

INDICADORES ECOTOXICOLÓGICOS PARA ÁGUAS DE CONSUMO HUMANO

Regina Teresa Rosim Monteiro⁽¹⁾:

Profa. Dra. MSIII do Centro de Energia Nuclear na Agricultura/Universidade de São Paulo

Cassiana Maria Reganhan Coneglian

Profa. Dra. Faculdade de Tecnologia UNICAMP, Limeira, SP

Sonia C.N. Queiroz

Dra. Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, SP

Tâmara Guindo messias

Bióloga – Doutoranda, CENA/USP, Piracicaba, SP

Gabriela Helena da Silva

Bióloga – Mestranda, CENA/USP, Piracicaba, SP

Endereço⁽¹⁾: Av. Centenário, 303 – Bairro São Dimas- Piracicaba – São Paulo - CEP: 13416-000 -
Brasil - Tel: +55 (19) 3429-4761 - e-mail: monteiro@cena.usp.br

RESUMO

Testes de toxicidade utilizando organismos vivos, são de alta vantagem em termos de custo e benefício. Mostram com rapidez a qualidade das amostras testadas quanto a toxicidade. Utiliza-se organismos padronizados, de vários níveis tróficos, os quais respondem de maneira diversa aos diversos componentes das amostras ambientais. A qualidade de águas tratadas por ETAs das cidades de Limeira e Piracicaba, SP, foram avaliadas quanto a toxicidade para o microcrustáceo *Daphnia magna*, celenterado *Hydra attenuata*, alga *Pseudokirchneriella subcapitata* e a bactéria *Vibrio fischeri*. As *Daphnias* e as algas mostraram se altamente sensíveis a cloração, as *Hydras* e *Vibrio* mostraram-se resistentes sendo possível ser realizados testes com águas tratadas e cloradas. O tiosulfato de sódio foi utilizado para precipitar o cloro das amostras cloradas, entretanto precipitou também outras substâncias, diminuindo a toxicidade das águas brutas, sem cloro. Análises de resíduos mostrou a presença de herbicidas e trihalometanos nas amostras de água tratada do rio Corumbataí. O crescimento da alga *P.subcapitata* foi inibido em concentrações de atrazina de 7 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, mas não de 3 a 3,7 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os testes toxicológicos são importantes

ferramentas para indicar presença de compostos tóxicos em amostras de água e podem mostrar a qualidade das águas tratadas.

Palavras-chave: trihalometanos, resíduos de herbicidas, Daphnia, Hydra, algas, Vibrio fischeri

INTRODUÇÃO/OBJETIVOS

Através da história, a qualidade das águas tem mostrado ser importante para o bem estar e saúde humana. A sobrevivência dos organismos, a irrigação das culturas para produção de alimentos de boa qualidade, são dependentes da qualidade das águas. Enquanto que regiões menos industrializadas sofrem com doenças transmitidas por microrganismos as regiões industrializadas e mais populosas sofrem com a contaminação dos corpos hídricos por substâncias tóxicas oriundas de efluentes urbanos ou industriais e também das áreas agrícolas, onde são utilizados produtos químicos com variado grau de toxicidade. Assim é importante que composição das águas servidas sejam sempre monitoras. A qualidade das águas pode ser avaliada por análises físicas, químicas e ecotoxicológicas. A aplicação e o uso de herbicidas e fertilizantes durante os diferentes estágios de cultivo da cana-de-açúcar, aliados ao problema da devastação das matas ciliares, têm acarretado, em diferentes graus, impactos sobre os recursos hídricos das áreas adjacentes a essas plantações (ARMAS, et al., 2005 e CORBI et al., 2006). Segundo Monteiro et al. (2008) os herbicidas com alto risco de lixiviação como ametrina, atrazina e simazina foram encontrados em concentrações, cerca de dez vezes superiores aos níveis dos padrões de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ da Portaria MS 518/2004, no manancial utilizado para o tratamento pela ETA de Piracicaba.

O tratamento da água por estações de tratamento de água (ETA) utiliza processos de floculação e decantação, com uso de gás cloro no início do tratamento e cloração final conforme legislação vigente (Portaria Ministerial 518/2004). No processo de tratamento, o cloro pode reagir com compostos orgânicos disponíveis na água e formar subprodutos tóxicos, sendo os mais conhecidos os trihalometanos (TAM), tais como: clorofórmio ou triclorometano (CHCl_3), bromodiclorometano (CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHBr_2Cl), entre outros. A presença de TAM e outros subprodutos, formados no tratamento e na rede de distribuição das águas, é preocupação para a saúde pública, sendo monitorados com bases na Portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde, onde o padrão máximo para água de consumo humano é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$.

Devido à possibilidade da ocorrência de grande variedade de compostos nas águas tratadas este trabalho tem por objetivo analisar a qualidade das águas servidas a parte da população das cidades de Piracicaba e Limeira, SP. Os testes ecotoxicológicos utilizados permitem detectar a presença de substâncias tóxicas para organismos aquáticos (*Daphnia* e *Hydra*) para algas (*Pseudokirchneriella*, antiga *Selenastrum*) e bactéria luminescente *Vibrio fischeri*. Os resíduos dos possíveis poluentes como trihalometanos e herbicidas foram analisados por cromatografia e comparados quanto a resposta dos organismos expostos às amostras de água.

METODOLOGIA

Amostras de águas foram coletadas na forma bruta e tratada, na entrada e na saída das Estações de Tratamento (ETA) de Piracicaba e Limeira, SP, antes e após a cloração, nos meses de março, maio, julho, outubro e dezembro de 2010. A ETA de Piracicaba trata água do rio Corumbataí (RC) e a de Limeira do rio Jaguarí (RJ). Testes de toxicidade para os organismos padronizados *Daphnia magna*, *Hydra attenuata*, *Pseudokirchneriella subcapitata* e *vibrio fischeri* foram realizados com as amostras, logo após a coleta. Análises de resíduos de trihalometanos e herbicidas foram enviadas para análise nos laboratórios de resíduos do CNPMA/Embrapa, Jaguariúna, SP. As amostras de água foram coletadas em frascos plásticos de 1 litro, acondicionadas em caixa térmica com gelo e transportadas ao laboratório de Ecologia Aplicada do CENA. As amostras destinadas à avaliação de toxicidade foram armazenadas a 4°C, sendo analisadas no prazo máximo de dois dias, as amostras destinadas a análises de resíduos foram congeladas a -18°C e transportadas para análise posterior. Os testes de toxicidade seguiram as metodologias descritas na literatura e podem ser encontradas em Santos et al. (2007).

RESULTADOS

Os testes de toxicidade mostraram coerência nos resultados mostrando ser possível análise da água bruta e tratada por alguns dos organismos testados. O cloro presente na água tratada mostrou ser extremamente tóxico para *D. magna* e *P. subcapitata*, não ocorrendo sobrevivência desses organismos. A água filtrada apresentou cloro livre, em níveis baixos, o RC valores entre 0,7 a 0,2 e RJ 0,1 a 0,3 mg L⁻¹. A água tratada o cloro livre variou entre 1,3 a 2,8 para o RC e 0,44 a 1,45 mg L⁻¹ para o RJ. O Oxigênio dissolvido nas diferentes amostras variou entre 6,8 a 10,2, mostrando ser um fator que não interferiu na toxicidade. A temperatura, pH e condutividade

também não mostraram ter correlação direta com a toxicidade. A Tabela 1 mostra os resultados obtidos de concentração letal para 50% dos organismos (CL50) ou de inibição de crescimento (IC50) como porcentagem de diluição da amostra com avaliação a 96 h após início dos testes. Para *D.magna* e *H.attenuata* os testes são agudos e para alga *P.subcaptata* e *V.fischeri* são testes de inibição e considerados crônicos. A água bruta mostrou menor toxicidade que a água tratada (Tabela 1). A toxicidade da água filtrada para *D. magna* variou de extremamente tóxica para não tóxica, sendo tóxica nas amostras do RC em março, maio, outubro e, para as amostras filtradas do RJ, pode-se concluir que não ocorreu toxicidade no período analisado. A água bruta de ambos os rios não apresentou toxicidade para *D. magna*. Para *Hydra*, tanto as amostras de água bruta como filtrada, não apresentaram toxicidade, com exceção em dezembro, 2010 para água bruta e filtrada do RC. Para alga as amostras de água bruta foram tóxicas nos meses de maio, outubro e alta toxicidade nas amostras do RC em dezembro. As amostras de água filtradas do RC foram extremamente tóxicas, durante todo período, não ocorrendo crescimento do número de células e, as do rio Jaguarí também ocorreu alta toxicidade, com exceção nos meses de outubro e novembro (Tabela 1). Os testes com *V.fischeri* foram realizados de março a julho, somente, devido problemas com o aparelho. A bactéria sobrevive na água tratada, mostrou ocorrer inibição de luminosidade em março de 4 e 7% para amostras de águas tratada e filtrada do RC e de 15% para tratada do rio Jaguarí, como as análises de resíduos foram analisadas em outubro, e não ocorreu chuvas durante os cinco dias anteriores à coleta, a provável toxicidade pode ser atribuída a formação de trihalometanos.

Foi utilizado tiosulfato de sódio para precipitação de cloro nas águas tratadas (dados não mostrados), entretanto reduziu a toxicidade também para água bruta, mostrando que outros elementos químicos foram precipitados e/ou neutralizados, mascarando os testes de toxicidade e, portanto, não é possível sua utilização.

A quantificação de trihalometanos (Tabela 2) mostrou que clorofórmio é o principal produto formado após cloração. Para todas as amostras analisadas, a quantidade de trihalometanos esta dentro da legislação, isto é, para águas tratadas os trihalometanos totais devem estar abaixo de 0,1 mg L⁻¹(Portaria Ministerial 518/2004).

As análises de resíduos mostram que os herbicidas aplicados nas culturas ao longo das duas bacias hidrográficas alcançam as águas dos rios (Tabela 3). Como foram analisados somente 14 produtos mais utilizados, podem existir outros, como também outros produtos vindos de efluentes, que não foram analisados, mas podem estar presentes. Por outro lado as ocorrências e concentrações dos herbicidas foram maiores nas amostras de água do RC.

As análises de resíduos mostraram que o tratamento da água não eliminou esses compostos (Tabela 3), sendo encontrado resíduos em µg L⁻¹ de atrazina, simazina, picloram e tebutiuram, 7,24; 1,36, 0,1 e <0,08. A concentração da água bruta não pode ser comparada diretamente com

a água tratada, porque as amostras foram coletadas ao mesmo tempo e, o tempo de residência nas Estações é cerca de dois a três dias. A inibição do crescimento da alga *P. subcaptata* (Tabela 1) pode ser explicada pela presença de resíduos de herbicidas (Tabela 3). Em outubro, a inibição de 50% do crescimento da alga, ocorreu com concentração de 20% da amostras de água, i.e., a amostra diluída em 80% causou inibição do crescimento em 50%. Concluiu-se que a alga, é um bom indicador da presença de herbicidas nas amostras de água.

Tabela 1 – Valores de CL50 e IC50 (%-96 h) para organismos expostos às amostras de água dos rios Corumbataí (RC) e Jaguarí (RJ) tratadas ou não, ano 2010

Amostra	março		maio		julho		Outubro		dezembro		
	RC	RJ	RC	RJ	RC	RJ	RC	RJ	RC	RJ	
<i>Daphnia magna</i>											
Bruta	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	
Filtrada	T	NT	55	NT	NT	NT	35	98	95	NT	
Tratada	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	
<i>Hydra attenuata</i>											
Bruta	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	89	NT	
Filtrada	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	80	NT	
Tratada	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>											
Bruta	NT	NT	66	94	NT	NT	NT	86	33	NT	
Filtrada	T	T	26,04	T	T	T	19,7	70,5	36,22	T	
Tratada	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	

Abreviações: NT= não tóxico; T= tóxico

Tabela 2 – Trihalometanos ($\mu\text{g mL}^{-1}$) nas amostras de água dos rios Corumbataí (RC) e Jaguarí (RJ) em outubro de 2010

Trihalometanos	Rio Corumbataí			Rio Jaguarí			LD	LQ
	Bruta	Filtrada	Tratada	Bruta	Filtrada	Tratada		
Clorofórmio	< LD	0,087	0,027	< LD	0,11	0,044	0,001	0,005
Bromodiclorometano	< LD	0,005	0,003	< LD	0,005	0,004	0,001	0,005
Diclorometano	< LD	< LD	< LD	< LD	0,002	< LD	0,002	0,005
Bromoformio	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,005	0,025

Abreviações LD=limite de detecção; LQ=limite quantificação

Tabela 3 –Resíduos de herbicidas ($\mu\text{g L}^{-1}$) nas amostras de água dos rios Corumbataí (RC) e Jaguarí (RJ) em outubro de 2010

Herbicidas	Rio Corumbataí			Rio Jaguarí			LD	LQ
	Bruta	Filtrada	Tratada	Bruta	Filtrada	Tratada		
Ametrina	0,29	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,008	0,5
Atrazina	8,21	10,31	7,24	< LD	< LD	< LD	0,008	0,5
Simazina	3,04	2,49	1,36	< LD	0,002	< LD	0,080	5,0
Picloram	< LD	< LD	0,10	< LD	< LD	< LD	0,008	5,0
Tebutiurum	<0,01	0,01	< LD	< LD	< LD	< LD	0,080	0,5

Abreviações LD=limite de detecção; LQ=limite quantificação

DISCUSSÃO

Os testes ecotoxicológicos realizados com os organismos *D. magna*, *H. attenuata* e *P.subcaptata*, mostraram coerência nos resultados, as amostras das águas do rio Corumbataí mostram maior toxicidade comparada com as do rio Jaguarí. Trabalhos anteriores, na bacia do Corumbataí, mostram que o uso do solo tem implicação na qualidade das águas desse recurso (ARMAS et al., 2005; CORBI et al., 2006; MONTEIRO et al., 2008, GASPAROTTO et al., 2011). Em dezembro as amostras de água filtrada mostraram toxicidade para todos os organismos, como ocorreram chuvas fortes nos 10 a 5 dias que antecederam a data de coleta de amostras, provavelmente esta toxicidade seja devido a composição das amostras que sofreram contaminação com poluição difusa. As amostras de água bruta não mostraram toxicidade por estar, em época, mais distante da entrada de enxurradas ou águas pluviais. Portanto, é possível afirmar que os testes realizados são sensíveis a presença de substâncias tóxicas, a partir de uma certa concentração e, os organismos mostram sensibilidades diferentes. A retirada do cloro da água tratada, é uma das dificuldades encontradas, precipitação com tiosulfato de sódio, diminuiu a toxicidade das amostras de água bruta, mostrando ocorrer precipitação de outros compostos, além do cloro livre e metodologias por meio de agitação, mostrou ser uma boa alternativa, o cloro livre desaparece entretanto há a preocupação desta metodologia proporcionar o escape de outros compostos voláteis como o clorofórmio, um dos TAM formados com a cloração. Os TAM são substâncias que precisam ser monitoradas, sendo seus efeitos maléficos conhecidos na saúde humana. Santos e Gouveia (2011) mostraram associações entre a presença de trihalometanos na água de abastecimento, fornecida aos municípios da região metropolitana de São Paulo, à aspectos relacionados aos recém-nascidos, como baixo peso ao nascer, prematuridade, malformação congênita, malformação no tubo neural e do sistema nervoso central.

CONCLUSÃO

A qualidade das águas fornecida a população podem ser monitoradas com testes ecotoxicológicos, apontando a presença de substâncias tóxicas como resíduos de herbicidas e trihalometanos, sendo indicado a realização dos testes na água filtrada, com *Daphnia*, *Hydra* e alga, sendo um alarme para presença de substâncias tóxicas antes da cloração final. Os organismos *H. attenuata* e *V. fischeri* mostraram ser resistentes à cloração e podem ser melhor estudados como indicadores para essas amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARMAS, E.D.; MONTEIRO, R.T.R., AMÂNCIO, A.V.; CORREA, R.M.L.; GUERCIO, M.A. 2005. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. *Química Nova*, v. 28, p. 975- 982.
- CORBI, J.J.; STRIXINO, S.T.; SANTOS, A.; GRANDE, M.D. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana-de-açúcar. *Química Nova*, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 61-65, 2006.
- MONTEIRO, R. T. R.; ARMAS, E. D.; QUEIROZ, S. C. N. Lixiviação e contaminação das águas do rio Corumbataí por herbicidas. In: KARAM, D.; MASCARENHAS, M. H.T.; SILVA, J. B. A ciência das plantas daninhas na sustentabilidade dos sistemas agrícolas. Viçosa: SBCPD, 2008. 381 p.
- GASPAROTTO, F. A.; CANALE i.; MONTEIRO,R.T.R. (2011). Avaliação ecotoxicológica e microbiológica da água de Nascentes urbanas em Piracicaba, SP. In: XV EXPOSIÇÃO DE EXPERIÊNCIAS MUNICIPAIS EM SANEAMENTO, Campinas – SP. 41ª. Assembleia Nacional da ASSEMAE. 2011, 7p.
- SANTOS, M. A. P. F.; VICENSOTTI, J.; MONTEIRO, R. T. R. (2007). Sensitivity of NaCl of four test organisms: *Chironomus xantus*, *Daphnia magna*, *Hydra attenuata* and *Pseudokirchneriella subcapitata*, as an alternative to reference toxicants. *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology* 2:229-236.