

1544 – MONITORAMENTO NÃO-ALVO DE MICROCONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE NO RIO JUNDIAÍ-SP

Antonio Ilderlânio de Sousa Leite⁽¹⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Cariri (UFCA). Mestrando em Engenharia Civil com ênfase em Saneamento e Ambiente pela FECFAU (UNICAMP).

Lucília Vilela de Melo

Graduação em Farmácia pela Universidade São Francisco (USF). Mestre em Biociências e Tecnologia de Produtos Bioativos pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Carla Beatriz Grespan Bottoli

Graduação em Química Industrial pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Doutorado em Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Livre Docente no Instituto de Química (UNICAMP)

Ricardo de Lima Isaac

Engenheiro Civil (UNICAMP). Mestre em Engenharia Civil, Hidráulica e Sanitária pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (POLI-USP). Doutor em Engenharia Civil, Hidráulica e Saneamento pela EESC da Universidade de São Paulo.

Endereço⁽¹⁾: Rua Saturnino de Brito, S/N – Cidade Universitária - Campinas - SP - CEP: 13083-889 - Brasil - Tel: (19) 3521-2305 - e-mail: ilderlanioleiteadm@gmail.com

RESUMO

Este artigo apresenta os resultados de um monitoramento não-alvo realizada por meio de cromatografia líquida de alta resolução acoplada ao espectrômetro de massas para identificar contaminantes emergentes no rio Jundiaí-SP. A presença de uma ampla variedade de contaminantes foi identificada, refletindo o intenso uso e ocupação do solo na bacia, afetada pelo descarte inadequado de efluentes e lixiviados de diversas origens. A presença de agrotóxicos na bacia hidrográfica do rio Jundiaí é uma preocupação ambiental e de saúde pública, sendo necessário constante monitoramento e controle do uso desses produtos. A detecção de fármacos no rio Jundiaí está associada a diversas fontes, incluindo esgotos domésticos, efluentes hospitalares, lixiviados de aterros sanitários e drenagem superficial agrícola. Os produtos químicos industriais também demonstraram relevância no monitoramento, dado que alguns compostos do grupo dos ftalatos já constam em listas internacionais como contaminantes com potencial de desregulação endócrina. A conscientização da população sobre o descarte adequado de resíduos e o uso racional de fármacos e agrotóxicos é uma das principais medidas para reduzir esses impactos, além da implementação de tecnologias eficientes para o tratamento de esgotos. A identificação desses contaminantes possibilita a tomada de decisão para a proteção dos corpos hídricos e a preservação do meio ambiente, sendo fundamental a adoção de medidas preventivas e corretivas para minimizar a presença dessas substâncias nos corpos hídricos e garantir a qualidade da água do rio Jundiaí.

PALAVRAS-CHAVE: microcontaminantes emergentes; análise não-alvo; fármacos; agrotóxicos; químicos industriais; rio Jundiaí.

INTRODUÇÃO

A ocorrência de contaminantes orgânicos de origem antrópica em ambientes naturais tem se mostrado uma questão relevante para a comunidade científica nas últimas décadas. A detecção desses compostos tornou-se frequente e, apesar de serem encontradas em corpos hídricos em concentrações baixas, na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou ng L^{-1} , os processos convencionais de tratamento de água e esgoto não são capazes de eliminar essas substâncias de forma efetiva, resultando em sua acumulação no meio ambiente. (LIMA *et al.*, 2017; NAM *et al.*, 2014).

O constante lançamento nos corpos hídricos, seja em mananciais superficiais ou subterrâneos, de efluentes domésticos e industriais, efluentes hospitalares, e atividades da agricultura e pecuária, carregados pela água da chuva ou lixiviados, colaboram com a presença desses compostos químicos na água. Associado à ampla gama de compostos presentes, com diferentes famílias químicas e características físico-químicas distintas, torna o problema ainda mais complexo (LUO et al., 2014; PITARCH et al, 2016).

Alguns dos compostos comumente detectados em matrizes ambientais, como agrotóxicos, alguns plastificantes e químicos industriais, estão inseridos em normas e regulamentações nacionais e internacionais. No entanto, tais contaminantes, em sua maioria, como produtos de beleza e cuidado pessoal, fármacos, drogas ilícitas, conservantes de alimentos e contrastes de raios-X, não são regulamentados e não fazem parte dos protocolos de monitoramento rotineiros, sendo considerados contaminantes emergentes (POSTIGO; BARCELÓ, 2015; THOMAIDI et al., 2015).

O desenvolvimento de técnicas para detecção e quantificação de compostos em concentrações tão reduzidas foi possibilitado pelo avanço da química analítica. Destaca-se entre as técnicas a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *high performance liquid chromatography*) conjuntamente com a espectrometria de massas (MS), que possibilita um resultado preciso e com alta resolução (XIE et al., 2021).

Quando a cromatografia líquida é acoplada a um espectrômetro de massas de alta resolução com analisadores do tipo quadrupolo tempo-de-voe (LC-qTOF-MS), ou o *Orbitrap*, é possível detectar e confirmar analitos de várias classes presentes na amostra, extraídos simultaneamente. Com esta técnica é obtido um espectro de massas exato dos íons presentes na amostra, conhecido como *full-scan*, permitindo a confirmação da presença de analitos sem a necessidade de padrão analítico (ARSAND, 2015).

Por ser possível identificar inequivocamente vários compostos em uma só análise, essa metodologia permite a redução de tempo analítico e custos, o consumo de solventes e emissão de efluentes tóxicos, comparado com as metodologias convencionais de análise de compostos orgânicos (HONG, 2018). A identificação das moléculas pelo método não-alvo depende da aquisição de dados em alta resolução e de softwares capazes de processar os dados de espectrometria de massas e comparar com outros resultados de espectros já existentes, utilizando informações dos fragmentos das moléculas (HUFESKY; BOCKER, 2017; HUYNH et al., 2021).

Diversos autores já utilizaram a metodologia de monitoramento não-alvo com o objetivo de conhecer a diversidade de compostos presentes nos corpos hídricos, e como ferramenta para tomada de decisão sobre quais contaminantes devem ser priorizados em campanhas de monitoramento alvo. Ruff et al (2015) identificaram 143 substâncias em rios de uma bacia hidrográfica na Alemanha. Já PITARCH *et al.* (2016) encontraram mais de 1.500 compostos, como filtros UV, fármacos, hidrocarbonetos aromáticos, antioxidantes, cosméticos, e pesticidas, sendo estes os mais frequentemente detectados. Moura (2022) utilizou a metodologia de identificação de compostos não-alvo para delimitar quais produtos químicos deveriam ser monitorados em águas superficiais impactadas por lançamento de efluente de estação de tratamento de esgoto, e em águas do Lago Paranoá, DF.

Dessa forma, a metodologia não-alvo pode ser utilizada como auxílio na avaliação e monitoramento da qualidade de água, em especial de bacias com intenso uso e ocupação do solo, encaixando-se perfeitamente na situação da bacia do rio Jundiáí.

A bacia do rio Jundiáí, localizado no estado de São Paulo, possui uma área total de 1.154 km², abrangendo 11 municípios paulistas, e inserido dentro da unidade de gerenciamento de recursos hídricos do PCJ, juntamente com as bacias dos rios Piracicaba e Capivari. A população do conjunto de bacias é superior a 6 milhões, sendo que 91% da população vive nas zonas urbanas. As bacias possuem diversos usos do solo, com destaque às plantações de cana de açúcar, que ocupam 19,1% da área total, e à mancha urbana, com 12,11%. (AGÊNCIAS PCJ, 2021)

Por estar inserido em bacia hidrográfica densamente ocupada e com diversos usos, o rio Jundiáí mostra-se suscetível à poluição por microcontaminantes pelas mais diversas fontes, seja por despejos irregulares de esgoto doméstico *in natura*, por efluentes de estações de tratamento de esgotos, efluentes industriais e lixiviados das mais diversas origens. De Sousa et al. (2018) detectaram no rio Jundiáí compostos como

caféina, atenolol, carbamazepina e ibuprofeno, com valores em média de 6550 ng L⁻¹, 189 ng L⁻¹, 130 ng L⁻¹, e 74 ng L⁻¹, respectivamente. Outros fármacos como diclofenaco, naproxeno, propranolol, triclosan e estrona também foram detectados em frequências e concentrações menores. Os autores ainda concluem que as estações de tratamento de esgotos que despejam efluentes ao longo do rio Jundiáí cumprem papel importante na contaminação do rio por fármacos (DE SOUSA et al., 2018).

Portanto, o levantamento de moléculas desconhecidas presentes nos corpos hídricos, em especial no rio Jundiáí, pode colaborar com uma regulação mais eficaz da qualidade da água, permitindo antecipar quais compostos devem ter maior atenção por parte dos órgãos competentes, para aquele corpo hídrico em específico (HOLLENDER et al., 2017).

O objetivo deste trabalho foi de empregar a espectrometria de massas de alta resolução como técnica não-alvo de compostos orgânicos, para detectar a presença de microcontaminantes de preocupação emergente em ponto amostral localizado na cidade de Salto-SP, em dois períodos, nos meses de dezembro de 2021 e abril de 2022.

MATERIAIS E MÉTODOS

Duas campanhas foram realizadas com o objetivo de coletar amostras de água do rio Jundiáí para realização dos ensaios de *full-scan*. O ponto de coleta das amostras (Figura 1) fica localizado no município de Salto – SP, sob a ponte que atravessa o rio na rua Japão, na coordenada geográfica 23°11'42.2"S 47°16'08.0"W. O ponto amostral escolhido já é utilizado por órgãos ambientais para monitoramento da qualidade do rio Jundiáí, além de estar a jusante de quase todas as cidades que compõem a bacia, com exceção de Salto.

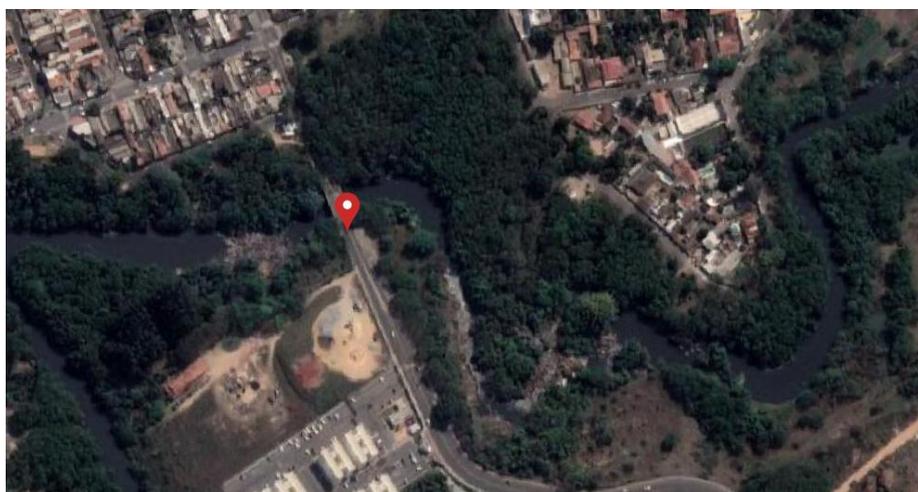


Figura 1: Localização do ponto de amostragem em Salto-SP.

O procedimento realizado está ilustrado na Figura 2. Em dezembro de 2021 foi realizada a primeira campanha, com coletas realizadas durante 5 dias, com 5 amostras de 1L cada coletadas. A segunda campanha foi realizada no mês de abril de 2022, durante 2 dias, com 2 amostras coletadas também de 1L. Em ambas as campanhas, as amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Cromatografia Líquida (NOVACROM), do Instituto de Química (IQ) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), onde foram conservadas em geladeira por tempo inferior a 20 dias e realizados os processos de preparação e extração da amostra. O procedimento utilizado baseia-se na metodologia de SPE sugerida por Maldaner e Jardim (2012).

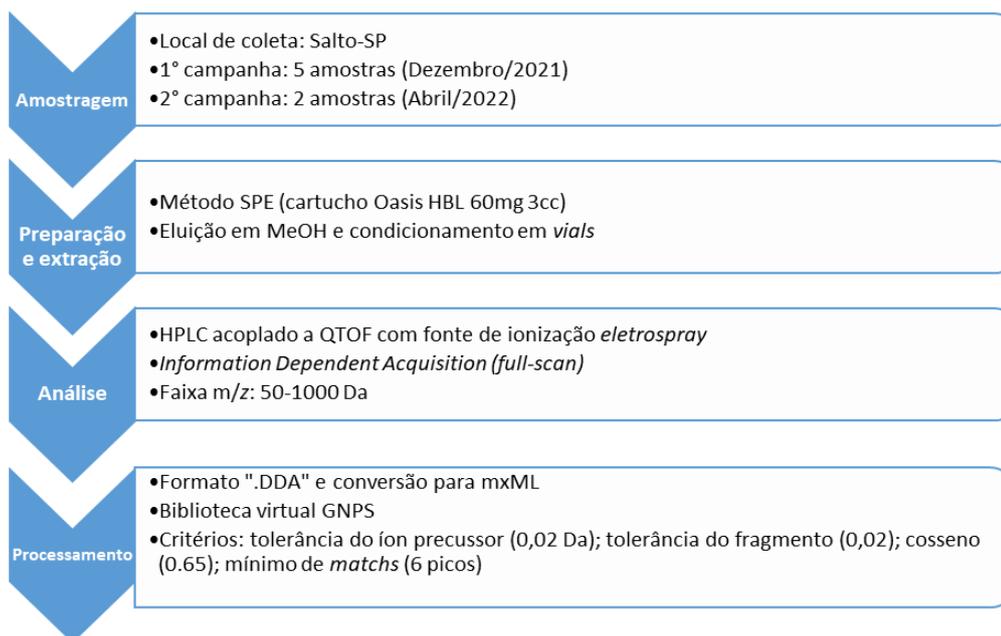


Figura 2: Procedimento metodológico adotado.

Os cartuchos de extração em fase sólida (Oasis HBL 60mg 3cc) foram condicionados em solução contendo 2mL de MeOH e 2mL de água ultrapura. Uma alíquota de 250 mL de cada amostra atravessou o cartucho através de sistema de vácuo (Figura 3), e posteriormente os cartuchos foram eluídos com 15 mL de solução 5% de MeOH (em cinco sequências de 3mL), para extração dos analitos. Os extratos concentrados foram evaporados e ressuspensos com 1,5mL de MeOH, sendo então condicionadas em *vials*.

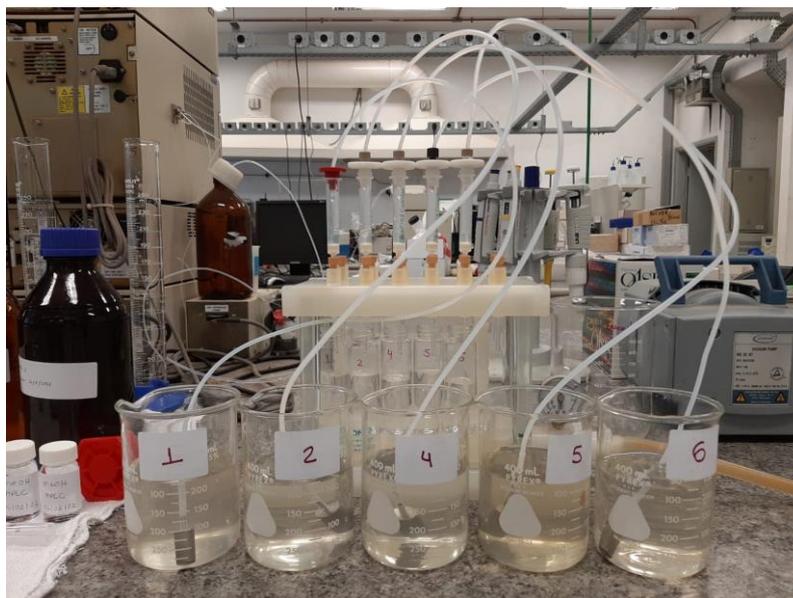


Figura 3: Sistema de vácuo para separação dos analitos das amostras.

Os *vials* foram encaminhadas ao Laboratório Institucional de Espectrometria de Massas (LIEM), do Instituto de Química da UNICAMP, e os extratos foram injetados em cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC), acoplado à espectrômetro de massas de alta resolução tempo-de-voe (QTOF), com fonte de ionização no modo *electrospray*. De forma a realizar um *full scan* nas amostras e identificar os íons precursores, o modo de aquisição *Information Dependent Acquisition* (IDA) foi utilizado, considerando faixa de razão m/z entre 50 e 1000. Os dados foram então compilados em software próprio do equipamento, no formato “.DDA”, sendo posteriormente convertidos para *mzML*, utilizando o programa *MsConvert* e transferidos para a base de dados pelo programa *FileZilla*.

Para identificação das substâncias presentes nas amostras, foi utilizada a plataforma livre *Global Natural Products Social Molecular Networking* (GNPS) (<http://gnps.ucsd.edu>), uma base de dados para espectrometria de massas, que compara os fragmentos obtidos dos íons presentes nas amostras com fragmentos já cadastrados. Para a identificação dos compostos, são necessários ajustes em diversos parâmetros disponíveis na plataforma, que dependem do tipo de equipamento utilizado, mas também da precisão requerida para cada tipo de dado. Alguns parâmetros como a função cosseno, quantidade mínima de picos para identificação e intensidade mínima de picos pode ser ajustada, de forma a identificar uma maior ou menor quantidade de compostos.

Por recomendação do próprio banco de dados, para equipamentos de alta resolução, a tolerância da massa do íon precursor deve ser de 0,02 Da e uma tolerância do íon do fragmento *MS/MS* de 0,02 Da. Foi criada uma rede molecular com cosseno acima de 0,65 e mais de 6 picos correspondentes entre os resultados e os dados da biblioteca (WANG et al, 2016).

RESULTADOS

Nas duas campanhas realizadas, foram detectados um total de 54 compostos, sendo na 1ª campanha 31, e na 2ª campanha, 33 compostos, considerando que 10 compostos se repetiram em ambas as campanhas. A Figura 4 apresenta informações sobre a quantidade de compostos em cada campanha, divididos em grupos químicos. A Tabela 1 apresenta os compostos anotados em cada uma das campanhas. Os compostos foram divididos em 4 grupos: fármacos e produtos de cuidado pessoal, agrotóxicos, produtos químicos industriais e compostos naturais, e subdivididos em categorias conforme seu uso.

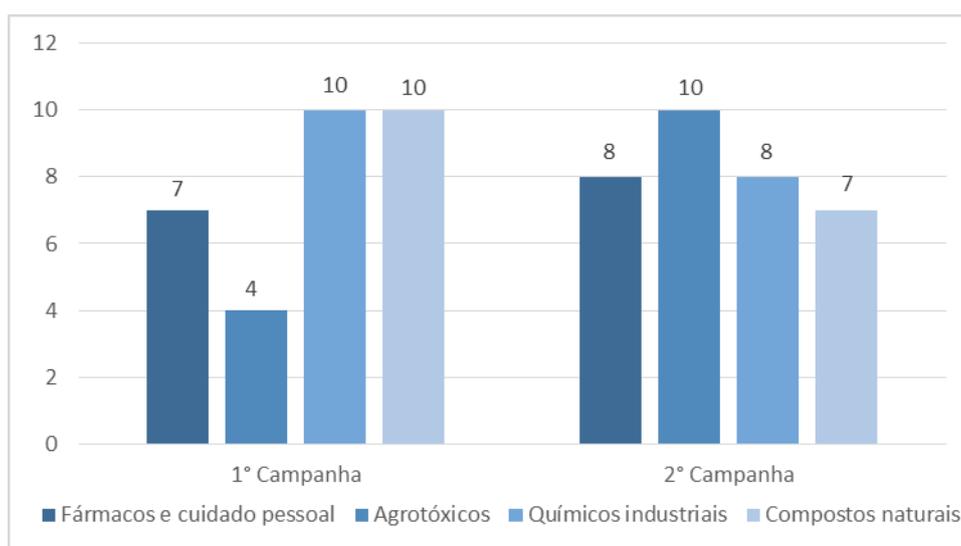


Figura 4: Número de compostos detectados em cada campanha.

Tabela 1: Compostos detectados nas campanhas realizadas.

Grupos	1º Campanha	Grupos	2º Campanha
Fármacos e cuidado pessoal		Fármacos e cuidado pessoal	
<i>Anti-hipertensivo</i>	Losartana	<i>Anti-hipertensivo</i>	Losartana
	Valsartana	<i>Antialérgico</i>	Fexofenadina
<i>Antialérgico</i>	Fexofenadina	<i>Relaxante muscular</i>	Lidocaína
<i>Antibiótico veterinário</i>	Salinomicina sódica		Carisoprodol
<i>Anti-inflamatório</i>	Ácido glicirretínico	<i>Suplemento alimentar</i>	Ácido para-aminobenzóico
	Ácido oleanóico	<i>Analgésico</i>	Antipirina
<i>Suplemento alimentar</i>	Éster etílico de ácido linoleico (EEAL)	<i>Quelante</i>	Desferroxamina
		<i>Repelente</i>	Dietiltoluamida (DEET)
Agrotóxicos		Agrotóxicos	
<i>Fungicida</i>	Tebuconazol	<i>Fungicida</i>	Tebuconazol
	Azoxistrobina		Azoxistrobina
<i>Inseticida</i>	Imidacloprid	<i>Inseticida</i>	Imidacloprid
	Imidacloprid-guanidina		Imidacloprid-guanidina
			Clofervinfos
			Acetamiprid
		<i>Herbicida</i>	Atrazina
			Hidroxiatrazina
			Diuron
			Metolaclo
Químicos industriais		Químicos industriais	
<i>Solvente</i>	Nonapropileno glicol	<i>Solvente</i>	Nonapropileno glicol
	Hexapropileno glicol		Hexapropileno glicol
	Heptapropileno glicol		Fenetol
	Decapropileno glicol	<i>Conservante</i>	2,6-Di-terc-butil-4-hidroximetilfenol (BHT)
	Octapropileno glicol	<i>Plastificante</i>	Dibutil ftalato (DBP)
	Dilauril tripropinato		Diisodecil ftalato (DIDP)
<i>Aditivo alimentar</i>	Ácido linoleico hidroxilado (ALH)	<i>Reticulador e endurecedor</i>	Hexametoximetilmelamina (HMMM)
<i>Plastificante</i>	Diisooctil ftalato (DIOP)	<i>Surfactante</i>	Brometo De Dodeciltrimetilamônio (DDAB)
<i>Surfactante</i>	Brometo De Dodeciltrimetilamônio (DDAB)		
	Benzildodecildimetil amônio (CDDA)		
Compostos naturais		Compostos naturais	
	Aminobacteriopanetriol		Aminobacteriohopanetriol
	Tabersonina		Ácido dinor-hiodesoxicólico

	Fucoxantina		Estrobilol K
	Hesperetina		Wallemione
	1-hexadecanol-sn-glicero-3-fosfolina		Nimbidiol
	Ácido miristoléico		Oxindol
	9-hidroxi-7,8-dihidro-4a-fenantenona		Ácido hidroxilado do metabólito do ácido abscísico
	Hidroxi prostaglandina		
	Fosfatidilcolina		
	1-estearoil-2-sn-glicero-3-fosfolina		

Os fármacos representam entre 22,6% e 24,2% de todos os compostos identificados, nas 1ª e 2ª campanhas, respectivamente. Fármacos com ação anti-hipertensiva, anti-inflamatórios, antialérgico, antibiótico veterinário, analgésico, suplemento alimentar, relaxante muscular, quelante e repelente foram anotados. O anti-hipertensivo losartana e o antialérgico fexofenadina foram encontrados nas duas campanhas. Destaca-se também a presença de salinomicina, antibiótico veterinário, detectado na 1ª campanha.

Os agrotóxicos foram de 12,9% do total de compostos encontrados na 1ª campanha, para 30,3% na 2ª campanha. O aumento ocorreu pela detecção de inseticidas, e de herbicidas que não haviam aparecido na 1ª campanha. Os únicos fungicidas anotados, tebuconazol e azoxistrobina, repetiram-se nas duas campanhas, bem como os inseticidas imidacloprido e imidacloprido-guanidina.

Na 1ª campanha, os produtos químicos representaram 32,3% de todos os contaminantes anotados. Já na 2ª campanha, este número reduziu para 24,2%. Em ambas as campanhas, observa-se diversidade de subgrupos de compostos de origem industrial, com destaque para os solventes do grupo do propileno glicol, que na primeira campanha representaram metade dos compostos anotados. Outros subgrupos também foram identificados, tais como plastificantes, reticuladores e surfactantes. Os solventes monopropileno glicol e hexapropileno glicol, bem como o surfactante brometo de dodeciltrimetilamônio (DDAB), foram identificados em ambas as campanhas.

Em relação aos compostos naturais, estes representaram 32,3% e 21,2%, na 1ª e 2ª campanha, respectivamente.

DISCUSSÃO

Compostos de diferentes classes e usos foram detectados em ambas as campanhas. A ocorrência desses compostos, bem como o transporte e destino, está intimamente associada às propriedades físico-químicas dos contaminantes, como solubilidade, polaridade, pressão de vapor, LogK_{ow} (coeficiente de partição octanol água), entre outras.

Os resultados encontrados possuem caráter qualitativo, ou seja, a metodologia apenas indica ou anota a presença de íons nas amostras, e sua interpretação depende das condições pré-estabelecidas pelo usuário do banco de dados. O analisador de espectrômetro de massas utilizado (QTOF), por ser de alta precisão, garante resultados confiáveis, enquanto que a rigorosidade nos parâmetros escolhidos na plataforma GNPS, assegura a veracidade dos íons anotados.

Fármacos e produtos de cuidado pessoal

A presença de fármacos nas amostras pode estar associada tanto aos esgotos domésticos, como aos efluentes hospitalares e lixiviados de aterros sanitários e drenagem superficial agrícola. O descarte inadequado de

fármacos nos centros urbanos, a automedicação e a escassez de tecnologias eficientes para remover esses poluentes dos corpos hídricos contribuem para o aumento de sua ocorrência (SINGH; SUTHAR, 2021; LIMA et al, 2017).

Os tipos de fármacos mais consumidos e mais relacionados à automedicação são os analgésicos, relaxantes musculares e anti-inflamatórios, todos estes detectados nas campanhas realizadas (ARRAIS et al, 2016).

Os compostos valsartana e losartana, anotados nas amostras do rio Jundiaí, são anti-hipertensivos bloqueadores de receptores de angiotensina, com a função de dilatar os vasos sanguíneos e reduzir a pressão arterial. Largamente utilizados no país, então entre os medicamentos mais consumidos e encontrados no meio ambiente (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019).

O composto salinomicina sódica, anotado na 1º campanha, é um antibiótico veterinário, da categoria dos β -lactâmicos, empregado na pecuária de animais ruminantes. A presença de antibióticos no meio ambiente é causa de preocupação pelo potencial de causar toxicidade biológica, indução da resistência a antibióticos e genotoxicidade, além de alguns desses fármacos possuírem potencial desregulador endócrino (BOTTONI, CAROLI, CARACCILO, 2010, Lima et al, 2017).

Anotado na 2º campanha, o DEET é o ingrediente ativo de muitos repelentes no mercado. Bastante detectado em matrizes aquáticas, é conhecido pela sua mobilidade, persistência e baixa toxicidade nas concentrações encontradas (COSTANZO et al., 2007).

Agrotóxicos

A presença de agrotóxicos está intrinsecamente relacionada às atividades de agricultura na bacia hidrográfica do rio Jundiaí. Em menor intensidade, lixiviados de aterros sanitários e de estações de tratamento de resíduos podem conter concentrações de agrotóxicos e contribuir com o aporte deste tipo de produto químico em corpos hídricos. O uso desses produtos tem como objetivo proteger as lavouras de pragas, ervas-da-ninha, roedores, entre outros. Em muitos casos, o uso indiscriminado desses produtos pode acarretar poluição da água e solo, intoxicação e redução de biodiversidade. (Lima et al, 2017, ELFIKRIE et al., 2020).

Alguns dos agrotóxicos detectados, como atrazina, diuron, imidacloprido, tebuconazol e azoxistrobina, são comumente utilizados nas culturas de cana-de-açúcar. O estado de São Paulo é o maior produtor de cana de açúcar do Brasil, e um dos maiores consumidores de agrotóxicos do País (CONAB, 2022; FEITOSA et al, 2023). Outra cultura bastante empregada é o da uva, que utiliza frequentemente os fungicidas tebuconazol e azoxistrobina, bem como o inseticida imidacloprid (VERDI et al., 2010; GARRIDO; BOTTON, 2020). Montagner et al (2019) realizaram um estudo em vários rios paulistas e detectaram a presença de vários agrotóxicos, incluindo atrazina (herbicida), imidacloprid (inseticida), azoxistrobina e tebuconazol (ambos fungicidas). As concentrações desses produtos químicos variaram de 0,3 a 1.071,0 ng L⁻¹.

A legislação brasileira, no que diz respeito ao monitoramento dos corpos hídricos e águas para consumo humano, não regula todos os agrotóxicos detectados em ambas as campanhas. Do grupo dos agrotóxicos, apenas os compostos tebuconazol, atrazina e diuron são regulamentados pela portaria GM/MS nº888/21 do Ministério da Saúde. Enquanto que na Resolução CONAMA 357, apenas atrazina e metolaclolo são regulados (BRASIL, 2021; BRASIL, 2005).

Químicos Industriais

A presença de compostos industriais, como plastificantes, emulsificantes, produtos de higiene pessoal, conservantes, no meio ambiente está associada à produção de bens de consumo variados, utilizados no dia-a-dia pela população e, provém principalmente de efluentes industriais e sanitários (MOURA, 2022; OUYANG; ZHU; KUANG, 2006).

Os compostos do grupo dos propileno-glicóis, anotados em ambas as campanhas, são amplamente utilizados na indústria de cosméticos, como solvente, mas também como agente condicionante, agente redutor de viscosidade, entre outros. Geralmente são não-tóxicos, não-carcinogênicos e não-irritantes, em concentrações ideais (FIUME et al., 2012).

Os plastificantes do subgrupo ftalato, conhecidos também como ftalato ésteres, são utilizados numa variedade de produtos, como embalagens de alimentos, tubos e canos. Facilmente esses compostos podem migrar para alimentos e para o meio ambiente (FAN et al., 2017). Alguns desses compostos de maior massa molar, como o diisododecil ftalato (DIDP) tem sido relacionado a efeitos tóxicos e alterações endócrinas, afetando reprodução e desenvolvimento de organismos. Juntamente com o dibutil ftalato (DBP), fazem parte de listas de prioridade para controle de poluentes na União Europeia (ANDRADE; CHAHOUD, 2010; SUSANNE et al., 2003; FAN et al., 2017). O plastificante DBP foi detectado em concentração média de 8.230 ng/L em grupo de rios paulistas, incluindo o rio Jundiaí (MONTAGNER et al, 2019).

Em relação aos surfactantes, os compostos derivados da amônia quaternária, brometo de dodeciltrimetilamônio (DDAB) e Benzildodecildimetil amônio (CDDA), possuem uso em diversos segmentos industriais em razão das propriedades antimicrobianas. O composto CDDA é fracamente absorvido pelo corpo e não causa toxicidade sistemática, e o DDAB não apresenta riscos em condições ambientais, dado sua rápida degradabilidade (GARCIA et al., 2001; LUZ et al., 2020).

Outro composto anotado que recentemente tornou-se objeto de estudos é o hexametoximetilmelamina (HMMM) e seus subprodutos, um composto utilizado na indústria como reticulador e endurecedor. Sua presença no meio ambiente tem sido associada a material derivado do desgaste de pneus, sendo carregado pela água da chuva até os corpos hídricos (JOHANNESSEN; METCALFE, 2022).

O conservante 2,6-Di-terc-butil-4-hidroximetilfenol (BHT) é amplamente usado em produtos alimentícios e cosméticos, sendo considerado seguro como conservante alimentício, quando utilizado em concentrações aprovadas (WANG; KANNAN, 2019).

Compostos Naturais

A grande quantidade de compostos naturais pode estar associada à presença das matas ciliares, áreas de manejo na bacia, a subprodutos de organismos, até mesmo esgoto sanitário (MOURA, 2022).

CONCLUSÕES

A análise não-alvo empregando cromatografia líquida de alta resolução acoplada ao espectrômetro de massas permitiu identificar uma ampla variedade de contaminantes emergentes no rio Jundiaí.

A ocorrência destes compostos reflete o uso e ocupação do solo na bacia, bastante afetada pelo descarte inadequado de efluentes, tratados ou não, e lixiviados de diversas origens.

A presença de agrotóxicos na bacia hidrográfica do rio Jundiaí é uma preocupação ambiental e de saúde pública. O seu uso excessivo pode ter impactos negativos no meio ambiente e na saúde humana. Os resultados das campanhas destacam a necessidade de medidas mais rigorosas para controlar o uso de agrotóxicos e monitorar a qualidade da água na região. A regulamentação de mais compostos químicos na legislação brasileira é necessária para garantir a segurança e saúde da população que depende desses recursos hídricos. Além disso, o incentivo a práticas agrícolas sustentáveis e a adoção de tecnologias mais eficientes e menos poluentes podem contribuir para a redução do impacto desses produtos na bacia hidrográfica do rio Jundiaí.

Os fármacos detectados no rio Jundiaí estão associados a diversas fontes, incluindo esgotos domésticos, efluentes hospitalares, lixiviados de aterros sanitários e drenagem superficial agrícola. A automedicação e o descarte inadequado de medicamentos, juntamente com a escassez de tecnologias eficientes para remoção desses poluentes, contribuem para o aumento da sua ocorrência. Além disso, a grande variedade de compostos farmacêuticos existentes no mercado e a facilidade de aquisição sem prescrição médica, reforçam a necessidade de medidas para conscientização e educação da população. A detecção de medicamentos

amplamente utilizados, como analgésicos, relaxantes musculares, anti-inflamatórios, anti-hipertensivos e antibióticos, destaca a relevância da avaliação desses compostos como potenciais contaminantes ambientais. A presença do DEET, um ingrediente ativo de repelentes, também destaca a importância da avaliação de produtos de uso cotidiano como possíveis fontes de contaminação ambiental.

Avaliando-se os compostos químicos industriais, estes têm uma ampla variedade de usos e são largamente utilizados em produtos de consumo diário, o que resulta em sua presença no meio ambiente. Enquanto alguns compostos, como os propileno-glicol, são geralmente seguros em concentrações ideais, outros, como os plastificantes do subgrupo ftalato, podem apresentar riscos à saúde e estão sendo controlados em alguns países.

Embora os efeitos a longo prazo da exposição a microcontaminantes ainda sejam pouco conhecidos, muitos estudos indicam que a presença desses compostos representa um risco significativo para a saúde humana e para os ecossistemas aquáticos em geral.

A identificação desses contaminantes possibilita a tomada de decisão para a proteção dos corpos hídricos e a preservação do meio ambiente. É importante ressaltar que, embora muitos desses compostos sejam detectados em concentrações baixas, ainda é preciso se preocupar com o efeito cumulativo a médio ou longo prazo.

Portanto, é fundamental que sejam adotadas medidas preventivas e corretivas para minimizar a presença dessas substâncias nos corpos hídricos e garantir a qualidade da água do rio Jundiá. A conscientização da população sobre o descarte adequado de resíduos e o uso racional de fármacos é uma das principais medidas para reduzir esses impactos, além da implementação de tecnologias eficientes para o tratamento de esgotos, que despejam efluentes ao longo de todo o rio e seus tributários.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agência das Bacias PCJ. Plano Diretor de Macrodrenagem da Bacia Hidrográfica do Rio Jundiá: Relatório Final PROFILL Engenharia e Ambiente S. A., 2021.
2. ANDRADE, J. Martino; CHAHOUD, I. Reproductive toxicity of phthalate esters. *Mol. Nutr. Food Res.*, 54, 148–157, 2010.
3. ARRAIS, Paulo Sérgio Dourado; FERNANDES, Maria Eneida Porto; PIZZOL, Tatiane da Silva Dal; *et al.* Prevalence of self-medication in Brazil and associated factors. *Revista de Saúde Pública*, v. 50, n. suppl 2, 2016. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-89102016000300311&lng=en&tlng=en>.
4. ARSAND, Juliana Bazzan. Desenvolvimento e validação de método de screening por LC-qTOF-MS e método quantitativo por LC-MS/MS para análise de antibióticos da classe aminoglicosídeos em alimentos de origem animal. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, fev. 2015, pp. 96.
5. BRASIL. Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Disponível em: www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf, 2005.
6. BRASIL, Ministério da Saúde. Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5 de 28 de setembro de 2017, alterada pela Portaria GM/MS nº888 de 4 de maio de 2021. Brasília: Diário Oficial da União. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>>, 2021
7. DE SOUSA, Diana Nara Ribeiro; MOZETO, Antonio Aparecido; CARNEIRO, Renato Lajarim; *et al.* Spatio-temporal evaluation of emerging contaminants and their partitioning along a Brazilian watershed. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, n. 5, p. 4607–4620, 2018.
8. ELFIKRIE, Nurulizani; HO, Yu Bin; ZAIDON, Siti Zulfa; *et al.* Occurrence of pesticides in surface water, pesticides removal efficiency in drinking water treatment plant and potential health risk to consumers in Tenggi River Basin, Malaysia. *Science of The Total Environment*, v. 712, p. 136540, 2020.
9. FAN, Yingying; CHEN, He; LIU, Hejiang; *et al.* Analysis of phthalate esters in dairy products—a brief review. *Analytical Methods*, v. 9, n. 3, p. 370–380, 2017.

10. FEITOSA, Ingrid; MUNIN, Nívea; GOULART, Bianca; *et al.* OCORRÊNCIA DE AGROTÓXICOS EM SOLOS ARGILOSOS E ARENOSOS APÓS APLICAÇÃO EM PASTAGENS E CANA-DE-AÇÚCAR. *Química Nova*, 2023. Disponível em: <https://quimicanova.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=9551&nomeArquivo=AR2022-0235.pdf>.
11. FIUME, Monice M.; BERGFELD, Wilma F.; BELSITO, Donald V.; *et al.* Safety Assessment of Propylene Glycol, Tripropylene Glycol, and PPGs as Used in Cosmetics. *International Journal of Toxicology*, v. 31, n. 5_suppl, p. 245S-260S, 2012.
11. García, M.T., Ribosa, I., Guindulain, T., Sánchez-Leal, J., Vives-Rego, J. Fate and effect of monoalkyl quaternary ammonium surfactants in the aquatic environment. *Environ. Pollut.* 111, 169–175, 2001.
12. GARRIDO, L. da R.; BOTTON, M. Agrotóxicos registrados para a cultura da Videira - Safra 2020/21. Bento Gonçalves, RS: Secretaria de Desenvolvimento Rural. Embrapa, 2020.
13. HOLLENDER, Juliane; SCHYMANSKI, Emma L.; SINGER, Heinz P.; *et al.* Nontarget Screening with High Resolution Mass Spectrometry in the Environment: Ready to Go? *Environmental Science & Technology*, v. 51, n. 20, p. 11505–11512, 2017.
14. HONG, Chau Thi Cam. DEVELOPMENT OF A TARGET SCREENING METHOD OF MICRO-POLLUTANTS IN WATER SAMPLES USING SOLID-PHASE EXTRACTION AND TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROMETRY AND APPLICATION TO VIETNAMESE AQUATIC ENVIRONMENT.
15. HUFSKY, F.; BÖCKER, S. Mining Molecular Structure Databases: Identification of Small Molecules Based on Fragmentation Mass Spectrometry Data. *Mass Spectrom. Rev.*, 36, 624–633, 2017.
16. HUYNH, Nina; CAUPOS, Emilie; SOARES PEIRERA, Caroline; *et al.* Evaluation of Sample Preparation Methods for Non-Target Screening of Organic Micropollutants in Urban Waters Using High-Resolution Mass Spectrometry. *Molecules*, v. 26, n. 23, p. 7064, 2021.
17. JOHANNESSEN, Cassandra; METCALFE, Chris D. The occurrence of tire wear compounds and their transformation products in municipal wastewater and drinking water treatment plants. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 194, n. 10, p. 731, 2022.
18. LIMA, D. R. S.; TONUCCI, M. C.; LIBANIO, M.; AQUINO, S. F. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, [s. l.], v. 22, n. 6, p. 1043-1054, nov. /dez. 2017.
19. LUO Y, GUO W, NGO HH, NGHIEM LD, HAI FI, ZHANG J, LIANG S, WANG XC. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sciv Total Environ.* 473-474: 619-641, 2014.
20. LUZ, Anthony; DELEO, Paul; PECHACEK, Nathan; *et al.* Human health hazard assessment of quaternary ammonium compounds: Didecyl dimethyl ammonium chloride and alkyl (C12–C16) dimethyl benzyl ammonium chloride. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 116, p. 104717, 2020.
21. MALDANER, Liane; JARDIM, Isabel C.S.F. Determination of some organic contaminants in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Talanta*, v. 100, p. 38–44, 2012.
22. MONTAGNER, Cassiana; SODRÉ, Fernando; ACAYABA, Raphael; *et al.* Ten Years-Snapshot of the Occurrence of Emerging Contaminants in Drinking, Surface and Ground Waters and Wastewaters from São Paulo State, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2018. Disponível em: <http://jbcs.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=5479&nomeArquivo=2018-0359AR.pdf>.
23. NAM, Seung-Woo; CHOI, Dae-Jin; KIM, Seung-Kyu; HER, Namguk; ZOH, Kyung-Duk. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 270, p.144-152, 2014.
24. OUYANG, T.; ZHU, Z.; KUANG, Y. Assessing impact of urbanization on river water quality in the Pearl River Delta Economic Zone, China. *Environ. Monit. Assess.* 120, 313–325, 2006.
25. PITARCH, Elena; CERVERA, María Inés; PORTOLÉS, Tania; *et al.* Comprehensive monitoring of organic micro-pollutants in surface and groundwater in the surrounding of a solid-waste treatment plant of Castellón, Spain. *Science of The Total Environment*, v. 548–549, p. 211–220, 2016.

26. POSTIGO, C., BARCELÓ, D. Synthetic organic compounds and their transformation products in groundwater: occurrence, fate and mitigation. *Sci. Total Environ.* 503–504, 32–47, 2015.
27. RUFF, Matthias; MUELLER, Miriam S.; LOOS, Martin; *et al.* Quantitative target and systematic non-target analysis of polar organic micro-pollutants along the river Rhine using high-resolution mass-spectrometry – Identification of unknown sources and compounds. *Water Research*, v. 87, p. 145–154, 2015.
28. SINGH, V.; SUTHAR, S. Occurrence, seasonal variations, and ecological risk of pharmaceuticals and personal care products in River Ganges at two holy cities of India. *Chemosphere*, [s. l.], v. 268, p. 129–331, 2021.
29. STARLING, M.C.V.M.; AMORIM, C.C.; LEÃO, M.M.D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. *Journal of Hazardous Materials*, [s. l.], v. 372, p. 17 - 36, 2019.
30. SUSANNE, J.; JORGEN, E.; L. ANNA, M. IVO; H. S. BO. Anaerobic biodegradation of phthalic acid esters in sludge. *Water Res.*, 37, 609–617, 2003.
31. THOMAIDI, V.S., STASINAKIS, A.S., BOROVA, V.L., THOMAIDIS, N.S. Is there a risk for the aquatic environment due to the existence of emerging contaminants in treated domestic wastewater? Greece as a case-study. *J. Hazard. Mater.* 283, 740–747, 2015.
32. VERDI, Adriana Renata; OTANI, Malimíria Norico; MAIA, Maria Lúcia; *et al.* CARACTERIZAÇÃO SOCIOECONÔMICA E PERFIL PRODUTIVO DA PRODUÇÃO DE UVA E VINHO ARTESANAL NO MUNICÍPIO DE JUNDIAÍ, ESTADO DE SÃO PAULO.
33. WANG, Mingxun; CARVER, Jeremy J; PHELAN, Vanessa V; *et al.* Sharing and community curation of mass spectrometry data with Global Natural Products Social Molecular Networking. *Nature Biotechnology*, v. 34, n. 8, p. 828–837, 2016.
34. WANG, Wei; KANNAN, Kurunthachalam. Quantitative identification of and exposure to synthetic phenolic antioxidants, including butylated hydroxytoluene, in urine. *Environment International*, v. 128, p. 24–29, 2019.
35. XIE, Li; NAKAJIMA, Fumiya; KASUGA, Ikuro; KURISU, Futoshi. Simultaneous screening for chemically diverse micropollutants in public water bodies in Japan by high- performance liquid chromatography-Orbitrap mass spectroscopy. *Chemosphere*, v. 273, p.1-10, 2021.