

Interferentes Endócrinos como Contaminantes Emergentes: Uma questão de saúde pública



Fernando Fabríz Sodré*

Grupo de Automação, Quimiometria e Química Ambiental (AQQUA), Instituto de Química, Universidade de Brasília, Caixa Postal 4478, CEP 90970-100, Brasília, DF.

Palavras-Chave

Resumo

Interferentes Endócrinos
Contaminantes Emergentes
Águas Naturais
Saneamento Básico
Saúde Pública

Interferentes endócrinos são compostos orgânicos hormonalmente ativos que podem causar distúrbios no sistema endócrino de seres humanos e animais, mesmo em baixas concentrações. Muitos compostos têm sido classificados como interferentes endócrinos, embora ainda não haja um consenso sobre seus efeitos sobre a biota em condições naturais. O interesse no estudo destas substâncias é relativamente recente e foi motivado a partir de observações sobre a ocorrência de anormalidades no sistema endócrino de animais submetidos à exposição por compostos orgânicos, tanto em laboratório quanto no meio ambiente. Alterações crônicas no desenvolvimento e na reprodução de várias espécies presentes em diferentes compartimentos ambientais têm sido atribuídas à ocorrência de uma grande variedade de substâncias químicas, principalmente, em sistemas aquáticos naturais. Mesmo em concentrações traço, alguns compostos exógenos, sintéticos ou naturais, têm sido detectados em amostras de águas superficiais em todos os continentes do planeta, principalmente em função da atividade antrópica. Devido à importância dos interferentes endócrinos do ponto de vista ecotoxicológico este artigo temático busca divulgar a problemática envolvendo a ocorrência destas substâncias no ambiente, com ênfase nos sistemas de águas naturais.

EMERGENTES. NOVAS SUBSTÂNCIAS?

As questões envolvendo o avanço tecnológico sempre receberam destaque nas sociedades moderna e pós-moderna, estando, geralmente, associadas ao desenvolvimento científico. A inovação da tecnologia tem sido uma constante no desenvolvimento das sociedades humanas, tanto que é comum referir-se a diversos períodos históricos com base no nível tecnológico então predominante, como no caso da Idade da Pedra e do Bronze. Embora exista uma ligação íntima entre tecnologia e desenvolvimento humano ao longo da história mais recente, a Era Tecnológica foi assim definida somente para o período subsequente à Primeira Guerra Mundial (1914 – 1918). Com a proximidade de um confronto de grandes proporções na Europa, a corrida tecnológica logo se transformou em esforço de guerra nos principais países

envolvidos, principalmente no que diz respeito à síntese do ácido nítrico, ingrediente majoritário para produção de nitroglicerina e dinamite. Em 1909, os alemães Fritz Haber e Carl Bosch desenvolveram um método de produção de amônia e ácido nítrico a partir do nitrogênio atmosférico. Este método foi levado à escala industrial durante a Primeira Guerra Mundial, causando impactos sem precedentes no desenvolvimento tecnológico. A partir deste momento, motivado pela iminência da Segunda Guerra Mundial (1939-1945), o interesse militar passou a ser fator chave no desenvolvimento de novas rotas sintéticas e na produção de novos compostos.

Após a Segunda Guerra Mundial, muitas substâncias químicas produzidas tiveram como destino o combate a pragas e pestes na agricultura. A produção e o uso indiscriminado de pesticidas, tais como o DDT (diclorodifenil-tricloroetano), marcou o início de um período de desen-

volvimento acelerado das atividades industriais. Além disso, foi observado até mesmo certo retorno social dos investimentos massivos em tecnologia militar, principalmente por meio da aplicação de muitas tecnologias intermediárias na melhoria de bens de consumo.

A partir dos anos 50, a crescente demanda da sociedade por produtos e bens de consumo industrializados motivou ainda mais o desenvolvimento tecnológico. A tecnologia tornou-se uma panacéia. Muitos compostos inovadores, tais como produtos farmacêuticos e alimentícios, eram produzidos em larga escala e distribuídos para consumo. Entretanto, informações toxicológicas com sobre novas substâncias eram confusas e a preocupação com o destino de vários produtos e resíduos no ambiente era, praticamente, inexistente. Nesta época, os avanços industriais e tecnológicos eram promovidos sem qualquer tipo de cuidado com relação aos possíveis contaminantes lançados na natureza que, certamente, provocaram impactos sobre a integridade do ambiente. Em 1962, entretanto, a bióloga Rachel Carson publicou o livro "Primavera Silenciosa" no qual foram discutidos os efeitos do DDT sobre a população de aves nos Estados Unidos. O alerta de Carson marcou um novo período da Era Tecnológica, no qual a distribuição e o efeito de novas substâncias passaram a ser objetos de estudos cada vez mais aprofundados.

Nos anos 70, o interesse da comunidade acadêmica sobre a presença de contaminantes antropogênicos no ambiente provocou um aumento no número de pesquisas envolvendo o monitoramento de espécies denominadas xenobióticas em diversos compartimentos ambientais. Neste período, diversos trabalhos revelaram que muitos fármacos e seus metabólitos, pertencentes a várias classes terapêuticas, poderiam surgir no meio ambiente sob concentrações-traço. Além disso, pareceu crescer o interesse dos setores público e privado no que diz respeito aos assuntos ambientais, refletido no sucesso de organizações e agências de controle que iniciaram debates sobre problemas ambientais, discutindo a importância de práticas de minimização de resíduos e espécies poluentes e remediação de ambientes contaminados.

Atualmente, existem aproximadamente 11 milhões de substâncias químicas conhecidas no planeta. Cerca de 100.000 são produzidas deliberadamente e utilizadas para diversos fins em países industrializados. Deste total, cerca de 3.000 são consideradas produzidas em larga escala, atingindo níveis de mais de 500.000 kg anuais. Apenas nos Estados Unidos são registradas, anualmente, entre 1.200 e 1.500 novas substâncias. Dentre as 3.000 substâncias produzidas em larga escala, menos de 45% foram submetidas a avaliações toxicológicas básicas e menos de 10% foram estudadas quanto aos efeitos tóxicos sobre organismos em desenvolvimento. Além disso,

pouquíssimas substâncias são aparadas em legislações de cunho sócio-ambiental.

Recentemente, muitos contaminantes ambientais têm despertado interesse da comunidade científica e regulatória. Apesar do número elevado de novas substâncias produzidas anualmente, parte destes contaminantes, comumente denominados emergentes, não foram, necessariamente, produzidos ou sintetizados nos últimos anos. Muitas contaminantes emergentes já fazem parte de nosso dia-dia há décadas, porém somente agora vêm sendo encontrados em diferentes compartimentos ambientais.

É muito provável que o ambiente já esteja sofrendo há tempos os efeitos da presença de contaminantes emergentes ora desconhecidos. Portanto, a definição de um contaminante emergente deve levar em consideração que apenas recentemente pesquisadores tornaram-se aptos a identificar e quantificar algumas destas substâncias no ambiente. Isto se deve, principalmente, ao incremento da capacidade de detecção de equipamentos e à criação de novos instrumentos analíticos, frutos do avanço tecnológico, o mesmo alardeado em 1962 pela bióloga Rachel Carson.

DEFINIÇÕES

O Serviço Geológico dos Estados Unidos (*USGS*, do inglês *United States Geological Survey*) define um contaminante emergente como "*qualquer microorganismo ou substância química natural ou sintética que não é monitorada, mas que é capaz de surgir no ambiente e provocar efeitos adversos conhecidos ou não sobre ecossistemas e/ou sobre a saúde humana*". A definição da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*USEPA*, do inglês, *United States Environmental Protection Agency*) considera a possibilidade de inclusão de contaminantes emergentes em legislações futuras, uma vez que, segundo sua definição, são "*Poluentes que atualmente não são incluídos em programas de monitoramento e que podem se tornar candidatos para legislações futuras dependendo de pesquisas sobre (eco)toxicidade, efeitos sobre a saúde, percepção pelo público e dados sobre sua ocorrência e vários compartimentos ambientais*".

Atualmente, sabe-se que muitos contaminantes emergentes mostram-se capazes de provocar efeitos sobre a reprodução e o desenvolvimento de organismos vivos por meio de alterações em seus sistemas endócrinos. Estes contaminantes, denominados interferentes endócrinos, são objeto de estudos específicos, sendo que existem definições próprias para esta classe de substâncias em função dos potenciais riscos que podem representar. A primeira definição surgiu em 1996 durante a

Conferência de Weybridge, no Reino Unido. Interferentes endócrinos foram definidos como “*substâncias químicas exógenas que afetam negativamente a saúde de organismos intactos ou de seus descendentes por meio da alteração de seu sistema endócrino*”.

O Programa Internacional de Segurança Química (IPCS, do inglês *The International Programme on Chemical Safety*), formado por iniciativa da Organização das Nações Unidas para estabelecer bases científicas para o uso seguro de substâncias químicas, classifica um interferente endócrino como “*uma substância ou mistura exógena que altera a função do sistema endócrino e, conseqüentemente, causa efeitos adversos em um organismo intacto ou em seus descendentes ou subpopulações*”. A USEPA propõe uma definição mais detalhada que reflete a diversidade de mecanismos envolvidos na perturbação do sistema endócrino. Assim, surge a seguinte definição: “*um interferente endócrino é um agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais que são responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento*”.

PRINCIPAIS SUBSTÂNCIAS

Muitas substâncias têm sido classificadas como interferentes endócrinos por agências ambientais e organizações não-governamentais de todo o mundo. As principais classes de substâncias são hormônios naturais e sintéticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, bifenilas policloradas, retardantes de chama (principalmente os éteres difenílicos bromados), ftalatos, surfactantes e alguns pesticidas. Com exceção dos hormônios, todas essas substâncias são comumente denominadas “xenoestrogênios”, já que muitas são produzidas artificialmente e mostram-se capazes de mimetizar as funções dos hormônios naturais em seres vivos. Por outro lado, hormônios naturais e sintéticos são extensivamente estudados em função da elevada estrogenicidade relativa.

Dentre os interferentes endócrinos, estrogênios naturais, estrogênios sintéticos e alguns xenoestrogênios tais como o bisfenol A, surfactantes alquilfenólicos e ftalatos vêm ganhando maior destaque dentro da comunidade acadêmica e ambiental. Estes compostos têm sido mais estudados, pois suas ocorrências no ambiente, assim como seus possíveis efeitos sobre a biota, somente agora vêm sendo elucidados.

Ftalatos

Constituem uma classe de compostos orgânicos largamente empregada como plastificante em polímeros sintéticos, especialmente no cloreto de polivinila (PVC),

comumente utilizado em embalagens e na estocagem e preservação de alimentos. Em geral, a toxicidade aguda dos ftalatos é relativamente baixa, porém estudos ecotoxicológicos têm mostrado que alguns produtos de degradação podem ser tóxicos para mamíferos. Além disso, são compostos lipofílicos que podem ser bioconcentrados e biomagnificados ao longo da cadeia trófica.

Bisfenóis

O bisfenol A também é uma substância amplamente utilizada em processos industriais como monômero na produção de policarbonato e resinas epóxi, resinas de poliéster-estireno insaturadas e retardantes de chama.

Alquilfeóis

Principais surfactantes utilizados em diversas atividades industriais, os alquilfenóis etoxilados constituem uma classe importante sob o ponto de vista ecotoxicológico, principalmente em função de seus subprodutos de degradação biológica, tais como o nonilfenol e o octilfenol (Naylor *et al.*, 1992).

Hormônios Endógenos

Os principais hormônios produzidos por organismos vivos são o estriol, a estrona e o 17 β -estradiol. Conhecidos como hormônios femininos eles externalizam as características femininas e controlam os ciclos reprodutivos, além de exercerem influência no crescimento, desenvolvimento e comportamento de organismos vivos. Nos machos, desempenham um papel secundário em comparação aos hormônios masculinos (androgênios) sendo que podem provocar a feminilização de machos quando presentes em quantidades excessivas. Outros hormônios, tais como a progesterona e a testosterona, importantes para a manutenção das funções endócrinas de seres vivos, também vem sendo alvos de estudos ambientais.

Hormônios Sintéticos

Os principais hormônios sintéticos incluem o 17 α -etinilestradiol e os derivados do norgestrel. Estes compostos são empregados no mundo inteiro como contraceptivos. O dietilstilbestrol, largamente utilizado para controlar a natalidade à partir dos anos 50, também é considerado um poderoso estrogênio sintético.

ALGUMAS PROPRIEDADES

A Tabela 1 mostra algumas propriedades físico-químicas de alguns dos interferentes endócrinos mais estudados.

Tabela 1. Estruturas e propriedades físicas e químicas de alguns compostos orgânicos em função de suas classes

Compostos	Fórmula	m (g mol ⁻¹)	pK _a	Log K _{ow}
<i>Estrogênios naturais</i>				
Estrona	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	270,37	10,3-10,8	2,45-3,43
17β-Estradiol	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	272,38	10,5-10,7	2,69-4,01
Estriol	C ₁₈ H ₂₄ O ₃	288,38	10,4	2,55-2,81
Progesterona	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	314,46	NE	3,62
<i>Estrogênios sintéticos</i>				
17α-etinilestradiol	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	296,41	10,4	3,67-4,15
Levonorgestrel	C ₂₁ H ₂₈ O ₂	312,45	NE	NE
Dietilstilbestrol	C ₁₈ H ₂₀ O ₂	268,35	NE	5,07
<i>Xenoestrogênios</i>				
Bisfenol A	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228,29	NE	3,32
4-Octilfenol	C ₁₄ H ₂₂ O	206,32	NE	4,02-4,22
4-Nonilfenol	C ₁₅ H ₂₄ O	220,35	10,7	4,36-4,60
Dibutilftalato	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278,34	NE	4,57
Dietilexilftalato	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390,56	NE	5,03

Nota: NE - valor não encontrado

INTERFERENTES ENDÓCRINOS COMO CONTAMINANTES AQUÁTICOS

Muitos xenoestrogênios são encontrados em produtos industrializados. Substâncias empregadas como plastificantes ou como aditivos na síntese de polímeros apresentam a lixiviação como fonte minoritária de aporte para corpos aquáticos naturais. Descartes industriais provenientes de empresas que utilizam essas substâncias na manufatura de seus produtos são considerados importantes fontes para o ambiente.

Além das substâncias introduzidas no ambiente via atividades industriais, muitos hormônios podem surgir em águas superficiais por meio dos mecanismos de excreção de seres vivos. Estrogênios naturais e sintéticos são excretados através da urina em suas formas biologicamente ativas, ou seja, como conjugados solúveis em água e, em menor proporção, por meio das fezes. Sob condições naturais, estes metabólitos podem ser rapidamente hidrolisados retornando a sua forma original.

As principais fontes de interferentes endócrinos para as águas superficiais são os efluentes de estações de

tratamento de esgoto (ETE) e, no caso de países subdesenvolvidos ou em desenvolvimento, o esgoto bruto despejado nos corpos aquáticos receptores. A Figura 1 mostra uma representação esquemática dos diferentes processos e compartimentos que necessitam de monitoramento para se caracterizar o destino e o transporte de interferentes endócrinos em ambientes aquáticos.

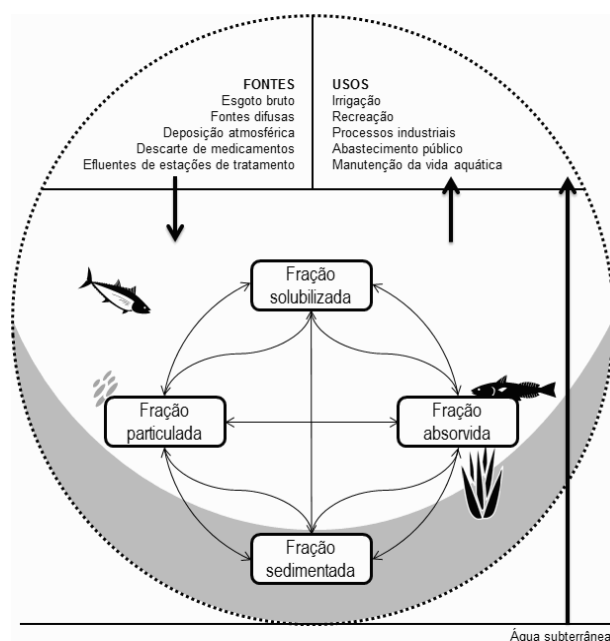


Figura 1. Possíveis rotas de contaminação de sistemas aquáticos naturais por interferentes endócrinos. (Adaptado de Campbell et al., 2006).

Interferentes endócrinos podem surgir em águas naturais por meio de fontes pontuais e difusas, conforme é mostrado na Figura 1. As fontes pontuais são facilmente identificadas e diagnosticadas e, por este motivo, é possível estabelecer medidas de controle ou de abate de contaminantes. Estas fontes estão geralmente associadas ao descarte de efluentes a partir estações de tratamento de efluentes industriais, efluentes de ETE, fossas sépticas e ao próprio esgoto bruto. Ao contrário das fontes pontuais, as fontes difusas são aquelas cuja origem não pode ser facilmente identificada. Emissões difusas ocorrem em extensas áreas e, associadas à chuva e ao escoamento que dela resulta, chegam aos corpos de água de forma intermitente. As deposições atmosféricas e a drenagem de águas pluviais em ambientes rurais e urbanos são exemplos de fontes difusas.

Alguns estudos vêm demonstrando a contribuição de efluentes de ETE no aporte de interferentes endócrinos em águas naturais. Os resultados obtidos por essas pesquisas mostram que há um aporte diário e contínuo de alguns interferentes endócrinos para águas superficiais, na faixa de ng L^{-1} . A Tabela 2 mostra a concentração média de alguns estrogênios e xenoestrogênios determinados em efluentes de ETE de países desenvolvidos.

Tabela 2. Concentração (ng L^{-1}) de alguns interferentes endócrinos em efluentes de ETE de alguns países.

País	17 α -etinilestradiol	Estrona	Bisfenol A	Nonilfenol
EUA ^a	-	-	31	36
Inglaterra ^b	88	220	-	2700
Alemanha ^c	8,9	18	47	770
França ^d	17,4	17,6	-	-

Nota: aGlassmeyer et al. (2005); bRodgers-Gray et al. (2000); cKuch e Ballschmitter (2001); dCargouet et al. (2004)

A presença de interferentes endócrinos em águas superficiais está diretamente relacionada com a eficiência dos processos de tratamento de efluentes e esgotos, pelo menos em países onde as questões envolvendo a coleta e o tratamento de esgotos são priorizadas. A remoção destes compostos depende de algumas características inerentes a cada substância, tais como aquelas mostradas na Tabela 1, bem como dos processos empregados nas estações de tratamento. Muitas substâncias podem ser removidas em estações de tratamento de esgotos ou efluentes industriais a partir da implementação de diferentes processos de tratamento. Porém, invariavelmente, muitos interferentes endócrinos ainda surgem em águas superficiais devido à inadequação dos sistemas de tratamento ou, em alguns casos, à falta de tratamento de resíduos que são diretamente descartados no ambiente.

No Brasil, muitos estados e municípios têm criado definições próprias para as políticas de saneamento básico, sendo que muitas podem estar desarticuladas, tanto em âmbito de governo como entre setores de planejamento. As políticas de saneamento são, em sua grande maioria, centradas em aspectos quantitativos, ou seja, em programas que visam ampliar a oferta de água e estender os serviços de esgotamento sanitário. Neste caso, o conceito de “serviço de esgotamento” fundamenta-se apenas na possibilidade de evitar o contato do esgoto bruto com a população, águas de abastecimento e alimentos. Entre-

tanto, estas políticas mostram-se, muitas vezes, ineficazes para o controle da poluição causada pela destinação inadequada do esgoto bruto, uma vez que grande parte do esgoto retorna aos corpos aquáticos superficiais.

Segundo a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, apenas 52,2% dos municípios brasileiros recebem algum tipo serviço de esgotamento sanitário. Destes, 66,2% não dão qualquer tipo de tratamento ao esgoto produzido, que é despejado *in natura* nos corpos de água ou no solo, comprometendo a qualidade da água utilizada para o abastecimento, irrigação e recreação. Do total de municípios que não tratam o esgoto sanitário coletado, a grande maioria, 84,6% despeja o esgoto nos rios.

Assim, não seria exagero supor que os corpos aquáticos brasileiros encontram-se em um estágio extremamente impactado com relação aos interferentes endócrinos, uma vez que o aporte constante de esgoto bruto em nossos rios pode ser considerado fonte majoritária destas substâncias para o ambiente já que o percentual de tratamento de esgoto no país é considerado baixo.

OCORRÊNCIA EM ÁGUAS NATURAIS

Devido à importância destas substâncias sob o ponto de vista ecotoxicológico, é de extrema importância elucidar suas ocorrências nos sistemas aquáticos superficiais. As águas superficiais são matrizes ambientais extremamente complexas devido à sua composição química. Assim, o estudo de contaminantes nestes compartimentos requer cada vez mais detalhes. Diversos compostos orgânicos presentes em corpos de água naturais, embora não contemplados em legislações ambientais, também precisam ser estudados. Em países desenvolvidos muitos estudos têm evidenciado a ocorrência destes compostos, não só em esgoto e efluentes de ETE, mas também em sistemas de águas superficiais e na água destinada ao consumo humano. A Tabela 3 mostra as faixas de concentração de alguns interferentes endócrinos em rios dos EUA, da Europa e do Japão. Pode-se notar que, mesmo em países mais desenvolvidos, ou seja, aqueles que apresentam elevado índice de tratamento de esgoto, são encontradas concentrações significativas de substâncias classificadas como interferentes endócrinos. Hormônios naturais, principalmente o estriol, o 17 β -estradiol e a estrona, estão presentes em concentrações de alguns poucos ng L^{-1} , embora a Tabela 3 revele níveis de estrona de até 40 ng L^{-1} já foram encontrados. Hormônios sintéticos, em especial o 17 α -etinilestradiol, também apresentam concentrações na faixa de ng L^{-1} em rios europeus.

Frente aos níveis de concentração mostrados na Tabela 3, há que diga que interferentes endócrinos não representam, de fato, um risco concreto à biota aquática

ou mesmo ao seres humanos, levando-se em consideração que seus níveis de concentração são baixos. Entretanto, deve-se levar em consideração que estas substâncias podem promover efeitos tóxicos crônicos e não, necessariamente, agudos.

Tabela 3. Concentração (ng L^{-1}) de alguns interferentes endócrinos em águas superficiais em países desenvolvidos.

Composto	País	Concentração	Referência
Estriol	França	1 - 2,5	Cargouet <i>et al.</i> (2004)
17 β -estradiol	Holanda	5,5	Belfroid <i>et al.</i> (1999)
	EUA	<0,1 - 6	Dorabawila e Gupta (2005); Kolodziej <i>et al.</i> (2004)
	Alemanha	0,15 - 3,6	Kuch e Ballschmitter (2001)
	França	1,4 - 3,2	Cargouet <i>et al.</i> (2004)
Estrona	Holanda	3,4	Belfroid <i>et al.</i> (1999)
	Alemanha	0,1 - 41	Kuch e Ballschmitter (2001); Heisterkamp <i>et al.</i> (2004)
	França	1,1 - 3	Cargouet <i>et al.</i> (2004)
	EUA	0,14 - 0,9	Kolodziej <i>et al.</i> (2004)
	Inglaterra	<0,4 - 2,12	Williams <i>et al.</i> (2003)
17 α -etinilestradiol	Holanda	4,3	Belfroid <i>et al.</i> (1999)
	Alemanha	0,1 - 5,1	Kuch e Ballschmitter (2001)
	França	1,1 - 2,9	Cargouet <i>et al.</i> (2004)
Nonilfenol	EUA	640	Naylor <i>et al.</i> (1992)
	Suíça	8000	Ahel <i>et al.</i> (1994)
	Alemanha	6,7 - 225	Kuch e Ballschmitter (2001); Heisterkamp <i>et al.</i> (2004)
Octilfenol	Alemanha	0,8 - 54	Kuch e Ballschmitter (2001)
Bisfenol A	Alemanha	0,5 - 40	Kuch e Ballschmitter (2001); Heisterkamp <i>et al.</i> (2004)
	Espanha	271	Rodriguez-Mozaz <i>et al.</i> (2005)
	Japão	4 - 230	Suzuki <i>et al.</i> (2004)

Dentre os xenoestrogênios, os alquilfenóis apresentam concentrações que variam desde ng L^{-1} até alguns $\mu\text{g L}^{-1}$. Esta variação nos níveis de concentração pode ser explicada por dois aspectos principais. O primeiro envolve as condições das ETE, assim como, as técnicas empre-

gadas para a remoção destes compostos durante o tratamento. Uma característica particular dos alquilfenóis etoxilados é a geração de sub-produtos durante processos de tratamento baseados na biodegradação, uma vez que os processos biológicos empregados são capazes de gerar alquilfenóis mais tóxicos e persistentes no ambiente. O segundo aspecto refere-se à presença de diferentes tipos de atividades industriais nas regiões próximas aos corpos aquáticos superficiais. Por exemplo, a concentração de nonilfenol em efluentes de indústrias têxteis pode variar de 3 a 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ enquanto que em indústrias de papel e celulose os níveis oscilam entre 0,02 e 25 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Assim como no caso dos alquilfenóis, o bisfenol A também apresenta concentrações em águas superficiais que variam em até duas ordens de magnitude, dentro da faixa de ng L^{-1} . Entretanto, ao contrário dos alquilfenóis que podem até ser gerados em ETE, o bisfenol A surge em águas naturais via efluentes industriais embora também esteja presente em efluentes de ETE sob concentrações significativas, como mostra a Tabela 2.

OCORRÊNCIA EM ÁGUAS BRASILEIRAS

Estudos sobre ocorrência e efeitos de interferentes endócrinos no Brasil ainda são escassos. As primeiras informações foram divulgadas em 1999 por um grupo alemão (Stumpf *et al.*, 1999). Neste trabalho, voltado à ocorrência de estrogênios em uma ETE do Rio de Janeiro, os autores verificaram taxas de remoção variando entre 64% e 99%. Ainda em 1999, este mesmo grupo mostrou que a baixa remoção de fármacos na ETE supramencionada culminou com a ocorrência destes compostos e de seus metabólitos na água superficial à jusante da ETE (Ternes *et al.*, 1999).

Após 1999, nenhuma informação adicional envolvendo a ocorrência de CE em águas brasileiras foi divulgada. Embora muitos estudos sobre esteróides em sedimentos tenham sido publicados nos anos seguintes (Carreira *et al.*, 2004; Martins *et al.*, 2007; Martins *et al.*, 2008; Carreira *et al.*, 2009; Froehner *et al.*, 2009), somente a partir de 2007, uma nova sequência de publicações envolvendo a ocorrência de estrogênios, fármacos, plastificantes e sub-produtos industriais em águas da região de Campinas (SP), trouxe à tona a temática (Raimundo, 2007; Sodré *et al.*, 2007). Nestes trabalhos, ficou evidenciado o papel do esgoto como principal vetor de disseminação destes contaminantes em águas brasileiras.

Nos últimos anos, o número de publicações envolvendo a determinação de interferentes endócrinos em águas brasileiras vem crescendo consideravelmente. Kuster e colaboradores (2009) detectaram concentrações-traço de alguns estrogênios endógenos e seus con-

jugados em águas superficiais do Rio de Janeiro. Moreira e colaboradores (2009) investigaram a ocorrência de estrogênios e xenoestrogênios em corpos de água da Região Metropolitana de Belo Horizonte e verificaram que em apenas 15% das amostras os compostos de interesse foram encontrados, sempre sob níveis baixos de concentração. Mais recentemente, Sodré e colaboradores (2010a) encontraram estrogênios endógenos na Bacia do Rio Atibaia, em Campinas, sob concentrações entre 2,2 e 39 ng L⁻¹. Evidenciaram também que o bisfenol A foi o xenoestrogênio mais frequentemente detectado com concentrações variando entre 25 e 84 ng L⁻¹. Ainda na Bacia do Rio Atibaia, Locatelli e colaboradores (2011) investigaram a ocorrência de antibióticos em amostras de águas superficiais e encontraram níveis bastante elevados (até 2400 ng L⁻¹) em corpos aquáticos altamente impactados pelo aporte de esgoto bruto. Verificaram também efeitos sazonais associados à ocorrência dos compostos estudados. Lopes e colaboradores (2010) analisaram amostras de água bruta e tratada do município de Jaboticabal (SP) quanto à presença de dois estrogênios endógenos. Os resultados evidenciaram que a baixa remoção de 17β-estradiol na Estação de Tratamento de Água (ETA) culminou com níveis de concentração de até 6,8 ng L⁻¹ para este hormônio na água tratada.

A presença de contaminantes emergentes e interferentes endócrinos na água para consumo humano também foi investigada por Sodré e colaboradores (2010b) no município de Campinas. Neste trabalho, os autores verificaram que as concentrações médias de cafeína e bisfenol A nas amostras foram similares aos valores medianos determinados em efluentes de ETE ao redor do mundo. Ficou evidenciado também que os níveis elevados nas amostras foram consequência direta do descarte de esgoto bruto e de efluentes de ETE no principal manancial de água bruta do município.

Até o momento, todos os estudos realizados no Brasil confirmam que o descarte de esgoto, seja ele tratado ou não, exerce um papel central na ocorrência de inúmeros interferentes endócrinos em águas naturais. Sabe-se também que a ocorrência destes compostos depende de inúmeros aspectos, dentre os quais se destacam o índice de coleta e tratamento de esgoto, os processos operantes nas ETE, a razão entre disponibilidade e demanda hídrica e a característica intrínseca de cada composto.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A fragilidade das políticas públicas e a precariedade dos serviços de saneamento no Brasil, somada ao crescimento populacional desordenado nas grandes cidades têm sido considerados os principais aspectos responsá-

veis pela diminuição da qualidade das águas de rios, lagos e reservatórios. Além disso, a escassez de recursos financeiros e a inexistência de um planejamento baseado em critérios ambientais, conduziram a um quadro em que, o lançamento de esgoto bruto vem provocando sérios impactos aos sistemas aquáticos naturais e, por extensão, ao próprio homem. Portanto, as questões relacionadas aos sistemas de gestão de água e esgoto no Brasil devem, acima de tudo, levar em consideração aspectos relacionados à saúde pública, uma vez que muitas espécies exógenas, incluindo microorganismos patogênicos e substâncias orgânicas perigosas, podem provocar riscos ao bem estar da população.

A preocupação com relação à presença de substâncias orgânicas em corpos aquáticos receptores reside no fato da possibilidade de transferência destes compostos para as estações de tratamento de águas e, conseqüentemente, para a água destinada ao consumo humano. Assim, com a deterioração acentuada da qualidade da água bruta recai a dúvida sobre a eficiência das ETE e das ETA, as quais ainda usam tecnologia simples e convencional que não é eficiente para remoção de compostos orgânicos presentes no material de entrada.

O nosso cenário atual, construído a partir de inúmeros dados disponíveis na literatura, mostra que a necessidade do estabelecimento de medidas de controle da poluição de corpos aquáticos por meio da ampliação/melhoria dos programas de gestão dos serviços de água e esgoto junto aos órgãos ou empresas responsáveis. Ações em curto prazo devem envolver o emprego de tecnologias mais efetivas para o abatimento de interferentes endócrinos nas ETA, uma vez que os níveis destes compostos na água potável podem tornar-se (ou já são) preocupantes. Em médio prazo, é importante que sejam realizados trabalhos de mobilização entre diferentes setores da sociedade para a promoção de debates envolvendo o cenário atual dos sistemas de água e esgoto como forma de estabelecer políticas públicas sobre valores máximos permitidos para compostos ainda não legislados. Ações em longo prazo devem envolver, necessariamente, a criação de diretrizes de prevenção e controle da poluição causada pelo lançamento de esgoto bruto em sistemas aquáticos superficiais e, igualmente, a ampliação/modernização dos sistemas de tratamento de esgotos.

REFERÊNCIAS

- Ahel M, Giger W, Koch M (1994) Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - I. Occurrence and transformation in sewage treatment; *Water Res*; **28**; 1131-1142.

- Belfroid AC, Van der Horst A, Vethaak AD, Schäfer AJ, Rijs GBJ, Wegener J, Cofino WP (1999) Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surfacewater and waste water in The Netherlands; *Sci. Total Environ.*; **225**; 101-108.
- Campbell CG, Borglin SE, Green FB, Grayson A, Wozel E, Stringfellow WT (2006) Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: a review; *Chemosphere*; **65**, 1265-1280.
- Cargouet M, Perdiz D, Mouatassim-Souali A, Tamisier-Karolak S, Levi Y (2004) Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France); *Sci. Total Environ.*; **324**; 55-66.
- Carreira RS, Ribeiro PV, Silva CEM, Farias CO (2009) Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. *Quim. Nova*, **32**, 1805-1811.
- Carreira RS, Wagener ALR, Readman JW (2004) Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space-time variations. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **60**, 587-598.
- Dorabawila N, Gupta G (2005) Endocrine disrupter - estradiol -in Chesapeake Bay tributaries; *J. Hard. Mater.*; **120**; 67-71.
- Froehner S, Martins RF, Errera MR (2009) Assessment of fecal sterols in Barigui River sediments in Curitiba, Brazil. *Environ. Monit. Assess.*, **157**, 591-600.
- Glassmeyer ST, Furlong ET, Kolpin DW, Cahill JD, Zaugg SD, Werner SL, Meyer MT, Kryak DD (2005) Transport of Chemical and Microbial Compounds from Known Wastewater Discharges: Potential for Use as Indicators of Human Fecal Contamination; *Environ. Sci. Technol.*; **39**; 5157-5169.
- Heisterkamp I, Ganrass J, Ruck W (2004) Biossay-directed chemical analysis utilizing LC-MS: a tool for identifying estrogenic compounds in water samples; *Anal. Bioanal. Chem.*; **378**; 709-715.
- Kolodziej EP, Harter T, Sedlak DL (2004) Dairy wastewater, aquaculture, and spawning fish as sources of steroid hormones in the aquatic environment; *Environ. Sci. Technol.*; **38**; 6377-6384.
- Kuch HM, Ballschmiter K (2001) Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range; *Environ. Sci. Technol.*; **35**; 3201-3206.
- Kuster M, Azevedo DA, de Alda MJL, Neto FRA, Barceló D (2009) Analysis of phytoestrogens, progestogens and estrogens in environmental waters from Rio de Janeiro (Brazil). *Environ. Int.*, **35**, 997-1003.
- Locatelli MAF, Sodr  FF, Jardim WF (2011) Determination of antibiotics in Brazilian surface waters using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **60**, 385-393.
- Lopes LG, Marchi MRR, Souza JBG, Moura JA, Lorenzon CS, Cruz C, Amaral LA (2010) Estrog nios em águas naturais e tratadas da região de Jaboticabal - São Paulo. *Quim Nova.*, **33**, 3, 639-643.
- Martins CC, Fillmann G, Montone RC (2007) Natural and anthropogenic sterols inputs in surface sediments of Patos Lagoon, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, **18**, 106-115.
- Martins CC, Gomes FBA, Ferreira JA, Montone RC (2008) Marcadores orgânicos de contamina o por esgotos sanitários em sedimentos superficiais da Baía de Santos, São Paulo. *Quim. Nova*, **31**, 1008-1014.
- Moreira DS, Aquino SF, Afonso RJCF, Santos EPPC, DePadua VL (2009) Occurrence of endocrine disrupting compounds in water sources of Belo Horizonte Metropolitan Area, Brazil. *Environ. Technol.*, **30**, 1041-1049.
- Naylor CG, Mieure JP, Adams WJ, Weeks JA, Castaldi FJ, Ogle LD, Romano RR (1992) Alkylphenol ethoxylates in the environment; *J. Am. Oil Chem. Soc.*; **69**; 695-708.
- Raimundo CCM (2007) Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do Rio Atibaia. Disserta o de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 126 p.
- Rodgers-Gray TP, Jobling S, Morris S, Kelly C, Kirby S, Janbakhsh A, Harries JE, Waldock MJ, Sumpter JP, Tyler CR (2000) Long-Term Temporal Changes in the Estrogenic Composition of Treated Sewage Effluent and Its Biological Effects on Fish; *Environ. Sci. Technol.*; **34**; 1521-1528.
- Rodriguez-Mozaz S, Lopez de Alda M, Barceló D (2005) Analysis of bisphenol A in natural waters by means of an optical immunosensor; *Water Res.*; **39**; 5071-5079.
- Sodr  FF, Montagner CC, Locatelli MAF, Jardim WF (2007) Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmac uticos em águas superficiais da região de Campinas (SP, Brasil). *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.*, **2**, 187-196.
- Sodr  FF, Pescara IC, Montagner CC, Jardim WF (2010a) Assessing selected estrogens and xenoestrogens in Brazilian surface waters by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Microchem. J.*, **96**, 92-98.
- Sodr  FF, Locatelli MAF, Jardim WF (2010b) Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue. *Water Air and Soil Pollution*, **206**, 57-67
- Stumpf M, Ternes TA, Wilken RD, Rodrigues SV, Baumann W (1999) Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Sci. Total Environ.*, **225**, 135-141.
- Suzuki T, Nakagawa Y, Takano I, Yasuda K (2004) Environmental fate of bisphenol A and its metabolites in river water and their xenoestrogenic activity; *Environ. Sci. Technol.*; **38**; 2389-2396.
- Ternes TA, Stumpf M, Mueller J, Haberer K, Wilken RD, Servos M (1999) Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants: I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Sci. Total Environ.*, **225**, 91-90.
- Williams RJ, Johnson AC, Smith JLL, Kanda R (2003) Steroid estrogens profiles along river stretches arising from sewage treatment works discharges; *Environ. Sci. Technol.*; **37**; 1744-1750.