

Contaminação da água por hormônios e interferentes endócrinos

Prof. Dr. Fábio Kummrow

fkummrow@unifesp.br

17/03/2016



IV Fórum de Recursos Hídricos – CRQ IV

- **Contaminação ambiental** pode ser definida como a presença de substâncias químicas em locais onde normalmente não ocorreriam ou ainda acima das concentrações naturais.



- **Poluição** é a contaminação que resulta ou pode resultar em efeitos biológicos adversos às comunidades.

(Chapman, 2007)

IV Fórum de Recursos Hídricos – CRQ IV

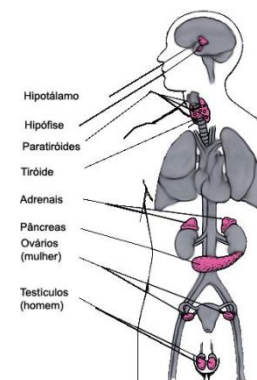
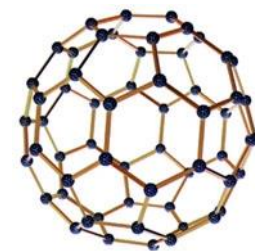
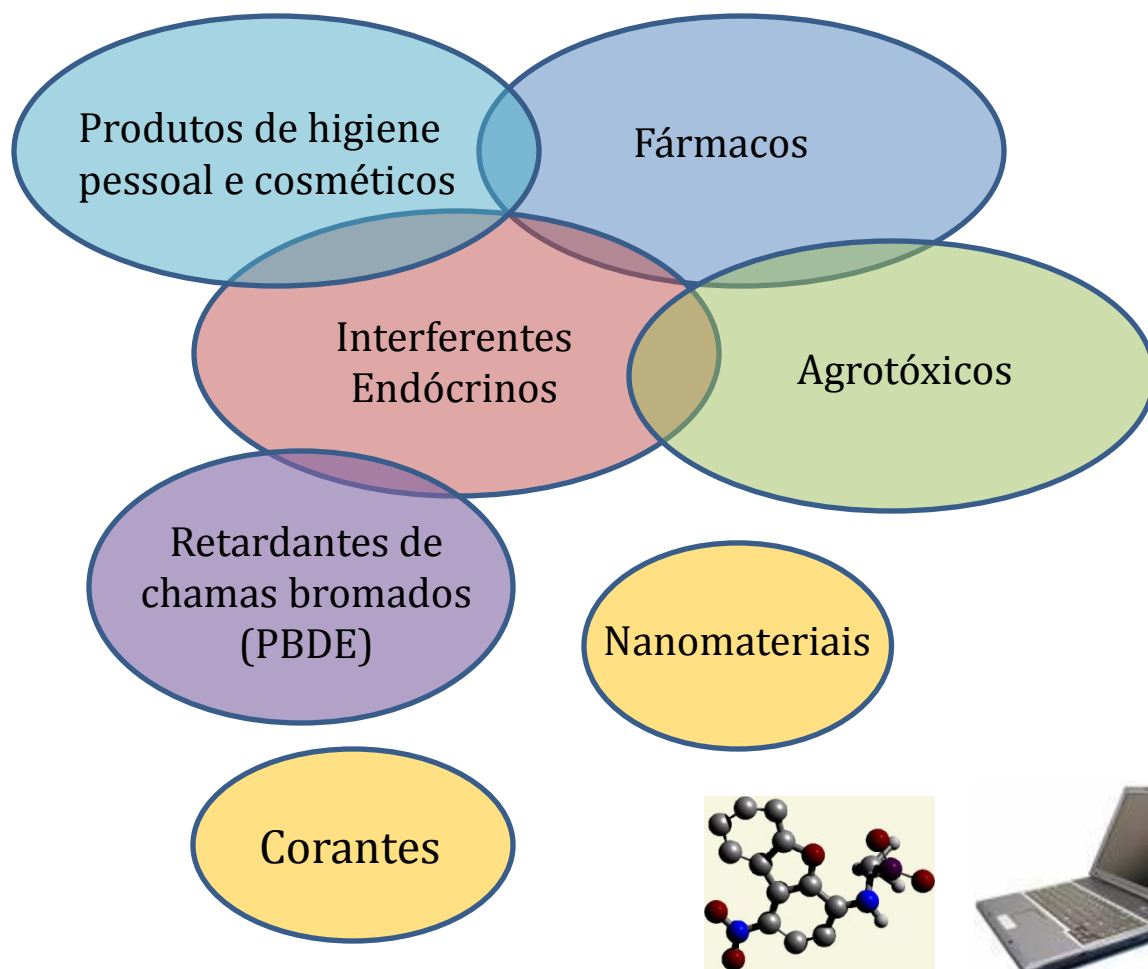
Contaminantes de interesse emergente: podem ser definidos como compostos químicos ou materiais de **ocorrência natural** ou **produzidos pelo homem** que foram descobertos recentemente, ou que se suspeita da sua presença, nos compartimentos ambientais e que devido a sua toxicidade ou persistência possivelmente podem afetar negativamente a biota. Esses compostos químicos **não são necessariamente novos**, podem estar sendo lançados no meio ambiente a muito tempo, porém a preocupação com seus efeitos nocivos aos ambientes e a saúde humana ocorreu apenas recentemente.

(Horvat et al, 2012; Sauvé e Desrosiers, 2014)

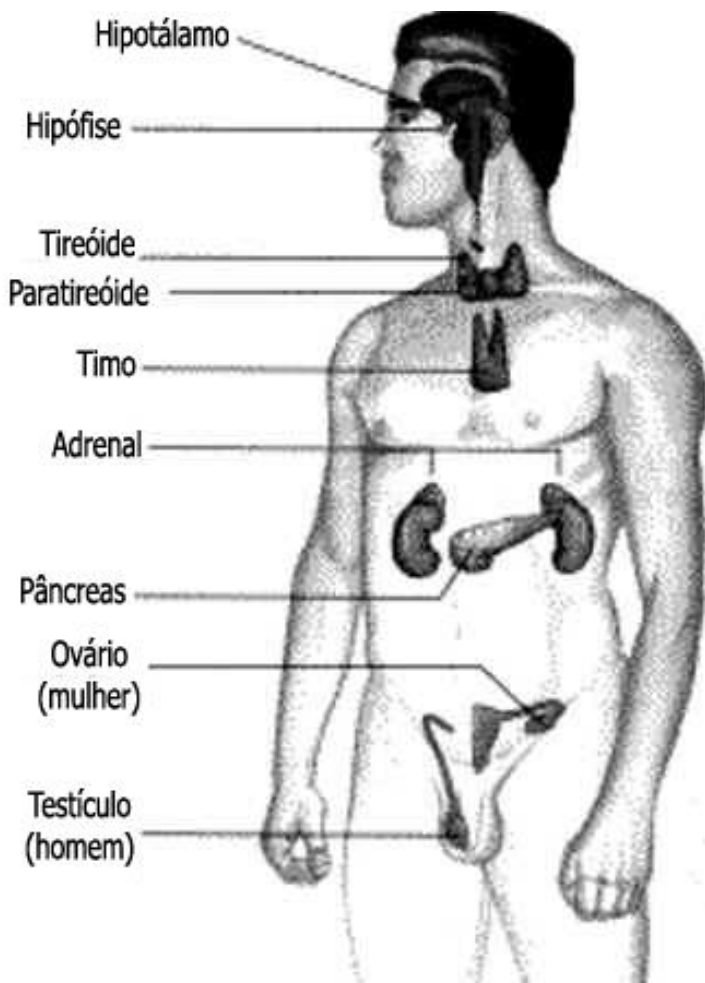


IV Fórum de Recursos Hídricos – CRQ IV

Contaminantes emergentes ≠ Contaminantes novos



Sistema endócrino : hormônios e interferentes endócrinos



“Toda célula, cada órgão e função do corpo humano é regulada ou influenciada diariamente pelos sistemas nervoso e endócrino.”

✓ **Hormônios** - são mensageiros químicos que regulam e influenciam importantes funções como: desenvolvimento corporal, crescimento, reprodução e comportamento.

(Dong, 2012)

Sistema endócrino : hormônios e interferentes endócrinos

✓ **Interferentes endócrinos** – “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 sub-populações.”

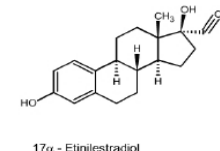
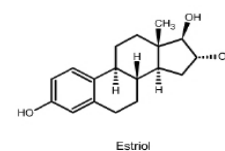
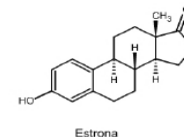
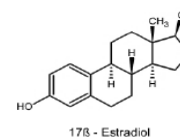
✓ **Interferentes endócrinos** – “agentes exógenos que interferem na síntese, secreção, transporte, recepção, ação, ou eliminação dos hormônios naturais do corpo, que são responsáveis pela manutenção da homeostase (preservação da constância interna), reprodução, desenvolvimento e comportamento.”

(Reis -Filho et al., 2012; Sodré et al., 2007)

Interferentes endócrinos :

Em geral os interferentes endócrinos são moléculas orgânicas pequenas que possuem em sua estrutura um ou mais anéis aromáticos e alguns deles são clorados.

- ✓ A maior parte dos interferentes endócrinos tem atividade estrogênica, alguns tem atividade androgênica ou anti-androgênica e poucos compostos possuem atividade em outros sistemas como o da tireóide.

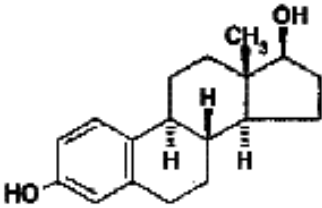
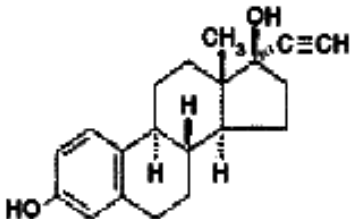
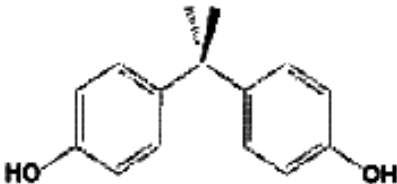
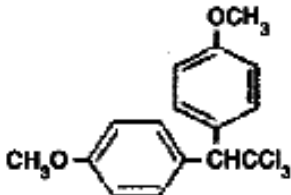
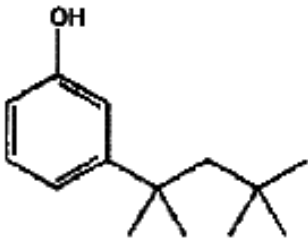
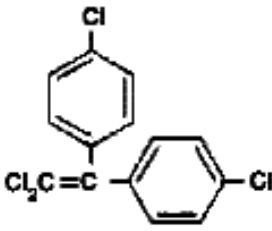


Interferentes endócrinos :

- ✓ Hormônios naturais e seus metabólitos (ex.: 17- β Estradiol);
- ✓ Hormônios sintéticos (ex.: dietilstilbestrol);
- ✓ Fito-hormônios e mico-hormônios (ex.: zearelenona);
- ✓ Fármacos (ex.: clorfibrato);
- ✓ Produtos químicos de uso industrial e doméstico (ex.: bisfenol A);
- ✓ Praguicidas e seus produtos de degradação (ex.: DDT);
- ✓ Poluentes gerados não intencionalmente (ex.: dioxinas);
- ✓ Metais (ex.: Pb);

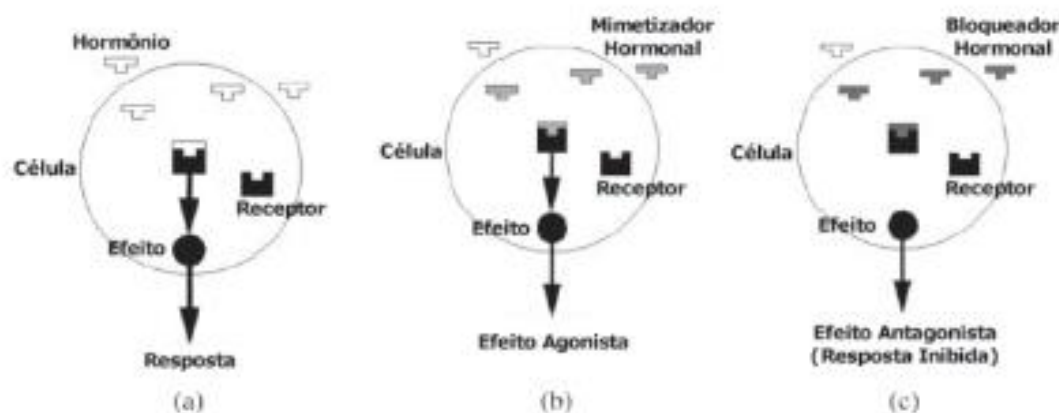
(Burkhardt-Holm, 2010)

Fontes de interferentes endócrinos :

 17β-Estradiol	 17α-Ethynyl Estradiol
 Bisphenol A	 Methoxychlor
 Octylphenol	 DDT

Mecanismos de ação dos interferentes endócrinos :

- ✓ Mimetizando ou antagonizando o efeito dos hormônios;
- ✓ Alterando o padrão de síntese e o metabolismo dos hormônios;
- ✓ Modificando os níveis dos receptores para os hormônios;



(Burkhardt-Holm, 2010;
Ghiselli & Jardim, 2007)

Figura 2. Disfunções endócrinas: a) resposta natural, b) efeito agonista, c) efeito antagonista

Fontes de interferentes endócrinos :

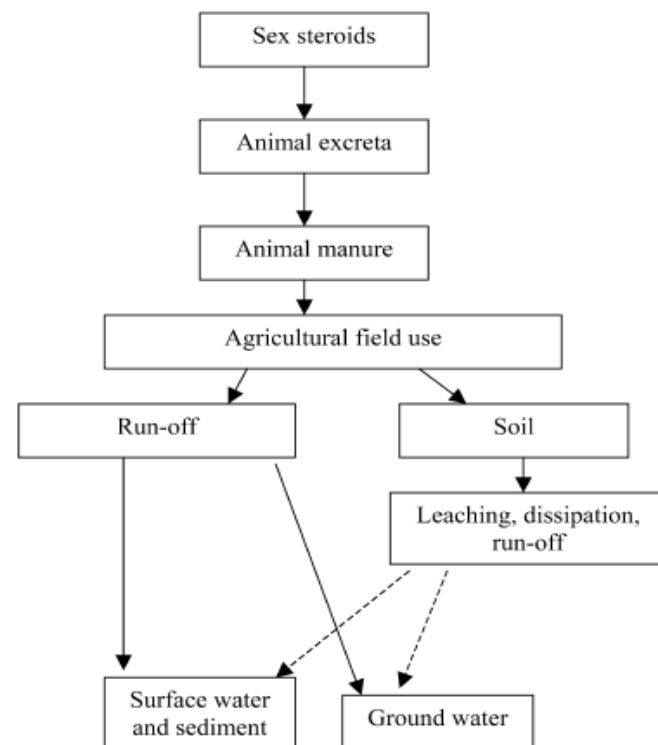
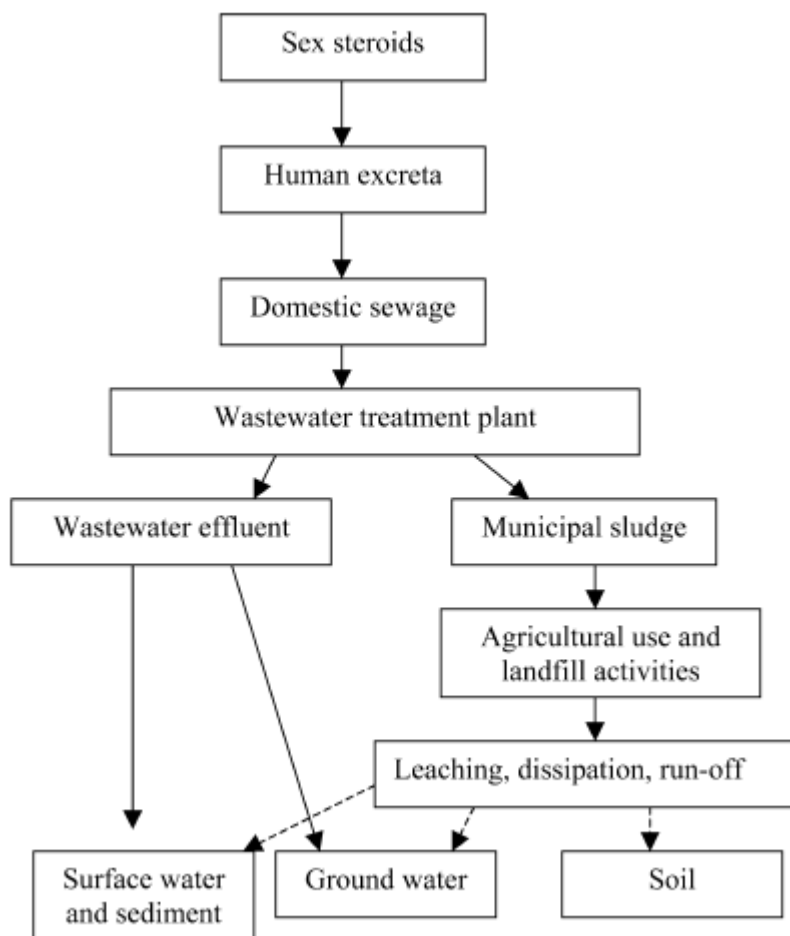


Tabela 3. Excreção diária (μg) per capita de estrogênios por humanos

Categoria	estrone	17 β -estradiol	estriol	17 α -etnil-estradiol
Homens	3,9	1,6	1,5	-
Mulheres menstruando	8	3,5	4,8	-
Mulheres na menopausa	4	2,3	1	-
Mulheres grávidas	600	259	6.000	-
<i>Mulheres</i>	-	-	-	35

Fontes de interferentes endócrinos :

- ✓ Nas **estações de tratamento de esgoto/efluentes** os processos biológicos ocupam um papel central, principalmente em relação aos processos de biotransformação, biodegradação e adsorção dos hormônios e dos interferentes endócrinos;
- ✓ A eficiência dos processos de tratamento depende da idade do lodo ativado, do tempo de retenção hidráulica, da carga orgânica do efluente/esgoto a ser tratado, do potencial redox, do consórcio de microrganismos empregados, do tamanho da rede de coleta e do número de habitantes atendido pelo sistema;

IV Fórum de Recursos Hídricos – CRQ IV

Interferente endócrino	Processo de tratamento	Eficiência de remoção
PCB	Biofiltração	90 %
	Lodo ativado	96 %
	Biofiltração/ Lodo ativado	99 %
Nonilfenol	Lodo ativado alta carga (sem nitrificação)	37 %
	Lodo ativado baixa carga (com nitrificação)	77 %
Nonilfenol etoxilado	Lodo ativado alta carga (sem nitrificação)	- 3 % (produzindo o nonilfenol)
	Lodo ativado baixa carga (com nitrificação)	31 %
Nonilfenol dietoxilado	Lodo ativado alta carga (sem nitrificação)	- 5 % (produzindo o nonilfenol)
	Lodo ativado baixa carga (com nitrificação)	91 %
Nonilfenol hexaetoxilado	Lodo ativado alta carga (sem nitrificação)	78 % (produzindo o nonilfenol)
	Lodo ativado baixa carga (com nitrificação)	98 %
17-β estradiol ou 17-α estradiol	Filtração	70 %
	Microfiltração + osmose reversa	90 %
Bisfenol A	Tratamento convencional	59 %
Compostos organoestanho	Tratamento primário	73 %
	Tratamento secundário	90 %
	Tratamento terciário	98 %
Triazinas	Tratamento convencional	40 %

Fontes de interferentes

endócrinos :

Tipos de tratamento e
eficiência de remoção de
alguns interferentes
endócrinos:

(Birkett & Lester, 2003)

Concentrações de interferentes endócrinos nas águas:

- ✓ As maiores concentrações são verificadas em efluentes de estações de tratamento de esgoto (incluindo fontes hospitalares);
- ✓ Nas águas superficiais as concentrações dos interferentes endócrinos podem variar de ng/L a poucas µg/L;
- ✓ 17-β Estradiol – 0,1-6 ng/L; 17-α Estradiol – 0,1-5,1 ng/L; Estrona - 0,1-41 ng/L; Nonilfenol 6,7-8000 ng/L; Bisfenol A 0,5-271 ng/L...

Concentrações de interferentes endócrinos nas águas:

Tabela 4. Concentrações de estrogênios (ng L⁻¹) obtidas neste estudo para o sistema de abastecimento de Jaboticabal - SP, e em estudos descritos na literatura

Ponto de coleta	17 β Estradiol			Estrona		
	Este estudo	Outros estudos		Este estudo	Outros estudos	
Nascente	16,0 – 30,6	6 – 66	EUA ³³	< 600		
		1.900–6.000	Brasil ^{34*}	600	3.500–5.000	Brasil ^{34*}
		< 0,3 – 5,5	Holanda ¹³		< 0,1 – 3,4	Holanda ¹³
Água superficial	8,6 – 25,8	N. D. ^a	EUA ¹⁶		N. D. ^a	EUA ¹⁶
		0,15 – 3,6	Alemanha ¹⁴		0,10 – 4,1	Alemanha ¹⁴
		38 – 2.510	Brasil ^{35*}		< 2,5 – 22	Espanha ¹⁵
		2.100–2.600	Brasil ^{34*}	ND	N.D ^b	Brasil ^{34*}
Água tratada	6,8	N.D. ^a	EUA ¹⁶		N. D. ^a	EUA ¹⁶
		0,2 - 2,1	Alemanha ¹⁴		0,20 - 0,60	Alemanha ¹⁴

* Campinas - SP; ND: não detectado. ^a Limite de Detecção: estrona, 0,3 ng L⁻¹, 17 β estradiol, 0,1 ng L⁻¹. ^b Limite de Detecção: variou entre 2.400 e 3.300 ng L⁻¹, em diferentes períodos de colheita.

Evidências de efeitos dos interferentes endócrinos: seres humanos

- ✓ Alterar a biossíntese dos hormônios;
- ✓ Seus estoques e sua liberação;
- ✓ Seu transporte e sua depuração;
- ✓ O reconhecimento e a ligação com receptores;
- ✓ A ativação pós-receptor;
- ✓ Indução de estresse...

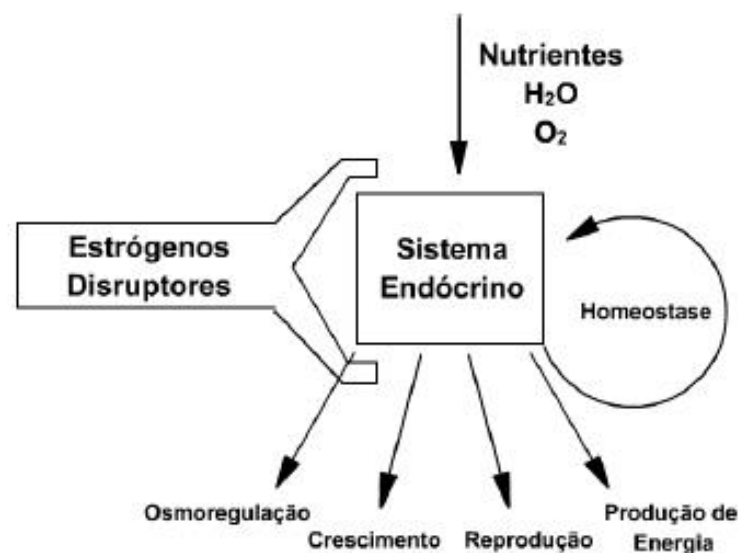


Figura 3. Representação esquemática da interação tóxica dos estrógenos com as funções coordenadas pelo sistema endócrino. Adaptada da ref. 36

Evidências de efeitos dos interferentes endócrinos:

Seres humanos

- ✓ **Efeitos adversos na reprodução (infertilidade, câncer, criptorquidia, hipospadia...)**
- ✓ **Aumento das evidências dos possíveis efeitos desses compostos na função tireoidiana, cerebral, obesidade e metabolismo, além de interferir na homeostase da insulina e glicose...**

TABLE 1 Effects of endocrine disruptors observed in the human reproductive system

Contaminant	Sex	Observation	References
Diethylstilbestrol (DES)	Male	Increased risk of hypospadias	Brouwers et al., 2006; Kilp et al., 2002
		Tendency towards smaller testes	Bibbo et al., 1977; Gilt et al., 1977; Ross et al., 1983,
		Increased prevalence of cryptorchidism	Palmer et al., 2009
		Capsular induration of testis	Bibbo et al., 1977; Gilt et al., 1977
		Severe sperm abnormalities	Bibbo et al., 1977; Gilt et al., 1977
		Epididymal cysts	Bibbo et al., 1977; Gilt et al., 1977; Palmer et al., 2009
		Infection/inflammation of testis	Palmer et al., 2009
	Female	Increased risk of breast cancer	Palmer et al., 2006
		Vaginal adenosis	Bibbo et al., 1977; Sherman et al., 1974
		Oligomenorrhea	Bibbo et al., 1977
		Increased risk of clear cell adenocarcinoma of the vagina and cervix	Herbst et al., 1971; Herbst et al., 1979; Verloop et al., 2010
		Increased frequency of preterm delivery, first-trimester spontaneous abortion, second-trimester pregnancy loss and ectopic pregnancy	Kaufman et al., 2000
Phthalate esters (DBP, DMP, BBP, DEHP, DEP, DOP)	Male	Associated with anogenital index	Swan et al., 2005
		Positive correlation with increased serum LH/testosterone ratio	Main et al., 2006a
Flame retardants (Polybrominated diphenyl ethers)	Male	Associated with cryptorchidism	Main et al., 2007
Phytoestrogens	Male	Associated with hypospadias	North et al., 2000
Dioxins	Female	Increased probability of female births	Mocarelli et al., 1996; Mocarelli et al., 2000
Polychlorinated biphenyls (PCBs)	Male	Higher percentage of oligospermia, abnormal morphology and reduced sperm capacity of binding and penetration to hamster oocyte	Hsu et al., 2003

Evidências de efeitos dos interferentes endócrinos: Seres humanos

(WHO, 2012)

IV Fórum de Recursos Hídricos – CRQ IV

Correlação entre efeitos estrogênicos e a cafeína:

Environmental
Science
Processes & Impacts



COMMUNICATION



CrossMark
click for updates

Cite this: *Environ. Sci.: Processes
Impacts*, 2014, **16**, 1866

Received 27th January 2014
Accepted 19th May 2014

DOI: 10.1039/c4em00058g

rsc.li/process-impacts

Caffeine as an indicator of estrogenic activity in source water

C. C. Montagner,^{*a} G. A. Umbuzeiro,^a C. Pasquini^b and W. F. Jardim^b

Caffeine has already been used as an indicator of anthropogenic impacts, especially the ones related to the disposal of sewage in water bodies. In this work, the presence of caffeine has been correlated with the estrogenic activity of water samples measured using the BLYES assay. After testing 96 surface water samples, it was concluded that caffeine can be used to prioritize samples to be tested for estrogenic activity in water quality programs evaluating emerging contaminants with endocrine disruptor activity.

Caffeine is widely consumed due to its presence in several

Environmental impact

Considering the growing number of emerging contaminants and assuming that around 800 compounds are known or suspected of acting as endocrine disruptors, there is global concern about possible damage caused by these compounds not only to aquatic organisms, but also to human health. Assessing estrogenic activity in both source and drinking water is moving towards becoming routine in the near future, but still poses a tremendous analytical challenge. The use of caffeine as an indicator of estrogenic activity opens a novel approach to optimize not only water screening surveys, but also well-established monitoring programs, thus enabling prioritization of samples to be tested further.

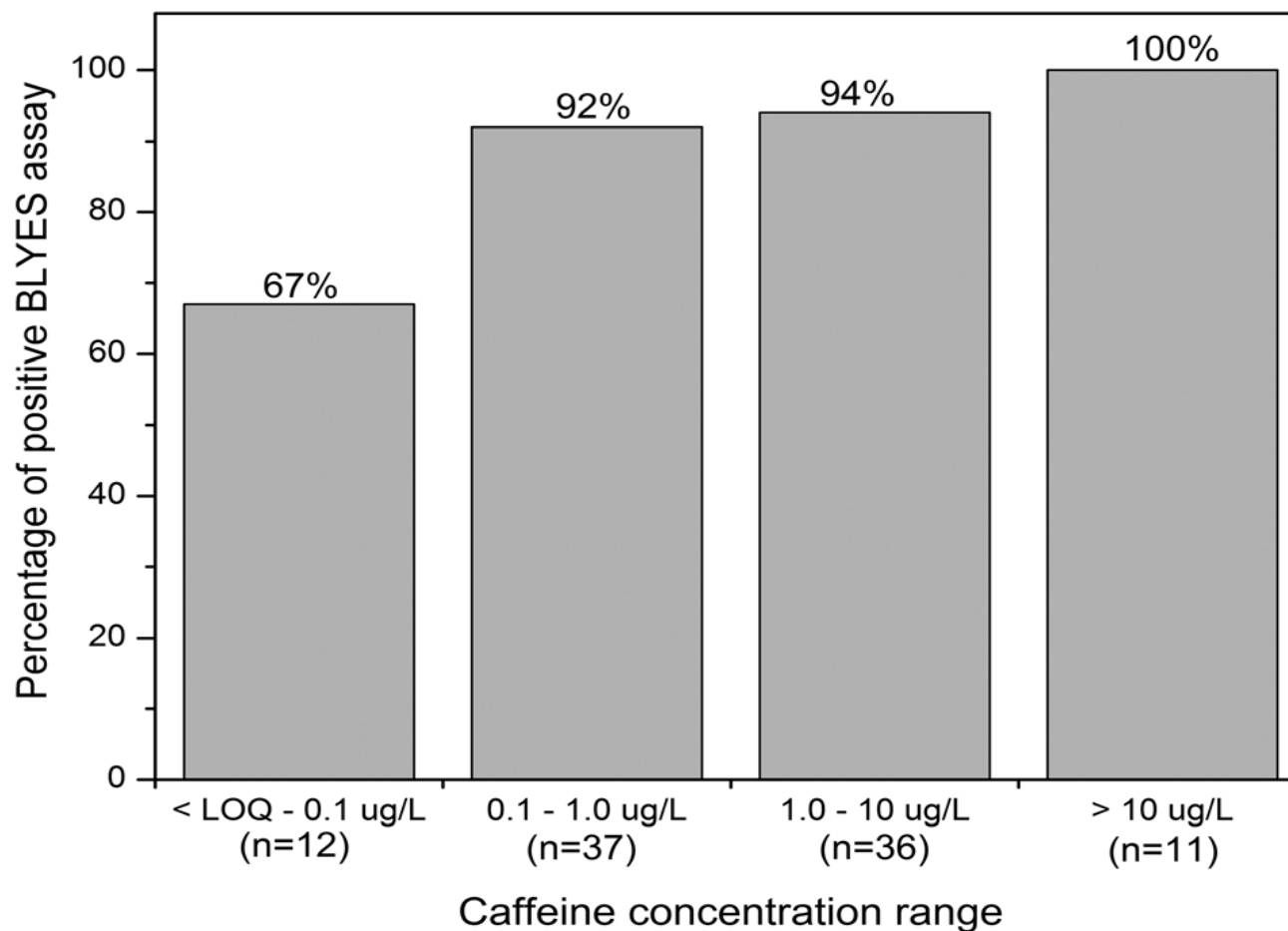


Fig. 3 Percentage of source water samples (*n*) tested positive for the BLYES assay as a function of the caffeine concentration range. A total of 96 samples.

O que pode ser feito?

- ✓ Não lançar de esgoto *in natura* em corpos d'água;
- ✓ Melhora nos sistemas de tratamento de esgoto;
- ✓ Disposição correta de medicamentos vencidos ou indesejados;
- ✓ Gerenciamento adequado de resíduos industriais e da produção animal;
- ✓ Discutir e decidir sobre quando devem ser empregados e quais os hormônios devem ser utilizados...

IV Fórum de Recursos Hídricos – CRQ IV

- **Principais legislações brasileiras que apresentam Padrões de Qualidade de Água para consumo humano referentes a substâncias químicas:**
 - ✓ **Portaria do MS 2914/2011:** Estabelece padrões para água destinada ao consumo humano;
 - ✓ **Resolução CONAMA 357/2005** (águas superficiais): classes que englobam conjunto de usos concomitantes: **consumo humano com ou sem tratamento**, recreação, dessedentação de animais, irrigação, proteção da vida aquática, aquicultura;
 - ✓ **Resolução CONAMA 396/2008** (águas subterrâneas): classes que englobam conjuntos de usos, mas apresentam os VMP por uso separados e consideram LQP (limite de quantificação).



Muito obrigado!

Prof. Dr. Fábio Kummrow – Unifesp - *campus* Diadema

fkummrow@unifesp.br ou fkummrow@gmail.com

