

Ocorrência de fármacos e desreguladores endócrinos em mananciais de abastecimento de água no Brasil

Occurrence of drugs and endocrine disruptors in water supplies in Brazil

Mariana Corrêa Pessato Alves¹ , Andressa Rezende Pereira² , Ananda Lima Sanson³ , Sérgio Francisco de Aquino⁴ 

RESUMO

Este estudo avaliou a ocorrência de 24 fármacos e desreguladores endócrinos em 13 mananciais de abastecimento de água do Brasil. Realizaram-se amostragens mensais da água bruta de mananciais lóticos e léticos, por um período de até 13 meses, abrangendo os períodos de seca e chuva. Os contaminantes foram extraídos e concentrados por extração em fase sólida (SPE) e analisados por cromatografia de fase gasosa ou líquida acoplada à espectrometria de massas (GC-MS ou LC-MS/MS). O desregulador endócrino bisfenol-A (BPA) foi frequentemente detectado nas amostras de água (79%), seguido pelo antialérgico loratadina (LRT), em concentrações medianas de, respectivamente, 27,7 e 15,6 ng/L. A cafeína (CAF), estimulante, não foi detectada em nenhuma das amostras, indicando não ser um bom marcador de poluição antrópica. A Análise de Componentes Principais (PCA) permitiu correlacionar os compostos e suas concentrações com o tipo de manancial e o período de coleta. Foram observados dois *clusters*: um constituído por amostras de ambiente lótico, coletadas no período seco, que exibiram altas concentrações de estrona (E1) e estradiol (E2); e o outro, mais heterogêneo, associado a amostras coletadas principalmente em ambiente lético durante o período chuvoso. Embora algumas correlações tenham sido identificadas, a maior parte dos dados apresentou uma disposição homogênea, não permitindo a observação de um padrão claro entre a prevalência de contaminantes e o tipo de manancial ou período amostrado.

Palavras-chave: microcontaminantes; qualidade de água; tratamento de água, análise de correlação.

ABSTRACT

This study assessed the presence of 24 drugs and endocrine disruptors in 13 water sources in Brazil. Monthly samplings were conducted on both lotic and lentic water sources for a period of up to 13 months, covering dry and rainy seasons. Contaminants were extracted and concentrated using solid phase extraction (SPE) and analyzed using gas or liquid chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS or LC-MS/MS). The endocrine disruptor bisphenol-A (BPA) was frequently detected in water samples (79%), followed by the antiallergic drug loratadine (LRT), with median concentrations of 27.7 and 15.6 ng/L, respectively. The stimulant caffeine (CAF) was not detected in any of the samples, thereby suggesting it is not a proper marker of anthropic contamination. Principal Component Analysis (PCA) was used to correlate the compounds and their concentrations with the water source type and collection period. Two clusters were observed: one consisted of samples from lotic environments, collected during the dry period, which exhibited high concentrations of estrone (E1) and estradiol (E2); and another more diverse cluster, associated with samples primarily collected from lentic environments, during the rainy season. Elevated concentrations of losartan (LST), 4-octylphenol (4OP), acyclovir (ACV), gemfibrozil (GEN), and 4-nonylphenol (4NP) were observed in such cluster. Although some correlations were identified, most of the data exhibited a homogeneous distribution, making it difficult to observe a clear pattern between the prevalence of contaminants and the water source type or collection period.

Keywords: microcontaminants; water quality; water treatment; correlation analysis.

¹Engenheira Ambiental pela Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM). Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (ProAmb/UFOP) - Ouro Preto (MG), Brasil.

²Engenheira Ambiental pela Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). Mestre e Doutora em Engenharia Ambiental pela UFOP. Pesquisadora no Laboratório de Química Tecnológica Ambiental (LQTA/UFOP) - Ouro Preto (MG), Brasil.

³Farmacêutica pela Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL). Mestre em Engenharia Ambiental pela UFOP. Doutora em Biotecnologia pela UFOP. Técnica de nível superior no Laboratório Multiusuário de Caracterização Molecular e Espectrometria de Massas (LABMASSAS/UFOP) - Ouro Preto (MG), Brasil.

⁴Químico pela Universidade Federal de Viçosa (UFV). Mestre em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo (EESC/USP). Doutor em Engenharia Química pelo Imperial College London. Professor Titular do Departamento de Química da UFOP - Ouro Preto (MG), Brasil.

*Endereço para correspondência: Laboratório de Química Tecnológica e Ambiental, Rua Onze, s/n - Campus Morro do Cruzeiro - CEP: 35400-000. Ouro Preto, MG. E-mail: mariana.alves@aluno.ufop.edu.br

1. INTRODUÇÃO

A qualidade da água para abastecimento é de suma importância tanto no âmbito da saúde pública quanto por interesse econômico, político e ambiental. Ressalta-se que os mananciais de abastecimento, sejam estes superficiais ou subterrâneos, podem ser impactados pelo lançamento de efluentes domésticos e industriais, além de serem passíveis de contaminação por poluentes presentes em lixiviados de aterros não controlados, lixões e campos agrícolas (FILIZOLA *et al.*, 2002; RESENDE, 2002; DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Fármacos e desreguladores endócrinos (DE) são duas classes de substâncias que compõem os denominados “microcontaminantes orgânicos”, poluentes oriundos de várias fontes, e que têm sido detectados em diversos ambientes aquáticos, em concentrações da ordem de nanograma ou micrograma por litro (CORRÊA *et al.*, 2021; FARTO *et al.*, 2021; VÁSQUEZ-TAPIA *et al.*, 2022). Em função da conhecida toxicidade de alguns compostos destas classes, principalmente os desreguladores endócrinos, algumas agências/organismos internacionais (ex. USEPA, Comunidade Europeia) estabeleceram recentemente valores guia para tais microcontaminantes em águas para consumo humano.

Nos EUA, a USEPA publicou em 2022 a 5ª lista de contaminantes candidatos (CCL-5) arrolando contaminantes químicos e microbiológicos que não fazem atualmente parte dos padrões nacionais de água de abastecimento (National Primary Drinking Water Regulation) mas que podem ocorrer em sistemas públicos e são candidatos para futura regulação (USEPA, 2023). A CCL-5 contém 3 grupos de compostos (alquil perfluorados — PFAS, cianotoxinas e subprodutos da desinfecção), 12 microrganismos, e 66 compostos químicos individuais, que incluem os seguintes fármacos/DE: 17-alfa-etinilestradiol, bisfenol A, fluconazol, nonilfenol.

De forma similar, a União Europeia incluiu na Diretiva de Água Potável (Drinking Water Directive 2184/2020) o DE bisfenol A com o valor guia de 2,5 µg/L e estabeleceu o mecanismo de lista de observação (*watch list*) que dispõe os DE 17-beta-estradiol e nonilfenol com valores guia de, respectivamente, 1 e 300 ng/L (EU, 2020).

Por outro lado, o monitoramento de microcontaminantes, sobretudo em matrizes ambientais que são sabidamente complexas, como resíduos, efluentes e águas superficiais contaminadas, continua sendo um desafio, principalmente em países em desenvolvimento. Técnicas analíticas avançadas contribuem para a quantificação de microcontaminantes em concentrações traço e, conseqüentemente, no diagnóstico da qualidade da água abastecida para a população. No contexto nacional, o monitoramento de fármacos e DE em águas é incipiente, e a maioria dos trabalhos publicados resulta de monitoramento realizado em estados do Sudeste (FARTO *et al.*, 2021). Além disso, os trabalhos disponíveis não fazem inferência sobre padrões de ocorrência, tais como condição climática (período seco e chuvoso), tipo de manancial (lêntico ou lótico) e tipo de tratamento empregado em estações de tratamento de água (ETAs). Uma ferramenta importante, que pode auxiliar na avaliação desta dinâmica, é a Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis* — PCA), que simplifica a visualização dos dados, evidenciando similaridades e diferenças entre estes (SANTOS *et al.*, 2023).

Pelo exposto, o presente trabalho objetivou avaliar a ocorrência de fármacos e desreguladores endócrinos em 13 mananciais de abastecimento de água, distribuídos nas 5 grandes regiões do Brasil, bem como utilizar a ferramenta PCA para investigar a influência da sazonalidade climática (período seco e chuvoso) e do tipo de manancial (lêntico e lótico) na concentração das substâncias quantificadas na água bruta.

2. METODOLOGIA

Os treze mananciais de abastecimento de água escolhidos estão situados nas regiões metropolitanas de Belém (PA), Belo Horizonte (MG), Goiânia (GO), Londrina (PR) e Natal (RN). Em cada campanha mensal, foi coletada uma amostra de água bruta (AB) na entrada das ETAs correspondentes a cada manancial, conforme **Tabela 1**.

Mais detalhes sobre os mananciais podem ser obtidos em Arruda *et al.* (2021), Fazolo *et al.* (2021), Chaves *et al.* (2021), Teixeira *et al.* (2021) e Alves *et al.* (2022). As amostragens ocorreram entre os anos de 2017 e 2019, tendo sido realizadas de forma composta durante período

de 10 a 12 horas. As amostras foram coletadas em frascos âmbar (1 L) contendo 10 mL de metanol (para inibição de crescimento bacteriano) e refrigeradas em caixas de isopor com gelo até o seu transporte para laboratório. No laboratório, as amostras foram mantidas sob refrigeração até o momento da extração, que ocorreu em até 48 horas após a coleta. O preparo das amostras, até a extração em fase sólida, ocorreu nos laboratórios parceiros (um em cada região) e as etapas subsequentes, a partir da eluição dos cartuchos, foram realizadas no Laboratório de Cromatografia e Espectrometria de Massas (Labmassas) na Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

No presente trabalho, os microcontaminantes monitorados estão apresentados na **Tabela 2**, assim como suas siglas e a classe farmacológica à qual pertencem. Os padrões analíticos de todos foram adquiridos da Sigma-Aldrich e as propriedades físico-químicas são apresentadas em Alves *et al.* (2022). Os microcontaminantes monitorados foram definidos de forma a abranger diversos grupos farmacológicos, com características heterogêneas, constituindo ainda substâncias pouco monitoradas em sistemas de abastecimento de água no nosso país.

2.1. Preparo e análises das amostras

As amostras foram filtradas a vácuo usando a seguinte sequência de filtros: faixa branca (25 µm), azul (8 µm) (ambos J.

Tabela 2 - Microcontaminantes monitorados e suas respectivas siglas e classes farmacológicas.

Microcontaminantes	Siglas	Classes farmacológicas
4-nonilfenol	4NP	Alquilfenóis
4-octilfenol	4OP	Alquilfenóis
17 α -etinilestradiol	EE2	Hormônio sintético
17 β -estradiol	E2	Hormônio natural
Aciclovir	ACV	Anti-viral
Bezafibrato	BZF	Regulador lipídico
Bisfenol	BPA	Bifenila
Cafeína	CAF	Estimulante
Dexametasona	DXM	Corticosteróide
Diclofenaco sódico	DCF	Anti-inflamatório não esteroidal
Diltiazem	DTZ	Antihipertensivo
Estriol	E3	Hormônio natural
Estrona	E1	Hormônio natural
Genfibrozila	GEN	Regulador lipídico
Ibuprofeno	IBU	Anti-inflamatório não esteroidal
Linezolida	LNZ	Antibiótico
Loratadina	LRT	Anti-histamínico
Losartana	LST	Antihipertensivo
Metformina	MET	Antidiabético
Naproxeno	NPX	Anti-inflamatório não esteroidal
Paracetamol	PCT	Anti-inflamatório não esteroidal
Prometazina	PTZ	Anti-histamínico
Propranolol	PNL	Antihipertensivo
Sulfametoxazol	SMX	Antibiótico

Tabela 1 - Informações dos mananciais de abastecimento monitorados neste estudo, conforme Aquino (2020).

Código do manancial	Região de localização	Tipo de manancial	Quantidade de campanhas	Campanhas no período seco	Campanhas no período chuvoso
ETA 1	Sudeste	Lótico	12	7	5
ETA 2	Sudeste	Lótico	12	7	5
ETA 3	Sudeste	Lêntico	10	5	5
ETA 4	Sudeste	Lótico	10	5	5
ETA 5	Sudeste	Lêntico	10	5	5
ETA 6	Sudeste	Lótico	10	5	5
ETA 7	Sudeste	Lêntico	10	5	5
ETA 8	Sudeste	Lêntico	10	5	5
ETA 9	Centro-oeste	Lótico	12	6	6
ETA 10	Norte	Lêntico	12	6	6
ETA 11	Nordeste	Lêntico	12	6	6
ETA 12	Nordeste	Lêntico	12	6	6
ETA 13	Sul	Lótico	13	6	7

Prolab, Brasil) e fibra de vidro — 1,2 µm (Macharey Nagel, Alemanha). Em seguida, o pH do filtrado foi ajustado para $2,0 \pm 0,2$ utilizando solução de HCl (50% v/v), e 500 mg/L de EDTA foi adicionado em cada amostra para quelação de metais. Após 1 hora da adição do EDTA, foi iniciada a extração em fase sólida de 1.000 mL de amostra de água com cartuchos Strata X 500 mg/6 mL (Phenomenex, EUA) usando um sistema de extração com pressão positiva de nitrogênio (SANSON *et al.*, 2014). A eluição dos cartuchos foi realizada com acetato de etila (9 mL); eles foram secos sob fluxo de nitrogênio gasoso e ressuspensos com 500 µL de metanol. Os extratos das amostras foram direcionados para análise por cromatografia de fases gasosa e líquida acoplada à espectrometria de massas (GC-MS e LC-MS/MS). O GC-MS foi utilizado para análise de 4NP, 4OP, BPA, EE2, E2, E1, E3, GEN, PCT e IBU com derivatização das amostras. Já o LC-MS/MS foi utilizado para a quantificação de MET, ACV, CAF, LNZ, PNL, DTZ, PTZ, LST, BZF, DCF, DXM, LRT, SMX e NPX. Informações sobre o procedimento de derivatização para análise em GC-MS, desenvolvimento das curvas analíticas, validação e condições gerais dos métodos GC-MS e LC-MS/MS, incluindo correção do efeito matriz, estão disponíveis em Alves *et al.* (2022).

2.2. Tratamento e análise dos resultados

O software Minitab[®] foi utilizado para a análise multivariada dos dados por meio da ferramenta PCA. Para elaboração da PCA, apenas os analitos BZF, CAF, DCF, DTZ, EE2, E3, LNZ, MET, PNL, PTZ e SMX, cuja frequência de ocorrência foi superior a dez, foram considerados. Para que a PCA fosse possível, os dados censurados, ou seja, os valores de concentração de analito inferiores aos limites de quantificação e detecção, foram devidamente estimados. Para valores inferiores ao limite de detecção, a concentração foi estimada como sendo a metade do limite de detecção (LD/2); ao passo que para valores menores que o limite de quantificação, as concentrações foram estimadas como sendo a metade da soma dos limites de detecção e quantificação $[(LD+LQ)/2]$. Para melhor interpretação dos resultados, a PCA foi elaborada de duas formas: na primeira, os dados foram analisados em relação ao tipo de manancial — lântico e lótico — e, na segunda, em relação aos períodos de amostragem — tempo seco e chuvoso.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando-se todos os mananciais monitorados e todas as campanhas amostrais realizadas, foram coletadas 145 amostras. Dos 24 analitos quantificados, apenas o estimulante CAF não foi quantificado em nenhuma amostra. Tal resultado mostra que esse composto não é um bom indicador (ou marcador) de poluição antropogênica, como defendido por alguns grupos de pesquisa (MONTAGNER *et al.*, 2014; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2019; COSTA JUNIOR *et al.*, 2021). Por sua vez, os fármacos PTZ e DCF foram quantificados apenas uma vez, enquanto EE2 e DTZ tiveram duas quantificações cada um. O hormônio E3 e os fármacos MET, BZF, PNL, LNZ e SMX foram quantificados 3, 6, 7, 9 e 10 vezes (os dois últimos), respectivamente. As demais substâncias, com frequência superior a dez, são mostradas na **Tabela 3**, juntamente com os respectivos limites de detecção e quantificação.

Tabela 3 – Concentração dos analitos quantificados nas amostras de água e valores dos limites de detecção e quantificação dos métodos analíticos utilizados.

Analito	NQ ¹	LD ² (ng/L)	LQ ³ (ng/L)	Concentração mediana e faixa de concentração (ng/L)
BPA - bisfenol-A	115	0,03	0,11	277 (0,7 a 3257,1)
LRT - loratadina	105	1,90	6,30	15,6 (13,4 a 84,1)
LST - losartana	78	1,00	3,30	84,7 (3,4 a 1457,5)
4OP - 4 octilfenol	69	0,20	0,50	13,1 (0,5 a 235,0)
DXM - dexametasona	45	2,90	9,50	195,6 (23,0 a 6249,4)
GEN - genfibrozil	42	0,30	0,90	32,4 (2,1 a 2253,0)
E1 - estrona	32	0,07	0,23	14,5 (0,8 a 279,5)
NPX - naproxeno	32	37,50	125,00	252,3 (128,2 a 180976)
IBU - ibuprofeno	27	0,28	0,94	31,6 (1,3 a 1629,2)
4NP - 4 nonilfenol	27	0,10	0,34	233,9 (2,1 a 8577,2)
ACV - aciclovir	22	0,90	3,20	112,8 (12,1 a 1288,1)
PCT - paracetamol	18	0,20	0,66	25,9 (1,8 a 2146,7)
E2 - estradiol	14	0,25	0,83	17,06 (1,0 a 75,2)

¹NQ: número de quantificação do total de 145 amostras; ²LD: limite de detecção do método; ³LQ: limite de quantificação do método.

As concentrações dos microcontaminantes nos treze mananciais investigados variaram de 0,03 ng/L (BPA) a 18.098 ng/L (NPX). Avaliando os dados da **Tabela 3**, percebe-se que os analitos mais recorrentes foram BPA e LRT, tendo sido encontrados em todos os mananciais estudados e quantificados em 79 e 72% das amostras, respectivamente. Outros analitos, tais quais GEN, LST e 4OP, também foram quantificados em todos os mananciais, embora em menor frequência. Por sua vez, DXM foi quantificada 45 vezes, mas apenas em mananciais das regiões sul e sudeste. Como citado anteriormente, BPA e LRT foram os analitos mais frequentemente quantificados, tendo sido encontrados em todos os mananciais estudados, em concentrações medianas de 27,7 e 15,6 ng/L respectivamente. Reis *et al.* (2019) quantificaram LRT com uma frequência de 25% na água bruta das ETAs de seu estudo, em concentração que variou de 13,6 a 486 ng/L. Por sua vez, BPA também foi quantificado em água bruta em outros estudos brasileiros Dias (2014) (3,2 a 308,5 ng/L); Quaresma (2014) (0,03 a 67,7 ng/L); Jardim *et al.* (2011) (7,7 a 11,4 ng/L) e Moreira *et al.* (2011) (8,6 a 168,3 ng/L), ainda que em menores concentrações.

A alta frequência de quantificação do plastificante BPA era prevista, visto que esse é um composto amplamente utilizado. Assim como os ftalatos, tal insumo químico é considerado um contaminante onipresente, ressaltando a necessidade de cuidados especiais para minimizar a contaminação das amostras durante a etapa de extração/concentração nos laboratórios de análise. Entretanto, a alta frequência do anti-histamínico LRT foi inesperada porque, apesar de ser um fármaco de venda livre, constituinte de inúmeros antialérgicos e antigripais, não é considerado um fármaco de uso contínuo. Estudos para verificar possíveis consequências da exposição da biota e dos ambientes aquáticos a esses compostos são relevantes, embora ainda escassos (OLIVEIRA *et al.*, 2015; SOUZA, AQUINO e SILVA, 2020; SAMPAIO, 2021; BARÁN, AQUINO e SANSON, 2023).

O gráfico de scores das amostras classificadas entre lântico e lótico (**Figura 1**) possibilita observar a distribuição espacial bidimensional das amostras, enquanto o gráfico de pesos (**Figura 2**) permite observar a distribuição

das variáveis que possuem maior efeito sobre cada uma das componentes — a influência é tanto maior quanto maior for a distância desta ao ponto zero (LLC, 2020). Na **Figura 2**, os dados foram selecionados de acordo com o período de amostragem, seco ou chuvoso. A classificação dos dados se deu pela definição de seca e chuva de cada região (AQUINO, 2020), assumindo que para a Região Norte a estação chuvosa é aquela em que o volume de chuvas supera 200 mm; sendo que para as demais regiões, o período chuvoso é caracterizado por precipitações superiores a 60 mm.

Conforme apresentado no gráfico de scores (**Figura 1**), que classifica as amostras de acordo com o tipo de manancial, observa-se que a maioria das amostras está distribuída de forma homogênea na parte central do gráfico, não sendo possível identificar *clusters*. Nota-se também uma sutil tendência das amostras de mananciais lânticos se situarem preferencialmente no segundo e terceiro quadrantes, ou seja, na

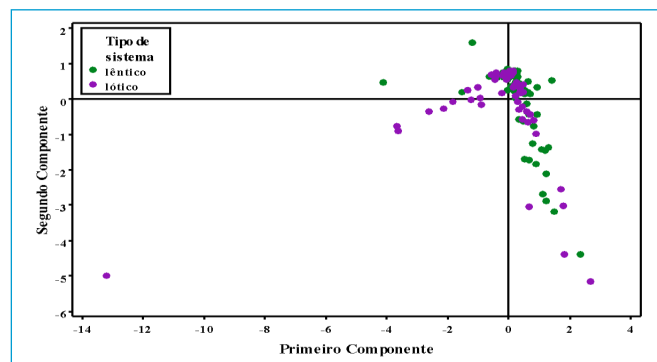


Figura 1 – Scores da Análise de Componentes Principais com as amostras gerais de água bruta classificadas entre mananciais lânticos e lóticos.

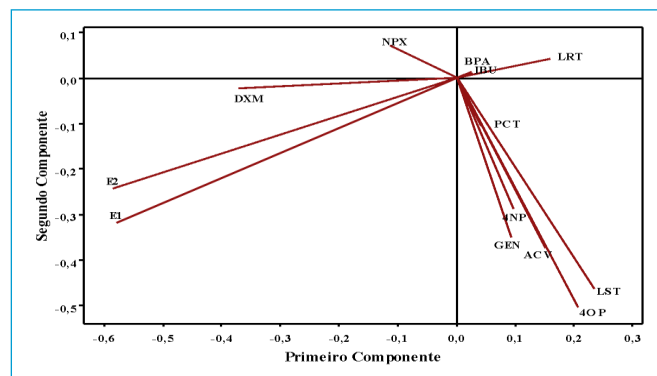


Figura 2 – Pesos Análise de Componentes Principais com as amostras gerais de água bruta classificadas tanto nos mananciais lânticos e lóticos quanto nos períodos de seca e chuva.

parte positiva do eixo da PC1 (primeiro componente). Tais amostras são influenciadas especialmente pelas concentrações mais elevadas de 4OP, LST, ACV, GEN e 4NP, em comparação aos mananciais lóticos. Ainda que essas substâncias (exceto aciclovir) sejam consideradas hidrofóbicas — uma vez que têm valores de log Kow superiores a 4 (LST = 4,01; GEN = 4,7; 4OP = 5,5 e 4NP = 5,76) - as altas concentrações na fase aquosa podem ser devidas a eventos chuvosos com potencial de provocar a mistura e revolvimento de sedimentos que contêm tais contaminantes adsorvidos. Enquanto 4NP foi quantificado em 18,6% (27 amostras), ACV e GEN foram quantificados em 15,2% (22 amostras) e 29% (42 amostras) das amostras, respectivamente. LST e 4OP foram quantificados em mais de 45% das amostras, LST (72,4% — 78 amostras) e 4OP (47,6% — 69 amostras). Apesar dessa diferença, o antiviral ACV foi quantificado em todos os mananciais, exceto no manancial da ETA 2, ao passo que 4NP não foi quantificado nos mananciais das ETAs 4, 9 e 13. Por outro lado, os microcontaminantes GEN, LST e 4OP foram quantificados em todos os mananciais.

Vale destacar que a água bruta das ETAs 9 e 10 continham LST em todas as campanhas de amostragem, sendo que o manancial da ETA 10 continha ainda 4OP em 11 de 12 campanhas. Posto que LST e 4OP são considerados hidrofóbicos ($\log Kow > 4$) não era esperada elevada frequência de detecção nas frações dissolvida da água coletada. Por outro lado, a presença de surfactantes em mananciais pouco preservados pode contribuir para aumentar a solubilidade de compostos hidrofóbicos e a frequência de detecção na água.

Todavia, esse grupo de amostras é muito heterogêneo, abrangendo coletas realizadas em todas as regiões do país, tanto nos períodos seco e chuvoso, dificultando assim o estabelecimento de relações nítidas e inequívocas. Dentre essas amostras têm-se algumas coletadas no período chuvoso da Região Norte (precipitação média mensal de 505 mm), e outras da Região Nordeste coletadas tanto no período seco (precipitação mensal média menor que 50 mm) quanto no chuvoso (precipitação mensal média maior que 200 mm).

No gráfico de pesos (**Figura 2**), é possível analisar como as concentrações dos fármacos e DE influenciam as componentes principais. As principais variáveis que afetaram a PC1 foram os estrogênios E1 e E2 e, em menor intensidade,

o anti-inflamatório corticoide DXM, cujas maiores concentrações são majoritariamente em manancial lótico no período seco. Em relação à PC2, os analitos mais influentes foram 4OP, LST, ACV, GEN e 4NP, com maiores concentrações em mananciais do tipo lântico e mais frequentemente quantificadas no período chuvoso. Tais compostos, exceto o ACV cuja frequência de detecção foi igual nos dois tipos de mananciais, foram quantificados principalmente em mananciais lânticos, com frequência de 62,3, 53,8, 52,4 e 74,1% para 4OP, LST, GEN e 4NP, respectivamente.

Na **Figura 3**, é possível observar um *cluster* de amostras do período seco, no quarto quadrante, associadas com altas concentrações de E1, E2 e DXM. Destaque para a amostra situada na extremidade a esquerda do quarto quadrante, correspondente a um manancial da Região Sul, que contém as maiores concentrações de E1 e E2 e a segunda maior concentração de DXM dentre todas as amostras, como indica a comparação entre os gráficos de scores e pesos. Ainda sobre o quarto quadrante, todos os pontos são pertencentes ao período seco e coletados em ambiente lótico, todos das regiões Sul e Sudeste.

Ao comparar as **Figuras 1 e 3**, percebe-se que as amostras classificadas de acordo com o tipo de manancial estão ligeiramente mais bem organizadas em *clusters*. Percebe-se clara relação entre algumas amostras de manancial lótico do período seco com maiores concentrações dos hormônios E1 e E2, que estão relacionados entre si, possivelmente devido à possibilidade de degradação de estradiol (E2) em estrona (E1) (RIBEIRO, 2010; QUEIROZ *et al.*, 2012). As concentrações medianas foram calculadas em 15,0 e 13,3 ng/L para o E1 e

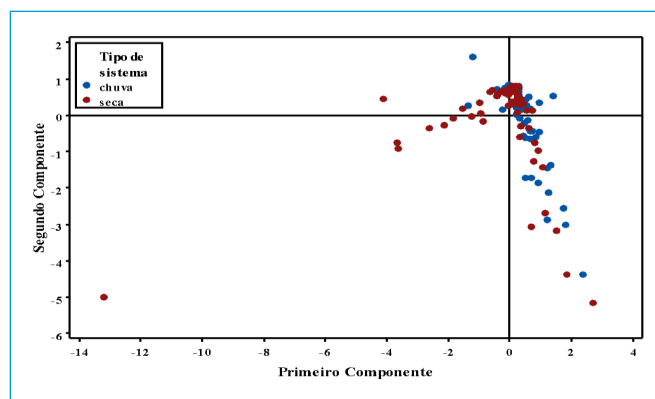


Figura 3 - Scores da Análise de Componentes Principais com as amostras gerais de água bruta classificadas nos períodos de seca e chuva.

em 1,1 e 17,6 ng/L para o E2 nos mananciais léticos e lóticos, respectivamente. Ambos compostos tiveram maiores frequências de quantificação em mananciais lóticos (65,6 e 92,9% para E1 e E2, respectivamente), sendo suas concentrações máxima e mediana (279,4 e 14,5 ng/L para E1 e 75,3 e 17,1 ng/L para E2) condizentes com as concentrações encontradas por outros pesquisadores brasileiros (JARDIM *et al.*, 2011; MOREIRA *et al.*, 2011; DIAS, 2014; QUARESMA, 2014).

É importante destacar que a mobilidade dessas substâncias estrogênicas no solo é considerada baixa devido ao fato de os valores de Koc serem superiores a 1000 (Koc varia de 457 a 18000 para E1 e 30000 para E2). Tal fato é reflexo direto da moderada (para o E1 o log Kow = 3,13) e elevada (para o E2 o log Kow = 4,01) hidrofobicidade de tais compostos, que favorece sua interação com a matéria orgânica presente nos solos e sedimentos. A relação entre as maiores concentrações desses hormônios, principalmente em mananciais lóticos no período chuvoso, pode ser atribuída ao fato de que em mananciais lóticos há o revolvimento de sedimentos e aporte de solo contaminado com excretas de mamíferos (ex. pastos), com eventual redissolução de compostos adsorvidos para a massa líquida em função do maior volume de água e deslocamento do equilíbrio de adsorção. De forma contrária, no período seco há menor volume nos corpos hídricos provocando a concentração de tais substâncias na água, principalmente aquelas aportadas via lançamento de esgoto sanitário.

4. CONCLUSÃO

O monitoramento de 24 microcontaminantes em mananciais superficiais que abastecem 13 ETAs nas 5 macrorregiões do

Brasil indicou que 13 contaminantes foram detectados em pelo menos 10% das amostras. O único microcontaminante não detectado em nenhuma amostra foi o fármaco cafeína (CAF), o que descredencia seu uso como marcador de contaminação antrópica. O plastificante bisfenol A (BPA) foi o composto encontrado com maior frequência (79% das amostras), em concentrações que variaram de 0,7 a 3257,1 ng/L (mediana = 27,7 ng/L). Apesar da elevada prevalência ambiental do BPA, a sua concentração mediana nos mananciais brasileiros é cerca de 90 vezes inferior ao valor guia estabelecido pela União Europeia para águas destinadas ao abastecimento público.

O anti-histamínico LRT, o anti-hipertensivo LST, o insumo químico octilfenol (4-OP) e o antiinflamatório esteroide DXM completam a lista dos 5 compostos mais frequentemente detectados (31 a 72,4%), em concentrações que variaram de 13,4 a 84,1 ng/L (para LRT), de 3,4 a 1457,5 ng/L (para LST), de 0,5 a 235,0 ng/L (para 4OP) e de 23 a 6249,4 ng/L (para DXM). A elevada frequência de detecção desses compostos em águas superficiais evidencia a necessidade de estudos de avaliação de risco à biota e população humana para tais compostos.

Apesar da formação de *clusters* na distribuição das amostras de ambiente lótico e lético no período seco, devido às altas concentrações de E1, E2, DXM, LST, 4OP, ACV, GEN e 4NP, a maior parte dos dados se dispôs de forma homogênea, não sendo possível indicar claras relações entre os analitos e o tipo de manancial. Em relação à sazonalidade climática, as maiores concentrações dos microcontaminantes E1, E2 e DXM foram decisivas para a formação de *cluster* de amostras no período seco.

REFERÊNCIAS

ALVES, M.C.P.; SANSON, A.L.; QUARESMA, A.V.; FREITAS, M.G.; AFONSO, R.J.C.F.; AQUINO, S.F. Occurrence and removal of drugs and endocrine disruptors in water supply systems in the metropolitan region of Belo Horizonte (Minas Gerais State, Brazil). *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 194, n. 7, p. 473, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10130-8>

AQUINO, S.F. *Avaliação da presença de fármacos e desreguladores endócrinos em águas para consumo humano e mananciais de abastecimento*. Ouro Preto: [s.n.], 2020.

ARRUDA, P.; SCALIZE, P.S.; SANSON, A.; ALVES, M.; AQUINO, S. Estudo da presença de fármacos em manancial de abastecimento público no estado de Goiás/BR. 15o Congresso da Água da APRH, p. 1-5, 2021. Disponível em: www.aprh.pt/congressoagua2021/docs/15ca_52.pdf. Acesso em: 13 set. 2023.

BARÁN, T.W.; AQUINO, S.F.; SANSON, A.L. Avaliação de risco ambiental de fármacos e desreguladores endócrinos presentes no esgoto sanitário brasileiro. *Revista DAE*, v. 71, p. 120-132, 2023. <https://doi.org/10.36659/dae.2023.026>

- CHAVES, J.R.; TEIXEIRA, L.C.G.M.; MENDONÇA, N.M.; AQUINO, S.F. Investigação de cafeína, Genfibrozila, Bezafibrato, Metformina, Prometazina e Loratadina em águas de sistema de abastecimento público. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 26, n. 6, p. 1143-1154, 2021. <https://doi.org/10.1590/S1413-415220200352>
- CORRÊA, J.M.M.; Sanson, A.L.; Machado, C.F.; Aquino, S.F.; Afonso, R.J.C.F. Occurrence of contaminants of emerging concern in surface waters from Paraopeba River Basin in Brazil: seasonal changes and risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, n. 23, p. 30242-30254, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12787-z>
- Costa JUNIOR, I.L.; Machado, C.S.; Plestch, A.L.; Torres, Y.R. Cafeína, um marcador antropogênico de poluição ambiental - Revisão. In: PANIAGUA, C.E.S. (Org). *Química: debate entre a vida moderna e o meio ambiente*. Ponta Grossa: Atena, 2021, p. 110-131. <https://doi.org/10.22533/at.ed.78321120412>
- DIAS, R.V.A. Avaliação da ocorrência de microcontaminantes emergentes em sistemas de abastecimento de água e da atividade estrogênica do etinilestradiol. 2014. 177 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*. 2. ed. São Carlos: Rima, 2005.
- EU. Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the Quality of Water Intended for Human Consumption. Brussels, Belgium, 2020.
- FARTO, C.D.; ATHAYDE Júnior, G.B.; Sena, R.F.; Rosenhaim, R. Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010-2019 - Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. *Revista de Gestão de Água da América Latina*, v. 18, n. 1, p. 6-10, 2021. <https://doi.org/10.21168/regav.18e6>
- FAZOLO, A.; Batista, L.F.A.; Nonaka, F.M.; Sanson, A.L.; Alves, M.C.P.; Afonso, R.J.C.F.; Aquino, S.F. Assessment of Conventional Full-Scale Treatment for the Removal of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals Present in the Tibagi River (Paraná State, Brazil). *Frontiers in Environmental Science*, v. 9, n. September, p. 1-12, 2021. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.715772>
- FILIZOLA, H.F.; Ferracini, V.L.; Sans, L.M.A.; Gomes, M.A.F.; Ferreira, C.J.A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 37, n. 5, p. 659-667, 2002. <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2002000500011>
- JARDIM, W.F.; MONTAGNER, C.C.; PESCARA, I.C.; UMBUZEIRO, G.A.; DI DEA BERGAMASCO, A.M.; ELDRIDGE, M.L.; SODRÉ, F.F. An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. *Separation and Purification Technology*, v. 84, p. 3-8, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.020>
- LLC. Minitab. Disponível em: www.minitab.com. Acesso em: 03 abr. 2023.
- MONTAGNER, C.C.; Umbuzeiro, G.A.; Pasquini, C.; Jardim, W.F. Caffeine as an indicator of estrogenic activity in source water. *Environmental Science: Processes & Impacts*, v. 00, p. 1866-1869, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4EM00058G>
- MONTAGNER, C.C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R.D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2019. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>
- MOREIRA, M.; AQUINO, S.; COUTRIM, M.; SILVA, J.; AFONSO, R. Determination of endocrine-disrupting compounds in waters from Rio das Velhas, Brazil, by liquid chromatography/high resolution mass spectrometry (ESI-LC-IT-TOF/MS). *Environmental Technology*, v. 32, n. 12, p. 1409-1417, 2011. <https://doi.org/10.1080/09593330.2010.537829>
- OLIVEIRA, L.L.D.; Antunes, S.C.; Gonçalves, F.; Rocha, O.; Nunes, B. Acute and chronic ecotoxicological effects of four pharmaceuticals drugs on cladoceran *Daphnia magna*. *Drug and Chemical Toxicology*, v. 0545, p. 1-9, 2015. <https://doi.org/10.3109/01480545.2015.1029048>
- QUARESMA, A.V. Monitoramento de microcontaminantes orgânicos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massa e elementos inorgânicos por fluorescência de raios - X por Reflexão Total nas Águas da Bacia do Rio Doce. 2014. 188 f. Dissertação (Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.
- QUEIROZ, F.B.; BRANDT, E.M.F.; AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C.A.L.; AFONSO, R.J.C.F. Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disruptors in raw sewage and their behavior in UASB reactors operated at different hydraulic retention times. *Water Science and Technology*, v. 66, n. 12, p. 2562-2569, 2012. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.482>
- REIS, E.O.; FOUREAUX, A.F.S.; RODRIGUES, J.S.; MOREIRA, V.R.; LEBRON, Y.A.R.; SANTOS, L.V.S.; AMARAL, M.C.S.; LANGE, L.C. Occurrence, removal and seasonal variation of pharmaceuticals in Brazilian drinking water treatment plants. *Environmental Pollution*, v. 250, p. 773-781, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.102>
- RESENDE, A.V. Agricultura e qualidade da água: contaminação da água por nitrato. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2002.
- RIBEIRO, A.R.; . Microbial degradation of 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol followed by a validated HPLC-DAD method. *Journal of Environmental Science and Health*, n. 45, p. 265-273, 2010. <https://doi.org/10.1080/03601231003704523>
- SAMPAIO, L.L.G. *Shedding light* sobre a toxicidade de mistura de poluentes na biota aquática vegetal: um estudo *Allium cepa* L. 2021. 50 f. Dissertação (Mestrado em Conservação de Recursos Naturais do Cerrado). Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano - Campus Urutaí, Urutaí, 2021.

SANSON, A.L.; Baeta, B.E.L.; Rodrigues, K.L.T.; Afonso, R.J.C.F. Equipamento de baixo custo para extração em fase sólida em amostras aquosas de grande volume utilizando pressão positiva de N₂. *Química Nova*, v. 37, n. 1, p. 150-152, 2014. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422014000100024>

SANTOS, G.R.; Reis, D.; Santos, I.; Lima, L.; Rocha, C.; Castro, P.; Lobo, F.; Santiago, A.; Silva, G. Assessment of Gualaxo do Norte River water quality (Minas Gerais, Brazil) affected by the dam breach of Fundão utilizing exploratory multivariate techniques. *Environ Monit Assess*, v. 195, n. 2, p. 337, 2023. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10907-x>

SOUZA, C.C.; AQUINO, S.F.; SILVA, S.D.Q. Ensaios toxicológicos aplicados à análise de águas contaminadas por fármacos. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 25, n. 2, p. 217-228, 2020. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522020183632>

TEIXEIRA, L.C.G.M.; Chaves, J.R.; Mendonça, N.; Sanson, A.L.; Alves, M. C.P.; Afonso, R.J.C.F.; Aquino, S.F. Occurrence and removal of drugs and endocrine disruptors in the Bolonha Water Treatment Plant in Belém/PA (Brazil). *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 193, n. 5, p. 1-17, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09025-x>

USEPA. *Contaminant Candidate List (CCL) and Regulatory Determination*. Disponível em: <https://www.epa.gov/ccl/contaminant-candidate-list-5-ccl-5>. Acesso em: 13 set. 2023.

VÁSQUEZ-TAPIA, I.; SALAZAR-MARTÍNEZ, T.; ACOSTA-CASTRO, M.; MELÉNDEZ-CASTOLO, K.A.; MAHLKNECHT, J.; CERVANTES-AVILÉS, P.; CAPPARELLI, M.V.; MORA, A. Occurrence of emerging organic contaminants and endocrine disruptors in different water compartments in Mexico – A review. *Chemosphere*, v. 308, Pt. 1, p. 12, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136285>

