerer (2009) relata que as taxas de remoção de produtos farmacêuticos variam conforme as mudanças sazonais.

De acordo com a Tabela 6, a molécula 17- $\alpha$ -Ethinilestradiol apresentou o maior número de quantificações e a maior concentração entre todas as moléculas de hormônios analisadas. O maior número de quantificações pode estar ligado à alta resistência à biodegradação devido à presença do grupo etinil na molécula (CARGOUET et al., 2004; SERVOS et al., 2005).

Na Tabela 7 é apresentado o resultado total das análises realizadas para as moléculas de antibiótico. A oxitetraciclina é a molécula mais presente entre as análises com 13 quantificações, mas as concentrações são relativamente baixas, alcançando 6,27 ng L<sup>-1</sup>. A clortetraciclina foi uma molécula que também aparece com certa frequência, e apresenta a maior concentração entre as amostras analisadas, totalizando 266,39 ng L<sup>-1</sup>.

A tetraciclina e o toltrazuril não apresentaram quantificação, resultado este que discorda de vários estudos como, Aust et al. (2008), Watanabe et al. (2010) e Pan et al. (2011) que relatam a presença de resíduo de tetraciclina em dejetos suínos.

Entre os tratamentos, pode-se observar que os resultados seguiram uma tendência conforme os volumes aplicados se equivaleram em cada uma das aplicações, ou seja, as doses de 25/4 e 50/4 se equivalem a 12,5 m<sup>3</sup>, as doses 50/2 e 100/4 equivalem a 25 m<sup>3</sup>, e os tratamentos 50/1 e 200/4 equivalem a 50 m<sup>3</sup>. Assim conclui-se que os tratamentos com menor volume por aplicação, no caso 25/4 e 50/4, apresentaram o menor número de quantificações entre os tratamentos, 1,96 e 1,31%, respectivamente (Tabela 8). O maior número de moléculas quantificadas foi apresentado nos tratamentos 50/2 e 100/4 que equivalem em volume para cada aplicação de 25 m<sup>3</sup>.

Na Tabela 9 é apresentada a mobilidade de hormônios e antibiótico no solo em estudo. Como esperava-se o número de quantificações esta relacionado com o aumento da profundidade do solo, ou seja, à medida que aumentou a profundidade ocorreu a redução de moléculas quantificadas.

Entre as classes de moléculas analisadas, os homônimos apresentaram a 30 cm de profundidade o maior número de moléculas quantificadas 4,70%. Uma das hipóteses da presença de hormônios na superfície do solo foi atribuída por Loffredo e Senesi (2002) que elencou a adsorção de hormônios pela matéria orgânica.

Os antibióticos apresentam a 60 cm de profundidade o maior número de quantificações, em um total de 2,13% das quantificações. Através deste resultado confirmasse que os antibióticos são moléculas móveis no solo, sendo poluentes emergentes com maior facilidade de atingir as águas subterrâneas. Isso é comprovado por Carballa et al. (2004) e Kim e Carlson (2007), que relatam em seus estudos que os antibióticos estão presentes em maiores concentrações em meios aquosos.

Apesar da redução do número de moléculas quantificadas para os hormônios, em maiores profundidades, o

valor ainda permaneceu elevado. Em estudos realizados para hormônios, em colunas de solo indeformadas Sangsupan et al. (2006), concluíram que a elevada afinidade de adsorção dos hormônios ao solo não impede seu transporte. Da mesma forma Laegdsmand et al. (2009) encontraram hormônios estrogênicos a 1 m de profundidade.

Na Tabela 10 é apresentado o resultado nas diferentes profundidades para as moléculas de antibióticos. Através desta, percebe-se que a Oxitetraclina é a molécula com maior ocorrência de quantificação entre todas as moléculas analisadas. Este fato pode ser explicado devido a oxitetraclina ser um antibiótico persistente no solo por um longo período (KAY et al., 2004). O número de quantificações para a oxitetraclina é reduzida em maiores profundidades, ou seja, as moléculas são encontradas nas camadas superficiais do solo.

Através da Tabela 11 pode-se analisar que entre os hormônios analisados o 17- $\alpha$ -Ethinilestradiol é a molécula com maior ocorrência de quantificações, mas apresenta redução em maiores profundidades. Na camada superficial, os resultados foram de 73,4 % de moléculas quantificadas e 14,22 % na parte mais profunda do solo.

**Tabela 5 - Total de análises nos meses que ocorreu a avaliação**

Parâmetros	06/12	08/12	09/12	10/12	11/12	12/12	01/13	03/13
Total de análises	522	414	576	700	224	273	517	396
Quantificado	9	2	1	3	5	2	46	20
Detectado	10	10	0	1	0	68	35	32
Não Detectado	503	402	575	696	219	203	436	344
Concentração <sub>max</sub> (ng L <sup>-1</sup> )	550,9	117,4	76,7	9,26	454,9	19,26	128,9	136,57
Molécula	17- $\alpha$ -Ethinilestradiol	Estradiol	Sulfametazina	17- $\alpha$ -Estradiol	Estrona	Norgestrel	Norgestrel	
Tratamento	200/4	100/4	50/1	50/1	100/4	25/4	25/4	25/4

**Tabela 6 - Resultado total das análises para os hormônios**

Atributos	17- $\alpha$ Ethinilestradiol	Estradiol	17- $\alpha$ - Estradiol	17- $\beta$ - Estradiol	Estrona	Progesterona	Mestranol	Norgestrel
Total de análises	416	224	192	192	224	192	192	192
Quantificado	35	3	7	1	2	2	2	7
Detectado	4	16	33	2	3	53	0	23
Não Detectado	377	205	152	189	219	137	190	189
Concentração <sub>max</sub> (ng L <sup>-1</sup> )	550,9	130,6	9,26	7,17	454,9	17,4	9,96	162
Tratamento	50/1	25/4	50/1	25/4	100/4	25/4	25/4	200/4
Profundidade	30	30	60	30	90	90	60	30

Tabela 7 - Resultado total das análises para os antibióticos

Atributos	Oxitetraciclina	Doxitetraciclina	Clortetraciclina	Tetraciclina	Sulfametazina	Toltrazuril
Total de análises	321	321	321	321	290	224
Quantificado	13	7	7	0	2	0
Detectado	13	4	2	2	1	0
Não Detectado	310	310	312	319	287	224
Concentração <sub>max</sub> (ng L <sup>-1</sup> )	6,28	25,0	266,39	21,7	106,2	-
Tratamento	100/4	50/2	100/4	100/4	50/4	-
Profundidade	90	60	90	90	90	-

Tabela 8 - Resultado total das análises para os diferentes tratamentos

Tratamento	25/4	50/1	50/2	50/4	100/4	200/4
Total de análises	509 <sub>100*</sub>	626 <sub>100</sub>	544 <sub>100</sub>	686 <sub>100</sub>	648 <sub>100</sub>	609 <sub>100</sub>
Quantificado	10 <sub>1,96</sub>	17 <sub>2,72</sub>	16 <sub>2,94</sub>	9 <sub>1,31</sub>	20 <sub>3,09</sub>	16 <sub>2,63</sub>
Detectado	25 <sub>4,91</sub>	24 <sub>3,83</sub>	19 <sub>3,49</sub>	38 <sub>5,54</sub>	26 <sub>4,01</sub>	24 <sub>3,94</sub>
Não Detectado	474 <sub>93,12</sub>	585 <sub>93,45</sub>	509 <sub>93,57</sub>	639 <sub>93,15</sub>	602 <sub>92,90</sub>	569 <sub>93,43</sub>

\*porcentagem do total de cada tratamento

Tabela 9 - Resultado total e entre as classes de moléculas analisadas nos três níveis de profundidade

Classe de Moléculas	Atributos	Profundidade (cm)					
		30	%	60	%	90	%
Total	Total de análises	1380		1303		939	
	Quantificado	38	2,75	31	2,38	19	2,02
	Detectado	59	4,28	54	4,14	43	4,58
	Não Detectado	1283	92,97	1218	93,48	877	93,40
Antibióticos	Total de análises	699		658		441	
	Quantificado	6	0,86	14	2,13	9	2,04
	Detectado	6	0,86	6	0,91	10	2,27
	Não Detectado	687	98,28	638	96,96	422	95,69
Homônimos	Total de análises	681		645		498	
	Quantificado	32	4,70	17	2,64	10	2,01
	Detectado	53	7,78	48	7,44	33	6,63
	Não Detectado	596	87,52	580	89,92	455	91,37

Tabela 10 - Resultado nas três profundidades analisadas para os antibióticos

Atributos	Oxitetraciclina			Doxitetraciclina						Tetraciclina			Sulfametazina			Toltrazuril		
	Profundidade (cm)																	
	30	60	90	30	60	90	30	60	90	30	60	90	30	60	90	30	60	90
Total de análises	124	117	80	124	117	80	124	117	80	124	117	80	114	107	69	89	83	52
Quantificado	4	6	3	1	5	1	0	3	4	0	0	0	1	0	1	0	0	0
Detectado	4	4	5	0	1	3	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	0	0
Não Detectado	116	107	72	123	111	76	124	113	75	123	117	79	112	107	68	89	83	52

Tabela 11 - Resultado nas três profundidades analisadas para os hormônios

Atributos	EE1			E1			E2			E3			E4			PGT			MTN			NGT		
	Profundidade (cm)																							
	30	60	90	30	60	90	30	60	90	30	60	90	30	60	90	30	60	90	30	60	90	30	60	90
Total de análises	158	149	109	89	83	52	69	66	57	69	66	57	89	83	52	69	66	57	69	66	57	69	66	57
Quantificado	16	10	9	2	1	0	3	4	0	1	0	0	1	0	1	1	1	0	1	1	0	7	0	0
Detectado	2	2	0	9	4	3	14	12	7	0	1	1	1	2	0	22	18	13	0	0	0	5	9	9
Não Detectado	140	137	100	78	78	49	52	50	50	68	65	56	87	81	51	46	47	44	68	65	57	57	57	48

EE1 (17- $\alpha$ -Ethinilestradiol); E1 (Estradiol); E2 ( $\alpha$ -Estradiol); E2 ( $\beta$ -Estradiol); E3 (Estrona); PGT (Progesterona); MTN (Mestranol); NGT (Norgestrel).

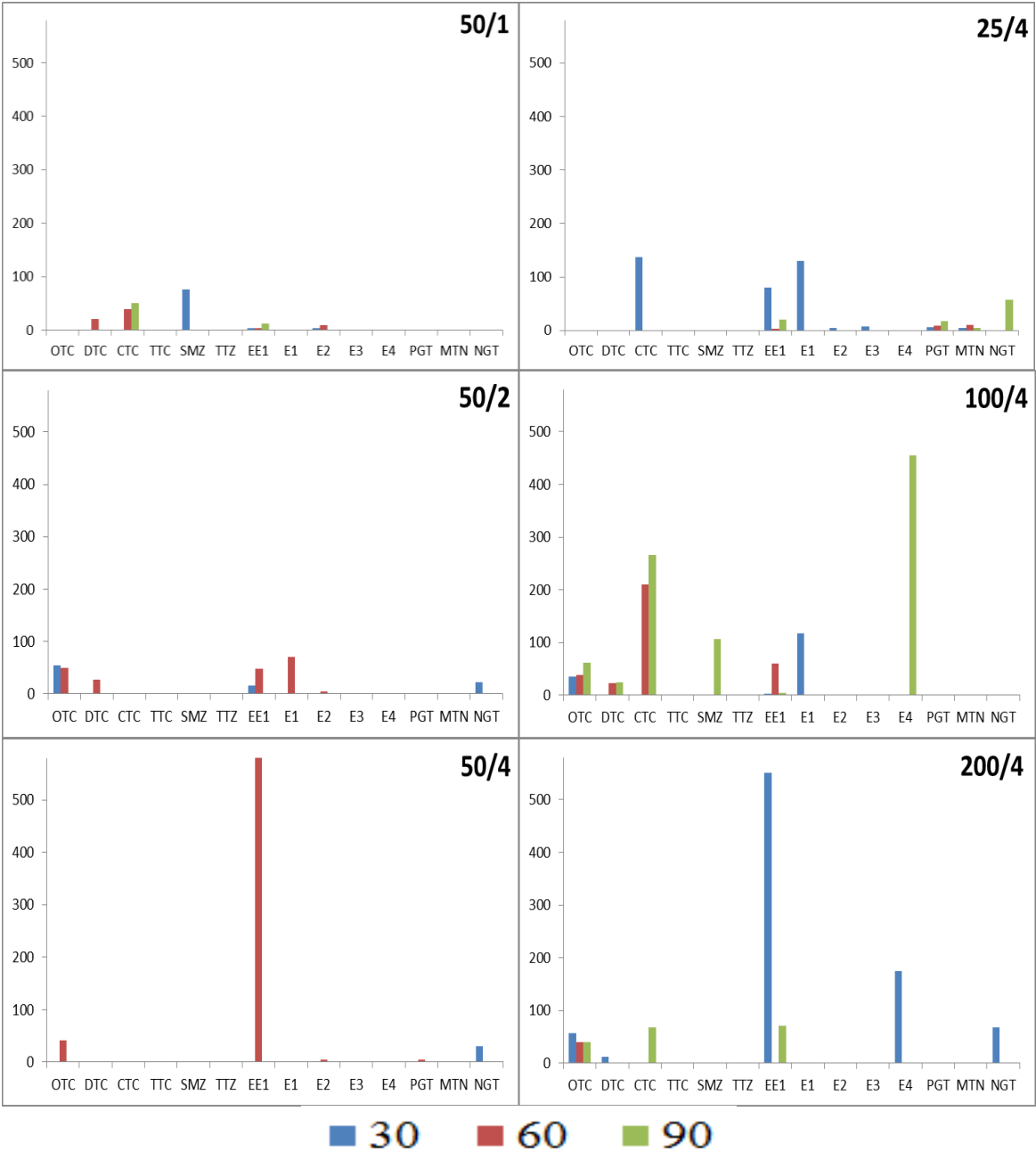


Figura 3 - Concentrações máximas das moléculas analisadas para cada tratamento

OTC (Oxitetraciclina); DTC (Doxitetraciclina); CTC (Clortetraciclina); TTC (Tetraciclina); SMZ (Sulfametazina); TTZ (Toltrazuril); EE1(17- $\alpha$ -Ethinilestradiol); E1(Estradiol); E2 ( $\alpha$ -Estradio); E3 ( $\beta$ -Estradiol); E4 (Estrona); PGT (Progesterona); MTN (Mestranol); NGT (Norgestrel).



Na Figura 3 são apresentados os resultados das concentrações máximas das moléculas quantificadas em todas as profundidades, em diferentes taxas de aplicação de dejetos. A molécula Oxitetraclina tem suas concentrações máximas nas doses aplicadas mais elevadas. No tratamento 100/4 a concentração máxima foi de 56,28 ng L<sup>-1</sup> a 30 cm de profundidade e, no tratamento 200/4 a concentração máxima foi de 56,6 ng L<sup>-1</sup> a 90 cm de profundidade. A distribuição da molécula Oxitetraclina nas diferentes profundidades do solo pode ser explicada por Flury et al. (1995) que relata fluxo da matriz do solo e o fluxo dos macroporos, levam a uma distribuição heterogênea da substância no solo.

Para a molécula Clortetraciclina, os resultados mostram que suas concentrações máximas ocorreram no tratamento 100/4 em condições mais profundas de solo. As concentrações foram relativamente altas, mostrando uma tendência de lixiviação para a Clortetraciclina da parte superficial para a mais profunda, onde a 30 cm a concentração foi de 136,57 ng L<sup>-1</sup>, a 60 cm a concentração aumentou para 210,07 ng L<sup>-1</sup> e a 90 cm a concentração passou para 266,39 ng L<sup>-1</sup>.

A presença de Tetraciclina foi baixa, apresentando somente uma molécula quantificada, na concentração de 29,6 ng L<sup>-1</sup>, na camada superficial (30 cm). Este resultado concorda com Hamscher et al. (2002) que estudando as perdas de Tetraciclina por lixiviação em um solo arenoso com aplicação de dejetos líquido suíno, não detectaram resíduo de Tetraciclina na água do solo a 80 cm de profundidade. A baixa quantificação desta molécula também ocorreu em outros estudos, como o de Winckler et al. (2003), onde em esterco de aves ocorreu uma rápida degradação, ocasionando a baixa quantificação das moléculas. Além disso, a matéria orgânica atua diretamente na imobilização da Tetraciclina. Gu e Karthikeyan (2008) relatam que a adsorção de Tetraciclina aumenta com o aumento da matéria orgânica no solo, fato ligado a ação do ácido húmico.

A concentração máxima de Sulfametazina foi encontrada a 90 cm de profundidade, mostrando a possibilidade de lixiviação. Assim nota-se que esta molécula tem potencial de lixiviação para as águas subterrâneas. Em um estudo com cinco diferentes tipos de solo com aplicação de adubo animal, Sukul et al. (2008) constataram a baixa adsorção de Sulfadiazina pelo solo, potencializando a sua mobilidade. Segundo Kreuzig e Holtge (2005) o maior risco de lixiviação de Sulfametazina ocorre quando a aplicação do dejetos é seguida por uma precipitação. A concentração máxima foi de 76,7 ng L<sup>-1</sup> e 106,2 ng L<sup>-1</sup> em 30 e 90 cm de profundidade respectivamente. Em um estudo com cinco diferentes tipos de solo com aplicação de adubo animal, Sukul et al. (2008) constataram a baixa adsorção de Sulfadiazina.

O antibiótico Toltrazuril não apresentou nenhuma quantificação para as amostras analisadas. Isso demonstra que esta molécula não apresenta potencial de degradação de águas superficiais e subterrâneas.

O 17- $\alpha$ -Ethinilestradiol foi a molécula que apresentou a maior concentração máxima, chegando a 550,9 ng L<sup>-1</sup> no lisímetro de 30 cm, para o tratamento 200/4. Concentrações similares foram encontradas por Liu et al. (2012) em dejetos de leitões, em concentrações de 357 ng L<sup>-1</sup>.

As concentrações de 17- $\alpha$ -Ethinilestradiol foram reduzi-

das em maiores profundidades. De acordo com Vine et al. (2005) e Chimchirian et al. (2007), concentrações de 17- $\alpha$ -Ethinilestradiol a partir de 0,1 ng L<sup>-1</sup> são passíveis de provocar alterações endócrinas nos seres vivos presentes.

A concentração máxima apresentada pela molécula Estradiol foi de 130,6 ng L<sup>-1</sup> a 30 cm de profundidade.

As concentrações do  $\alpha$ -Estradiol foram relativamente baixas. As concentrações máximas se concentraram nas doses recomendadas pela legislação, ou seja, no tratamento 50/1 a 60 cm de profundidade na concentração 9,26 ng L<sup>-1</sup>. De acordo com Johnson e Williams, (2004), mesmo concentrações relativamente baixas de  $\alpha$ -Estradiol entre 1,0 a 10,0 ng L<sup>-1</sup> são potências a causar efeitos negativos em organismos.

O  $\beta$ -Estradiol apresentou somente uma quantificação na concentração de 7,17 ng L<sup>-1</sup> para o tratamento 25/4. Resultado semelhante foi encontrado por Bodzek e Dudziak, (2006), em água potável, onde as concentrações máximas de  $\beta$ -Estradiol foram de 2,1 ng L<sup>-1</sup>. Em condições de maior profundidade não ocorreu a presença de  $\beta$ -Estradiol, onde as moléculas podem ser adsorvidas pelo solo. Em um estudo na Nova Zelândia com o objetivo de determinar a carga de hormônios em resíduos de uma região leiteira, Sarmah et al. (2008), concluíram que o potencial de adsorção dos hormônios no solo é de moderado a muito elevado.

A Estrona apresentou concentrações máximas na parte superficial do solo, alcançando 454,9 ng L<sup>-1</sup> a 60 cm de profundidade no tratamento 100/4 a uma concentração de 175,2 ng L<sup>-1</sup> no tratamento 200/1. Concentrações próximas a estas foram encontradas por Bartelt-Hunt et al. (2011) em águas subterrâneas próximo a resíduos de gado, onde as concentrações de Estrona alcançaram 390 ng L<sup>-1</sup>.

Os resultados das análises para a molécula Progesterona foi de 17,4 ng L<sup>-1</sup>, a 90 cm de profundidade, no tratamento de 25/4. As concentrações iniciam baixas e aumentam conforme aumenta a profundidade, o que significa que esta molécula é transportada as camadas mais profundas do solo. Este resultado mostra a importância do período de pré-decomposição do dejetos, para redução da molécula. Segundo Ho et al. (2013) em um estudo com compostagem de cama de francos, obtiveram a remoção de progesterona, a qual foi reduzida em 99,92 % em 24 dias. O Mestranol apresentou a concentração máxima nas diferentes profundidades para o tratamento de 25/4. Seu comportamento variou pouco entre as profundidades e com concentrações baixas. Este resultado concorda com Baronti et al. (2000) e Kolodziej et al. (2003) onde compostos estrogênicos encontrados em águas residuais, tiveram variações em suas concentrações de 0,1 a 20 ng L<sup>-1</sup>, consideradas relativamente baixas.

O Norgetrel apresentou sua concentração máxima no tratamento de 200/4 a uma profundidade de 30 cm, com uma concentração de 68,48 ng L<sup>-1</sup>.

## CONCLUSÃO

Os resultados mostram que o número de quantificações foi de 2,43 % do total de análises realizadas. Entre os antibióticos, a clortetraciclina apresentou a maior concentração máxima de

266,39 ng L<sup>-1</sup> e entre os hormônios o 17- $\alpha$ -etinilestradiol apresentou a maior concentração máxima de 550,9 ng L<sup>-1</sup>.

A ocorrência de hormônios no solo foi superior a de antibióticos, mostrando que os antibióticos são mais solúveis em água e facilmente transportados aos corpos hídricos.

A maior altura de precipitação mensal de precipitação implicou no maior número de concentrações em nível de quantificação. A molécula 17- $\alpha$ -Etinilestradiol apresentou o maior número de quantificações e a maior concentração entre todas as moléculas de hormônios analisadas. A Oxitetraciclina foi a molécula mais presente nas análises, mas em concentrações relativamente baixas. O maior número de moléculas quantificadas foi apresentado nos tratamentos 50/2 e 100/4 que equivalem em volume de 25 m<sup>3</sup> em uma das aplicações.

À medida que aumentou a profundidade ocorreu a redução de moléculas quantificadas. O número de quantificações para a Oxitetraciclina é reduzida em maiores profundidade. O 17- $\alpha$ -Etinilestradiol é a molécula com maior ocorrência de quantificações, mas apresenta uma redução na sua presença em maiores profundidades.

Os hormônios e antibióticos podem ser considerados importantes poluentes emergentes na matriz solo-água na bacia com aplicação intensiva de dejetos líquidos suínos. As concentrações encontradas são preocupantes, pois alteram as condições de vida dos organismos presentes.

## AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer a FAPESC, Termos de Outorga 17419/2011-0 e TR2012000488, ao CNPq, Processo 562378/2010-3, Edital 22/2010 - Tem C, pelo suporte financeiro ao desenvolvimento do trabalho, ao CNPq, processo 302022/2011-2, pela bolsa de produtividade de pesquisa e, a CAPES pela concessão de bolsas de mestrado.

## REFERÊNCIAS

- AIELLO, S. E. *The merck veterinary manual*. 8th ed. New Jersey: Merck: White-House Station, 1998.
- ALMEIDA, C.; NOGUEIRA, J. M. F. Determination of steroid sex hormones in water and urine matrices by stir bar sorptive extraction and liquid chromatography with diode array detection. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 41, n. 4, p. 1303-1311, June 2006.
- AUST, M. O.; GODLINSKI, F.; TRAVIS, G. R.; HAO, X. Y.; MCALLISTER, T. A.; LEINWEBER, P.; THIELE-BRUHN, S. Distribution of Sulfamethazine, Chlortetracycline and Tylosin in manure and soil of Canadian feedlots after subtherapeutic use in cattle. **Environmental Pollution**, v. 3, n. 156, p. 1243-1251, 2008.
- BARBER, L. B.; VAJDA, A. M.; DOUVILLE, C.; NORRIS, D. O.; WRITER, J. H. Fish endocrine disruption responses to a major wastewater treatment facility upgrade. *Environmental Science and Technology*, v. 4, n. 46, p. 2121-31, 2012.
- BARONTI, C.; CURINI, R.; ASCENZO, G. D.; CORCIA, A. D.; GENTILI, A.; CHIMICA, D. Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water. *Environmental Science and Technology*, v. 24, n. 34, p. 5059-5066, 2000.
- BENSTEAD, R. S.; BAYNES, A.; CASEY, D.; ROUTLEDGE, E. J.; JOBLING, S. 17- $\beta$ -Estradiol may prolong reproduction in seasonally breeding freshwater gastropod molluscs. *Aquatic Toxicology*, v. 2, n. 101, p. 326-334, 2011.
- BERNANKE, J.; KOHLER, H. The impact of environmental chemicals on wildlife vertebrates. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, n. 198, p. 1-47, 2009.
- BIANCO, M.; MITA, L.; PORTACCIO, M.; DIANO, N.; SICA, V.; DE LUCA, B.; MITA, D. G.; ROMANO CARRATELLI, C.; VIGGIANO, E. Differential accumulation levels in the brain of rats exposed to the endocrine disruptor 4-tert-octylphenol (OP). *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 1, n. 31, p. 198-204, 2011.
- BLACKWELL, P. A.; KAY, P.; ASHAUER, R.; BOXALL, A. B. Effects of agricultural conditions on the leaching behaviour of veterinary antibiotics in soils. *Chemosphere*, v. 75, n. 1, p. 13-19, Mar. 2009.
- BODZEK, M.; DUDZIAK, M. Elimination of steroidal sex hormones by conventional water treatment and membrane processes. *Desalination*, v. 198, n. 1-3, p. 24-32, Oct. 2006.
- BOUND, J. P.; KITSOU, K.; VOULVOULIS, N. Household disposal of pharmaceuticals and perception of risk to the environment. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 21, n. 3, p. 301-307, May 2006.
- BOXALL, A. B. A.; JOHNSON, P.; SMITH, E. J.; SINCLAIR, C. J.; STUTT, E.; LEVY, L. Uptake of veterinary medicines from soils into plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 54, n. 6, p. 2288-2297, Mar. 2006.
- BUNDSCHUH, M.; SCHULZ, R. Ozonation of secondary treated wastewater reduces ecotoxicity to *Gammarus fossarum* (Crustacea; Amphipoda): Are loads of (micro) pollutants responsible? *Water Research*, v. 1, 3, n. 45, p. 3999-4007, 2011.
- CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M.; LLOMPART, M.; GARCIA-JARES, C.; RODRÍGUEZ, I.; GOMEZ, M.; TERNES, T. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, v. 38, n. 12, p. 2918-2926, July 2004.
- CARGOUE, M.; PERDIZ, D.; MOUATASSIM-SOUALI, A.; TAMISIER-KAROLAK, S.; LEVI, Y. Assessment of river

- contamination by estrogenic compounds in Paris (France). *Science of the Total Environment*, v. 324, n. 1-3, p. 55-66, May 2004.
- CASEY, F. X. M.; HAKK, H.; SIMUNEK, J.; LARSEN, G. L. Fate and transport of Testosterone in agricultural soils. *Environmental Science & Technology*, v. 3, n. 38, p. 790-798, 2004.
- CHANG, H.; WAN, Y.; HU, J. Y. Determination and source apportionment of five classes of steroid hormones in Urban Rivers. *Environmental Science & Technology*, v. 20, n. 43, p. 7691-7698, 2009.
- CHEN, D. W. Nutrition and feed strategies for sustainable swine production in China. *Frontiers of Agriculture in China*, v. 4, n. 3, p. 471-477, 2009.
- CHIMCHIRIAN, R. F.; SURI, R. P. S.; FU, H. Free synthetic and natural estrogen hormones in influent and effluent of three municipal wastewater treatment plants. *Water Environment Research*, v. 9, n. 79, p. 969-974, 2007.
- DAVIS, J. G.; TRUMAN, C. C.; KIM, S. C.; ASCOUGH II, J. C.; CARLSON, K. Antibiotic transport via runoff and soil loss. *Journal of Environmental Quality*, v. 35, n. 6, p. 2250-2260, Oct. 2006.
- DIAZ-CRUZ, M. S.; de ALDA, M. J. L.; BARCELO, D. Determination of antimicrobials in sludge from infiltration basins at two artificial recharge plants by pressurized liquid extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1130, n. 1, p. 72-82, Oct. 2006.
- DIONEX. Tetracycline in pork. Dionex Application #76. D-Library. 2010.
- DOLLIVER, H.; GUPTA, S. Antibiotic losses in leaching and surface runoff from manure-amended agricultural land. *Journal of Environmental Quality*, v. 37, n. 3, p. 1227-1237, May 2008a.
- DOLLIVER, H.; GUPTA, S.; NOLL, S. Antibiotic degradation during manure composting. *Journal of Environmental Quality*, v. 3, n. 37, p. 1245-1253, 2008b.
- FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, v. 2, n. 76, p. 122-159, 2006.
- FLURY, M.; LEUENBERGER, J.; STUDER, B.; FLUHLER, H. Transport of anions and herbicides in a loamy and a sandy field soil. *Water Environment Research*, v. 31, n. 4, p. 823-835, Apr. 1995.
- GROSS-SOROKIN, M. Y.; ROAST, S. D.; BRIGHTY, G. C. Assessment of Feminization of Male Fish in English Rivers by the Environment Agency of England and Wales. *Environmental Health Perspective*, v. 114, p. 147-151, Apr. 2006. Suppl. 1.
- GU, C.; KARTHIKEYAN, K. G. Sorption of the antibiotic Tetracycline to humic mineral complexes. *Journal of Environmental Quality*, v. 37, n. 2, p. 704-711, Mar.-Apr. 2008.
- GUILLETTE JR. L.; CRAIN, A.; GUNDERSON, M.; KOOLS, S.; MILNES, M.; ORLANDO, E.; ROONEY, A. Alligators and endocrine disrupting contaminants : a current perspective. *American Zoology*, v. 40, n. 3, p. 438-452, 2000.
- HAMSCHER, G.; SCZESNY, S.; HOPER, H.; NAU, H. Determination of persistent tetracycline residues in soil fertilized with liquid manure by high-performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Analyst Chemosphere*, v. 74, n. 7, p. 1509-1518, Apr. 2002.
- HO, Y. B.; ZAKARIA, M. P.; LATIF, P. A.; SAARI, N. Degradation of veterinary antibiotics and hormone during broiler manure composting. *Bioresource Technology*, v. 131, Mar. p. 476-484, 2013.
- JOHNSON, A. C.; WILLIAMS, R. J. A. Model to estimate influent and effluent concentrations of Estradiol, Estrone, and Ethinylestradiol at sewage treatment works. *Environmental Science and Technology*, v. 13, n. 38, p. 3649-3658, 2004.
- KAY, P.; BLACKWELL, P. A.; BOXALL, A. B. A. Fate and transport of veterinary antibiotics in drained clay soils. *Environmental Toxicology Chemosphere*, v. 5, n. 23, p. 1136-1144, 2004.
- KAY, P.; BLACKWELL, P. A.; BOXALL, A. B. A. A lysimeter experiment to investigate the leaching of veterinary antibiotics through a clay soil and comparison with field data. *Environmental Pollution*, v. 134, n. 2, p. 333-341, Mar. 2005.
- KEMPER, N. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment a review. *Ecological Indicators*, v. 8, p. 1-13, 2008.
- KIM, S. C.; CARLSON, K. Temporal and spatial trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in aqueous and river sediment matrices. *Environmental Science and Technology*, n. 41, p. 50-57, 2007.
- KOŁODZIEJ, E. P.; GRAY, J. L.; SEDLAK, D. L. Quantification of steroid hormones with pheromonal properties in municipal waste water effluent. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 11, n. 22, p. 2622-2629, 2003.
- KREUZIG, R.; HOLTGE, S. Investigations on the fate of sulfadiazine in manured soil: Laboratory experiments and test pilot studies. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 24, n. 4, p. 771-776, Apr. 2005.
- KUMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*, v. 8, n. 90, p. 2354-2366, 2009.



- KWON, J. W. Mobility of veterinary drugs in soil with application of manure compost bulletin of environmental. *Contamination and Toxicology*, v. 1, n. 87, p. 40-44, 2011.
- LAEGDSMAND, M.; ANDERSEN, H.; JACOBSEN, O. H.; HALLING-SORENSEN, B. Transport and fate of estrogenic hormones in slurry treated soil monoliths. *Journal of Environmental Quality*, vn. 38, n. 3, p. 955-964, Mar. 2009.
- LARSSON, D. G. J.; DE PEDRO, C.; PAXEUS, N. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of Hazardous Materials*, v. 3, n. 148, p. 751-755, 2007.
- LAVADO, R.; LOYO-ROSALES, J. E.; FLOYD, E.; KOLODZIEJ, E. P.; SNYDER, S. A.; SEDLAK, D. L.; SCHLENK, D. Site-Specific profiles of estrogenic activity in agricultural areas of California's inland waters. *Environmental Science and Technology*, v. 24, n. 43, p. 9110-9116, 2009.
- LI, L. L.; HUANG, L. D.; CHUNG, R. S.; FOK, K. H.; ZHANG, Y. S. Sorption and dissipation of Tetracyclines in soils and compost. *Pedosphere*, v. 6, n. 20, p. 807-816, 2010.
- LISSEMORE, L.; HAO, C.; YANG, P.; SIBLEY, P. K.; MABURY, S.; SOLOMON, K. R. An exposure assessment for selected pharmaceuticals within a watershed in Southern Ontario. *Chemosphere*, v. 64, n. 5, p. 717-729, July 2006.
- LIU, F.; YING, L.; TAO R.; ZHAO, J.; YANG, J.; ZHAO, L. Effects of six selected antibiotics on plant growth and soil microbial and enzymatic activities. *Environmental Pollution*, v. 157, n. 5, p. 1636-1642, May 2009.
- LIU, S.; YING, G. G.; ZHOU, L. J.; ZHANG, R. Q.; CHEN, Z. F.; LAI, H. J. Steroids in a typical swine farm and their release into the environment. *Water Research*, v. 46, n. 12, p. 3754-3768, Aug. 2012.
- LOFFREDO, E.; SENESI, N. *Sorption and release of endocrine disruptor compounds onto/ from surface and deep horizons of two sandy soils*. Soil Mineral-Organic Matter-microorganism Interactions and Ecosystem Health-Dynamics. Amsterdam: CABI, 2002. p. 143-159. (Mobility and transformation of pollutants and nutrients, n. 28).
- MARTINEZ, J.; DABERT, P.; BARRINGTON, S.; BURTON, C. Livestock waste treatment systems for environmental quality, food safety, and sustainability. *Bioresource Technology*, v. 22, n. 100, p. 5527-5536, 2009.
- MARTINEZ, J. L. Antibiotics and antibiotic resistance genes in natural environments. *Science*, v. 321, n. 5887, p. 365-367, July 2008.
- MEENT, D. V.; HOLLANDER, A.; PEIJNENBURG, W.; BREURE, T. Fate and transport of contaminants. *Ecological Impacts of Toxic Chemicals*, p. 13-42, 2011.
- MOCARELLI, P.; GERTHOUS, P. M.; PATTERSON JR., D. G.; MILANI, S.; LIMONTA, G.; BERTONA, M.; SIGNORINI, S.; TRAMACERE, P.; COLOMBO, L.; CRESPI, C.; BRAMBILLA, P.; SARTO, C.; CARRERI, V.; SAMPSON, E. J.; TURNER, W. E.; NEEDHAM, L. L. Dioxin exposure, from infancy through puberty, produces endocrine disruption and affects human semen quality. *Environmental Health Perspectives*, v. 1, n. 116, p. 70-77, 2008.
- NAKADA, N.; TANISHIMA, T.; SHINOHARA, H.; KIRI, K.; TAKADA, H. Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water Research*, v. 40, n. 17, p. 3297-3303, Oct. 2006.
- NELSON, J.; BISHAY, F.; VAN ROODSELAAR, A.; IKONOMOU, M.; LAW, F. C. P. The use of in vitro bioassays to quantify endocrine disrupting chemicals in municipal waste water treatment plant effluents. *Science of the Total Environment*, v. 374, n. 1, p. 80-90, Mar. 2007.
- PAN, X.; QIANG, Z. M.; BEN, W. W.; CHEN, M. X. Residual veterinary antibiotics in swine manure from concentrated animal feeding operations in Shandong Province, China. *Chemosphere*, v. 5, n. 84, p. 695-700, 2011.
- PILS, J. R. V.; LAIRD, D. A. Sorption of Tetracycline and Chlortetracycline on K- and Ca-saturated soil clays, humic substances, and clay-humic complexes. *Environmental Science and Technology*, v. 41, n. 6, p. 1928-1933, Mar. 2007.
- SANGSUPAN, H. A.; R ADCLIFFE, D. E.; H ARTEL, P. G.; J ENKINS, M. B.; VENCILL, W. K.; CABRERA, M. L. Sorption and transport of 17-  $\alpha$ -Estradiol and Testosterone in undisturbed soil columns. *Journal of Environmental Quality*, v. 6, n. 35, p. 2261-2272, 2006.
- SANTA CATARINA. Secretaria do Estado de Santa Catarina. *Estudos de gestão de recursos para o estado de Santa Catarina e apoio para sua implementação: panorama dos recursos hídricos em Santa Catarina*. Florianópolis: [s.n.], 2006. p. 231.
- SANTOS, J. H. Z.; PIZZOLATO, T. M.; CUNHA, A. C. B. Desenvolvimento de metodologia analítica para quantificação de fármacos em meio aquático por extração em fase sólida e HPLC. *Revista de Ciências Ambientais*, v. 1, n. 2, p. 19-34, 2007.
- SANTOS, S. H. G.; SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A.; OLIVEIRA, J. B.; COELHO, M. R.; LUMBRERAS, J. F.; CUNHA, T. J. F. *O novo mapa de solos do Brasil: legenda atualizada*. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011, 67 p. (Documentos/Embrapa Solos)..
- SARMAH, A. K.; MEYER, M. T.; BOXALL, A. B. A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, fate and

- effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, v. 65, n. 5, p. 725-759, Oct. 2006.
- SARMAH, A. K.; NORTHCOTT, G. L.; SCHERR, F. F. Retention of estrogenic steroid hormones by selected New Zealand soils. *Environment International*, v. 6, n. 34, p. 749-755, 2008.
- SERVOS, M. R.; BENNIE, D. T.; BURNISON, B. K.; JURKOVICB, A.; MCINNISB, R.; NEHELIB, T.; SCHNELLC, A.; SETOB, P.; SMYTHB, S. A.; TERNESD, T. A. Distribution of estrogens, 17- $\beta$ -Estradiol and Estrone, in canadian municipal wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, v. 336, n. 1-3, p. 155-170, Jan. 2005.
- SIBLEY, P. K.; HANSON, M. L. Ecological impacts of organic chemicals on fresh water ecosystems. In: SÁNCHEZ-BAYO, F.; VAN DEN BRINK, P. J.; MANN, R. M. (Ed.). *Ecological impacts of toxic chemicals*. Guelph: Bentham Science, 2011. 138-164.
- SNOW, D. D.; BARTELT-HUNT, S. L.; SAUNDERS, S. E.; DEVIVO, S.; CASSADA, D. A. Detection, occurrence, and fate of emerging contaminants in agricultural environments. *Water Research*, v. 10, n. 80, p. 868-879, 2008.
- STOOB, K.; SINGER, H.; MUELLER, S. R.; SCHWARZENBACH, R. P.; STAMM, C. H. Dissipation and transport of veterinary sulfonamide antibiotics after manure application to grassland in a small catchment. *Environmental Science and Technology*, v. 41, n. 1, p. 7349-7355, Nov. 2007.
- SUKUL, P.; LAMSHOFT, M.; ZUHLKE, S.; SPITELLER, M. Sorption and desorption of Sulfadiazine in soil and soil-manure systems. *Chemosphere*, v. 73, n. 8, p. 1344-1350, Nov. 2008.
- SUMPTER, J. P.; JOHNSON, A. C. Reflections on endocrine disruption in the aquatic environment: from known knowns to unknown unknowns (and many things in between). *Journal of Environmental Monitoring*, v. 12, n. 10, p. 1476-1485, 2008.
- SWAN, S. H.; LIU, F.; OVERSTREET, J. W.; BRAZIL, C.; SKAKKEBAEK, N. E. Semen quality of fertile US males in relation to their mothers' beef consumption during pregnancy. *Human Reproduction*, v. 6, n. 22, p. 1497-1502, 2007.
- TOLLS, J. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review. *Environmental Science and Technology*, v. 35, n. 17, p. 3397-3406, Sept. 2001.
- VINE, E.; SHEARS, J.; VAN AERLE, R.; TYLER, C. R.; SUMPTER, J. P. Endocrine (sexual) disruption is not a prominent feature in the pike (*Esox Lucius*), a top predator, living in english waters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 6, n. 24, p. 1436-1443, 2005.
- WATANABE, N.; BERGAMASCHI, B. A.; LOFTIN, K. A.; MEYER, M. T.; HARTER, T. Use and environmental occurrence of antibiotics in freestall dairy farms with manured forage fields. *Environmental Science & Technology*, v. 17, n. 44, p. 6591-6600, 2010.
- WINCKLER, C.; ENGELS, H.; HUND-RINKE, K.; LUCKOW, T.; SIMON, M.; STEFFENS, G. Verhalten von Tetracyclinen und anderen veterinarantibiotika in wirtschaftsdunger und boden. Deutsch: Umweltbundesamt, 2003248 p. UFOPLAN.
- YANG, S.; CARLSON, K. Evolution of antibiotic occurrence in a river through pristine, urban, and agricultural landscapes. *Water Environment Research*, v. 37, n. 19, p. 4645-4656, Nov. 2003.
- ZHOU, Y.; GENG, J.; WANG, X. Tetracycline adsorption on kaolinite: pH, metal cations and humic acid effects. *Ecotoxicology*, v. 20, n. 1, p. 1141-1147, July 2011.

### ***Hormones and antibiotics in the soil profile with application of swine slurry***

#### **ABSTRACT:**

*The use of hormones and antibiotics as prophylactic elements and to promote pig growth has increased concern about water and soil contamination. In soil, the substances undergo physical, chemical and biological influences affecting their movement in the profile. This study aims to assess the presence and mobility of hormones and antibiotics in the soil profile due to the application of swine slurry at different dosages and with different forms of management. Twenty-four experimental plots were established, completely randomized with seven treatments and four replications. Four doses of swine slurry, ranging from 25 to 200 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>, concentrated or distributed over the year were applied. Soil solutions were sampled monthly with suction lysimeters, installed at depths of 30, 60 and 90 cm, from June 2012 to March 2013. Water samples were analyzed by HPLC. The results showed that 2.43% of the samples were quantified, and hormones occurred more than antibiotics. The greatest number of quantifications occurred in the month of February 2013, which showed the greatest height of monthly precipitation. Treatments 50/2 and 100/4, which represent the highest doses, showed the highest number of quantified molecules. The number of molecules quantified decreased with increasing depth.*

**Keywords:** *Agricultural waste; Pollutant transport; Water quality.*