



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA

TAMIRES MATOS BARBOSA

CONTAMINANTES EMERGENTES E POLUENTES ORGÂNICOS
PERSISTENTES EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE ÁREAS COSTEIRAS
DO BRASIL

Salvador, 2020

TAMIRES MATOS BARBOSA

**CONTAMINANTES EMERGENTES E POLUENTES ORGÂNICOS
PERSISTENTES EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE ÁREAS COSTEIRAS
DO BRASIL**

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Oceanografia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia

Orientadora: Profa. Dra. Tatiane Combi

Salvador, 2020

TERMO DE APROVAÇÃO

TAMIRES MATOS BARBOSA

CONTAMINANTES EMERGENTES E POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE ÁREAS COSTEIRAS DO BRASIL

Trabalho final de graduação aprovado como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Profa. Dra. Tatiane Combi (Orientadora)

Doutora em Ciências Ambientais pela Universidade de Bologna, UNIBO, Itália

Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Ana Cecília Rizzatti de Albergaria-Barbosa (Examinadora)

Doutora em Oceanografia pela Universidade de São Paulo, USP, Brasil

Universidade Federal da Bahia

Msc. Vinícius Faria Patire (Examinador)

Mestre em Oceanografia química e geológica pela Universidade de São Paulo,
USP, Brasil

Universidade Federal da Bahia

Salvador, 19 de março de 2020

Ao Velhinho que, em vida, sonhou junto comigo.

AGRADECIMENTOS

De início agradeço a Deus, aos Orixás e a todos os guias espirituais que me acompanham, sem eles nada estaria no lugar.

Agradeço ao Projeto EQCEP (CNPq 441265/2017-0), à Profa. Juliana Leonel e ao Laboratório de Química Orgânica Marinha da USP (LabQOM/IO/USP) pela doação de parte das amostras analisadas nesse trabalho. Este projeto foi desenvolvido com o auxílio de uma bolsa de iniciação científica PIBIC/FAPESB (Projeto número 16554 do Edital PROPCI/UFBA 01/2019). Agradeço, ainda, a FAPESP pelo auxílio financeiro (FAPESP 2016/21368-4).

Agradeço a minha mãe, Ana Cristina, pela paciência e perseverança. Tenho ciência de que não foi fácil me criar e me manter na universidade todos esses anos. Sem você eu nada seria, Nana. Te amo muito.

Ao meu querido Bonde dos Emergentes original: muito obrigada. Orientanja Tati, agradeço imensamente por você ter acreditado em mim, quando eu não acreditava, pela força, conselhos, amizade, reviradas de olhos, por permitir caminhar lado a lado contigo. Maricota e Basílio, pelo incentivo, ajuda e carinho, agradeço.

À Ana Cecília, por acreditar em mim, pela amizade, por todos os puxões de orelha, pela caminhada, agradeço. Quero ter 10% da paixão que você tem para ensinar. Você me inspira muito.

Aos meus amigos que a Oceanografia trouxe, em especial Thai, Natinha, Leozinho, Sheldon, Cizza, Alicinha, Nissa, Lizoca, Cacau, Sama, Mim, agradeço o incentivo, apoio, amizade, risadas, cachaças, cervejas infinitas.

À minha comadre Marcela, que me presenteou com o meu pacote de amor, meu filho, Marcos, por todo o apoio, por acreditar em mim, agradeço. Sei que a minha felicidade é a sua e vice-versa. Você sabe o quão importante és em minha vida.

Aos meus amigos de longa data, Caco, Iam, Toia, Toco, Lan, Kau, agradeço a existência de vocês em minha vida. O que seria de mim sem todos os meus amigos, mesmo aqueles que não estão sendo citados, mas sempre lembrados?

À Luís Miguel, vulgo Foca, pelos anos finais dessa minha trajetória na UFBA compartilhados, agradeço. Quantas vezes você me fez refletir sobre o que eu posso fazer e onde posso chegar? Agradeço de coração aberto por todas as energias positivas emanadas. Pelo apoio, por tudo.

À minha família do Ilê Àsé Omobinrin, Mo dúpé, em especial a minha mãe Eva, que do seu jeito único, zela tanto por seus filhos.

Peço desculpas se esqueci de alguém, relevem a pisciana. Quem tem importância em minha vida sabe o significado que minhas amizades têm e são para mim.

Sou grata de uma forma que jamais serei capaz de expressar em palavras.

Agradeço, de coração.

“A única forma de chegar no impossível é acreditar que ele é possível.”

Alice No País das Maravilhas

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	II
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	III
LISTA DE UNIDADES.....	IV
RESUMO.....	V
ABSTRACT	VI
1. Introdução.....	1
1.1. Poluentes orgânicos persistentes	2
1.2. Contaminantes emergentes	4
2. Área de estudo	8
3. Objetivos.....	12
3.1. Objetivo Geral	12
3.2. Objetivo Específico.....	12
4. Materiais e Métodos.....	13
4.1 Amostragem.....	13
4.2 Extração e análises instrumentais.....	13
5. Resultados e Discussão	15
5.1 Concentrações de contaminantes emergentes e POPs nos sedimentos superficiais	15
5.3 Análise de risco.....	22
6. Conclusão.....	25
7. Referências.....	26

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química geral dos PCBs, onde X representa as posições em que o átomo de Cloro pode ocupar	3
Figura 2. Estrutura química do p,p'-DDT (1), p,p'-DDE (2) e p,p'-DDD (3)	3
Figura 3. Estrutura química da benzofenona-3 (1) e octocrileno (2).....	6
Figura 4. Estrutura química das fragrâncias Tonalida (1, AHTN) e galaxolida (2, HHCB).....	6
Figura 5. Regiões costeiras dos estados de São Paulo, Paraná e Santa Catarina com destaque para as áreas de estudo e pontos amostrados em Ubatuba, Santos, Cananéia, Paranaguá, Babitonga e Florianópolis.....	9
Figura 7. Boxplot da concentração dos compostos no sedimento (ng g^{-1}) em cada região. Os pontos pretos representam outliers.....	19

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Concentrações de contaminante emergentes e POPs obtidas em ng g^{-1}	16
Tabela 2. Comparação das concentrações dos contaminantes emergentes e POPs nos sedimentos superficiais de outras regiões do Brasil e do mundo (ND- não detectado; LDM – limite de detecção do método) em ng g^{-1}	17
Tabela 3. Coeficientes de risco (HQ) obtidos para contaminantes emergentes e POPs em cada região.	24

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

4-MBC: 4-metil-benzilideno-camphor

AHTN: Tonalida

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ASE: *Accelerated solvent extraction*

BP-3: Benzofenona-3

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

DDT: 1,1,1-tricloro-2,2-bis (4-clorofenil) etano

EHMC: 2-etil-hexil-4-trimetoxicinamato

ETE: Estação de tratamento de efluentes

HHCB: Galaxolida

HQ: *Hazard coefficient*

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia

LDM: Limite de Detecção do Método

MEC: *Measured environmental concentration*

ND: Não detectado

NOEC: *Non observed effect concentration*

OCP: Pesticida organoclorado

OC: Octocrileno

PCB: Bifenílo policlorado

PCP: Produto de cuidado pessoal

PNEC: *Predicted non effect concentrations*

POP: Poluente orgânico persistente

PR: Paraná

SC: Santa Catarina

SP: São Paulo

USEPA: *U.S. Environmental Protection Agency*

UV: Ultravioleta

LISTA DE UNIDADES

μm : micrômetro

mL: mililitro

mm: milímetro

km: quilômetro

m: metro

g: grama

ng g⁻¹: nanograma por grama

°C: grau Celsius

psi: pressão

RESUMO

Diariamente, inúmeros compostos químicos aportam em regiões marinhas e costeiras decorrentes de diferentes atividades humanas. Os sedimentos são os repositórios finais de grande dos poluentes que chegam ao ambiente, os quais podem se acumular e permanecer na matriz sedimentar por longos períodos. Assim, o objetivo desse estudo foi analisar a ocorrência e identificar as fontes de poluentes orgânicos persistentes (POPs) e contaminantes emergentes em sedimentos de diferentes regiões costeiras do sul-sudeste do Brasil sujeitos a distintos modos de uso e ocupação humana. As amostras foram extraídas através de um sistema de extração acelerada por solvente (*accelerated solvent extraction* – ASE) e analisadas por cromatógrafo a gás acoplado a um detector de massas de triplo-quadrupolo (GC/MS-MS). Dentre os contaminantes emergentes analisados, o filtro solar octocrileno foi detectado em concentrações que variaram de <LDM (abaixo do limite de detecção do método) a 41,29 ng g⁻¹. Para as fragrâncias, a galaxolida foi detectada com mais frequência e em concentrações mais elevadas (<LDM a 4,43 ng g⁻¹) em relação a tonalida (<LDM a 0,47 ng g⁻¹). Os POPs variaram de <LDM a 8,56 ng g⁻¹ e de <LDM a 0,13 ng g⁻¹ para o ΣDDTs e ΣPCBs, respectivamente. Os níveis de contaminantes obtidos neste trabalho foram abaixo daqueles detectados em estudos pretéritos e em outras regiões do mundo. De acordo com a análise de risco realizada, esses valores, em geral, não representam perigo para a biota associada ao sedimento. Entretanto, um dos pontos analisados em Florianópolis apresentou alto coeficiente de risco e concentração acima do permitido pelo CONAMA para o pesticida DDT, indicando provável risco ecotoxicológicos para os organismos associados aos sedimentos nesse local. Por se tratar de apenas um ponto amostral, estudos adicionais são altamente recomendáveis para avaliação do risco ecotoxicológico relacionado a presença de DDT nessa região.

PALAVRAS-CHAVE: Sedimentos superficiais; Região costeira; Contaminantes emergentes; Fragrâncias; Filtros UV.

ABSTRACT

A great number of chemical compounds reach coastal and marine regions on a daily basis as a result of different human activities. Sediments are the final repositories of most pollutants that reach the aquatic environment, which can accumulate and remain in the sedimentary matrix for long periods. Thus, the aim of this study was to analyse the occurrence and identify the sources of POPs and emerging contaminants in sediments from different coastal regions of south-southeast Brazil with different human uses and occupations. The samples were extracted using an accelerated solvent extraction (ASE) system and analysed by gas chromatography coupled to a triple-quadrupole mass detector (GC/MS-MS). Regarding the emerging contaminants, the UV filter octocrylene was detected in concentrations that ranged from <MDL (below method detection limit) to above 41.29 ng g⁻¹. For the fragrances, galaxolide was detected more frequently and at higher concentrations (<MDL to 4.43 ng g⁻¹) compared to tonalide (<MDL to 0.47 ng g⁻¹). POPs ranged from <MDL to 8.56 ng g⁻¹ and from <MDL to 0.13 ng g⁻¹ for Σ DDTs and Σ PCBs, respectively. The levels of contaminants obtained in this work were below those detected in previous studies and in other regions around the world. Risk assessment showed that, in general, these values do not represent hazard to the sediment-associated biota. However, one of the sampling points from Florianópolis showed a high hazard coefficient and concentration above the Brazilian environmental regulation (CONAMA) for the pesticide DDT, indicating a probable ecotoxicological risk for sediment-associated biota in that location. Since this is a single sample, additional studies are highly recommended to assess the ecotoxicological risk related to the presence of DDT in this region.

KEYWORDS: Surface sediments; Coastal region; Emerging contaminants; Fragrances; UV filters.

1. Introdução

Estima-se que mais de 85 mil substâncias químicas são geradas e utilizadas mundialmente (MCKNIGHT et al., 2015). Conseqüentemente, diversos compostos orgânicos sintéticos chegam ao meio ambiente, podendo ser acumulados em áreas costeiras e marinhas (SAHU et al., 2009).

O aporte diário de compostos químicos, potencialmente tóxicos, é uma ameaça aos ecossistemas marinhos e costeiros (DAUGHTON, 2001). A preocupação acerca do uso dessas substâncias e a provável toxicidade aos organismos marinhos e seres humanos incentivou os estudos sobre as concentrações de diferentes contaminantes químicos, como os poluente orgânicos persistentes (POPs) e os contaminantes emergentes (DAUGHTON, 2001).

O sedimento pode ser um reservatório significativo para contaminantes, principalmente considerando para aqueles que apresentam altos coeficientes de partição octanol-água ($\log K_{ow}$ maior que 4) (PENG et al., 2016). A acumulação de compostos químicos no sedimento pode representar riscos para a vida marinha, em especial para os organismos bentônicos que, podem bioacumular diferentes compostos e sofrendo possíveis efeitos adversos relacionados aos mesmos. Além disso, como alguns compostos podem sofrer biomagnificação, pode-se considerar um risco adicional relacionado a transferência e acúmulo de contaminantes nas cadeias alimentares aquáticas (FENT et al., 2010; GAGO-FERRERO et al., 2015; BUSER et al., 2006; NAKATA et al., 2009).

A presença de contaminantes ambientais pode ser relevante em áreas que possuem diferentes tipos de ocupação, tais como Baía de Babitonga (SC), Florianópolis (SC), Baía de Paranaguá (PR), Cananéia (SP), Santos (SP) e Ubatuba (SP). As zonas costeiras da região sul-sudeste são de grande interesse para estudos de avaliação e monitoramento de qualidade ambiental no Brasil. Isso se deve ao fato dessas regiões enfrentarem impactos crescentes e contínuos devido às atividades antrópicas nas últimas décadas (VIEIRA et al., 2008), além de concentrarem uma quantidade de áreas relevantes para conservação ambiental.

1.1. Poluentes orgânicos persistentes

Os poluentes orgânicos persistentes (POPs), como os bifenilos policlorados (PCBs) e pesticidas organoclorados (OCPs), são compostos orgânicos sintéticos, conhecidos pela alta persistência ambiental, hidrofobia, toxicidade e efeitos colaterais, incluindo desregulação endócrina e capacidade de biomagnificação (BORGA et al., 2001; CIPRO et al., 2012; JONES E DE VOOGT, 1999). Atrelada a essa persistência, a propriedade de serem semi-voláteis, permite que sejam transportados para áreas distantes da fonte, o que faz com que possam ser encontrados mundialmente. (CORSOLINI et al., 2002; DALLA VALLE et al., 2007; JEONG et al., 2019).

De maneira geral, os POPs são caracterizados por serem substâncias suscetíveis à bioacumulação e biomagnificação ao longo das cadeias tróficas, causando efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente (LI et al. 2006b). Devido a este fato, medidas de controles relacionadas às etapas de produção, importação, exportação, uso e destino final dos POPs foram adotadas mundialmente através da Convenção de Estocolmo de maio de 2001 (UNEP, 2001), da qual o Brasil é signatário e apresenta esforços, legislação e ferramentas de controle a nível nacional (MMA, 2015).

Os bifenilos policlorados (Figura 1) são compostos organoclorados que apresentam dois anéis benzênicos e um número n de átomos de cloro em sua estrutura química. Sua fórmula molecular é $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, onde o n representa o número de átomos de cloro na molécula, que pode variar de 1 a 10 (Figura 1) (BREIVIK et al., 2002b). Em teoria, existem 209 congêneres de PCBs que são formados a partir das distintas combinações dos átomos de cloro nos anéis benzênicos (WU et al., 2012). A presença atual dos PCBs no ambiente é associada ao uso e manutenção de equipamentos elétricos, operações de reciclagem, incineração de produtos industriais e/ou domésticos, descarte inadequado de resíduos e descargas ilegais (UNEP, 1999).

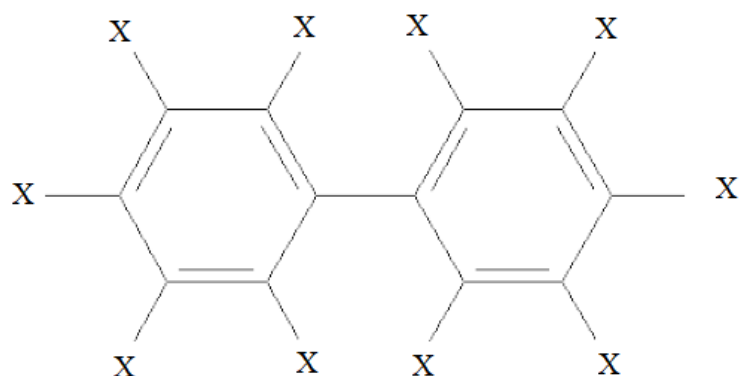


Figura 1. Estrutura química geral dos PCBs, onde X representa as posições em que o átomo de Cloro pode ocupar

Os pesticidas organoclorados (Figura 2) estão entre os principais contaminantes químicos de origem sintética, utilizados em larga escala e quantidade ao redor do mundo. Dentre os OCPs, o DDT (1,1,1-tricloro-2,2-bis (4-clorofenil) etano) foi o primeiro produzido no mundo e ganhou notoriedade na Segunda Guerra Mundial no combate a insetos transmissores de doenças, como por exemplo o *Anopheles sp* que transmite a malária (FOGHT et al., 2001; PURNOMO et al., 2011), e no controle de pragas agrícolas (D'AMATO et al., 2002; TURUSOV et al., 2002).

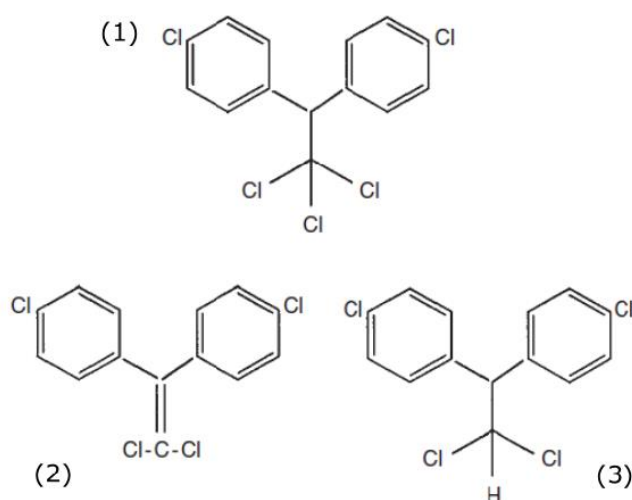


Figura 2. Estrutura química do *p,p'*-DDT (1), *p,p'*-DDE (2) e *p,p'*-DDD (3)

1.2. Contaminantes emergentes

Contaminantes emergentes são compostos químicos cuja detecção e preocupação ambiental são recentes. Além disso, a maior parte deles ainda não é regulamentada na maior parte do mundo e não são avaliados em programas de monitoramento ambiental (PINTADO-HERRERA et al., 2013; TIJANI et al., 2016). Diversos grupos de substâncias têm sido considerados contaminantes emergentes, incluindo drogas ilícitas, fármacos, produtos de higiene pessoal, retardantes de chama, além de alguns micro-organismos e toxinas de algas (RICHARDSON E TERNES, 2011).

Dentre os contaminantes emergentes, estão os chamados “produtos de cuidado pessoal” (PCPs), que são os produtos com compostos químicos de propriedades específicas, a exemplo absorção de raios ultravioleta (UV). Os PCPs são amplamente utilizados, já que são encontrados em protetores solares, sabonetes líquidos, hidratantes corporais etc. Esses compostos têm sido cada vez mais usados para mitigar os efeitos crônicos e agudos da radiação UV para os seres humanos (MANOVA et al., 2013).

Filtros UV e estabilizadores UV também são utilizados como agentes bloqueadores solares para proteger materiais como plásticos, adesivos, borrachas e tintas, aumentando assim a vida útil desses produtos (DOBASHI et al., 2007). Existem 16 compostos químicos que são certificados para o uso como princípios ativos de proteção contra radiação ultravioleta em produtos de higiene pessoal e cosméticos nos EUA (REISCH, 2005), 27 filtros solares na União Europeia (FENT et al., 2008) e 39 no Brasil (ANVISA). Exceto por algumas substâncias, como o dióxido de titânio e o óxido de zinco, a maior parte desses compostos são orgânicos, como o 2-etil-hexil-4-trimetoxicinamato (EHMC), 4-metil-benzilideno-camphor (4-MBC), benzofenona-3 (BP-3) e octocrileno (OC).

O octocrileno (OC) é o filtro UV mais comumente usado em diversos países devido a sua alta eficácia contra raios UVA e UVB (YAN et al., 2020). No Brasil, ele pode ser utilizado em uma concentração máxima de 10% em produtos de higiene, cuidado pessoal e cosméticos (ANVISA, 2016). Devido ao seu alto uso, o OC é frequentemente detectado em ambientes aquáticos, principalmente em sedimentos em decorrência da sua alta lipofilicidade, estabilidade e resistência à degradação da luz solar, o que gerou atenção significativa no

campo da proteção ambiental (GAGO-FERRERO et al., 2013). Apesar de sua detecção ser frequente no ambiente aquático, existem poucas informações sobre os efeitos tóxicos do OC em espécies aquáticas (BLÜTHGEN et al., 2014). Além do octocrileno, o EHMC, 4-MBC e a oxibenzona são amplamente utilizados em produtos comerciais. De acordo com a Resolução da ANVISA nº 69, de 23 de março de 2016, as concentrações máximas de EHMC, 4-MBC e oxibenzona em produtos para proteção solar são 3%, 4% e 10%, respectivamente (ANVISA, 2016).

Revisões recentes relataram a presença de filtros UV em estações de tratamento de águas residuais (RAMOS et al. 2016), rios, lagos, águas subterrâneas (YANG et al. 2018) e água do mar (ARPIN-PONT et al. 2016). Por outro lado, a ocorrência de filtros UV em amostras de solo e sedimentos recebeu menos atenção se comparado com a de águas e os estudos existentes são limitados a alguns filtros UV (RODIL et al., 2008).

Estudos prévios relataram que alguns filtros UVs possuem toxicidade hepática oxidativa (LIU et al., 2015), atividades hormonais (ZHANG et al., 2016) e tendência à bioacumulação (GAGO-FERRERO et al., 2015), possibilidade de afetar os receptores nucleares, transcrições de genes responsivos, níveis de esteroidogênese (ZUCCHI et al., 2011; CHRISTEN et al., 2011; KIM et al., 2014). Eles também podem afetar a reprodução dos peixes (WEISBROD et al., 2007; GRABICOVA et al., 2013). Embora estudos anteriores tenham relatado a potencial toxicidade do OC, seus efeitos adversos e modos de ação ainda são pouco compreendidos. Estudos recentes apontaram que o filtro solar oxibenzona (benzofenona-3 ou BP-3) pode causar efeitos adversos relacionados à mobilidade e mortalidade de plântulas de corais, além do aumento nas taxas de branqueamento de corais e de bioacumular em organismos marinhos (DOWNS et al. 2015). Devido aos riscos que esse composto apresenta para conservação de corais, o uso de produtos contendo BP-3 foi proibido recentemente em alguns locais, como o Havaí (DOWNS et al., 2015).

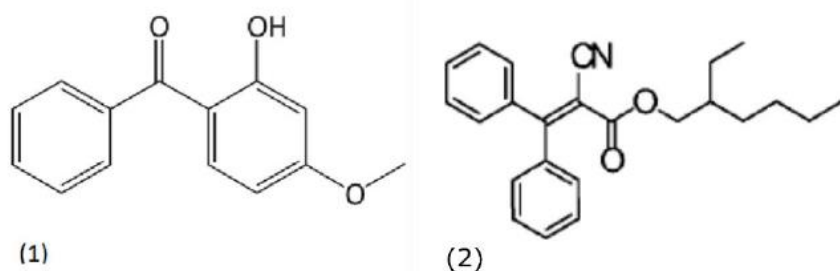


Figura 3. Estrutura química da benzofenona-3 (1) e octocrileno (2)

Além dos filtros UVs, existem ainda outros PCPs, como os almíscares policíclicos sintéticos (*musks*), ingredientes ativos de fragrâncias presentes, por exemplo, nos cosméticos e produtos de higiene pessoal e doméstica. Acredita-se que as fragrâncias são contaminantes ubíquos no meio ambiente e apresentam-se em uma ampla gama de produtos, incluindo desodorantes, sabonetes e hidratantes corporais (DAUGHTON E TERNES, 1999). Dentre os almíscares policíclicos estão a galaxolida (HHCB) e a tonalida (AHTN), que são as fragrâncias mais utilizadas e produzidas ao redor do mundo (TANABE, 2005). BERETTA et al. (2014) mostra que as fragrâncias tendem a acumular em sedimento e sendo assim pode-se observar que a textura do sedimento é um fator importante na fixação e deposição das fragrâncias.

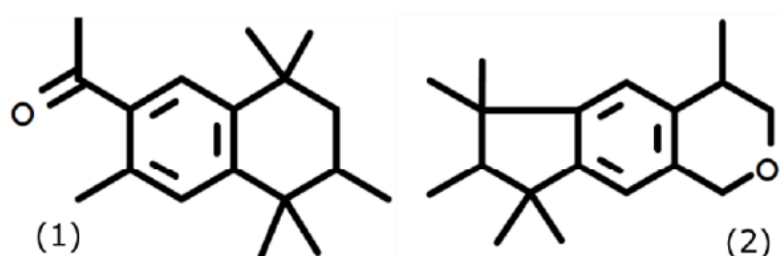


Figura 4. Estrutura química das fragrâncias Tonalida (1, AHTN) e galaxolida (2, HHCB)

De modo geral, os contaminantes emergentes são amplamente utilizados em produtos de consumo, atividades domésticas e agricultura. Assim, a principal forma de aporte desses contaminantes no ambiente aquático é através das descargas de efluentes urbanos (GROS et al., 2008). As atividades turísticas balneárias (natação, mergulho etc.) também podem ser consideradas como fontes pontuais e diretas de contaminação de alguns contaminantes emergentes, a exemplo filtros solares orgânicos e fragrâncias (BUSER et al., 2006).

2. Área de estudo

As coletas de sedimento superficial foram realizadas em pontos selecionados do litoral de São Paulo, Santa Catarina e Paraná, especificamente as baías de Babitonga (SC), Paranaguá (PR) e Santos (SP), Florianópolis (SC), Cananéia (SP) e Ubatuba (SP) (Figura 5). A Baía de Babitonga (26°16'S; 48°41'W) representa um importante estuário da região sul do Brasil, devido a coexistência entre agricultura, malacocultura, piscicultura e indústrias em uma área de manguezais (GRACE et al., 2008). Localizada em uma área à nordeste da cidade de Joinville (SC), representa uma região industrializada e urbanizada, com uma população de 620.000 habitantes e uma grande área industrial com aproximadamente 1600 indústrias (BARROS et al., 2010; IBGE, 2012). Dentro do estuário, as atividades econômicas estão relacionadas aos portos de São Francisco do Sul e Itapoá, pesca e criação de ostras (RIZZI et al., 2017). A Baía de Babitonga possui um regime de maré mista, com dominância semidiurna e desigualdades diurnas (TRUCCOLO E SCHETTINI, 1999). Cerca de $7,8 \times 10^8$ m³ de água são movimentados, em um tempo de residência de aproximadamente 140 dias (IME /DNIT, 2003), estando associada a principalmente às dinâmicas das marés, hidrológica e meteorológica.

A Baía de Florianópolis separa a Ilha de Santa Catarina do continente. Essa baía é dividida fisiograficamente nas baías Norte e Sul, conectadas na parte central através de uma retração de 400 m de largura em seu ponto mais estreito (BONETTI et al., 1998). A baía norte, onde foi feita a coleta das amostras, se comunica com o oceano por uma entrada ao norte com 4,5 km de largura e 11 m de profundidade máxima. Estima-se que sua área total seja de 146,17 km² e suas águas possuem características predominantemente marinhas (BONETTI et al., 1998). Florianópolis é uma famosa cidade turística devido à suas praias. Segundo o IBGE (2010), esta cidade possui 404.224 habitantes, mas estima-se que aumente para quase 1 milhão durante o período turístico.

A Baía de Paranaguá (25 ° 16'S; 48 ° 17'W) é um sistema estuarino subtropical raso com uma área de aproximadamente 600 km² formada pelas baías Laranjeiras e Pinheiros em seu eixo norte-sul e baías Antonina e Paranaguá no seu eixo leste-oeste, onde concentram-se a maioria das atividades urbanas e industriais da região. A hidrodinâmica local é governada por

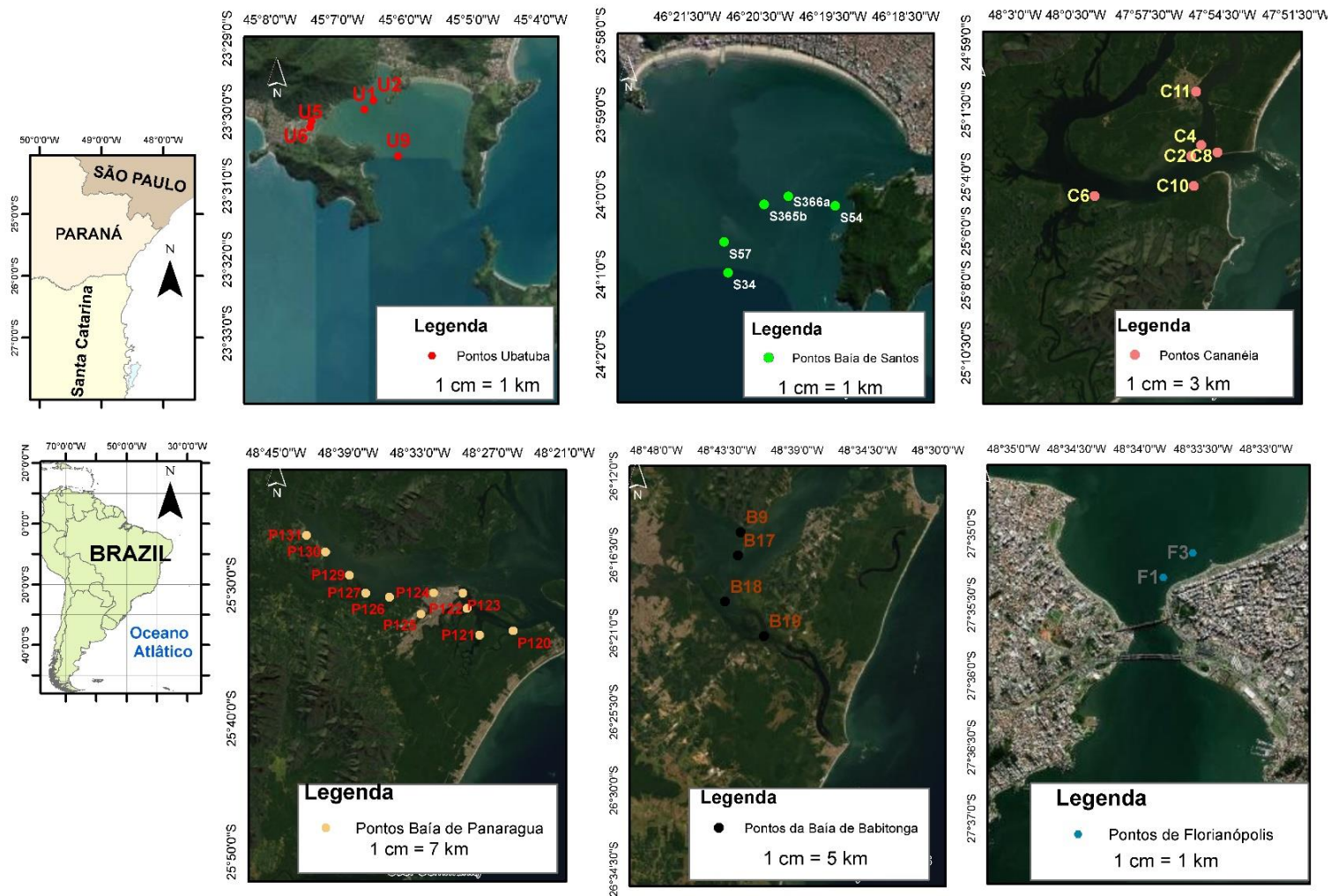


Figura 5. Regiões costeiras dos estados de São Paulo, Paraná e Santa Catarina com destaque para as áreas de estudo e pontos amostrados em Ubatuba, Santos, Cananéia, Paranaguá, Babitonga e Florianópolis.

correntes de maré com influência sazonal da entrada do rio (MARONE et al., 2005), especialmente os principais rios da região: Nhundiaquara, Cachoeira e Faisqueira. As atividades industriais (por exemplo, fábrica de margarinas, planta de esmagamento de soja, indústrias de fertilizantes) e as atividades portuárias relacionadas ao porto de Paranaguá, o maior porto de exportação de grãos da América Latina, estão relacionadas aos impactos humanos nessa área (COMBI et al., 2013a). Além disso, a cidade de Paranaguá pode ser considerada uma das principais fontes de poluição urbana no sistema estuarino, como indicado em análises anteriores de esteróis fecais (CABRAL et al., 2018), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (CARDOSO et al., 2016) e PCBs em sedimentos (COMBI et al., 2013a). Por outro lado, o eixo norte-sul do estuário abriga grandes áreas bem preservadas da floresta tropical atlântica e comunidades de manguezal (NOERNBERG et al., 2008).

No extremo sul do estado de São Paulo, localiza-se o sistema estuarino lagunar Cananéia-Iguape, com uma população estimada em 50.000 habitantes (IBGE, 2017), já foi classificada como um local não contaminado com relação a hidrocarbonetos aromáticos (NISHIGIMA et al., 2001). A água doce que chega ao estuário de Cananéia-Iguape é decorrente da drenagem continental de vários pequenos rios (MIRANDA et al., 1995) que atravessam uma região com atividades agrícolas crescentes. O sistema pode ser considerado um estuário que possui um regime de micromarés, sobretudo semidiurnas (BONETTI FILHO et al., 1996). A mistura entre as águas oceânicas e estuarinas é decorrente à propagação da onda de maré, processo que dirige, então, a circulação hidrodinâmica no sistema. (BONETTI FILHO et al., 1996). Os insumos agrícolas e pesticidas que são utilizados nessa região fluem para o estuário por meio de drenagem fluvial (FONTENELLE et al., 2019). Desse modo, todos esses extenuantes antropogênicos podem contribuir de alguma forma, para a liberação de POPs, como pesticidas organoclorados e bifenilos policlorados (PCBs), no sistema estuarino.

Por outro lado, a Baía de Santos, localizado na costa sudeste do Brasil (23 ° 30'-24 ° 00'S; 6 ° 05'-46 ° 30'W), recebe uma alta carga de contaminantes orgânicos e inorgânicos da região, pelo fato de ser um dos mais importantes centros industriais, urbanos e econômicos da América do Sul (SOUZA et al., 2018). A região em que a Baía de Santos está situada possui uma circulação

hidrodinâmica altamente complexa (TESSLER et al., 2006). A industrialização e a urbanização nessa região foram intensificadas, sobretudo a partir da década de 1990, em decorrência do Complexo Industrial de Cubatão e da expansão do Porto de Santos (MARTINS et al., 2011).

As atividades do porto de Santos, como tráfego constante de navios, operações de limpeza de tanques e porões de carga e de água de lastro e produção de lixo e esgoto de docas e navios liberam um grande número de poluentes (MARTINS et al., 2011). Além disso, há a dragagem de sedimentos historicamente contaminados dos canais de Santos e Piaçaguera, esgoto doméstico, lixões e aterros sanitários de uma população permanente de mais de 1.200.000 habitantes nas cidades de Santos e São Vicente, além de atividades de petroquímicas e metalúrgicas instaladas na região (Magalhães et al., 2012).

Localizada na costa norte do estado de São Paulo, Ubatuba (22° 53'S, 45° 08'W) possui uma população de 75008 habitantes, ocupando uma área de 712 km², onde 83% encontra-se no Parque Estadual da Serra do Mar. A região não é conhecida por ser uma área industrial ou agrícola, mas sim por ser turística. Dessa forma as principais fontes de poluição são resíduos domésticos e eventuais derramamentos de óleo (SMA / CPLEA, 2005).

3. Objetivos

3.1. Objetivo Geral

O objetivo do presente trabalho é avaliar a ocorrência e os níveis de contaminantes emergentes e poluentes orgânicos persistentes em sedimentos superficiais de áreas costeiras selecionadas da região sul e sudeste do Brasil.

3.2. Objetivos Específicos

- Comparar as concentrações de contaminantes emergentes e de POPs encontrados em cada região;
- Identificar e caracterizar as potenciais fontes de entrada dos compostos analisados em regiões costeiras sob diferentes impactos antrópicos;
- Avaliar se as concentrações obtidas de POPs e contaminantes emergentes nos sedimentos das áreas estudadas apresentam uma possível toxicidade para os organismos baseadas na literatura acerca do assunto;
- Contribuir com dados inéditos sobre a presença de alguns grupos de contaminantes emergentes em sedimentos costeiros do sul e sudeste brasileiro.

4. Materiais e Métodos

4.1 Amostragem

As amostras de sedimentos superficiais em Cananéia (SP), Ubatuba (SP), Paranaguá (PR) e Florianópolis (SC) foram coletadas entre abril e junho de 2017. Para as baías de Santos (SP) e Babitonga (SC), foram utilizadas amostras coletadas previamente e doadas pelo Laboratório de Química Orgânica Marinha do Instituto Oceanográfico da USP e pelo Laboratório de Geoquímica e Poluição Marinha do Centro de Estudos do Mar da UFPR, respectivamente. Os mesmos procedimentos de amostragem foram seguidos em todas as coletas, com utilização de amostrador de fundo do tipo Van Veen e a amostragem da camada superficial do sedimento (cerca de 2 cm). As amostras foram colocadas em bandejas de alumínio previamente calcinadas a 450 °C e mantidas a -20 °C. A seguir, as amostras congeladas foram liofilizadas e maceradas, sendo mantidas em frascos de vidro calcinados até o momento das análises laboratoriais.

4.2 Extração e análises instrumentais

As amostras de sedimento foram extraídas e analisadas no Departamento de Físico Química – Campus de Excelência Internacional do Mar da Universidade de Cádiz, Espanha (CEI·MAR – UCA) entre maio e junho de 2018, como parte da pesquisa de pós-doutorado da professora Tatiane Combi (FAPESP 2017/19160-9), seguindo a metodologia descrita por Pintado-Herrera et al. (2016).

Aproximadamente 4 g de sedimento seco foram extraídos usando um sistema de extração acelerada com solvente (*accelerated solvent extraction* – ASE; DIONEX, USA). As amostras homogeneizadas com sulfato de sódio previamente calcinado e acondicionadas em células de extração de aço inox, com volume de 11 mL cada. Além das amostras, foi adicionado em cada célula de extração 1 g de alumina ativada (150 ° C por 16 horas) e 0,5 g de cobre ativado em pó. A alumina foi utilizada para purificação dos extratos enquanto o cobre foi utilizado para remoção do enxofre possivelmente presente nas

amostras. O equipamento foi programado para realização de três ciclos de extração, onde em cada um deles as amostras eram pré-aquecidas por 5 minutos e extraídas por mais 5 minutos em cada ciclo a uma temperatura de 100 ° C e pressão de 1500 psi. Os extratos resultantes da extração foram então evaporados e em seguida foi realizada a troca de solvente para etil acetato, em um volume final de 0,5 mL. Brancos de extração, consistindo de sulfato de sódio que foi extraído da mesma maneira que as amostras; foram realizados para cada bateria de aproximadamente 10 amostras.

Antes da injeção, foram adicionados padrões internos (mistura de compostos deuterados) aos extratos de cada amostra e brancos. As curvas de calibração foram preparadas em concentrações de 5 a 500 ng g⁻¹ dos compostos de interesse. O método utilizado é capaz de analisar simultaneamente mais de 100 compostos, incluindo hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, pesticidas organoclorados, compostos organofosforados, filtros solares e fragrâncias (PINTADO-HERRERA et al., 2016). A identificação e quantificação dos compostos de interesse foram realizadas através de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas com triplo-quadrupolo (GC/MS-MS) equipado com uma coluna capilar de sílica fundida e fase estacionária 5%-difenil/dimetilsiloxane (comprimento: 30m, diâmetro interno: 0,25 mm, espessura de filme: 0,25 µm). A rampa de temperatura teve início a 70 °C por 3,5 min, aumentando a 25 °C por minuto até 180 °C, em seguida aumentando a 10°C por minuto até 300 °C e mantendo essa temperatura por 4 minutos.

O limite de detecção do método (LDM) foi determinado para cada analito como sendo três vezes a razão entre o sinal e ruído em amostras de sedimentos fortificadas. Para as fragrâncias, os LD foram de 0,013 ng g⁻¹ (galaxolida) e 0,12 ng g⁻¹ (tonalida). Para os filtros solares, os valores obtidos foram de 0,024 ng g⁻¹ para o octocrileno, 0,22 ng g⁻¹ para o 4-MBC e 0,039 ng g⁻¹ para o EHMC. Os limites de detecção dos PCBs variaram de 0,003 a 0,02 ng g⁻¹. Maiores informações relacionadas ao método utilizado, condições instrumentais e controle de qualidade analítica podem ser obtidas no trabalho de Pintado-Herrera et al. (2016),

5. Resultados e Discussão

5.1 Concentrações de contaminantes emergentes e POPs nos sedimentos superficiais

Em 28 das 34 amostras analisadas foi detectada a presença de pelo menos um dos compostos analisados acima do LDM. Dentre os compostos analisados, as seguintes substâncias foram detectadas nas amostras de sedimento: os pesticidas organoclorados *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDE e *p,p'*-DDD, os PCBs 101, 138 e 180, as fragrâncias galaxolida e tonalida e o filtro solar octocrileno. As concentrações dos contaminantes emergentes variou de <LDM a 41,29 ng g⁻¹ nas amostras analisadas e, em geral, esses compostos apresentaram maior frequência de detecção do litoral do estado do Paraná (Baía de Paranaguá). Já para os POPs, as concentrações variaram de <LDM a 7,42 ng g⁻¹. Fazendo uma comparação entre os dois grandes grupos de compostos analisados, os POPs foram detectados com uma menor frequência que os contaminantes emergentes (cerca de 20% das amostras analisadas).

As concentrações médias de contaminantes emergentes foram de 1,71 ± 1,72 ng g⁻¹ (octocrileno); 0,07 ± 0,11 ng g⁻¹ (galaxolida) e de POPs foram 0,07 ± 0,11 ng g⁻¹ (ΣDDTs: somatório de *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDE e *p,p'*-DDT) e 0,03 ± 0,04 ng g⁻¹ (ΣPCBs; somatório do PCB-101, PCB138 e PCB-180) para a Baía de Babitonga. Para Florianópolis, as concentrações dos contaminantes emergentes mantiveram-se abaixo do limite de detecção do método, já para os POPs foram 4,28 ± 0,42 ng g⁻¹ (ΣDDTs). Na Baía de Paranaguá, as concentrações médias dos contaminantes emergentes foram de 4,47 ± 6,57 ng g⁻¹ (octocrileno); 1,35 ± 0,95 ng g⁻¹ (galaxolida); 0,04 ± 0,07 ng g⁻¹ (tonalida). As concentrações médias de POPs foram de 0,11 ± 0,18 ng g⁻¹ (ΣDDTs) e 0,01 ± 0,02 ng g⁻¹ (ΣPCBs), PCB-101 e PCB-138.

Em Cananéia, as concentrações de emergentes e de POPs foram abaixo do LDM. Em Santos, as concentrações médias para emergentes foram de 1,07 ± 1,48 ng g⁻¹ (octocrileno); 0,20 ± 0,31 ng g⁻¹ (galaxolida), os demais compostos mantiveram-se abaixo do LDM (Tabela 1). Já para os POPs, as concentrações médias foram de 0,03 ± 0,053 ng g⁻¹ (ΣDDTs) e 0,00 ± 0,007 ng g⁻¹ (ΣPCBs). Em Ubatuba, as concentrações de contaminantes emergentes foram abaixo do LDM e as concentrações médias dos POPs foram de 0,01 ± 0,018 ng g⁻¹ (ΣPCBs).

Tabela 1. Concentrações de contaminante emergentes e POPs (ng g^{-1}) obtidas nos sedimentos analisados: Baía da Babitonga (B), Florianópolis (F), Baía de Paranaguá (P), Cananéia (C), Santos (S) e Ubatuba (U).

Ponto	Octocrileno	Galaxolida	Tonalida	<i>p, p'</i> - DDD	<i>p, p'</i> - DDE	<i>p, p'</i> - DDT	PCB 101	PCB 138	PCB 180
B17	5,16	0,29	<LDM	0,13	0,15	<LDM	<LDM	0,04	0,07
B18	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
B19	1,68	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
B9	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
F1	<LDM	<LDM	<LDM	1,13	<LDM	7,42	<LDM	<LDM	<LDM
F3	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
P120	<LDM	1,17	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
P121	<LDM	0,57	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
P122	41,29	0,95	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
P123	3,48	4,43	0,47	0,35	0,25	0,47	<LDM	<LDM	<LDM
P124	<LDM	1,03	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
P125	<LDM	0,81	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
P126	<LDM	0,67	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
P127	<LDM	0,27	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
P129	1,80	0,42	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
P130	<LDM	1,63	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
P131	<LDM	3,71	<LDM	0,10	0,14	<LDM	0,07	0,06	<LDM
P134	7,04	0,58	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
C10	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
C11	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
C2	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
C4	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
C6	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
C8	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
S34	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
S365	<LDM	<LDM	<LDM	0,17	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
S366	4,76	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
S54	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
S57	0,59	0,98	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,02
U1	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
U2	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,02	0,04
U5	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
U6	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
U9	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM

As concentrações de PCBs obtidas no presente trabalho encontram-se abaixo daquelas encontradas em outros locais do Brasil e do mundo, como Estuário de Santos e Baía de Guanabara, Brasil (BÍCEGO et al., 2006; SOUZA et al., 2008), Baía de Galveston, EUA (OZIOLOR et al., 2018), Rio Po, Itália

(LUIGI et al., 2015), e Delta do Rio Pearl, China (WANG et al., 2019) (Tabela 2). Nossos níveis são comparáveis aqueles detectados em sedimentos superficiais de áreas consideradas preservadas, como o continente Antártico (0,85 – 2,47 ng g⁻¹) (MONTONE et al., 2001) e a Baía de Guaratuba (<LDM – 5,6 ng g⁻¹) (Combi et al., 2013). Os valores das concentrações de DDTs encontradas apresentam concentrações similares a regiões como o Estuário de Suape, Estuário de Paranaguá, Estuário de Santos-São Vicente, Baía de Guaratuba e Baía de Guanabara (YOGUI et al., 2018; SOUZA et al., 2018; BÍCEGO et al., 2006; COMBI et al. 2013a; SOUZA et al., 2008), ou seja, abaixo até de concentrações de locais considerados contaminados e/ou poluídos.

Em relação aos contaminantes emergentes, os níveis detectados nas amostras analisadas mostraram-se, em geral, abaixo daqueles reportados até o momento em áreas costeiras e marinhas ao redor do mundo, como a Baía de Todos os Santos (<LDM – 27,5 ng g⁻¹) (BERETTA et al., 2014), Mar Adriático (<LDM – 24,3 ng g⁻¹) (COMBI et al., 2016a), Rio Pearl (<LDM – 30,1 ng g⁻¹) (PINTADO-HERRERA et al., 2016b) e Rios preservados no Japão (<LDM – 30 ng g⁻¹) (KAMEDA et al., 2011), ou seja, abaixo de concentrações de locais considerados preservados para esses tipos de contaminantes.

Tabela 2. Comparação das concentrações dos contaminantes emergentes e POPs nos sedimentos superficiais de outras regiões do Brasil e do mundo (ND- não detectado; LDM – limite de detecção do método) em ng g⁻¹.

Localização	∑PCB	∑DDT	Galaxolida	Tonalida	Octocrileno	Referência
Baía da Babitonga, Brasil	<LDM - 0,11	<LDM - 0,28	<LDM - 0,29	<LDM	<LDM - 5,16	Este estudo
Florianópolis, Brasil	<LDM	<LDM - 8,56	<LDM	<LDM	<LDM	Este estudo
Baía de Paranaguá, Brasil	<LDM - 0,13	<LDM - 1,07	0,27 - 4,43	<LDM - 0,47	<LDM - 41,29	Este estudo
Cananéia, Brasil	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	Este estudo
Santos, Brasil	<LDM - 0,02	<LDM - 0,17	<LDM - 0,98	<LDM	<LDM - 4,76	Este estudo
Ubatuba, Brasil	<LDM - 0,06	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	Este estudo

Tabela 2 (cont.). Comparação das concentrações dos contaminantes emergentes e POPs nos sedimentos superficiais de outras regiões do Brasil e do mundo (ND – não detectado; LDM – limite de detecção do método) em ng g⁻¹.

Localização	Σ PCBs	Σ DDT	Galaxolida	Tonalida	Octocrileno	Referência
Estuário de Santos	0,05 – 254	0,21 – 15,6	–	–	–	Bícego et al. (2006)
Baía de Paranaguá, Brasil	–	<LDM – 3,22	–	–	–	Souza et al. (2018)
Baía de Guaratuba, Brasil	<LDM – 5,6	ND – 0,49	–	–	–	Combi et al. (2013a)
Baía de Guanabara, Brasil	17,8 – 184,2	10,6 – 37,4	–	–	–	De Souza et al. (2008) MESCLAR CÉLULA
Estuário de Suape, Brasil	–	0,27 – 2,20	–	–	–	
Baía de Guarajá, Brasil	0,05 – 4,6	–	–	–	–	Neves et al. (2018)
Baía de Galveston, EUA	4 – 100	–	–	–	–	Oziolor et al. (2018)
Rio Po, Itália	48,6 – 335	–	–	–	–	Luigi et al. (2015)
Baía de Todos os Santos, Brasil	–	–	2,39 – 52,5	2,81 – 27,9	–	Beretta et al. (2014)
Estuário do Rio Pearl, China	–	–	0 – 55,7	<LDM – 24,3	–	Pintado-Herrera et al. (2016b)
Mar Adriático	–	–	<LDM – 16	0,60 – 24,3	–	Combi et al. (2016a)
Rios preservados, Japão	–	–	0,4 – 7,8	–	–	Kameda et al. (2011)

5.2 Distribuição espacial e fontes

Para um maior entendimento da distribuição espacial dos compostos analisados, foram feitos gráficos do tipo *boxplot* para elucidar a forma em que cada substância está distribuída entre as regiões (Figura 2). No eixo X estão descritas as concentrações médias de cada composto, transformadas em raiz

quadrada para uma melhor visualização. Dessa forma, na Baía de Babitonga os valores médios estão em torno de zero, exceto para octocrileno. Em Florianópolis, a maior parte dos compostos estão com concentração abaixo do limite de detecção do método (LDM), exceto para os DDTs. Em Cananéia, nenhum composto esteve com concentração média acima do LDM. Na Baía de Paranaguá a maior concentração média foi de octocrileno, seguido de galaxolida. Em Santos, as maiores concentrações também foram de octocrileno e de galaxolida; e em Ubatuba apenas concentrações próximas a zero de POPs foram detectadas.

De modo geral, as maiores concentrações médias para contaminantes emergentes e POPs foram observadas na Baía de Paranaguá, na Baía de Babitonga e em Santos, como pode ser observado na Figura 5. Essas maiores concentrações podem ser explicadas pela proximidade das áreas de grandes atividades urbanas. Além disso, existe a possibilidade de que diversos fatores, tais como diferenças granulométricas ou teor de carbono orgânico nos sedimentos, influenciem também na retenção desses compostos no sedimento. Como os dados referentes às características sedimentológicas não foram analisados no presente trabalho, serão discutidas somente as diferentes e prováveis fontes de contaminantes nas áreas estudadas.

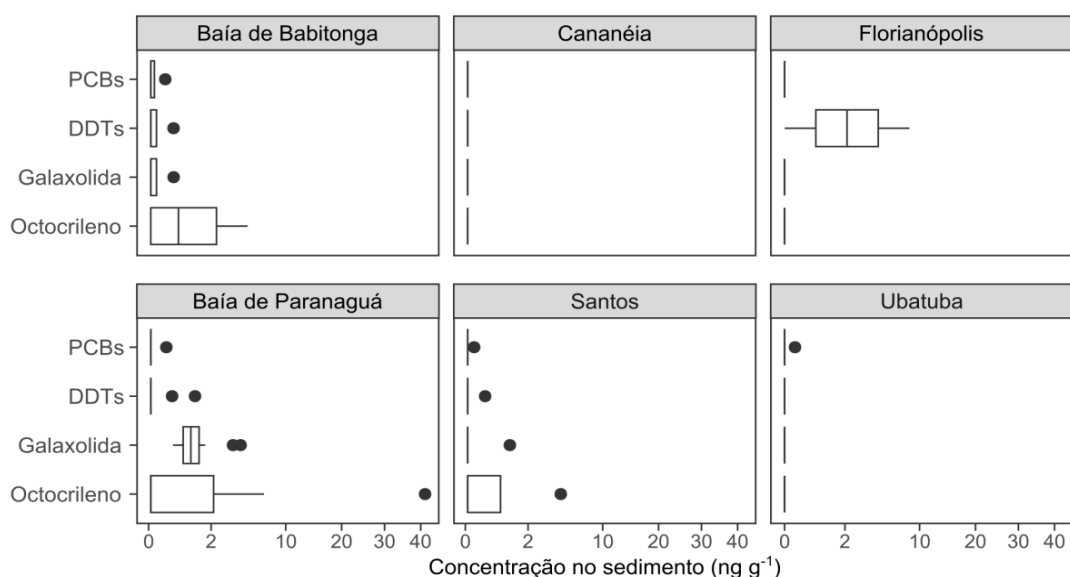


Figura 6. Boxplot da concentração dos compostos no sedimento (ng g^{-1}) em cada região. Os pontos pretos representam outliers.

Os PCBs foram encontrados em concentrações acima do limite de detecção do método em 4 das 34 amostras analisadas (Baías de Babitonga e Paranaguá, em Santos e em Ubatuba). A utilização dos PCBs no Brasil foi associada principalmente a aplicações nos setores elétricos e industriais, como aditivo em óleos isolantes em equipamentos diversos (PENTEADO E VAZ, 2001). Assim, considera-se que em locais que contam com presença de polos industriais e regiões portuárias, como é o caso de Santos, essas atividades podem constituir a principal fonte de PCBs para o ambiente marinho. Esse tipo de atividade antrópica costuma utilizar equipamentos elétricos de grande porte e o descarte inadequado desses equipamentos pode estabelecer uma das possíveis fontes desses compostos para o ambiente (TANIGUCHI et al., 2016).

Por outro lado, locais mais remotos ou sem fontes diretas, o transporte atmosférico a longa distância costuma constituir a principal fonte de introdução dos PCBs no ambiente marinho (CHAKARBORTY et al., (2016) para casos de destilação global. Porém para o presente trabalho, o transporte atmosférico não pode ser considerado uma potencial fonte de PCBs em Ubatuba, já que as circulações atmosféricas e oceânicas são distintas. O que pode explicar a baixa concentração apresentada é o fato do local encontrar-se afastado de áreas industriais ou portuárias, além de não receber aportes significativos de rios. Nas demais regiões estudadas, as concentrações de PCBs estiveram abaixo do limite de detecção do método, provavelmente como resultado da proibição do uso desses compostos no Brasil desde a década de 1980 (PENTEADO E VAZ, 2001).

Os DDTs foram amplamente utilizados na agricultura e em campanhas para o controle de doenças como febre amarela e malária (OLIVEIRA et al., 2016). Estudos estimam que o Brasil foi responsável pela utilização de $2,12 \times 10^5$ toneladas dentre os $4,5 \times 10^6$ toneladas de DDTs utilizados em todo o mundo (LI et al., 2005). Somente em 2009, com a Lei Nº 11.936, o uso dos DDTs foi proibido para todos os fins no Brasil (BRASIL, 2009). Dessa forma, uma potencial fonte de DDTs para o ambiente aquático são aqueles resíduos que não tiveram um descarte adequado e/ou lixiviação de solos agrícolas ou urbanos contaminados por DDTs (MENDES et al., 2016).

Dentre as amostras analisadas, 5 apresentaram concentração acima do limite de detecção do método para o DDT (p,p'-DDT) e/ou seus produtos de degradação DDTs (p,p'-DDD e p,p'-DDE), sendo localizadas nas Baías de Babitonga e Paranaguá, em Santos e em Florianópolis. Essas concentrações podem ser explicadas por resíduos de descartes inadequados ou uso indevido no âmbito agrícola/industrial. Além disso, o DDT é degradado lentamente (meia-vida aproximada de 150 anos) (USEPA, 1979), e seus produtos de transformação DDE (condições aeróbicas) e DDD (condições anaeróbicas) são considerados compostos mais estáveis que o produto original (QUENSEN et al., 2001; LI et al., 2006a; MUZYED et al., 2017), sendo encontrados nas amostras com uma frequência maior.

Em Florianópolis foi encontrado um valor elevado na concentração de DDT, o que pode ser explicado pelo estado de Santa Catarina ter sua economia baseada na agricultura, além de haver uma drenagem de rios e efluentes carreando esses compostos e desaguando nas Baías norte e sul (SILVEIRA E BONETTI, 2018). Na Baía Norte, o Rio Itacorubi, que corta a parte central de Florianópolis, desagua relativamente próximo ao ponto onde foram coletadas as amostras. O valor alto pode ser explicado pelo afunilamento da baía, já que o ponto fica próximo ao estreito que liga uma baía a outra. Além disso, pode haver troca entre essas águas das baías, tendo em vista que a baía Sul recebe uma descarga fluvial muito maior do Rio Araújo, os compostos podem chegar à baía Norte por essa troca de águas (SILVEIRA E BONETTI, 2018). Mais estudos devem ser realizados para um maior entendimento da alta concentração de DDT em Florianópolis, tendo em vista que somente foram realizados dois pontos neste trabalho.

No que diz respeito aos contaminantes emergentes, dentre as 34 amostras analisadas neste trabalho, 16 apresentaram concentrações de PCPs acima do LDM, sendo 8 de octocrileno, 14 de galaxolida e 1 tonalida. Os filtros UV EHMC e 4-MBC estiveram em concentrações abaixo do limite de detecção do método (LDM) em todas as amostras analisadas. Somente nas baías de Babitonga e Paranaguá e na cidade de Santos, observou-se concentrações acima do LDM para PCPs. Nestes locais, a presença desse grupo de contaminantes pode ser decorrente das atividades relacionadas aos portos,

como lavagem de navios, e do aporte de esgotos domésticos e industriais (COMBI et al., 2016).

Pelo fato de serem utilizadas em uma grande gama de produtos domésticos e pessoais, as fragrâncias e os filtros UV são considerados como potenciais marcadores químicos quando se fala em introdução de efluentes domésticos e industriais em ambientes aquáticos (CHEN et al., 2018). Dentre as fragrâncias, a galaxolida apresenta uma maior frequência de detecção nas amostras analisadas quando comparada à tonalida, principalmente devido ao fato de que a galaxolida estar em um maior volume de produção e uso ao redor do mundo (VILLA et al., 2012; HOMEM et al., 2015; TSENG et al., 2019).

5.3 Análise de risco

Para avaliar o risco ecológico dos compostos químicos analisados, calculou-se o coeficiente de risco (*hazard coefficient* – HQ) com base nas premissas da Agência Norte-Americana de Proteção Ambiental (*U.S. Environmental Protection Agency* - USEPA, 1998), a partir da equação:

$$HQ = MEC/PNEC$$

Onde MEC (*“measured environmental concentration”*) é a concentração média dos compostos encontrada nos sedimentos superficiais analisados (ng g⁻¹) e PNEC (*“predicted non effect concentrations”*) são as concentrações dos contaminantes que não se espera efeitos adversos para as espécies aquáticas (Nantaba et al., 2020). Para o cálculo dos PNECs, os valores são obtidos a partir da divisão da concentração do poluente que não causa efeito observado (*“non observed effect concentration”* - NOEC) por um fator de 100, o chamado ensaio crônico, ou através da divisão EC50 ou LC50 (concentração do poluente que causa 50% de efeito ou mortalidade), por um fator de 1000 chamado ensaio agudo (COMBI et al., 2016a). Os dados de PNEC foram obtidos a partir de dados disponíveis na literatura, através de estudos de avaliação ecotoxicológica principalmente em organismos bentônicos, visto que as concentrações dos

contaminantes foram analisadas em sedimentos. Os valores utilizados neste trabalho estão reportados em PINTADO-HERRERA et al. (2017).

Os resultados obtidos (Tabela 3) foram classificados em $HQ < 1$ representa sem risco; $1 \leq HQ < 10$ risco baixo; $10 \leq HQ < 100$ risco significativo e $HQ \geq 100$ efeitos adversos à biota associada ao sedimento (CRISTALE et al., 2013). Os valores obtidos de HQ para contaminantes emergentes indicaram que possivelmente não há um risco ecológico efetivo à biota marinha. O mesmo cenário foi visto para regiões que apresentaram concentração de PCBs.

Para os DDTs, os valores de HQ variaram de < 1 a > 100 . Somente nas amostras de Florianópolis esses valores indicam provável risco ecotoxicológicos para os organismos associados aos sedimentos. Considerando essa preocupação ambiental e para um melhor entendimento do possível risco relacionado à presença de DDT nas amostras de sedimento dessa região, as concentrações obtidas foram comparadas com os níveis presentes na legislação brasileira. Segundo a resolução CONAMA nº 454/2012, os valores aceitáveis para sedimentos em águas salinas e salobras são de $1,22 \text{ ng g}^{-1}$ para o DDD; $2,07 \text{ ng g}^{-1}$ para o DDE; $1,19 \text{ ng g}^{-1}$ para o DDT para o nível 1 e $7,81 \text{ ng g}^{-1}$ para o DDD; 374 ng g^{-1} para o DDE e $4,77 \text{ ng g}^{-1}$ para o DDT para o nível 2, onde os níveis 1 e 2 representam, respectivamente o limiar abaixo e acima do qual existe a menor ou maior probabilidade de efeitos adversos à biota.

Em Florianópolis, a concentração obtida para *p,p'*-DDT ($7,42 \text{ ng g}^{-1}$) foi acima do máximo permitido para o nível 2 do CONAMA ($4,77 \text{ ng g}^{-1}$), o que sugere que existe a possibilidade de que efeitos adversos à biota sejam observados. O valor relativamente alto pode ser explicado pelo fato de Santa Catarina ser um estado majoritariamente agrícola. Como a predominância neste ponto foi do DDT em comparação aos seus metabólitos, sua presença pode estar relacionada a aportes ou uso recente desse composto na região. Estudos adicionais devem ser realizados na região para uma melhor explicação relacionada a presença de DDTs nos sedimentos, bem como aos seus possíveis efeitos ecotoxicológicos.

Tabela 3. Coeficientes de risco (HQ) obtidos para contaminantes emergentes e POPs em cada região.

		DDTs	PCBs	Tonalida	Galaxolida	Octocrileno
	PNEC	0,027	0,18	1720	1970	180
Babitonga	MEC	0,1	0,3	0,0	0,1	1,7
	HQ	2,6	1,7	0,0	0,0	0,0
Florianópolis	MEC	4,3	0,0	0,0	0,0	0,0
	HQ	158,5	0,0	0,0	0,0	0,0
Paranaguá	MEC	0,1	0,0	0,0	1,4	4,5
	HQ	4,1	0,1	0,0	0,0	0,0
Santos	MEC	0,0	0,0	0,0	0,2	1,1
	HQ	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Ubatuba	MEC	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	HQ	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0

Existem uma escassez de informações disponíveis sobre a toxicidade dos compostos nos sedimentos superficiais, bem como os efeitos ecotoxicológicos em organismos bentônicos (PINTADO-HERRERA et al., 2016a; PINTADO-HERRERA et al., 2017). Mais estudos que desenvolvam o monitoramento de POPs e PCPs nos sedimentos são necessários para que haja uma melhor compreensão e avaliação de quais riscos ambientais altas concentrações desses compostos químicos possam gerar para comunidades aquáticas (COMBI et al., 2016a).

6. Conclusão

Os resultados obtidos mostraram concentrações relativamente baixas de contaminantes emergentes e POPs nas áreas de estudo. Apesar dessas concentrações não mostrarem um potencial risco à biota associada aos sedimentos na maior parte dos pontos amostrais. A única exceção foi observada em Florianópolis, onde a concentração do *p,p'*-DDT em um dos pontos resultou em um coeficiente de risco (HQ), que sugere possível risco à biota associada ao sedimento. Por se tratar de apenas um ponto amostral, destaca-se a necessidade de estudos futuros na área considerando-se um maior número de amostras, a fim de que se possa avaliar os possíveis riscos que a presença de DDT representa para os organismos marinhos ou até mesmo para o consumo humano na região.

7. Referências

[ANVISA] Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução da Diretoria Colegiada** N° **69**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2863150/RDC_69_2016_COMP.pdf/5689ac91-e621-45b7-a122-b3163e4b3cc3> Acesso em: 20 de janeiro de 2020.

ARPIN-PONT, L., Martinez Bueno, MJ., Gomez, E., et al. Occurrence of PPCPs in the marine environment: a review. **Environmental Science Pollution Research** 23(6):4978–4991, 2016.

BARROS, G.V., Martinellu, L.A., Novais, T.M.O., et al. Stable isotopes of bulk organic matter to trace carbon and nitrogen dynamics in an estuarine ecosystem in Babitonga Bay (Santa Catarina, Brazil). **Science of the Total Environment**. 408, 2226–2232, 2010.

BERETTA, M., Britto, V., Tavares, T. et al. Occurrence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in marine sediments in the Todos os Santos Bay and the north coast of Salvador, Bahia, Brazil. **Journal of Soils and Sediments**, v. 14, n. 7, p. 1278–1286, 2014.

BÍCEGO, M. C., Taniguchi, S., Yogui, G.T. et al. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. v. 52, p. 1804-1816, 2006.

BLÜTHGEN, N., Meili, N., Chew, G. et al. Accumulation and effects of the UV-filter octocrylene in adult and embryonic zebrafish (*Danio rerio*). **Science of the Total Environment** 476-477, pp. 207-217, 2014.

BONETTI, J., Nunes, M.G., Oliveira, M.S.C. et al. Caracterização do Relevo Submerso da Baía Norte–SC Com Base na Aplicação de um Modelo Digital de

Terreno. GEOSUL, **II Simpósio Nacional de Geomorfologia**, Florianópolis 27(14):211–217, 1998.

BONETTI FILHO, J., TITARELLI, A. H V. Sensoramento remoto aplicado a análise de ambientes costeiros impactados - avaliacao metodologica: baixada santista. **Universidade de São Paulo**, São Paulo, 1996.

BORGÅ, K.; Gabrielsen, G. W.; Skaare, J. U. Biomagnification of organochlorines along a Barents Sea food chain. **Environmental Pollution**, v. 113, n. 2, p. 187–198, 2001.

BRASIL. Lei N° 11.936, de 14 de maio de 2009. Proíbe a fabricação, a importação, a exportação, a manutenção em estoque, a comercialização e o uso de diclorodifeniltricloreto (DDT) e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 14 mai. 2009.

BREIVIK, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M. et al. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - a mass balance approach 2. Emissions. **The Science of The Total Environment**. v.290, p.199-224, 2002b.

BUSER, H.R., Balmer, M.E., Schmid, P., et al. Occurrence of UV filters 4-methylbenzylidene camphor and octocrylene in fish from various Swiss rivers with inputs from wastewater treatment plants, **Environment Science & Technology** 40, p. 1427–1431, 2006.

CHAKRABORTY, P., Khuman, S. N., Selvaraj, S. et al. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in River Brahmaputra from the outer Himalayan Range and River Hooghly emptying into the Bay of Bengal: Occurrence, sources and ecotoxicological risk assessment. **Environmental Pollution**, v. 219, p. 998–1006, 2016.

CABRAL, A.C., Stark, J. S., Kolm, H.E., et al. An integrated evaluation of some faecal indicator bacteria (FIB) and chemical markers as potential tools for

monitoring sewage contamination in subtropical estuaries. **Environmental Pollution**, V. 235, p. 739-749, 2018.

CARDOSO, F.D., Dauner, A.L.L., Martins, C.C. A critical and comparative appraisal of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended particulate material from a large South American subtropical estuary. **Environmental Pollution**. 214, 219-229, 2016.

CHEN, L., Li, X., Hong, H. et al. Multigenerational effects of 4-methylbenzylidene camphor (4-MBC) on the survival, development and reproduction of the marine copepod *Tigriopus japonicus*. **Aquatic Toxicology**, v. 194, p. 94–102, 2018.

CHRISTEN, V., Zucchi, S., Fent, K. Effects of the UV-filter 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate (EHMC) on expression of genes involved in hormonal pathways in fathead minnows (*Pimephales promelas*) and link to vitellogenin induction and histology. **Aquatic Toxicology**. 102, 167e176, 2011.

CIPRO, C.V.Z., Bustamante, P., Taniguchi, S., et al. Persistent organic pollutants and stable isotopes in pinnipeds from King George Island, Antarctica. **Marine Pollution Bulletin** 64(12), pp. 2650-2655, 2012.

COMBI, T., Taniguchi, S., Figueira, R. C. L. et al. Spatial distribution and historical input of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from a subtropical estuary (Guaratuba Bay, SW Atlantic). **Marine Pollution Bulletin**, v. 70, n. 1–2, p. 247–252, 2013.

COMBI, T., Pintado-Herrera, M. G., Lara-Martin, P. A., et al. Distribution and fate of legacy and emerging contaminants along the Adriatic Sea: A comparative study. **Environmental Pollution**, 218, 1055–1064, 2016.

CORSOLINI, S., Romeo, T., Ademollo, N. et al. POPs in key species of marine Antarctic ecosystem. **Microchemical Journal**, v. 73, n. 1–2, p. 187–193, 2002.

CRISTALE, J., Vazquez, A.G., Barata, C., et al. Priority and emerging flame retardants in rivers: occurrence in water and sediment, *Daphnia magna* toxicity and risk assessment. **Environmental International**. 59, 232–243, 2013.

D'AMATO, C., Torres, J. P. M., Malm, O. DDT (Dicloro-difenil tricloroetano): Toxicidade e contaminação ambiental - Uma revisão. **Quimica Nova**, v. 25, n. 6 A, p. 995–1002, 2002.

DALLA VALLE, M., Codato, E., Marcomini, A. Climate change influence on POPs distribution and fate: A case study. **Chemosphere**, v. 67, n. 7, p. 1287–1295, 2007.

DAUGHTON, Christian., Ternes, Thomas. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? **Environmental health perspectives**. 10.2307/3434573, 1999.

DAUGHTON, C. G. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Overarching Issues and Overview. **ACS Symposium Series**, 791 pp.2-38, 2001.

DOBASHI, Y., Yuyama, T., & Ohkatsu, Y. Interaction of ultraviolet absorbers. **Polymer Degradation and Stability**, 92(7), 1227–1233, 2007.

DOWNS, C.A., Kramarsky-Winter, E., Segal, R., et al. Toxicopathological effects of the sunscreen UV filter, oxybenzone (benzophenone-3), on coral planulae and cultured primary cells and its environmental contamination in Hawaii and the U.S. Virgin Islands. **Archive Environmental Contamination Toxicology**. 1–24, 2015.

DU, B., Price, A. E., Scott, W. C. et al. Comparison of contaminants of emerging concern removal, discharge, and water quality hazards among centralized and on-site wastewater treatment system effluents receiving common wastewater influent. **Science of the Total Environment**. 466-467, pp. 976-984, 2014.

FENT, K., Kunz, P.Y., Gomez, E. UV filters in the aquatic environment induce hormonal effects and affect fertility and reproduction in fish. **CHIMIA International Journal for Chemistry** 62(5), pp. 368-375, 2008.

FENT, K., Zenker, A. Rapp, M. Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland, **Environmental Pollution**. 158, 1817–1824, 2010.

FOGHT, J., April, T., Biggar, K. et al. Bioremediation of DDT-contaminated soils: A review. **Bioremediation Journal**, v. 5, n. 3, p. 225–246, 2001.

FONTENELLE, F.R., Taniguchi, S., Silva, J. et al. Environmental quality survey of an industrialized estuary and an Atlantic Forest Biosphere Reserve through a comparative appraisal of organic pollutants. **Environmental Pollution**, v. 248, p. 339-348, 2019.

GAGO-FERRERO, P., Alonso, M.B., Bertozzi, C.P. et al. First determination of UV filters in marine mammals. octocrylene levels in Franciscana dolphins. **Environmental Science Technology**. 47, 5619-5625, 2013.

GAGO-FERRERO, P., Diaz-Cruz, M.S., Barcelo, D. UV filters bioaccumulation in fish from Iberian river basins. **Science of the Total Environment**. 518–519, 518–525, 2015.

GAGO-FERRERO, P., Schymanski, E. L., Bletsou, A. A., Extended Suspect and Non-Target Strategies to Characterize Emerging Polar Organic Contaminants in Raw Wastewater with LC-HRMS/MS. **Environmental Science and Technology** 49(20), pp. 12333-1234, 2015.

GRABICOVA, K., Fedorova, G., Burkina, V., et al. Presence of UV filters in surface water and the effects of phenylbenzimidazole sulfonic acid on rainbow

trout (*Oncorhynchus mykiss*) following a chronic toxicity test. **Ecotoxicology Environmental. Saf.** 96, 41-47, 2013.

GRACE, V.B., Mas-Pla, J., Novais, T.O., et al. Hydrological mixing and geochemical processes characterization in an estuarine/mangrove system using environmental tracers in Babitonga Bay (Santa Catarina, Brazil). **Continental Shelf Research.** 28, 682–695, 2008.

GROS, M., Petrovic, M., Barceló, D. Analysis of Emerging Contaminants of Municipal and Industrial Origin. **Environmental Chemistry.** 5, 37–104, 2008.

HOMEM, V., Silva, J. A., Ratola, N. et al. Long lasting perfume: A review of synthetic musks in WWTPs. **Journal of Environmental Management**, v. 149, n. 1, p. 168–192, 2015.

[IBGE] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2012. Disponível em: https://ftp.ibge.gov.br/Perfil_Municipios/2012/munic2012.pdf. Acesso em 20 de fevereiro de 2020.

[IBGE] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2010. Censo Populacional 2010. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/ba/salvador/panorama>> Acesso em: 15 de fevereiro de 2020.

[IBGE] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2017. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/v4/brasil/sp/cubatao/panorama>>. Acesso em 20 de fevereiro de 2020.

IME/DNIT. Diagnóstico dos estudos de circulação de água no Canal do Linguado e na Baía da Babitonga. 2004. Disponível em http://www.centran.eb.br/br_280_03.htm. Acesso em 1 de maio de 2020.

JEONG, Y., Lee, Y., Park, K. J. et al. (2019). Accumulation and time trends (2003–2015) of persistent organic pollutants (POPs) in blubber of finless

porpoises (*Neophocaena asiaeorientalis*) from Korean coastal waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 385, n. October 2019, p. 121-598.

JONES, K. C.; De Voogt, P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. **Environmental Pollution**, v. 100, 1999.

KAMEDA, Y.; Kimura, K.; Miyazaki, M. Occurrence and profiles of organic sun-blocking agents in surface waters and sediments in Japanese rivers and lakes. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 6, p. 1570–1576, 2011.

KIM, S., Jung, D., Kho, Y. et al. Effects of benzophenone-3 exposure on endocrine disruption and reproduction of Japanese medaka (*Oryzias latipes*) - a two generation exposure study. **Aquatic Toxicology**, 155, 244-252, 2014.

LI, Y. F., MacDonald, R. W. Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: A review. **Science of the Total Environment**, v. 342, n. 1–3, p. 87–106, 2005.

LI, J., Zhang, G., Qi, S. et al. Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China. **Science of the Total Environment**, v. 372, n. 1, p. 215–224, 2006.

LI, Q. Q., Loganath, A., Chong, Y. S. et al. Persistent organic pollutants and adverse health effects in humans. **Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues**, v. 69, n. 21, p. 1987–2005, 2006.

LI, L., Zou, D., Xiao, Z. et al. Biochar as a sorbent for emerging contaminants enables improvements in waste management and sustainable resource use. **Journal of Cleaner Production**, v. 210, p. 1324–1342, 2019.

LUIGI, V., Giuseppe, M., Claudio, R. Emerging and priority contaminants with endocrine active potentials in sediments and fish from the River Po (Italy). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 18, p. 14050–14066, 2015.

MAGALHÃES, C. A., Taniguchi, S., Cascaes, M. J., et al. PCBs, PBDEs and organochlorine pesticides in crabs *Hepatus pudibundus* and *Callinectes danae* from Santos Bay, State of São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, 64(3), 662–667, 2012.

MANOVÁ, E., von Goetz, N., Hauri, U. et al. Organic UV filters in personal care products in Switzerland: A survey of occurrence and concentrations. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 216, n. 4, p. 508–514, 2013.

MARONE, E., Noernberg, M., Lautert, L.F. et al. Current observations and flow-tide curves at Paranaguá Bay, PR. **Boletim Paranaense de Geociências**. (60), pp. 55-64, 2007.

MARTINS, C.C., Bicego, M.C., Mahiques, M.M. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Southeastern Brazil): sources and depositional history, **Marine Pollution Bulletin**. 63 452–458, 2011.

MARTINS, C.C., Bicego, M.C., Figueira, R.C.L. et al. Multi-molecular markers and metals as tracers of organic matter inputs and contamination status from an Environmental Protection Area in the SW Atlantic (Laranjeiras Bay, Brazil). **Science of the Total Environment**. 417-418, 158–168, 2012.

MCKNIGHT, U. S., Rasmussen, J. J., Kronvang, B. et al. Sources, occurrence and predicted aquatic impact of legacy and contemporary pesticides in streams. **Environmental Pollution**, v. 200, p. 64–76, 2015.

MENDES, R. A., Lopes, A. S. C., Souza, L. C. et al. DDT concentration in fish from the Tapajós River in the Amazon region, Brazil. **Chemosphere**, v. 153, p. 340–345, 2016.

MIRANDA, L.B., Mesquita, A.R., Franca, C. et al. Estudo da circulação e dos processos de mistura no extremo sul do mar de Cananéia: condições de dezembro de 1991, vol. 43. **Boletim do Instituto Oceanográfico**, pp. 153e164, 1995.

[MMA] Ministério de Meio Ambiente. 2015. Plano Nacional de Implementação (NIP) – Convenção de Estocolmo. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/images/arquivo/80037/Convencao%20de%20Estocolmo/Plano%20de%20Implementacao%20NIP/Plano_NIP_Portugues%20-%20finalissimo.pdf> Acesso em 15 de janeiro de 2020.

MONTONE, R. C.; Taniguchi, S.; Weber, R. R. Polychlorinated Biphenyls in Marine Sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, n. 7, p. 611–614, 2001.

MUZYED, S. K. I.; Kucukszgin, F.; Tuzmen, N. Persistent organochlorine residues in fish and sediments collected from Eastern Aegean coast: Levels, occurrence and ecological risk. **Marine Pollution Bulletin**, v. 119, n. 2, p. 247–252, 2017.

NAKATA, H., Murata, S., Filatreau, J. Occurrence and concentrations of benzotriazole UV stabilizers in marine organisms and sediments from the Ariake Sea, Japan, **Environmental Science & Technology**. 43, p. 6920–6926, 2009.

NANTABA, F., Wasswa, J., Kylin, H. et al. Occurrence, distribution, and ecotoxicological risk assessment of selected pharmaceutical compounds in water from Lake Victoria, Uganda. **Chemosphere**, v. 239, p. 124642, 2020.

NISHIGIMA, F.N., Weber, R.R., Bícigo, M.C. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. 42, 1064-1072, 2001.

NOERNBERG, M.A., Angelotti, R., Caldeira, G.A., Ribeiro De Sousa, A.F. Environmental sensitivity assessment of Paraná coast for oil spill. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**. 12 (2), 49–59, 2008.

OLIVEIRA, A. H. B., Cavalcante, R.M., Duaví, W. C. et al. Science of the Total Environment The legacy of organochlorine pesticide usage in a tropical semi-arid region (Jaguaribe River, Ceará, Brazil): Implications of the influence of sediment parameters on occurrence, distribution and fate. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 254–263, 2016.

OZIOLOR, E. M., Apell, J.N., Winfield, Z. C. et al. Polychlorinated biphenyl (PCB) contamination in Galveston Bay, Texas: Comparing concentrations and profiles in sediments, passive samplers, and fish. **Environmental Pollution**, v. 236, p. 609–618, 2018.

PECK, A. M.; Linebaugh, E. K.; Hornbuckle, K. C. Synthetic musk fragrances in Lake Erie and Lake Ontario sediment cores. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 18, p. 5629–5635, 2006.

PENG, X., Xiong, S., Ou, W. et al. Persistence, temporal and spatial profiles of ultraviolet absorbents and phenolic personal care products in riverine and estuarine sediment of the Pearl River catchment, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 139–146, 2016.

PENTEADO, J. C. P.; VAZ, J. M. O legado das bifenilas policloradas (PCBs). **Quimica Nova**, v. 24, n. 3, p. 390–398, 2001.

PETROVIĆ, M.; Gonzalez, S.; Barceló, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, p. 685–696, 2003.

PICOT-GROZ, M., Martinez, MJ., Rosain, D., et al. Detection of emerging contaminants (UV filters, UV stabilizers and musks) in marine mussels from Portuguese coast by QuEChERS extraction and GC-MS/ MS. **Science of the Total Environment** 493:162–169, 2014.

PINTADO-HERRERA, M.G., González-Mazo, E., Lara-Martín, P.A. Environmentally friendly analysis of emerging contaminants by pressurized hot water extraction-stir bar sorptive extraction-derivatization and gas chromatography-mass spectrometry. **Analytical Bioanalytical Chemistry**. 405, 401–11, 2013.

PINTADO-HERRERA, M.G., González-Mazo, E., Lara-Martín, P.A. In-cell clean-up pressurized liquid extraction and gas chromatography–tandem mass spectrometry determination of hydrophobic persistent and emerging organic pollutants in coastal sediments. **Journal Chromatography A** 1429, 107–118, 2016a.

PINTADO-HERRERA, M. G., Wang, C., Lu, J. et al. Distribution, mass inventories, and ecological risk assessment of legacy and emerging contaminants in sediments from the Pearl River Estuary in China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 128–138, 2016b.

PINTADO-HERRERA, M. G., Combi, T., Corada-Fernández, C et al. Occurrence and spatial distribution of legacy and emerging organic pollutants in marine sediments from the Atlantic coast (Andalusia, SW Spain). **Science of the Total Environment**, v. 605–606, p. 980–994, 2017.

PURNOMO, A. S. Morib, T., Kamei, I. et al. Basic studies and applications on bioremediation of DDT: A review. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 65, n. 7, p. 921–930, 2011.

QUENSEN, J. F., Tiedje, J. M., Jain, M. K. et al. Factors controlling the rate of DDE dechlorination to DDMU in Palos Verdes margin sediments under anaerobic conditions. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 2, p. 286–291, 2001.

RAINIERI, S., Barranco, A., Primec, M. et al. Occurrence and toxicity of musks and UV filters in the marine environment. **Food and Chemical Toxicology** 104:57–68, 2017.

RAMOS, S., Homem, V., Alves, A., et al. Advances in analytical methods and occurrence of organic UV-filters in the environment - A review. **Science of the Total Environment**, 526, 278–311, 2015.

RAMOS, S., Homem, V., Alves, A. et al. A review of organic UV- filters in wastewater treatment plants. **Environmental International** 86:24–44, 2016.

REISCH, M.S. New-Wave Sunscreens. **Chemical & Engineering News**. 83 (15): 18-22, 2005.

RICHARDSON, S.D., Ternes, T.A. Water Analysis Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, 83, 4614-4648, 2011.

RIZZI, J., Taniguchi, S., Martins, C. C. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from an urban - and industrial - impacted subtropical estuary (Babitonga Bay, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, 119, 390-395, 2017.

RODIL, R. , Moeder, M. Development of a method for the determination of UV filters in water samples using stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography**, A 1179(2), pp. 81-88, 2008.

RODIL, R., Quintana, J. B., Concha-Graña, E. et al. Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain). **Chemosphere**, v. 86, n. 10, p. 1040–1049, 2012.

SAHU, S. K., Ajmal, P. Y., Pandit, G. G., et al. Vertical distribution of polychlorinated biphenyl congeners in sediment core from Thane Creek area of Mumbai, India. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 1573–1579, 2009.

Secretaria de Estado do Meio Ambiente - SEMA. Coordenadoria de Planejamento Ambiental Estratégico e Educação Ambiental. Decreto SMA nº49.215, de 7 de dezembro de 2004. Zoneamento Ecológico-Econômico do Litoral Norte. SMA/CPLEA, São Paulo, 2005.

SILVEIRA, Y.G. da, Bonetti, J. Assessment of the physical vulnerability to erosion and flooding in a sheltered coastal sector: Florianópolis Bay, Brazil. **Journal of Coastal Conservation**, v. 23, p 303-314, 2018.

SOUZA, A. S. De, Torres, J. P. M., Meire, R. O. et al. Organochlorine pesticides (OCs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments and crabs (*Chasmagnathus granulata*, Dana, 1851) from mangroves of Guanabara Bay, Rio de Janeiro State, Brazil. **Chemosphere**, v. 73, n. 1 SUPPL., p. 186–192, 2008.

SOUZA, A.C., Combi, T., da Silva, J., et al. Occurrence of halogenated organic contaminants in estuarine sediments from a biosphere reserve in Southern Atlantic, **Marine Pollution Bulletin**. 133, 436–441, 2018.

TANABE, S. Synthetic musks arising new environmental menace? **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, n. 10, p. 1025–1026, 2005.

TANIGUCHI, S., Colabuono, F. I., Dias, P. S. et al. Spatial variability in persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons found in beach-stranded pellets along the coast of the state of São Paulo, southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 106, n. 1–2, p. 87–94, 2016.

TIJANI, J.O., Fatoba, O.O., Babajide, O.O. et al. Pharmaceuticals endocrine disruptors, personal care products, nanomaterials and perfluorinated pollutants: a review. **Environmental Chemistry. Lett.** 12, 27-49, 2016.

TRUCCOLO, E.C., SCHETTINI, C. A. F. Marés Astronômicas na Baía da Babitonga, SC. **Notas Técnicas da Facimar**, 3: 57–66, 1999.

TSENG, W. J., Tsai, S. W. Assessment of dermal exposures for synthetic musks from personal care products in Taiwan. **Science of the Total Environment**, v. 669, p. 160–167, 2019.

TURUSOV, V., Rakitsky, V., Tomatis, L. DDT Ubiquity persistence and risks. **Environmental Health Perspectives**, v. 110, n. 2, p. 125–128, 2002.

UNEP (2001). **Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants**. Disponível em: <<http://chm.pops.int/>>. Acesso em: 15 de janeiro de 2020.

UNEP (United Nations Environment Programme), 1999. Phase III Program for the assessment and control of pollution in the Mediterranean region. MAP Technical Reports Series. n. 120.

[USEPA] **United States Environmental Protection Agency. 1979. Water-Related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants: Introduction and Technical Background Metals and Inorganics Pesticides and PCBs (Volume I). Disponível em:**

<

<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/P100K7FH.PDF?Dockey=P100K7FH.PDF>

> **Acesso em: 20 de fevereiro de 2020**

[USEPA] United States Environmental Protection Agency. 1998. Guidelines for Ecological Risk Assessment. **Disponível em:** < https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-11/documents/eco_risk_assessment1998.pdf > **Acessado em 09 de março de 2020.**

VIEIRA, C.V., Horn-Filho, N.O., Bonetti, C.V.H., et al. Caracterização morfo-sedimentar e setorização do complexo estuarino da Baía da Babitonga, SC. **Bol. Paranaen. Geogr.** 62-63, 85–105, 2008.

VILLA, S., Assi, L., Ippolito, A. et al. First evidences of the occurrence of polycyclic synthetic musk fragrances in surface water systems in Italy: Spatial and temporal trends in the Molgora River (Lombardia Region, Northern Italy). **Science of the Total Environment**, v. 416, p. 137–141, 2012.

WANG, W., Bai, J., Zhang, G. et al. Occurrence, sources and ecotoxicological risks of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediment cores from urban, rural and reclamation-affected rivers of the Pearl River Delta, China. **Chemosphere**, v. 218, n. 19, p. 359–367.

WEISBROD, C.J., Kunz, P.Y., Zenker, A.K. et al. Effects of the UV filter benzophenone-2 on reproduction in fish. **Toxicology and Applied Pharmacology**. 225, 255-266, 2007.

WU, B. Z., Chen, H., Wang, S. J. et al. Reductive dechlorination for remediation of polychlorinated biphenyls. **Chemosphere**, v. 88, n. 7, p. 757–768, 2012.

YANG, Y. Y., Zhao, J. L., Liu Y. S. et al. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and artificial sweeteners (ASs) in surface and ground waters

and their application as indication of wastewater contamination. **Science of the Total Environment** 616–617:816–823, 2018.

YAN, S., Liang, M., Chen, R., et al. Reproductive toxicity and estrogen activity in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) exposed to environmentally relevant concentrations of octocrylene. **Environmental Pollution** 261,114104, 2020.

YOGUI, G. T., Taniguchi, S., Silva, J. et al. The legacy of man-made organic compounds in surface sediments of Pina Sound and Suape Estuary, northeastern Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 66, n. 1, p. 58–72, 2018.

ZHANG, Q.Y., Ma, X.Y., Wang, X.C. et al. Assessment of multiple hormone activities of a UV-filter (octocrylene) in zebrafish (*Danio rerio*). **Chemosphere** 159, 433-441, 2016.

ZUCCHI, S., Oggier, D.M., Fent, K. Global gene expression profile induced by the UV-filter 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate (EHMC) in zebrafish (*Danio rerio*). **Environmental Pollution**. 159, 3086-3096, 2011.