



**Análise de Disruptores Endócrinos em amostras de sedimento da  
Bacia Hidrográfica do Rio Tega, Caxias do Sul, Sul do Brasil  
Fernanda Glaeser<sup>1</sup>, Nathália Vieceli<sup>2</sup>, Indianara Donazzolo<sup>3</sup>,  
Irajá do Nascimento Filho<sup>4</sup>, Vania Elisabete Schneider<sup>5</sup>**

<sup>1</sup> Universidade de Caxias do Sul (fglaeser@ucs.br)

<sup>2</sup> Universidade de Caxias do Sul (ncvieceli@ucs.br)

<sup>3</sup> Universidade de Caxias do Sul (idonazzolo@ucs.br)

<sup>4</sup> Universidade de Caxias do Sul (inascimf@ucs.br)

<sup>5</sup> Universidade de Caxias do Sul (veschnei@ucs.br)

**Resumo**

Disruptores endócrinos são substâncias que mesmo em concentrações muito baixas no ambiente causam anomalias sexuais e reprodutivas, além de malformação congênita em animais, incluindo os humanos. Dentre os disruptores endócrinos destacam-se os ftalatos - di-*n*-butil ftalato (DBF) e di (2-etilhexil) ftalato (DEHF) - que são usados como aditivos (plastificantes) em alguns plásticos, principalmente na produção de PVC, e o bisfenol A (BFA), que está presente em produtos como policarbonatos e resinas epóxi. Estes compostos são persistentes no meio ambiente, acumulam-se no solo e no sedimento de rios, sendo facilmente transportados de suas fontes por longas distâncias. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar a ocorrência de BFA, DBF e DEHF em amostras de sedimento da bacia hidrográfica do Rio Tega, em Caxias do Sul, na região Sul do Brasil. A coleta das amostras foi realizada em três pontos situados em áreas da bacia do rio Tega, com diferentes características de uso e ocupação. As amostras foram secas e extraídas por ultrassom, utilizando os solventes *n*-hexano e etanol, sendo os extratos orgânicos analisados por cromatografia a gás com detecção por ionização de chama (GC/FID). Nos pontos amostrados a concentração máxima de DEHF foi 11,17±1,33 ng/g com o solvente *n*-hexano e a concentração máxima de BFA foi de 4,06±1,89 ng/g na extração pelo solvente etanol. O DBF não foi detectado. Considerando a importância do papel dos sedimentos nas bacias hidrográficas e os efeitos associados aos compostos em questão, ressalta-se a necessidade de monitoramento dos mesmos, buscando identificar suas origens e impactos.

Palavras-chave: Disruptores endócrinos. Sedimentos. Cromatografia a gás.

Área Temática: Impactos Ambientais.

**Analysis of Endocrine Disruptors in Sediment Samples of Tega River  
Basin, Caxias do Sul, South of Brazil**

**Abstract**

*Endocrine disruptors are substances that even at very low concentrations in the environment, cause sexual and reproductive anomalies and congenital malformation in animals, including the humans. Among the endocrine disruptors, stand out the phthalates - di-*n*-butyl phthalate (DBF) and di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHF) - which are used as additives (plasticizers) in some plastics, especially in the production of PVC, and bisphenol A (BFA), which is present in products such as polycarbonates and epoxy resins. These compounds are persistent in the environment, they accumulate in soil and sediments from rivers, being easily transported over long distances of their sources. In this way, the objective of this study was to evaluate the*



*occurrence of BFA, DBF and DEHF in sediment samples from the Tega watershed, in Caxias do Sul, in the South of Brazil. The collecting was performed at three points located in areas of the Tega watershed, with different characteristics for use and occupation. The samples were dried and extracted by ultrasonic using the solvents n-hexane and ethanol, the organic extracts were analyzed by gas chromatography with flame ionization detection (GC/FID). In the sampled points, the maximum concentration of DEHF was  $11.17 \pm 1.33$  ng/g, with the solvent n-hexane and, the maximum concentration of BFA was  $4.06 \pm 1.89$  ng/g, using ethanol as solvent. DBF was not detected. Considering the importance of the role of sediments in river basins and the effects associated with the compounds in question, there is the need for monitoring them in order to identify their origins and impacts.*

*Keywords: Endocrine Disruptors (EDs). Sediments. Gas Chromatography.*

*Subject Area: Environmental Impacts.*

## 1 Introdução

Alguns produtos químicos sintetizados artificialmente são denominados “disruptores endócrinos”, pois imitam hormônios naturais ou inibem a sua ação, alterando as funções reguladoras normais dos sistemas imunológico, nervoso e endócrino. Possíveis efeitos desses agentes na saúde humana incluem o câncer de mama e a endometriose, câncer nos testículos e próstata, desenvolvimento sexual anormal, redução da fertilidade masculina, alterações na hipófise e nas funções da glândula tireoide, supressão da imunidade e efeitos neuro-comportamentais (EPA, 1997).

Essas substâncias estão presentes no meio ambiente em baixas concentrações ( $\text{ngL}^{-1}$  ou  $\mu\text{gL}^{-1}$ ) e, por isso, são consideradas micro poluentes, sendo compostos persistentes no ambiente. Acumulam-se no solo e no sedimento de rios e são facilmente transportados de suas fontes geradoras até longas distâncias, conseqüentemente a presença destes compostos em meio aquático ou terrestre é um indicativo de contaminação de origem antropogênica.

Os disruptores endócrinos são formados por vários grupos de compostos químicos. Segundo Bila e Dezotii (2007), as substâncias classificadas como disruptores endócrinos são divididas da seguinte maneira:

- Substâncias sintéticas: utilizadas na agricultura e seu subprodutos (pesticidas, herbicidas, fungicidas e moluscicidas); utilizadas nas indústrias e seus subprodutos, tais como dioxinas, bifenilas policloradas (PCBs), alquilfenóis e seus subprodutos – hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), ftalatos, bisfenol A, metais pesados, entre outros; compostos farmacêuticos (estrogênios sintéticos, tais como dietilestilbestrol (DES) e  $17\alpha$ -etinilestradiol).
- Substâncias naturais: fitoestrogênios (genisteína e metaresinol) e estrogênios naturais ( $17\beta$ - estradiol, estrona e estriol).

Dentre os disruptores endócrinos destacam-se os ftalatos, que são usados como aditivos (plastificantes) em alguns polímeros, principalmente na produção de cloreto de polivinila (PVC), com o intuito de aumentar a flexibilidade e a resistência de produtos finais (SOUZA et al., 2012). Podem ser encontrados em brinquedos infantis, embalagens de produtos alimentícios e equipamentos médicos. Da mesma forma, o BFA, por ser matéria-prima industrial, está presente em produtos como policarbonatos e resinas epóxi, além de mamadeiras, garrafas de água mineral, selantes dentários, latas de conserva, lentes de óculos, materiais automotivos, encanamentos de água de abastecimento, adesivos, CDs e DVDs, impermeabilizantes de papeis e tintas, entre outros produtos (AMÉRICO et al., 2012; BILA & DEZOTII, 2007). Nesse sentido, resíduos de BFA podem ser encontrados em alguns



alimentos devido à sua migração das embalagens e, além disso, por ter uso doméstico e industrial, o BFA também pode ser detectado no esgoto doméstico, efluente industrial e lodo biológico de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE). Dessa forma, o BFA e os ftalatos podem ser lançados no meio ambiente durante o processo de produção ou mesmo pela lixiviação dos produtos finais (BILA & DEZOTII, 2007).

Segundo Martinez–Arguellesa (2013) testes feitos em ratos comprovam que a exposição ao DEHF no útero causa alterações cardiovasculares a longo prazo na prole masculina e afeta o comportamento dos jovens, adultos e idosos machos. De acordo com Richter (2007), estudos realizados em organismos mamíferos indicam que as exposições ao BFA podem afetar o trato reprodutivo masculino, processos metabólicos, o cérebro, o sistema reprodutor feminino e o sistema imunológico.

Torna-se assim evidente a variedade de produtos que possuem em suas composições BFA, DEHF e BFA e, conseqüentemente, a exposição humana relacionada a estes compostos. Deste modo, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a concentração de BFA, DEHF e DBF em amostras de sedimento da bacia hidrográfica do Rio Tega, cujas nascentes estão situadas no perímetro urbano do município de Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, na região Sul do Brasil.

## 2 Metodologia

### 2.1. Descrição da área de estudo e coleta de amostras

A bacia hidrográfica do rio Tega apresenta uma área de 294,77 km<sup>2</sup> e perímetro de 116,77 km e está situada entre as latitudes 29° 0' 48,16" e 29° 12' 52,92" S e longitudes 51° 21' 20,67" e 51° 7' 9,53" O, na região nordeste do estado do Rio Grande do Sul, na região Sul do Brasil (Figura 1).

Convém ressaltar que as nascentes do rio Tega estão localizadas no perímetro urbano do município de Caxias do Sul, sendo que a maior parte dos efluentes domésticos e industriais é lançada em canais que deságuam no mesmo, que na região central da cidade atuam no afastamento de efluentes.

Para o presente estudo, foram escolhidos dois pontos localizados na área urbana (pontos 1 e 2) e um na área rural (ponto 3), o qual está localizado no exutório da bacia hidrográfica avaliada (Figura 1). Em cada um dos pontos foram coletadas amostras de aproximadamente 100 g de sedimento úmido com o auxílio de uma pá, nos meses de maio e julho de 2013, em áreas de remanso, ou seja, onde ocorre o acúmulo deste material. As amostras foram armazenadas em frascos de vidro, ao abrigo da luz e conservadas sob refrigeração até o processamento e análise.

### 2.2. Extração das amostras e análise instrumental

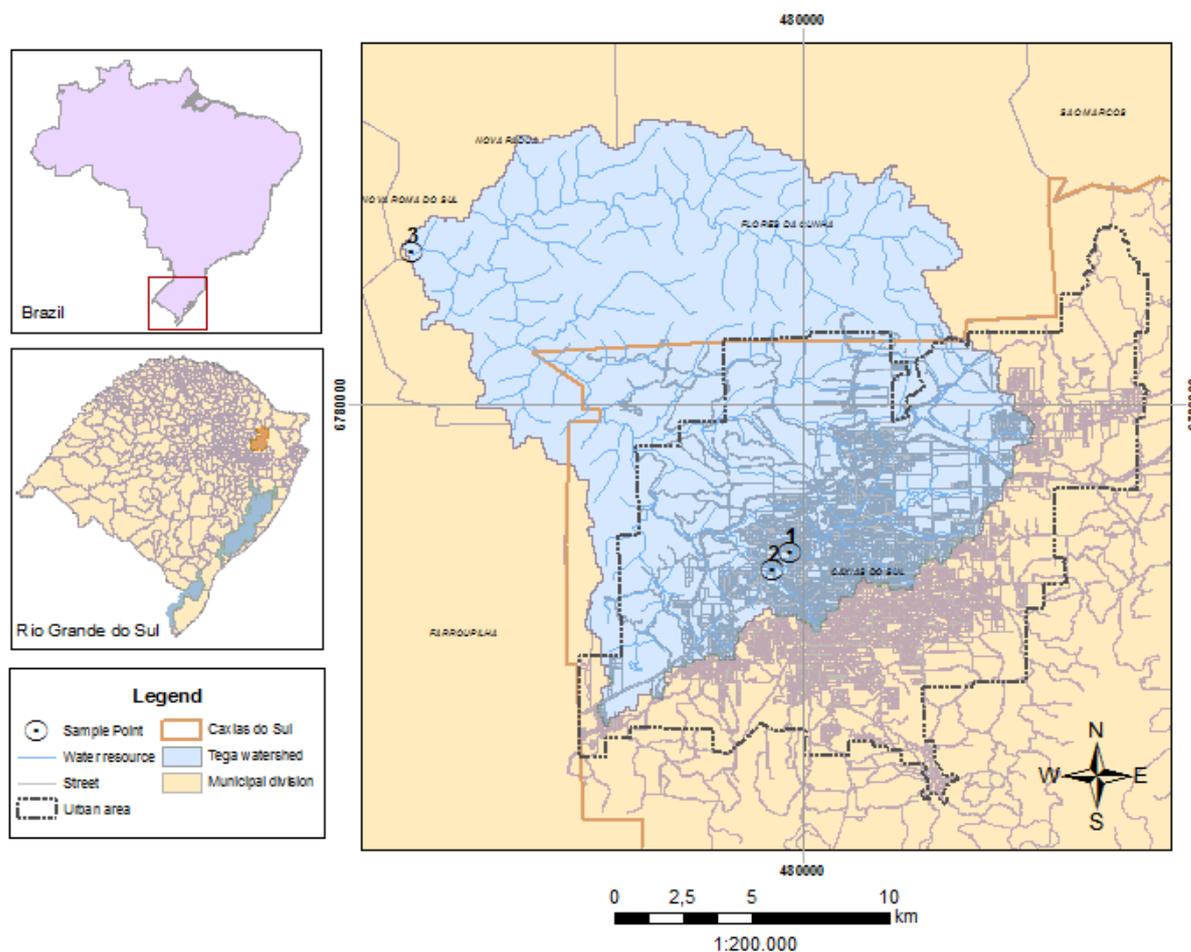
As amostras foram secas em estufa (24 h a 50 °C) e homogeneizadas com o auxílio de uma peneira de 2,0 mm de abertura de malha. Dez gramas das amostras homogeneizadas foram extraídas por ultrassom (três ciclos de 30 min) utilizando como solvente *n*-hexano e etanol. Os extratos obtidos foram secos, sendo avolumados com 1 (um) mL do mesmo solvente utilizado na extração.

A identificação dos compostos alvo foi realizada através da comparação do tempo de retenção dos picos das amostras e de compostos padrão, utilizando um cromatógrafo a gás (Agilent GC 7820A) equipado com injetor automático e detector por ionização de chama. A quantificação foi realizada pelo método da normalização interna. O volume de injeção foi de 1,0 µL, sendo as injeções realizadas em triplicata, em modo *split* (1:50), utilizando-se uma coluna capilar Elite-5 para separação dos compostos



Materiais de plástico ou borracha não foram usados para evitar contato com as amostras ou solventes e, durante todo o período experimental, extrações de branco foram realizadas por GC/FID e não foram detectados picos dos compostos alvo.

Figura 1 – Localização da área de estudo e pontos amostrais.



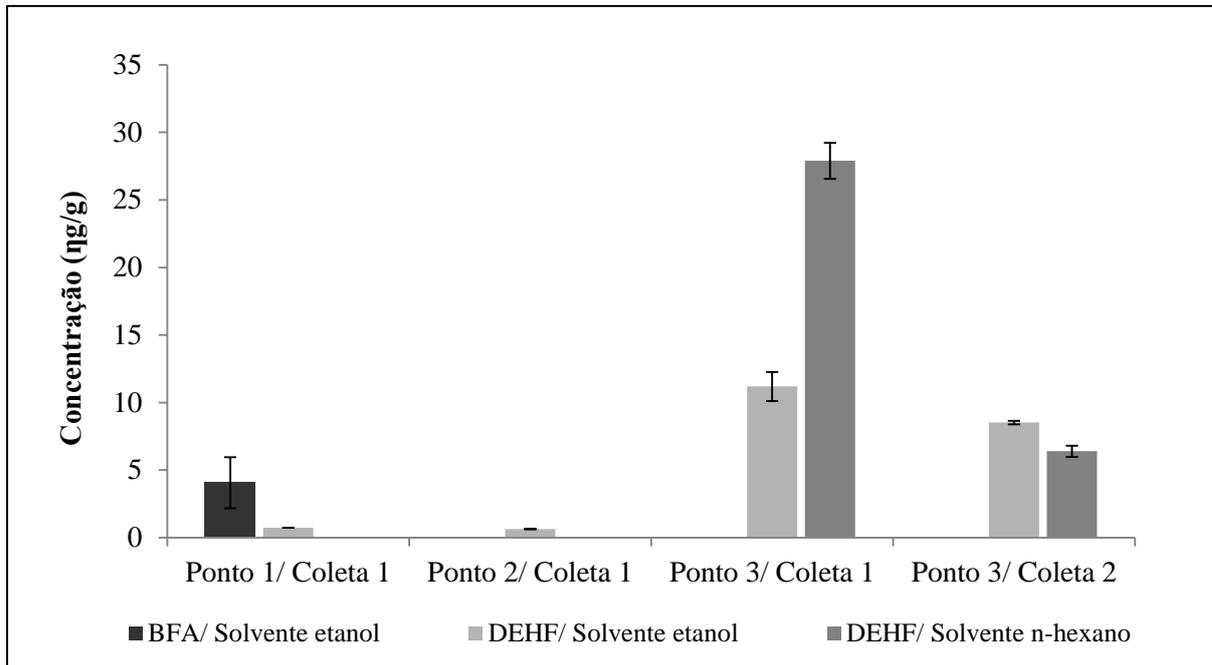
Fonte: Elaborado pelos autores (2013)

### 3 Resultados e discussão

A partir dos resultados das análises realizadas (Figura 2), é possível observar que nas amostras da Coleta 1, através da extração por etanol, verificou-se a presença de DEHF nos três pontos amostrais (1, 2 e 3), nas concentrações médias de 0,72  $\eta\text{g/g}$ , 0,63 $\pm$ 0,02  $\eta\text{g/g}$ , e 11,17 $\pm$ 1,33  $\eta\text{g/g}$ , respectivamente. Ainda, nesta mesma coleta, observou-se a presença de BFA no Ponto 1, com concentração média de 4,06 $\pm$ 1,89  $\eta\text{g/g}$  ao utilizar-se etanol como solvente na extração. Além disso, também foi verificada a presença de DEHF no Ponto 3 (27,9 $\pm$ 3,1  $\eta\text{g/g}$ ) em extrações com *n*-hexano.

Com relação à segunda coleta, foi verificada a presença de DEHF no Ponto 3, em extração com *n*-hexano em uma concentração média de 6,39 $\pm$ 0,40  $\eta\text{g/g}$  e, em extração com etanol com uma concentração média de 8,52 $\pm$ 0,13  $\eta\text{g/g}$ .

Convém ressaltar que não foi verificada a ocorrência de DBF em nenhum dos pontos avaliados, durante o período experimental.

Figura 2 – Concentração média dos compostos avaliados por ponto amostral, por coleta. Barras de erro indicam  $\pm$  desvio padrão.

Fonte: Elaborado pelos autores (2013)

Com base no exposto, nota-se que as concentrações médias mais expressivas dos compostos alvo foram observadas no ponto 3, local que se encontra em uma região fora do perímetro urbano, em uma área com reduzida ocupação populacional e industrial. Entretanto, é justamente neste ponto que está localizado o exutório da bacia hidrográfica em questão, ou seja, a região para onde converge o escoamento superficial da bacia, ocorrendo nesse local o aporte de sedimentos.

Concentrações médias dos compostos avaliados neste estudo verificadas em amostras de sedimentos e reportadas na literatura são apresentadas na Tabela 1, juntamente com os limites de prevenção estabelecidos no Brasil pela Resolução Conama nº 420 (BRASIL, 2009).

Tabela 1 – Comparação entre a concentração média de BFA e DEHF em sedimentos mensurada neste estudo com concentrações reportadas na literatura e com o limite de prevenção estabelecido no Brasil

| Referência                          | Concentração (ng/g) |                 |
|-------------------------------------|---------------------|-----------------|
|                                     | BFA                 | DEHF            |
| Este estudo                         | 4,06 $\pm$ 1,89     | 27,9 $\pm$ 3,05 |
| Boltz et al. (2001)                 | 0,5 a 15            | -               |
| Frome et al. (2002)                 | 10 a 190            | 210 a 8400      |
| Reid et al. (2009)                  | -                   | 450 a 42.200    |
| Gong (2011)                         | 1,7 a 430           | -               |
| Sun et al. (2013)                   | -                   | 365 a 6.239     |
| Resolução Conama 420 (BRASIL, 2009) | -                   | 600             |

Fonte: Elaborado pelos autores (2013)

Coforme apresentado na Tabela 1, Frome et al. (2002), em amostras de sedimentos retiradas de leito de rios em Brandenburg e Berlim, na Alemanha, verificou concentrações de 0,01 a 0,19 mg/kg de BFA, 0,21 a 8,44 mg/kg de DEHF e concentrações inferiores a estas de DBF. Também na Alemanha foram encontradas concentrações de 0,5-15  $\mu$ g/kg de BFA em



sedimentos de rios e córregos situados em Baden-Württemberg por Boltz et al. (2001). Já no Pearl River, na China, Gong (2011) constatou que a concentração de BFA variou de 1,7 a 430  $\mu\text{g/g}$  em amostras de sedimento. No Brasil, a Resolução Conama nº 420 (BRASIL, 2009), estabelece valores de prevenção de DEHF e DBF para solo de 0,6 e 0,7  $\text{mg/kg}$ , respectivamente, não contemplando, no entanto, o BFA.

Ao se comparar os valores obtidos com os valores apresentados na Tabela 1, estes estão abaixo dos valores reportados na literatura e também são inferiores aos valores de prevenção estabelecidos no Brasil. Contudo, convém ressaltar que o estabelecimento de limites seguros para estes compostos pode ser complexo, uma vez que os mesmos são suscetíveis à bioacumulação e bioconcentração nos organismos e biomagnificação na cadeia alimentar, podendo seus efeitos ser alterados ou potencializados devido à interação com inúmeras substâncias, as quais os organismos estão expostos ao longo de toda vida, ou até mesmo com o sistema endócrino.

#### 4 Conclusão

Nos pontos amostrados, a concentração média de DEHF variou de  $0,63 \pm 0,02 \mu\text{g/g}$  a  $11,17 \pm 1,33 \mu\text{g/g}$  com solvente etanol e de  $6,39 \pm 0,40 \mu\text{g/g}$  a  $27,9 \pm 3,1 \mu\text{g/g}$  em extrações com *n*-hexano. Já o BFA somente foi constatado no Ponto 1, na primeira coleta, com concentração média de  $4,06 \pm 1,89 \mu\text{g/g}$  na extração pelo solvente etanol. Nesse sentido, destaca-se que a influência do solvente na extração dos compostos avaliados deve ser melhor estudada.

Embora as concentrações das substâncias encontradas nas amostras estejam abaixo dos valores de prevenção estabelecidos no Brasil para DEHF, os resultados obtidos indicam a presença desta substância em um ponto (exutório) que não está diretamente influenciado pelas fontes de contaminação usuais, o que pode estar associado ao transporte destes compostos juntamente aos sedimentos. Além disso, considerando a importância do papel dos sedimentos nas bacias hidrográficas e os efeitos adversos associados aos compostos em questão, ressalta-se a necessidade de continuidade do monitoramento dos mesmos, buscando-se ainda identificar seus possíveis impactos na dinâmica dos ecossistemas.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à Secretaria de Meio Ambiente do município de Caxias do Sul pela assistência prestada durante o período de estudo.

#### Referências

AMÉRICO, J. H. P.; MESSÍAS, T. G.; TORRES, N. H.; AMÉRICO, G. H. P. Desreguladores endócrinos no ambiente e seus efeitos na biota e saúde humana. Pesticidas: **Revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, v. 22, p. 17-34, 2012.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n.3, p.651-666, 2007.

BOLTZ, U.; HAGENMAIER, H.; KÖRNER, W. Phenolic xenoestrogens in surface water, sediments, and sewage sludge from Baden-Württemberg, south-west Germany. **Environmental Pollution**, v. 115, p. 291–301, 2001.

BRASIL. Resolução Conama Nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Publicado no DOU nº 249, de 30/12/2009, p. 81-84.



FROMMEA, Hermann; KÜCHLERB,Thomas; PILZC, Konstanze; MÜLLERB, Josef; WENZELB, Andrea. Occurrence of phthalates and bisphenol A and Fin the environment.**Water Research** 36, 2002, 10 p.

GONG, J.; RAN, Y.; CHEN, D.; YANG, Y. Occurrence of endocrine-disrupting chemicals in riverine sediments from the Pearl River Delta, China. **Marine Pollution Bulletin**. V. 63, p. 556-563, 2011.

MARTINEZ–ARGUELLESA, D.B.; et al. Maternal in utero exposure to the endocrine disruptor di-(2-ethylhexyl) phthalate affects the blood pressure of adult male offspring. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 266, p. 95-100, 2013.

RICHER, C.A.; et al. *In vivo* effects of bisphenol A in laboratory rodent studies. **Reproductive Toxicology**, v. 24, p.199-224, 2007.

U.S. EPA. **Special report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis**. Office of Research and Development, EPA/630/R-96/012, Washington D.C.1997, 120 p.