
Antibióticos veterinários e hormônios em águas em área de aplicação de dejetos da suinocultura

Veterinary antibiotics and hormones in water from areas given applications of pig slurry

Adilson Pinheiro¹, Thiago Caique Alves², Vander Kaufmann³, Marcos Rivail da Silva⁴
e Nilza Maria dos Reis Castro⁵

^{1,2,3,4}Fundação Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, SC, Brasil

pinheiro@furb.br; thiago.caique@gmail.com; ambitec.amb@gmail.com; rivail@furb.br

⁵Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Brasil

nilza@iph.ufrgs.br

Recebido: 24/10/14 - Revisado: 19/01/15 - Aceito: 27/03/15

RESUMO

A aplicação de dejetos líquidos de suínos no solo pode provocar degradação ambiental, gerando riscos à saúde humana e animal. Hormônios e antibióticos podem estar presentes nos dejetos aplicados, e quando em contato com seres humanos podem perturbar o sistema endócrino, que consiste na síntese, transporte e produção hormonal. Assim, este trabalho tem por objetivo avaliar o transporte destas espécies químicas pelas águas de escoamento superficial e de drenagem no perfil do solo, a partir de dois lisímetros, com sistemas de plantio diferentes, sob aplicação de dejetos líquidos de suínos. Para isso, os escoamentos de água foram gerados a partir de chuva simulada com elevada intensidade. As concentrações dos hormônios estrona, estradiol e 17 α -etinilestradiol e os antibióticos veterinários toltrazuril, sulfadimidina, doxiciclina, clortetraciclina, tetraciclina e oxitetraciclina foram determinadas com Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência e observou-se apenas 3 ocorrências com concentração acima do limite de detecção, sendo uma de escoamento superficial e duas na drenagem. Foram detectadas ocorrências de hormônios e antibióticos tanto no escoamento superficial quanto no de drenagem abaixo do limite de quantificação. Os resultados não permitiram evidenciar a influencia do sistema de plantio no transporte destas moléculas no solo.

Palavras Chave: Resíduos de suínos. Transporte de poluentes. Qualidade da água

ABSTRACT

The application of pig slurry to soil can lead to environmental degradation, generating risks to human and animal health. Hormones and antibiotics may be present in slurries which may alter the human endocrine system and the synthesis, transport and production of hormones. The present work evaluates the transport of such chemical compounds in surface runoff and water draining through soil, by means of two lysimeters with different soil tillage, that also receive applications of pig slurry. Flows of water were generated using simulated rainfall at high intensity. Concentrations of the hormones estrone, estradiol and 17 α -ethynilestradiol, and of the veterinary antibiotics toltrazuril, sulfadimidine, doxycycline, chlortetracycline, tetracycline and oxytetracycline were measured by high-efficiency liquid chromatography. Only three occurrences were observed in which concentrations were above the limit of detection, one in surface runoff and two in soil drainage. Many concentrations of hormones and antibiotics in both surface runoff and soil drainage occurred which were below the limit of quantification. The occurrences of hormones and antibiotics were detected in both runoff as the drain below the quantification limit. The results do not show the influence of tillage systems in the transport of these molecules in the soil.

Keywords: Pig slurry. Pollutant transport. Water quality

INTRODUÇÃO

A ocorrência de hormônios e antibióticos no meio ambiente tem gerado grande preocupação devido aos riscos de degradação da saúde pública e ambiental que eles podem gerar (BILA; DEZOTTI, 2007; BOXALL, 2004). Também conhecidos como disruptores endócrinos, muitos estudos relatam a presença desta classe de substâncias em diferentes matrizes ambientais (DIAZ-CRUZ; LOPEZ DE ALDA; BARCELÓ, 2003; GLASSMEYER et al., 2005; MCARDELL et al., 2003; MADUREIRA et al., 2010).

Porém, tem se dado atenção as áreas agrícolas, as quais são consideradas fontes de poluição de origem difusa (GHISELLI; JARDIM, 2007). Os dejetos líquidos gerados na criação de animais confinados são aplicados no solo, visando à reciclagem de nutrientes. No entanto, outras espécies químicas presentes provocam problemas ambientais, como resistência bacteriana (OHLSEN et al., 2003) e perturbações na biossíntese (PACÁKOVÁ et al., 2009).

O transporte de antibióticos e hormônios no solo pode ocorrer pelo escoamento superficial ou pela lixiviação, gerados após eventos de chuvas intensas. A magnitude dos efeitos desses eventos climáticos depende dos atributos físico-químicos do solo juntamente com o manejo agrícola desenvolvido pelos produtores (KAUFMANN et al., 2014).

A simulação experimental da precipitação tem sido utilizada na literatura para avaliar a mobilidade de moléculas no perfil do solo (QUEIROZ et al., 2011), mostrando que o transporte das substâncias pode ser influenciada pelas características dos analitos e do meio analisado. Kim et al. (2010) investigaram o transporte de sete antibióticos veterinários na água e sedimentos provenientes de escoamento superficial após eventos de precipitação simulados, e observaram a ocorrência de hormônios e antibióticos em amostras líquidas e no sedimento.

No Brasil, poucos estudos têm sido desenvolvidos a fim de quantificar hormônios e antibióticos veterinários após eventos de precipitações intensas em áreas agrícolas. Neste sentido, este estudo teve por objetivo determinar as ocorrências e as concentrações destas espécies químicas no escoamento superficial e de drenagem de água em lisímetros, nos quais foi realizada aplicação de dejetos líquido de suínos.

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido na região noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, na bacia hidrográfica do Rio Potiribu (Figura 1), que vem sendo monitorada desde 1989, pelo Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

As precipitações médias anuais desta região são da ordem de 1826 mm, sendo bem distribuídas ao longo dos meses, sem a identificação de períodos de estiagem (CHEVALLIER; CASTRO, 1991). A temperatura média anual varia entre 18 e 19°C, e apresenta o mês de julho como o mais frio, variando entre 13 e 14°C. O oposto acontece em janeiro, quando a temperatura chega a 24°C. O solo do local é classificado como Latossolo

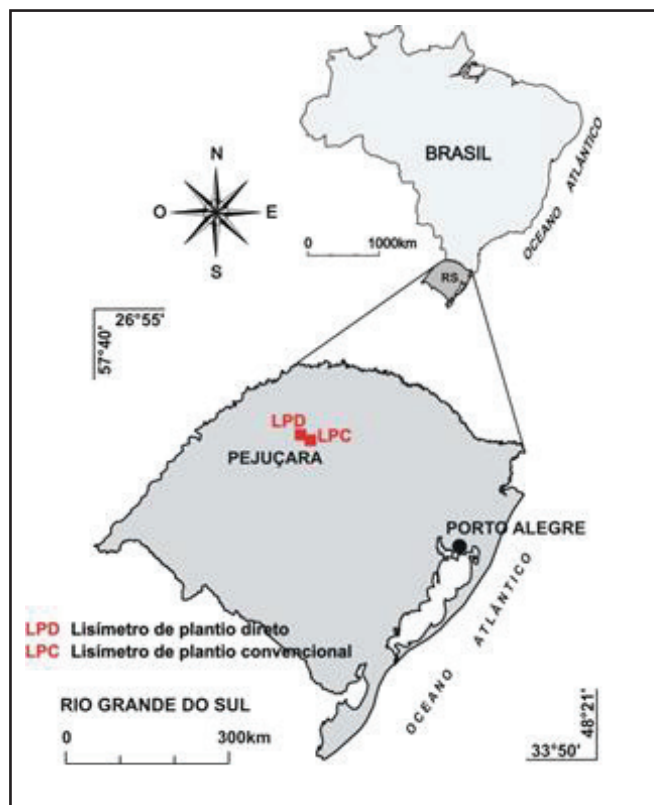


Figura 1. Localização da área experimental e dos lisímetros Plantio Direto (LPD) e Plantio Convencional (LPC)

Vermelho distroférrico, com fração de argila da ordem de 54% e teor de matéria orgânica na camada superficial superior a 3,7%.

Foram utilizados 2 lisímetros volumétricos, construídos de acordo com a metodologia descrita por Oliveira, Castro e Goldenfum (2010), a partir de chapas de acrílico de 1,0 m² e base de 1,0 m e contendo amostras de solo indeformado. Estes lisímetros volumétricos de drenagem permitem a coleta das águas de escoamento superficial e de drenagem. Em um dos lisímetros foi desenvolvido o sistema de plantio direto (PD) e, no outro, plantio convencional (PC).

Os ensaios de precipitações foram realizados a partir de um simulador de chuvas semelhantes ao descrito por Meyer e Harmon (1979). A altura utilizada no simulador foi de 2,65 m. Os ensaios foram feitos com duração média de 75 minutos, sendo que a cada 10 minutos foram realizadas as coletas de amostras de água do escoamento superficial e de drenagem.

O experimento compreendeu quatro ensaios de precipitação, sendo 2 deles no outono, e 2 no inverno. A superfície do solo dos lisímetros estava coberta com aveia preta, resteva de aveia, solo descoberto e aveia preta, respectivamente a cada ensaio. Cerca de 12 horas antes da realização dos ensaios de simulação de chuva, dejetos líquidos da suinocultura foram aplicados, em doses de 50 ton ha⁻¹. Esta dosagem é recomendada pela Fundação do Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina através da Instrução Normativa no 11 de 2009. O dejetos líquido suíno foi coletado na saída da lagoa facultativa de um sistema de tratamento (Esterqueira). O sistema apresenta tempo de retenção hidráulica de 120 dias.

As precipitações foram aferidas com um recipiente

de alumínio, posicionado sobre o lisímetro, no final de cada ensaio. Para isso, coletou-se a água proveniente da simulação durante 5 minutos. O recipiente possui formato quadrado, com 1,21 m³ e espessura da parede de 0,001 m, e através do volume coletado, aferiu-se a precipitação simulada. As vazões de escoamento superficial e de drenagem foram observadas através de volumetria. Os volumes escoados foram coletados com recipientes de polietileno de 920 mL. O tempo de coleta, para cada amostra foi cronometrado. As coletas para aferição de vazão foram realizadas em intervalos de 5 min.

Amostras de água dos escoamentos superficiais e de drenagem foram coletadas em frascos de polietileno de 300 mL, condicionadas em caixas de isolamento térmico refrigeradas, transportadas ao laboratório e imediatamente analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplado com detector de Diodo Array (CLAE/DAD), Dionex® Ultimate 3000, conectado a uma coluna C18 Acclaim 120Å (5 µm, 4,6 x 150 mm). Os cromatogramas foram interpretados pelo software Chromleon® versão 6.80.

O limite de quantificação (LQ) foi determinado a partir da média, desvio padrão e coeficiente angular da curva de calibração, multiplicado por 10, e o limite de detecção (LD) foi determinado igualmente, porém multiplicado por 3,14 conforme recomendado por Kowalski et al. (2003). O LD indica a ocorrência para o analito e, a condição < LD indica que ocorre uma resposta cromatográfica que não assegura o seu resultado, porém caracteriza uma possibilidade de ocorrência. A condição ≥ LQ indica que a concentração do analito é quantificável, enquanto que < LQ indica que o analito foi detectado, mas a quantificação da sua concentração não é assegurada com precisão.

Os procedimentos analíticos empregados para as espécies químicas são os descritos a seguir.

- Análise de hormônios e toltrazuril: As condições analíticas para a determinação de hormônios e toltrazuril, foram realizadas a partir de Verbinnen, Nunes e Vieira (2010). Os eluentes utilizados foram acetonitrila e água, numa proporção de 54:46, com fluxo de 1 mL min⁻¹, o tempo de análise foi de 20 minutos e o comprimento de onda para os hormônios foi de 280 nm, e para o toltrazuril foi de 244 nm.

- Análise de tetraciclina: Seguiu-se o método Dionex #76, Tetracyclines in Pork (DIONEX, 2010). As tetraciclina, foram determinadas, utilizando acetonitrila e ácido fosfórico (0,15%, pH 2,15), na proporção de 10:90, fluxo de 1 mL min⁻¹, seguindo para 45% acetonitrila e 55% ácido fosfórico e fluxo de 1,2 mL min⁻¹ em 14 minutos.

- Análise de sulfadimidina: Foi realizada de acordo com Santos, Pizzolato e Cunha (2007), utilizando acetonitrila e água na proporção de 30:70 e fluxo de 0,250 mL min⁻¹. A análise de sulfadimidina apresentou tempo de 18 minutos, e o comprimento de onda para a sulfadimidina foi de 270 nm.

Os padrões utilizados foram: estrona (99%), estradiol (98%), 17α-etinilestradiol (98%), clortetraciclina (87%), doxiciclina (98%), oxitetraciclina (99%), sulfadimidina (99%), tetraciclina (88%), toltrazuril (99,7%), obtidos da Sigma-Aldrich®. Os reagentes usados foram Acetonitrila (UV-IR-HPLC-isocratic, Panreac), Ácido Fósforico (H3PO4) (P.A, Dinâmica).

Todas as soluções e solução-padrão foram preparadas

com água ultrapura (Direct-Q® 3 UV, Millipore) de resistividade 18,2 MΩ cm (a 25 °C).

Na análise dos cromatogramas dos padrões na concentração de 15 ng L⁻¹ dos antibióticos, ciclinas e sulfadimidina e hormônios, observou-se adequada separação do sinal cromatográfico das substâncias analisadas (Figura 2). A partir destes sinais foram elaboradas as curvas analíticas de calibração para cada substância, utilizando-se concentrações dos padrões em diferentes valores nas amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A performance de procedimentos analíticos cromatográficos é avaliada por fatores, como a linearidade, sensibilidade, limites de detecção e de quantificação. As quantificações de amostras são realizadas através de uma regressão linear obtida a partir da análise de diferentes padrões. Os limites de detecção e de quantificação indicam a sensibilidade com a qual a metodologia é capaz de detectar hormônios e antibióticos em matrizes ambientais complexas (GROS; RODRIGUEZ-MOZAZ; BARCELÓ, 2013).

Os coeficientes de determinação de Pearson obtidos com modelo de regressão linear para cada curva de calibração do analito alvo foram superiores a 0,984, indicando adequada representação dos métodos analíticos utilizados. Em metodologias utilizando detecções mais apuradas notam-se coeficientes semelhantes aos obtidos neste trabalho (MARTINEZ et al., 2013). Ao realizar a mesma comparação, com os parâmetros limites de detecção e de quantificação (Tabela 1), observou-se sensibilidade equivalente a outros trabalhos, capacitando a metodologia para quantificação de amostras ambientais complexas nas quais há ocorrência de hormônios e antibióticos em faixas de concentração de ng.L⁻¹ a µg.L⁻¹ (DE ALDA; BARCELÓ, 2000; GROS; RODRIGUEZ-MOZAZ; BARCELÓ, 2013).

Tabela 1 - Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) dos analitos

Analitos	LD (ng.L ⁻¹)	LQ (ng.L ⁻¹)
E1	36,5	121,7
E2	28,4	94,8
EE2	18,4	61,2
TTL	8,7	28,9
SDM	9,7	32,2
CTC	3,3	11,1
DC	5,9	19,9
OTC	1,8	6,1
TC	1,8	6,1

E1 – Estrona; E2 – Estradiol; EE2 - 17α-etinilestradiol; TTL – Toltrazuril; SDM – Sulfadimidina; CTC - Clortetraciclina; DC – Doxiciclina; OTC – Oxi-tetraciclina; TC – Tetraciclina.

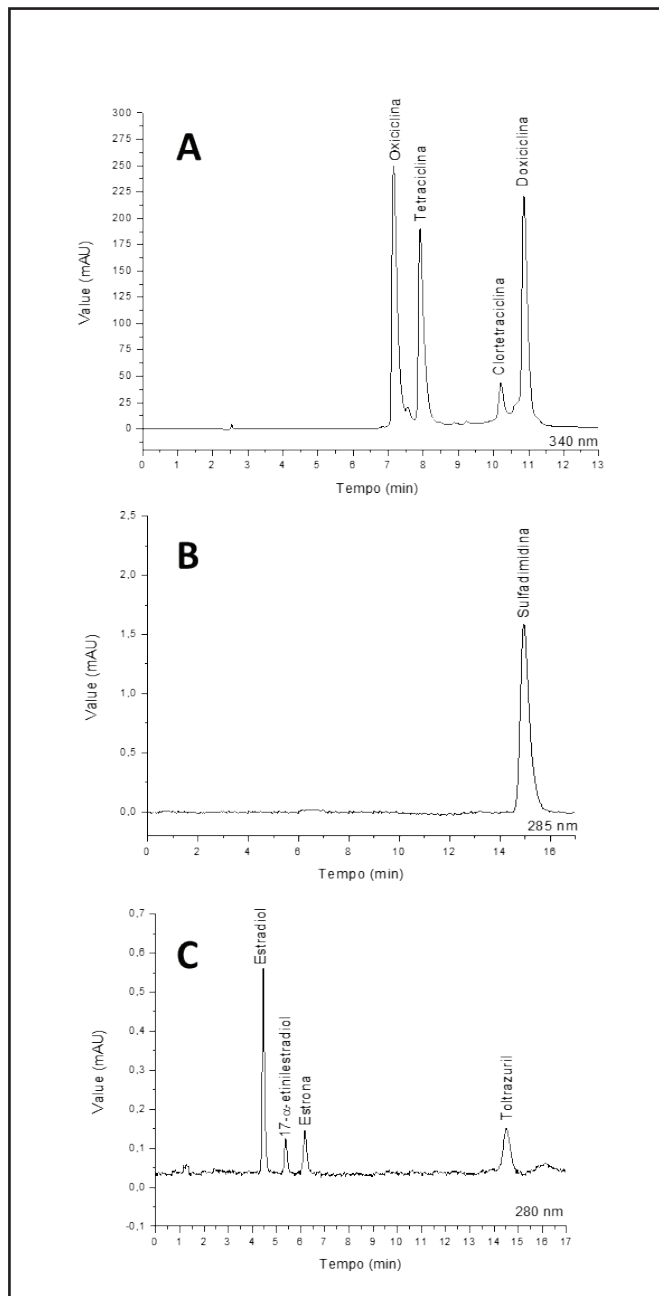


Figura 2 - Cromatogramas dos antibióticos (A), sulfadimidina (B) e hormônios (C)

As intensidades das precipitações simuladas variaram entre 51,32 e 84,30 mm h⁻¹. Estas intensidades de precipitação representam eventos pluviosos na região, com período de retorno superior a 100 anos (SAMPAIO, 2011). Foi projetada a realização de ensaios com intensidades constantes, no entanto, variações ocorreram devido a diferentes fatores, difíceis de serem controlados, como variação da corrente elétrica e ventos durante os ensaios de simulação. Em três simulações não foram gerados escoamentos superficiais, sendo dois no lisímetro com plantio convencional e um no lisímetro com plantio direto, conforme é apresentado na figura 3.

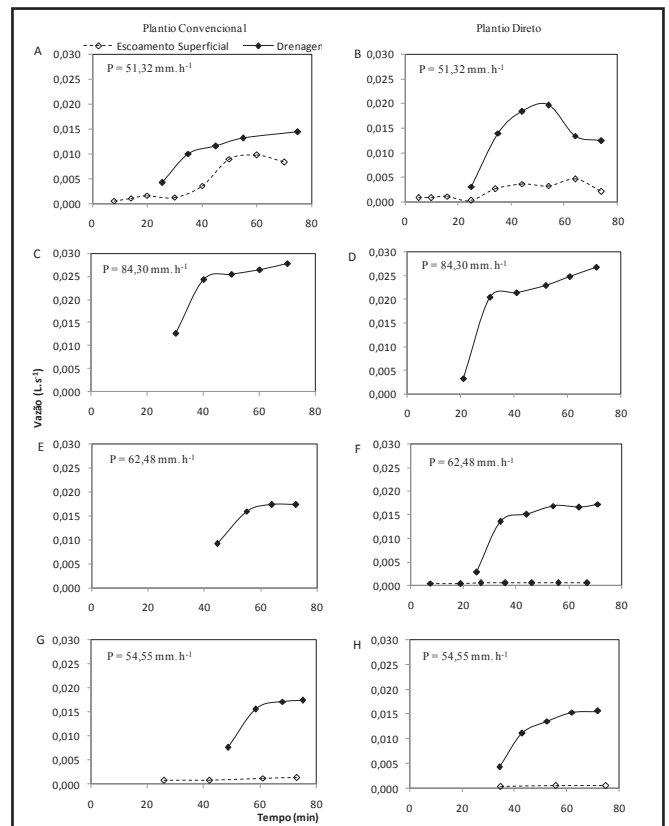


Figura 3 - Vazão do escoamento superficial e de drenagem nos ensaios de simulação de chuva: 1º ensaio (A e B), 2º ensaio (C e D), 3º ensaio (E e F) e 4º ensaio (G e H)

A geração do escoamento superficial é controlada por vários fatores físicos do solo, como topografia e propriedades da superfície do solo e dos processos dinâmicos ou funcionais, como a capacidade de água para mover-se através da superfície do solo (ARMAND et al., 2009). A rugosidade superficial e a presença de plantas e resíduos na superfície do solo também oferecem resistência hidráulica ao escoamento (APPELS; BOGAART; VAN DER ZEE, 2011) e dessa maneira quanto maior o tempo de empoçamento maior será a chance da água empoçada infiltrar e com isso é retardado o tempo de início e o volume escoado superficialmente.

As vazões do escoamento de drenagem foram superiores aquelas do escoamento superficial. A vazão máxima do escoamento superficial ocorreu no lisímetro com plantio convencional, com intensidade de precipitação de 51,32 mm h⁻¹, com cultivo de aveia preta, cujo valor foi de 0,0098 L s⁻¹. Para o escoamento de drenagem, a vazão máxima foi registrada no lisímetro com plantio convencional, na segunda série de ensaios, cujo valor foi de 0,0278 L s⁻¹. Nesta simulação, também ocorreu a vazão máxima no lisímetro com plantio direto, com valor de 0,0269 L s⁻¹. Estes resultados corroboram aqueles obtidos por Kaufmann et al. (2014). Eles demonstraram que a mobilização do solo influencia na geração dos escoamentos superficial e de drenagem.

Na segunda série de ensaio, a intensidade de precipitação foi a mais elevada, com o valor de 84,30 mm h⁻¹. Neste ensaio, a superfície do solo continha resíduos culturais da aveia preta.

Igualmente, não houve geração de escoamento superficial no lisímetro com plantio convencional, que apresentava solo nu, na terceira série de ensaios. Nesta simulação, a vazão máxima do escoamento superficial no lisímetro com plantio direto foi de $0,00056 \text{ L s}^{-1}$.

No escoamento superficial, apenas a sulfadimidina foi quantificada, com concentração de $65,5 \text{ ng L}^{-1}$, no terceiro ensaio efetuado no lisímetro com plantio direto, 26,5 min após o início da simulação de chuva (Tabela 2). No escoamento de drenagem também somente foram quantificadas concentrações em duas amostras, sendo uma no sistema de plantio convencional, do terceiro ensaio e, outra no sistema de plantio direto do segundo ensaio. Nos quatro ensaios foram coletadas 177 amostras de água do escoamento superficial e 261 amostras no escoamento de drenagem, nas quais foram determinadas as concentrações de hormônios e de antibióticos. Assim, constatou-se que a frequência de quantificação de hormônios e antibióticos no escoamento superficial foi baixa. Estes resultados podem ser comparados com aqueles obtidos em ensaios de simulação de chuvas por Kim et al. (2011). Eles detectaram a tetraciclina, encontrada cinco vezes, no intervalo de tempo entre 5 e 25 min., com concentração compreendida $0,12$ a $0,01 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Para clortetraciclina, o intervalo de tempo de detecção foi de 5 a 45 min., com concentração compreendida entre $0,09$ e $0,01 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e a sulfadimidina foi determinada no intervalo de 60 min., com

concentração no intervalo de $3,45$ a $0,17 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Gotardo et al. (2014) e Oliveira, Pinheiro e Veiga (2015) também obtiveram baixa frequência de detecção e quantificação de hormônios e de antibióticos em amostras de solução do solo que teve a aplicação de dejetos líquidos suínos.

No entanto, observa-se que, em geral, foram obtidas respostas cromatográficas, indicando a possibilidade de ocorrência do analito (Tabela 3). O toltrazuril apresentou o maior número de respostas cromatográficas, sendo 17 nas amostras de água do escoamento superficial e 14 no escoamento de drenagem.

No primeiro ensaio, respostas cromatográficas do toltrazuril foram obtidas em 29 amostras, 14 vezes no plantio direto e outras 15 vezes no plantio convencional. Os hormônios estrona e 17α -etinilestradiol foram detectadas 2 e 1 vezes respectivamente. A sulfadimidina também só apresentou resposta cromatográfica uma única vez, no primeiro ensaio. As outras moléculas não apresentaram respostas cromatográficas. Na segunda série de ensaios, obteve-se resposta cromatográfica para todos os analitos, nos dois lisímetros, sendo que o toltrazuril apresentou resposta em apenas uma coleta, sendo a mesma no plantio direto. Os antibióticos apresentaram número elevado de sinais cromatográficos nas coletas de plantio convencional, clortetraciclina (5), doxiciclina (4), oxitetraciclina (3), tetraciclina (3), sulfadimidina (3), já os hormônios estrona (4), 17β -estradiol (1) e 17α -etinilestradiol (1). No plantio direto, a tetraciclina foi à

Tabela 2 - Analitos encontrados nas amostras de águas de escoamento superficiais e de drenagem nos lisímetros da bacia do Potiribu

Analito	n	n.d.	< LD	< LQ ¹	\geq LQ ¹
Escoamento Superficial					
Estrona	38	38			
Estradiol	38	36	2		
17α -etinilestradiol	38	36	1	(32,1; PD (3); 26,5 min)	
Toltrazuril	38	21	17		
Sulfadimidina	38	35	2		(65,6; PD (3); 26,5 min)
Clortetraciclina	38	34	4		
Doxiciclina	38	34	4		
Oxitetraciclina	38	31	7		
Tetraciclina	38	34	4		
Escoamento de drenagem					
Estrona	48	43	4		(733,6; PC (3); 64 min)
Estradiol	48	46	2		
17α -etinilestradiol	48	38	8	(25,3; PD (3); 25 min)	(235,4; PD (2); 31 min)
Toltrazuril	48	34	14		
Sulfadimidina	48	46	2		
Clortetraciclina	48	46	2		
Doxiciclina	48	44	4		
Oxitetraciclina	48	46	2		
Tetraciclina	48	44	4		

¹ entre parênteses está indicada a concentração em ng L^{-1} , o lisímetro no qual ocorreu (PD = plantio direto; PC = plantio convencional), a ordem do ensaio e o instante de tempo da coleta da amostra; n é o número de amostras, nd indicada que não foi detectada, LD é o limite de detecção e LQ é o limite de quantificação.

Tabela 3. Número de amostras com respostas comatográficas abaixo do limite de detecção

Analito	Ensaio 1		Ensaio 2		Ensaio 3		Ensaio 4	
	PD	PC	PD	PC	PD	PC	PD	PC
Estrona		2		4				
Estradiol				1				3
17 α -etinilestradiol		1		1	2	2	3	
Toltrazuril	14	15	1				1	
Sulfadimidina		1		3				
Clortetraciclina			1	5				
Doxiciclina			4	4				
Oxitetraciclina			1	3	4			
Tetraciclina			5	3				

PC – Plantio Convencional; PD – Plantio Direto

molécula que mais vezes apresentou resposta, tendo aparecido em cinco amostras, seguida da doxiciclina de quatro amostras.

Dois aspectos devem ser considerados em relação a estes resultados. Primeiro, no período de realização do segundo ensaio, os lisímetros continham resteva de aveia. Isto poderia indicar que os resíduos deixados sobre o solo promoveram a retenção dos antibióticos veterinários e dos hormônios, de modo que eles não foram disponibilizados para transporte pelos escoamentos superficial e de drenagem. Segundo, o toltrazuril que tinha apresentado inúmeras respostas cromatográficas no ensaio anterior, neste não foi detectado no lisímetro com plantio convencional e apenas uma vez no plantio direto. Isto pode indicar que a composição do resíduo varia ao longo do tempo. A presença nos antibióticos veterinários e hormônios não foram determinados antes da aplicação dos resíduos no solo.

No terceiro e no quarto ensaio de simulação de chuva poucos analitos foram encontrados, sendo observadas as presenças do hormônio 17 α -etinilestradiol, duas vezes no plantio direto e convencional, e do antibiótico oxitetraciclina, quatro vezes no plantio direto. No último ensaio também poucos analitos apresentaram algum sinal cromatográfico, sendo eles, o toltrazuril apresentando um único sinal cromatográfico no plantio direto, e os hormônios 17 β -estradiol com três respostas cromatográficas, no plantio convencional e 17 α -etinilestradiol também com três respostas, mas no lisímetro de plantio direto.

A frequência de ocorrência de concentrações detectáveis, quantificáveis ou com sinal cromatográfico obtida neste estudo mostra que os solos ou a ocorrência de chuvas intensas imediatamente após a aplicação de dejetos líquidos da suinocultura interferem na magnitude dos impactos gerados ao meio ambiente. Pinheiro et al. (2013) determinaram as concentrações dos mesmos analitos em águas de escoamento superficial e de drenagem em um Cambissolo, submetido a chuvas naturais. A frequência de detecção e as concentrações detectáveis e quantificáveis foram significativamente mais elevadas. As concentrações variaram entre 4,6 e 1350,8 ng L⁻¹.

O Latossolo apresenta textura muito argilosa, com características morfológicas, físicas e químicas bastante homogêneas e, elevado teor de matéria orgânica na camada superfi-

cial. O Cambissolo apresenta textura argilosa. No local onde o experimento foi realizado com chuva natural, a composição granulométrica apresenta fração de argila de cerca de 44% e teor de matéria orgânica na camada superficial da ordem de 2,4%. No estudo Latossolo com chuvas simuladas, os analitos analisados podem ter sido retidos pela matéria orgânica contida nos dejetos líquidos da suinocultura. Eles podem ser liberados, a partir da degradação da matéria orgânica, sendo disponibilizados para transporte pelo escoamento superficial e de drenagem ao longo do tempo, conforme foi determinado pelo Pinheiro et al. (2013), mas com cinética de transformação mais lenta.

As respostas cromatográficas foram transformadas em valores numéricos, a partir da curva analítica de calibração de modo a potencializar a comparação entre os lisímetros e escoamentos (Figura 4). As maiores ocorrências encontradas foram dos hormônios estrona no sistema de plantio convencional, seguida pela ocorrência de 17 α -etinilestradiol no sistema de plantio. Estes dois hormônios apresentam coeficientes da isoterma linear (kd) relativamente baixos, variando entre 2,4 e 2,9 (PAN; NING; XING, 2009), fazendo com que eles tenham baixa adsorção pelos constituintes do solo.

A análise da frequência de ocorrência e das concentrações médias calculadas com o apoio dos sinais cromatográficos evidenciam tendências de existência de diferenças entre os sistemas de plantios e entre os escoamentos. No entanto, estas análises são muito frágeis devido às incertezas advindas dos sinais cromatográficos. Por outro lado, vale ser ressaltado que a simulação de chuvas intensas pouco tempo após a aplicação de dejetos líquidos de suínos não gerou concentrações expressivas de hormônios e antibióticos nos escoamentos superficiais e de drenagem. Do mesmo modo, o intervalo de tempo superior a 60 dias entre as aplicações também não contribuiu com o aumento das concentrações. Isto pode ser devido à redução da massa disponível no solo, provocado por processo de degradação dos compostos. Oliveira, Pinheiro e Veiga (2015) e Pinheiro et al. (2013) determinaram concentrações detectáveis de hormônios e antibióticos, em geral, nos primeiros 30 dias após a aplicação do dejetos líquido de suíno na superfície do solo.

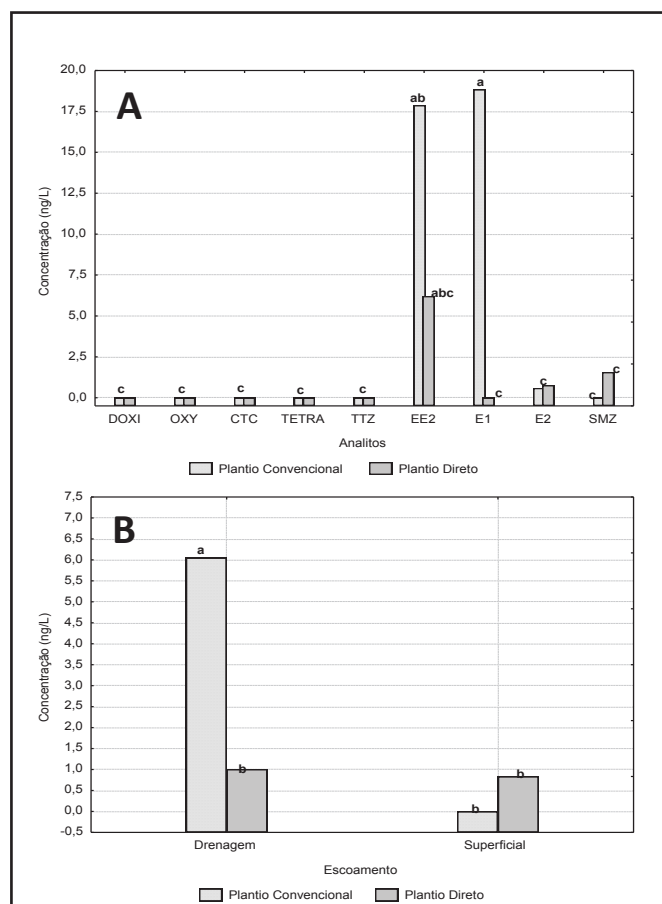


Figura 4 - Médias das ocorrências dos analitos em relação ao sistema de plantio (A) e dos tipos de escoamentos em relação ao sistema de plantio (B)

CONCLUSÕES

A simulação de chuvas intensas após a aplicação de dejetos líquidos de suínos gerou escoamentos superficiais e de drenagem, sendo a geração do primeiro escoamento influenciada pela presença de resíduos vegetais.

A frequência de concentrações quantificadas de hormônios e de antibióticos nas amostras de água dos escoamentos foi baixa ou nula, demonstrando que a ocorrência de chuvas intensas pouco tempo após a aplicação de dejetos líquidos de suínos não provocou o transporte significativo das espécies químicas analisadas.

Os valores numéricos dos sinais cromatográficos associados às concentrações quantificadas e detectadas evidenciaram a existência de tendências de diferenças entre os sistemas de plantios e entre os escoamentos. No entanto, as incertezas na extrapolação da curva analítica não permitem estabelecer conclusões específicas. Procedimentos experimentais diferentes precisam ser realizados visando à comprovação destas diferenças.

AGRADECIMENTOS

A FAPESC, Termos de Outorga 17419/2011-0 e TR2012000488, pelo suporte financeiro ao desenvolvimento do trabalho, ao CNPq, processo 303472/2014-6, pela bolsa de produtividade de pesquisa e, a CAPES, programas PROAP pela concessão de bolsas de mestrado.

REFERENCIAS

APPELS, W. A.; BOGAART, P. W.; VAN DER ZEE, S. E. A. T. M. Influence of spatial variations of microtopography and infiltration on surface runoff and field scale hydrological connectivity. *Adv. Water Resour.*, v. 34, n. 2, p. 303-313, Feb. 2011.

ARMAND, R.; BOCKSTALLER, C.; AUZET, A.; VAN DIJK, P. Runoff generation related to intra-field soil surface characteristics variability: Application to conservation tillage context. *Soil Tillage Res.*, v. 102, n. 1, p. 27-37, Jan. 2009.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Quím. Nova*, v. 30, n. 3, p. 651-666, maio/jun. 2007.

BOXALL, A. B. A. The environmental side effects of medication. *EMBO Rep.*, v. 5, n. 12, p. 1110-1116, Dec. 2004.

CHEVALLIER, P.; CASTRO, N. M. R. As precipitações na região de Cruz Alta e Ijuí (RS-Brasil). In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 10., 1991, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro: ABRH, 1991. p. 183-192.

DE ALDA, M. L.; BARCELÓ, D. Determination of steroid sex hormones and related synthetic compounds considered as endocrine disrupters in water by liquid chromatography-diode array detection-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, v. 892, n. 1-2, p. 391-406, Sept. 2000.

DIAZ-CRUZ, M. S.; LOPEZ DE ALDA, M.; BARCELÓ, D. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *Trends Analyt. Chem.*, v. 22, n. 6, p. 340-351, June 2003.

DIONEX. Tetracycline in pork. DionexApplication #76. D-Library. [S.l.: s.n.], 2010.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no meio ambiente. *Quím. Nova*, v. 30, n. 3, p. 695-706, maio/jun. 2007.

GLASSMEYER, S. T.; FURLONG, E. T.; KOLPIN, D. W.; CAHILL, J. D.; ZAUGG, S. D.; WERNE, S.L.; MEYER, M. T.; KRYAK, D. D. Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: potential for use as indicators of human fecal contamination. *Environ. Sci. Technol.*, v. 35, n. 14, p. 5157-5169, Jul. 2005.

- GOTARDO, R.; PINHEIRO, A.; ALVES, T. C.; KAUFMANN, V.; ARAUJO, I. S. Hormônios e antibióticos no perfil do solo com aplicação de dejetos líquido suíno. *RBRH: revista brasileira de recursos hídricos*, v. 19, n.4, p.226-238, out./dez. 2014.
- GROS, M.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÓ, D. Rapid analysis of multiclass antibiotic residues and some of their metabolites in hospital, urban wastewater and river water by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, v. 1292, p. 173-188, May 2013.
- KAUFMANN, V.; PINHEIRO, A.; CASTRO, N. M. R.; MERTEN, G.; FERNANDES, C. V. S. Runoff from soils under different management and simulated rainfall regimes in southern Brazil. *Hydrol. Sci. J.*, v. 59, n. 12, p. 2173-2185, 2014.
- KIM, S. C.; DAVIS, J. G.; TRUMAN, C. C.; ASCOUGH, J. C.; CARLSON, K. Simulated rainfall study for transport of veterinary antibiotics – mass balance analysis. *J. Hazard. Mater.*, v.175, n. 1-3, p.836-843, Mar. 2010.
- KIM, K. R.; OWENS, G.; KWON, S. I.; SO, K. H.; LEE, D. B.; OK, Y. S. Occurrence and environmental fate of veterinary antibiotics in the terrestrial environment. *Water, Air & Soil Pollut.*, v. 214, p.163–174, 2011.
- KOWALSKI, W. J.; NOWACKA-KRUKOWSKA, H.; DROZDZEWSKA, K.; SILOWIECKI, A.; SZARPAK, A. Application of high performance liquid chromatography (HPLC) for determination of 1,3-dichloropropane-2-ol in food matrices. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, v. 12, p. 51-57, 2003. Supplement 2.
- MCARDELL, C. S.; MOLNARM, E.; SUTER, M. J. F.; GIGER, W. Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.*, v. 37, n. 24, p. 5479-5486, Dec. 2003.
- MADUREIRA, T. V.; BARREIRO, J. C.; ROCHA, M. J.; ROCHA, E.; CASS, Q. B.; TIRITAN, M. Spatiotemporal distribution of pharmaceuticals in the Douro River estuary (Portugal). *Sci. Total Environ.*, v. 408, n. 22, p. 5513-5520, Oct. 2010.
- MARTINEZ, C.; RAMÍREZ, N.; GÓMEZ, V.; POCURULL, E.; BORRULL, F. Simultaneous determination of 76 micropollutants in water samples by headspace solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*, v. 116, n. 15, p. 937-945, Nov. 2013.
- MEYER, L. D.; HARMON, W. C. Multiple intensity rainfall simulator for erosion research on row sideslopes. *Trans. ASAE*, v. 22, p. 100-103, 1979.
- OHLSSEN, K.; TERNES, T.; WERNER, G.; WALLNER, U.; LOFFLER, D.; ZIEBUHR, W.; WITTE, W.; HACKER, J. Impact of antibiotics on conjugational resistance gene transfer in *Staphylococcus aureus* in sewage. *Environ. Microbiol.*, v. 5, n. 8, p. 711-716, Aug. 2003.
- OLIVEIRA, D. A.; PINHEIRO, A.; VEIGA, M. Ocorrência e mobilidade de antimicrobianos e hormônios em área agrícola com aplicação de dejetos de suínos. *Rev. Bras. Engenharia Agrícola Ambiental*, 2015. Submetido.
- OLIVEIRA, N. T.; CASTRO, N. M. R.; GOLDENFUM, J. A. Influência da palha no balanço hídrico em lisímetros. *RBRH: revista brasileira de recursos hídricos*, v. 15, n. 2, p. 93-103, abr./jun. 2010.
- PACÁKOVÁ, V.; LOUKOTKOVÁ, L.; BOSÁKOVÁ, Z.; STULIK, K. Analysis for estrogens as environmental pollutants - a review. *J. Separation Sci.*, v. 32, n. 5-6, p. 867-882, Mar. 2009.
- PAN, B.; NING, P.; XING, B. Sorption of pharmaceuticals and personal care products – Part V. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, v. 16, n. 1, p. 106-116, Jan. 2009.
- PINHEIRO, A.; ALBANO, R. M. R.; ALVES, T. C.; KAUFMANN, V.; SILVA, M. R. Veterinary antibiotics and hormones in water from application of pig slurry to soil. *Agricultural Water Manag.*, v. 129, p. 1-8, Nov. 2013.
- QUEIROZ, G. M. P.; SILVA, M. R.; BIANCO, R. J. F.; PINHEIRO, A.; KAUFMANN, V. Transporte de glifosato pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola. *Quím. Nova*, v. 34, n. 2, p. 190-195, 2011.
- SAMPAIO, M. V. *Especialização dos coeficientes das equações de chuvas intensas em bacias hidrográficas do Rio Grande do Sul*. 2011. 155 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.
- SANTOS, J. H. Z.; PIZZOLATO, T. M.; CUNHA, A. C. B. Desenvolvimento de metodologia analítica para quantificação de fármacos em meio aquático por extração em fase sólida e HPLC. *Rev. Ciênc. Ambientais*, v. 1, n. 2, p. 19-34, 2007.
- VERBENNEN, R. T.; NUNES, G. S.; VIEIRA, E. M. Determinação de hormônios estrógenos em águas potável usando CLAE/DAD. *Quím. Nova*, v. 33, n. 9, p. 1837-1842, 2010.