



UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA/LAGEMAR  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DINÂMICA DE OCEANOS E DA TERRA

MOISES LEÃO GIL

AVALIAÇÃO DA OCORRÊNCIA, FONTE E DISPERSÃO DE CONTAMINANTES EM  
AMBIENTES AQUÁTICOS COSTEIROS BRASILEIROS: ESTUDO DE CASO DA LAGOA  
COSTEIRA DE MARICÁ/RJ.

Niterói  
2023

**MOISES LEÃO GIL**

**AVALIAÇÃO DA OCORRÊNCIA, FONTE E DISPERSÃO DE CONTAMINANTES EM  
AMBIENTES COSTEIROS BRASILEIROS: ESTUDO DE CASO DA LAGOA COSTEIRA DE  
MARICÁ/RJ.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Dinâmica dos Oceanos e da Terra da Universidade  
Federal Fluminense, como requisito parcial para a  
obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Biogeoquímica: Poluição  
Ambiental.

Orientador: Dr. Jose Antônio Baptista Neto

Co-orientadora: Dr<sup>a</sup>. Daniele Maia Bila

Niterói  
2023

AVALIAÇÃO DA OCORRÊNCIA, FONTE E DISPERSÃO DE CONTAMINANTES EM  
AMBIENTES COSTEIROS BRASILEIROS: ESTUDO DE CASO DA LAGOA COSTEIRA DE  
MARICÁ/RJ.

Ficha catalográfica automática - SDC/BIG  
Gerada com informações fornecidas pelo autor

G463a Gil, Moises Leão  
AVALIAÇÃO DA OCORRÊNCIA, FONTE E DISPERSÃO DE CONTAMINANTES  
EM AMBIENTES COSTEIROS BRASILEIROS: ESTUDO DE CASO DA LAGOA  
COSTEIRA DE MARICÁ/RJ. / Moises Leão Gil. - 2023.  
141 f.

Orientador: Jose Antônio Baptista Neto.  
Coorientador: Daniele Maia Bila.  
Tese (doutorado)-Universidade Federal Fluminense, Instituto  
de Geociências, Niterói, 2023.

1. Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). 2.  
Contaminantes Emergentes. 3. Indicadores de poluição. 4.  
Ambientes costeiros. 5. Produção intelectual. I. Baptista  
Neto, Jose Antônio, orientador. II. Bila, Daniele Maia,  
coorientador. III. Universidade Federal Fluminense. Instituto  
de Geociências. IV. Título.

CDD - XXX

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368


Nome: Moises Leão Gil

Título: Avaliação da ocorrência, fonte e dispersão de contaminantes em ambientes costeiros brasileiros: estudo de caso da lagoa costeira de Maricá/RJ

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra da Universidade Federal Fluminense, como requisito à avaliação para obtenção do título de Doutor. Área de Concentração: Biogeoquímica: Poluição Ambiental.

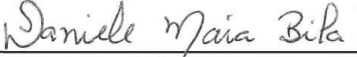
Aprovada em 27 de setembro de 2023.

**Banca Examinadora:**

Documento assinado digitalmente  
 JOSE ANTONIO BAPTISTA NETO  
Data: 24/11/2023 14:06:49-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

Prof. Dr. Jose Antonio Baptista Neto (Orientador)  
Universidade Federal Fluminense – UFF




---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Daniele Maia Bila (Coorientadora)  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ

Documento assinado digitalmente  
 ESTEFAN MONTEIRO DA FONSECA  
Data: 29/11/2023 07:58:33-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

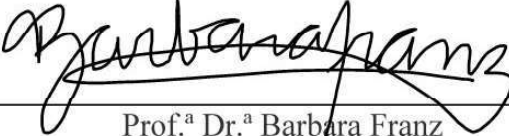
---

Prof. Dr. Estefan Monteiro da Fonseca  
Universidade Federal Fluminense - UFF

Documento assinado digitalmente  
 ANA DALVA DE OLIVEIRA SANTOS  
Data: 28/11/2023 13:14:52-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

Dr.<sup>a</sup> Ana Dalva de Oliveira Santos  
Universidade Federal Fluminense - UFF




---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Barbara Franz  
Universidade Federal Fluminense - UFF

Documento assinado digitalmente  
 GISELLE GOMES MOREIRA DA SILVA  
Data: 23/11/2023 17:18:15-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Dr.<sup>a</sup> Giselle Gomes Moreira da Silva  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ

Documento assinado digitalmente  
 RIVELINO MARTINS CAVALCANTE  
Data: 24/11/2023 14:31:10-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante  
Universidade Federal do Ceará – UFC

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha filha Julia, que segue sendo minha principal razão de vida e busca de constante aprimoramento.

Aos meus pais José Affonso e Altiva Angela, e irmãos Andrea e Paulo, cunhados, sobrinhas e sobrinho por todo apoio sempre. A minha querida vó “Tíva” por todo amor oferecido ao longo de minha vida.

À minha querida esposa Claudia, também conhecida como Maguzinha, companheira em todos os momentos ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

À todos meus queridos familiares, amigos e amigas que de alguma forma contribuíram para meu desenvolvimento pessoal e social. Em especial a minha querida amiga quase que virtual, Dani Cunha, por todo apoio na elaboração dos artigos.

Ao professor Estefan pela oportunidade concedida de adentrar no doutorado e ensinamentos transmitidos ao longo desses anos.

Aos meus orientadores Jose Antonio e Daniele Bila por todo o suporte oferecido ao longo dessa jornada.

Ao Professor Rivelino da Universidade Federal do Ceará pelo treinamento oferecido para a determinação de contaminantes emergentes em matrizes aquáticas.

À toda equipe do AEQUOR por ter me ajudado na logística de coleta das amostras.

À UFF por todo conhecimento adquirido e à UERJ e UFC por ser fundamental em dividir seus conhecimentos e infraestrutura para realização das análises.

Aos colegas do LES/UERJ e LaboMAR/UFC pela receptividade e suporte nas atividades de seus respectivos laboratórios.

À parceria entre UFF e prefeitura de Maricá pela concessão da bolsa de estudo.

Ao Sport Club Corinthians Paulista por ser minha fonte de fé e esperança.

E a todos os demais que direta e indiretamente, contribuíram para minha formação acadêmica.

Muito Obrigado!

*“Sempre restará muito a fazer.”*

Lema da Hidrologia.

## LISTA DE SIGLAS

AINEs	Anti-inflamatórios não esteroidais
ACP	Análise de Componentes Principais
ARE	Avaliação de Risco Ecológico
BSTFA	Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida
CE <sub>50</sub>	Concentração de efeito
CEs	Contaminantes Emergentes
CG	cromatografia gasosa
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
CL	cromatografia líquida
CLAE	cromatografia líquida de alta eficiência,
CLIP	Subcomitê do Sistema Lagunar Itaipu-Piratininga
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
CPRG	Galactopiranosídeo vermelho-β-D-clorofenol
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DEs	Desreguladores Endócrinos
DES	dietilestilbestrol
DIC	detector de ionização de chamas
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E1	estrona
E2	17β-estradiol
E3	estriol
EAM	extração assistida por micro-ondas
EAS	extração acelerada com solvent
EAU	extração assistida por ultrassom,
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
EE2	17α-etinilestradiol
EFS	Extração em Fase Sólida
EM	espectrometria de massas
EQ-E2	Equivalente estradiol

ETEs	Estação de Tratamento de Esgoto
FC	Fator de concentração
HAs	Hidrocarbonetos aromáticos
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
ICP-MS	Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente
I <sub>geo</sub>	Índice de geoacumulação
IOMC	<i>Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
K <sub>d</sub>	Coeficiente de distribuição
K <sub>ow</sub>	Coeficiente de partição octanol/água
LD	Limite de Detecção
LES	Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental
MLLD	microextração líquido-líquido dispersive
MPS	Material Particulado Suspenso
N/I	Não informado
NKT	Nitrogênio de Kjeldahl total
NOAEL	<i>No observed adverse effect level</i>
OC	Organoclorados
OD	Oxigênio Dissolvido
ORP	<i>Overall Risk Probability</i>
PCA	<i>Principal Components Analysis</i>
PCBs	Bifenilas policloradas
PCPs	produtos de cuidados pessoais
POPs	Poluentes Organicos Persistentes
PEL	<i>Probable effects level</i>
pK <sub>a</sub>	Constante de dissociação
PLI	Índice de carga de poluição
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
REh	Receptor de estrogênio humano

STD	Sólidos Totais Dissolvidos
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
TEL	<i>Threshold effects level</i>
TMCS	Trimetilclorossilano
TRS	Tempo de Retenção dos Sólidos
UASB	<i>Upflow anaerobic sludge blanket reactor</i>
UERJ	Universidade Estadual do Rio de Janeiro
US	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
EPA	
VTG	Vitelogenina
YES	<i>Yeast Estrogen Screen</i>

## RESUMO

Os poluentes orgânicos persistentes (POPs) e contaminantes emergentes (CEs) consistem em poluentes que podem se acumular em ecossistemas aquáticos em níveis significativos, capazes de afetar a saúde de animais e seres humanos. Nesse sentido, muitos cientistas correlacionaram o contato humano com altas concentrações de POPs e CEs com impactos fisiológicos, infertilidade, desequilíbrio da tireoide, sexualização precoce, endometriose, diabetes e obesidade. Várias substâncias, pertencem a essa família, que varia de compostos naturais a sintéticos, especialmente hidrocarbonetos, pesticidas, produtos farmacêuticos e compostos derivados de plástico. O esgoto doméstico representa uma fonte significativa de POPs e CEs nos ecossistemas aquáticos circundantes. Como subproduto da rápida urbanização na região costeira do nordeste do Rio de Janeiro, as liberações excessivas de vários tipos de compostos tóxicos persistentes tornaram-se generalizadas a partir de descargas residenciais na seção a montante dos corpos d'água, atingindo o estuário principalmente através de canais e rios. Desse modo, este trabalho teve como objetivo avaliar a fonte, ocorrência e dispersão de POPs e CEs nos canais de Maricá e na lagoa de Araçatiba, situada em Maricá/RJ, cidade que vem passando por um rápido processo de expansão por conta do aporte de recursos de royalties da indústria petrolífera, tendo como o desenvolvimento de três artigos científicos acerca do tema proposto. No primeiro trabalho, **“Contaminantes emergentes e indicadores de contaminação em ambientes costeiros brasileiros: ocorrência, distribuição geográfica e procedimentos analíticos utilizados”** foram revisados 102 artigos publicados entre os anos de 2000 e 2020. A maioria dos estudos foi realizada na região Sudeste do país e os compostos mais estudados foram os hidrocarbonetos seguidos dos esteróis, estrogênios, fármacos e PCPs e PCBs, respectivamente, com sua maioria em sedimentos, seguido por água superficial e biota, indicando a existência de poucos são os trabalhos que permitem uma abordagem geral sobre esta temática, fazendo com que se crie um impasse para obter um panorama mais amplo do cenário brasileiro. No segundo artigo, **“Effects of lack of basic sanitation in Maricá municipality (Rio de Janeiro/Brazil) and resulting Endocrine Disruptors dissemination through local environments: Subsidies for local environmental management”**, os resultados obtidos registraram a presença de efeitos androgênicos. As descobertas deste estudo sugerem que, apesar da inexistência de atividades agrícolas e industriais na cidade de Maricá, os compostos disruptores endócrinos já estão presentes e têm efeitos potenciais no ecossistema local e, talvez, na saúde humana. O terceiro trabalho, **“Reflexões do rápido desenvolvimento utilizando indicadores clássicos e emergentes na região subtropical da América do Sul (Rio de Janeiro, Brasil)”**, indicou a presença de POPs acima das concentrações permitidas pela legislação brasileira e elevadas concentrações de CEs, principalmente produtos utilizados como contraceptivos, anabolizantes e tratamento de câncer.

**Palavras-chave:** Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), Contaminantes Emergentes (CEs), indicadores de poluição, esgoto, ambientes costeiros

## ABSTRACT

Persistent organic pollutants (POPs) and emerging contaminants (CEs) constitute pollutants that can accumulate in aquatic ecosystems at significant levels, capable of affecting the health of animals and humans. In this regard, many scientists have correlated human exposure to high concentrations of POPs and CEs with physiological impacts, infertility, thyroid imbalance, early sexualization, endometriosis, diabetes, and obesity. Various substances belong to this family, ranging from natural to synthetic compounds, especially hydrocarbons, pesticides, pharmaceuticals, and plastic-derived compounds. Domestic sewage represents a significant source of POPs and CEs in surrounding aquatic ecosystems. As a byproduct of rapid urbanization in the coastal region of northeastern Rio de Janeiro, excessive releases of various types of persistent toxic compounds have become widespread from residential discharges upstream of water bodies, reaching the estuary mainly through channels and rivers. Thus, this work aimed to assess the source, occurrence, and dispersion of POPs and CEs in the channels of Maricá and in the Araçatiba lagoon, located in Maricá/RJ, a city undergoing rapid expansion due to royalties from the oil industry, culminating in the development of three scientific articles on the proposed topic. In the first paper, "**Emerging contaminants and contamination indicators in Brazilian coastal environments: occurrence, geographical distribution, and analytical procedures used**", 102 articles published between 2000 and 2020 were reviewed. Most studies were conducted in the Southeast region of the country, with hydrocarbons being the most studied compounds, followed by sterols, estrogens, pharmaceuticals, and PCPs and PCBs, respectively, predominantly found in sediments, followed by surface water and biota. This suggests a scarcity of comprehensive studies on this topic, creating a challenge to obtain a broader overview of the Brazilian scenario. In the second article, "**Effects of lack of basic sanitation in Maricá municipality (Rio de Janeiro/Brazil) and resulting Endocrine Disruptors dissemination through local environments: Subsidies for local environmental management**", the results recorded the presence of androgenic effects. The findings suggest that, despite the absence of agricultural and industrial activities in the city of Maricá, endocrine-disrupting compounds are already present and have potential effects on the local ecosystem and perhaps human health. The third paper, "**Reflections on rapid development using classic and emerging indicators in the subtropical region of South America (Rio de Janeiro, Brazil)**", indicated the presence of POPs above concentrations allowed by Brazilian legislation and high concentrations of CEs, primarily products used as contraceptives, anabolic steroids, and cancer treatment.

**Keywords:** *Persistent Organic Pollutants (POPs), Emerging Contaminants, pollution indicators, sewage, coastal environments.*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa de localização da área de estudo (Lagoa de Araçatiba - Maricá/RJ), .....	23
Figura 2 Distribuição geográfica dos contaminantes emergentes e indicadores de contaminação estudados na região costeira do Brasil. ....	35
Figura 3. Número de estudos para cada tipo de contaminante emergente e indicador de contaminação por estado costeiro brasileiro. ....	36
Figura 4. Concentrações dos esteróis coprostanol, epicoprostanol, colesterol e colestanol quantificados nos estados da costa brasileira. ....	37
Figura 5. Situação da contaminação por esgoto por estado da costa brasileira a partir da razão coprostanol/(coprostanol+colestanol). ....	38
Figura 6. Concentração do somatório de estrogênios naturais e sintéticos em águas superficiais e sedimentos por estado da costa brasileira. ....	40
Figura 7. Concentração de estrogênios em águas superficiais ( $\text{ng.L}^{-1}$ ) por local de estudo. ....	41
Figura 8. Concentração de estrogênios em sedimentos ( $\text{ng.g}^{-1}$ ) por local de estudo. ....	43
Figura 9. Concentração de fármacos e produtos de cuidados pessoais (PCPs) em águas superficiais ( $\text{ng.L}^{-1}$ ), separados por local de estudo e por classe terapêutica. ....	44
Figura 10. Concentração de Fármacos e produtos de cuidados pessoais (PCPs) em sedimentos ( $\text{ng.g}^{-1}$ ) separados por local de estudo e por classe terapêutica. ....	47
Figura 11. Maiores concentrações dos 16 HPAs prioritários quantificados por estado costeiro brasileiro. ....	48
Figura 12. Maiores concentrações dos PCBs quantificados por estado da costa brasileira. ....	50
Figura 13. Matrizes ambientais estudadas por tipo de contaminante emergente e indicador de contaminação nos estados costeiros brasileiros. ....	51
Figura 14. Período sazonal em que os estudos foram realizados por tipo de contaminante emergente e indicador de contaminação na costa brasileira. ....	53
Figura 15. Procedimentos de extração por tipo de contaminante. ....	54
Figure 16. Study site and sampling stations. ....	74
Figure 17. Salinity records along the studied area. ....	80
Figure 18. Temperature records along the studied area. ....	80
Figure 19. pH records along the studied area. ....	80
Figure 20. Eh records along the studied area. ....	80
Figure 21. DO levels records along the studied area. ....	80
Figure 22. Turbidity records along the studied area. ....	80
Figure 23. E. Coli records along the studied area. ....	81
Figure 24. Grainsize records along the studied area. ....	82
Figure 25. TOC records along the studied area. ....	82
Figure 26. As records levels along the studied area. ....	82
Figure 27. Cd levels records along the studied area. ....	82
Figure 28. Pb levels records along the studied area. ....	83
Figure 29. Cu levels records along the studied area. ....	83

Figure 30. Cr levels records along the studied area .....	83
Figure 31. Ni levels records along the studied area .....	83
Figure 32. Ni levels records along the studied area .....	83
Figure 33. EQ-E2 levels records along the studied area .....	83
Figure 34. Estrogenic activity per sampling point of surface sediment samples in the river basins that flow into the Araçatiba lagoon, Maricá (RJ). ND – Not detected. ....	84
Figure 35. PCA test results .....	89
Figura 36: Mapa de localização da área de estudo (Lagoa de Araçatiba - Maricá/RJ), com indicação dos pontos de amostragem, hidrografia e bacias hidrográficas. ....	107
Figura 37: Uso e cobertura do solo das bacias que deságuam na lagoa de Araçatiba, Maricá (RJ). ....	110
Figura 38: Densidade demográfica das Bacias Hidrográficas que deságuam na lagoa de Araçatiba, Maricá (RJ). ....	113
Figura 39: Concentração da $\Sigma$ HAs nos pontos amostrados. ....	115
Figura 40: Distribuição da $\Sigma$ HAs no complex lagunar de Maricá(RJ). ....	116
Figura 41: Concentração da $\Sigma$ HPAs nos pontos amostrados. ....	117
Figura 42: Distribuição da $\Sigma$ HPAs no complex lagunar de Maricá(RJ). ....	118
Figura 43: Concentração do $\Sigma$ Pesticidas nos pontos amostrados. ....	121
Figura 44: Distribuição da $\Sigma$ OCs no complex lagunar de Maricá(RJ). ....	123
Figura 45: Concentrações dos CEs nos sedimentos ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) .....	125
Figura 46: Distribuição da $\Sigma$ CEs no complex lagunar de Maricá(RJ). ....	126
Figura 47: Resultado do teste ACP. ....	128

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Procedimentos de análise instrumentais quantitativas por tipo de contaminante .....	55
Table 2. Concentration of heavy metals available in scientific literature.....	82
Table 3. Spearman correlation test applied in the present study.....	87
Tabela 4: Área e percentual de uso e cobertura do solo por Bacia Hidrográfica, Maricá (RJ). .....	112
Tabela 5: Estudos sobre HPAs em lagoas costeiras no Brasil e no mundo. ....	119
Tabela 6: Estudos sobre OCs em lagoas costeiras no Brasil e no mundo.....	123

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1. Contextualização .....	16
1.2. Justificativa.....	17
2. OBJETIVOS.....	21
2.1. Objetivo geral.....	21
2.2. Objetivos específicos.....	21
3. METODOLOGIA.....	22
3.1. Área de estudo .....	22
3.2. Organização dos estudos .....	24
4. ARTIGOS.....	30
4.1. Artigo 1 .....	30
4.2. Artigo 2 .....	68
4.3. Artigo 3 .....	99
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	141

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Contextualização

A poluição dos ecossistemas tem se tornado uma questão crítica em todo o mundo, e cada vez mais se agrava devido ao contínuo crescimento populacional, associado à expansão descontrolada da industrialização e à produção de grandes quantidades de compostos químicos antrópicos. Além disso, a liberação desses resíduos químicos no meio ambiente, o descaso com o descarte de efluentes industriais, urbanos e agrícolas, e a falta de planejamento adequado dos recursos, reflete na má qualidade ambiental, colocando em risco os ecossistemas (Yu et al., 2013; Jonker et al., 2015; Xu et al., 2015).

Os contaminantes emergentes vêm ganhando uma grande atenção tanto pelo seu amplo uso, persistência e tendência bioacumulativa, quanto por não se saber ao certo quais as relações (concentrações mínimas e máximas) que podem causar algum dano (Kamata et al., 2010).

Os ambientes costeiros, principalmente os estuários e baías, se destacam tanto em termos de produtividade biológica, quanto para o desenvolvimento das atividades humanas. Contudo, são extremamente vulneráveis aos impactos de diferentes contaminantes provenientes, principalmente, de suas respectivas bacias de drenagem e da água do mar (Barletta et al., 2019; Ferreira et al., 2020).

Nos ambientes costeiros, as lagoas chamam atenção, pois geralmente são bastante impactadas por atividades antrópicas, e isso se agrava uma vez que suas águas costumam ter um tempo de renovação maior do que outros ambientes (Quintana et al., 1998), acarretando numa maior disponibilidade de nutrientes e de quantidades substanciais de contaminantes orgânicos e inorgânicos, favorecendo assim o desenvolvimento de espécies oportunistas e causando efeitos adversos à biota local (Souchu et al., 2010).

Por terem a conexão limitada com o mar, geralmente separada por uma barreira física, o tempo de residência das águas nas lagoas costeiras costumam ser muito maiores que de outros ambientes costeiros (Quintana et al., 1998), o que acarreta numa maior disponibilidade de nutrientes e contaminantes para a biota local, favorecendo o desenvolvimento de espécies oportunistas (Souchu et al., 2010) e/ou causando efeitos adversos para algumas espécies.

Kjerfve (1994) classifica as lagoas costeiras de acordo com a capacidade de permuta de água e sedimento com o oceano, podendo ser do tipo sufocada, onde a conexão se dá por meio de

um canal longo e estreito; restrita, caracterizadas por grandes corpos d'água com duas, ou mais, conexões com o oceano; e vazadas, de forma alongada, com muitos canais, situadas em regiões de fortes correntes de maré.

As informações sobre a distribuição de contaminantes emergentes no território brasileiro são escassas, principalmente em ambientes costeiros, local de destino de diversos contaminantes, provenientes de suas respectivas bacias de drenagem. O Brasil vem seguindo no caminho de ampliação dos estudos sobre esta temática, entretanto, comparando com alguns países, ainda observam significativas lacunas no conhecimento acerca da presença destes contaminantes em ambientes nos quais são lançados (Llorca et al., 2017; Montagner et al., 2017; Quadra et al., 2017; Starling et al., 2019; Marson et al., 2022). Ademais, a maioria desses estudos são concentrados em grandes estuários, tendo pouca informação sobre a presença desses contaminantes em estuários de pequeno a médio porte.

O presente estudo propõe uma análise da fonte, ocorrência e dispersão de contaminantes emergentes na lagoa de Araçatiba, situada no município de Maricá, a partir de uma análise territorial das bacias que desaguam na lagoa, atividade estrogênica e identificação e quantificação de contaminantes através da cromatografia gasosa acoplada ao espectrofotômetro de massa.

## 1.2. Justificativa

Os estuários são corpos d'água semi-confinados, caracterizadas pelo encontro do rio com o mar, onde ocorre a mistura da água doce, oriunda do continente, com água salgada do mar por conta da variação da maré e gradiente de salinidade (Potter et al. 2010). O aporte contínuo de nutrientes e matéria orgânica oriundos das bacias de drenagem, e as baixas profundidades que mantém a coluna d'água na zona fótica, faz com que esse ambiente possua alta produtividade biológica (Telesh e Khlebovich, 2010).

Devido aos processos dinâmicos nesses ambientes, relacionados às correntes e marés, além de variações físico-químicas (temperatura, salinidade, turbidez, oxigênio dissolvido e substrato) da água conforme a época do ano (Schaeffer-Novelli et al., 1990; Valentin and Muelbert, 2015), estes ecossistemas têm a função de reservatórios biogeoquímicos temporários de material dissolvido e particulado, bem como para elementos a eles associados, expondo-os a impactos

provenientes da bacia de drenagem e águas advindas dos oceanos, como contaminantes orgânicos e inorgânicos (Mérigot et al., 2016; Zhao et al., 2015).

Esses ecossistemas possuem elevada importância ecológica, tais como fonte de alimento, abrigo, berçário para diversas espécies, além de serem uma relevante fonte de uso e recursos para o homem (lazer, pesca, navegação, logística, captação de água, despejo de efluentes, entre outros), sendo essenciais para as comunidades ribeirinhas instaladas as margens do estuário, proporcionando sustento e vantagens socioeconômicas locais (Barletta e Dantas, 2016; WHO, 2014).

Nos últimos quatro séculos foi possível evidenciar um aumento exponencial da população mundial e concentração em áreas urbanas, principalmente em regiões costeiras e próximos a estuários, decorrente do processo de industrialização e avanços tecnológicos, acarretando a contínua contaminação dos recursos hídricos e, conseqüentemente, das regiões costeiras, seja pelo descarte inadequado de resíduos sólidos ou por receberem efluentes não tratados corretamente, águas residuárias de indústrias, despejo de esgotamento sanitário sem tratamento prévio, escoamento superficial e derramamento de óleo, impactando adversamente os organismos marinhos que vivem nos estuários (Willians, 1996; Xu et al., 2015). Essa contaminação pode ocorrer tanto por materiais volumosos, a exemplo dos resíduos sólidos (papéis, plásticos, metais, vidros, sucatas e rejeitos), como contaminantes emergentes que causam danos à biota mesmo em baixas concentrações, na ordem de  $\mu\text{g.g}^{-1}$  e  $\text{ng.g}^{-1}$ , compostos com diferentes propriedades físico-químicas oriundos das atividades humanas, tais como, medicamentos, produtos de higiene pessoal, indústria e agro defensivos (Jonker et al., 2015).

Dentre esses contaminantes emergentes, os desreguladores endócrinos (DEs) vem ganhando uma grande atenção mundial devido à sua ampla distribuição, persistência, tendência bioacumulativa e efeitos toxicológicos para a saúde animal e humana (Kamata et al., 2010). Desreguladores endócrinos são compostos químicos de origem animal, vegetal e sintética que possuem potencial para interferir no sistema endócrino dos seres vivos por se assemelharem aos estrógenos naturais, podendo ligar-se ao receptor endócrino e interferir no processo celular (Bila e Dezotti, 2007). Desta forma, o DE pode ser considerado um elemento, ou composto, exógeno que altera o funcionamento ótimo do sistema endócrino, ocasionando efeitos adversos em um ser vivo saudável e/ou em sua prole (IPCS, 2002).

Uma das formas de se classificar os DEs é conforme apresentado por Trudeau e Tyler (2007), que separa os DEs em três grupos: compostos tireoidianos (DEsT), que impactam de forma direta e indireta na glândula tireóide; compostos estrogênicos (DEsE), que mimetizam ou inibem o estrogênio natural; e compostos androgênicos (DEsA), que mimetizam ou inibem a testosterona natural.

Outra forma de classificação dos DEs é de acordo com sua origem, podendo ser oriundos de hormônios naturais (17 $\beta$ -estradiol (17 $\beta$ E2), estrona ( E1) e estriol (E3)), hormônios sintéticos (17 $\alpha$ -etinilestradiol (17 $\alpha$ EE2), dietilestilbestrol (DES)), fármacos e produtos de higiene pessoal, compostos surfactantes (etoxilatos de alquilfenol (APEOs)), defensivos agrícolas (atrazina, dieldrina e toxafeno), compostos industriais, como o bisfenol A (BPA), dioxina (2,3,7,8-TCDD), nonilfenóis (NP), octilfenóis (OP), ftalatos, estirenos, bifenilos polibromados (PBB) e bifenilos policlorados (PCB), fitoestrogênios (isoflavonas e coumestrol), além de metais como cádmio, lítio, bário, cromo e arsênico (Diamanti- Kandarakis et al. 2010).

Devido à pouca e/ou ausência de regulamentações e leis específicas no que tange à fiscalização desses elementos no meio ambiente e monitoramento da qualidade da água, pouco se sabe dos efeitos desses compostos sobre a saúde animal e humana (Zenker et al., 2014).

Cajaraville et al. (2000) alerta para o fato do nível de DEs nos ecossistemas aquáticos estarem aumentando significativamente nos últimos anos. Desta forma, as bacias hidrográficas e estuários têm sido alvo de estudos com foco em análises dos impactos ambientais dos DEs nessas regiões (Lim, 2003).

A partir do século XX os DEs começaram a ser foco de esforços das autoridades mundiais. Em 2002, a União Europeia elaborou uma relação de substâncias com 553 produtos considerados potenciais desreguladores endócrinos (COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, 2002).

Os Estados Unidos, por meio da Agência de Proteção Ambiental (EPA), em 2010, listaram compostos químicos que a agência ambiental considera necessários estudos mais aprofundados quanto ao impacto desses elementos no sistema endócrino através do Programa de Triagem de Perturbadores Endócrinos (EPA, 2010). Já em 2014, a EPA fez uma revisão na lista e foram

mantidos 109 produtos químicos, dos quais 41 são ingredientes ativos de pesticidas e 68 são produtos químicos identificados pela Lei da Água Potável Segura (EPA, 2014).

Os esteróis são outro grupo de contaminantes emergentes que também atuam como biomarcadores lipídicos, contribuindo na identificação da fonte de Matéria Orgânica (MO) ao meio ambiente, natural ou antrópica, por serem compostos orgânicos específicos e relativamente estáveis que fornecem informações sobre a origem, fonte, transporte e transformação diagenética da MO (Bianchi e Caunel, 2011). Por conta desses fatores, podem ser usados no apoio ao gerenciamento costeiro, pois disponibiliza informações referente a fonte de MO, seja de origem humana ou natural (Medeiros et al., 2005). O coprostanol, por exemplo, é um esterol derivado da redução de bactérias no colesterol em animais e constitui cerca de 60% do total de esteróis nas fezes humanas, sendo um eficiente biomarcador de poluição por esgoto doméstico (Montone et al, 2010).

No Brasil, embora haja um esforço para elaboração de estudos, normas e procedimentos para analisar os efeitos agudos e crônicos na biota aquática, ainda não há legislação estabelecida para avaliação dos efeitos e regulamentação dos desreguladores endócrinos em matrizes ambientais. Nesse sentido, o monitoramento dos DEs nos estuários é imprescindível para fornecer subsídios e permitir uma análise de forma adequada dos impactos causados por esses contaminantes emergentes no ambiente aquático.

Avaliações espacialmente bem distribuídas que permitam realizar diferentes estudos de qualidade ambiental são também fundamentais. No entanto, em países em desenvolvimento esse cenário torna-se um grande desafio a ser conquistado. No Brasil, por exemplo, além da ausência de legislação específica para controle dos desreguladores endócrinos, ainda há poucos estudos referente aos impactos dos mesmos no ambiente marinho. Outro fator pouco estudado é a relação entre uso e ocupação do solo de uma bacia hidrográfica e presença de DEs nos estuários onde deságua a respectiva bacia hidrográfica.

A escolha da lagoa de Araçatiba para o desenvolvimento do presente estudo se deu por conta do processo de expansão que a cidade vem passando nos últimos 12 anos, com os dados iniciais do censo 2022 indicando um aumento da população de 54,79% (de 127.461 habitantes para 197.300 habitantes), resultando em vetores de expansão a partir de ações programadas (ex:

loteamento, programa minha casa minha vida) e espontâneas (ex: invasões e ocupações de áreas), podendo impactar no sistema lagunar local.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

Avaliar a fonte, ocorrência e dispersão de contaminantes emergentes nos canais de Maricá e na lagoa de Araçatiba, situada em Maricá/RJ.

### 2.2. Objetivos específicos

- Analisar informações de estudos publicados nos estuários brasileiros quanto a presença de desreguladores endócrinos e esteróis, criando um registro das pesquisas encontradas, de maneira a facilitar a busca para trabalhos.
- Realizar a análise territorial do uso e ocupação do solo e demografia das bacias que desaguam na lagoa de Araçatiba para identificação das fontes poluidoras em potencial na região.
- Relacionar o uso e ocupação do solo com a presença de desreguladores endócrinos e esteróis nas regiões estudadas.
- Analisar os parâmetros físico-químicos da água e dos sedimentos dos canais e lagoa;
- Analisar a atividade estrogênica nos sedimentos superficiais dos canais e lagoa pelo ensaio Yeast Estrogen Screen (YES);
- Analisar a contaminação por esgoto através da contagem de bactérias *Escherichia coli*;
- Analisar a presença de clorofila-a nos canais e lagoa;
- Identificar e quantificar os micro contaminantes (esteróis, piretróides, hidrocarbonetos e metais pesados) nos sedimentos dos canais e lagoas.
- Contribuir com dados para o desenvolvimento de políticas públicas voltadas para a mitigação dos impactos causados pelos contaminantes estudados no ambiente.

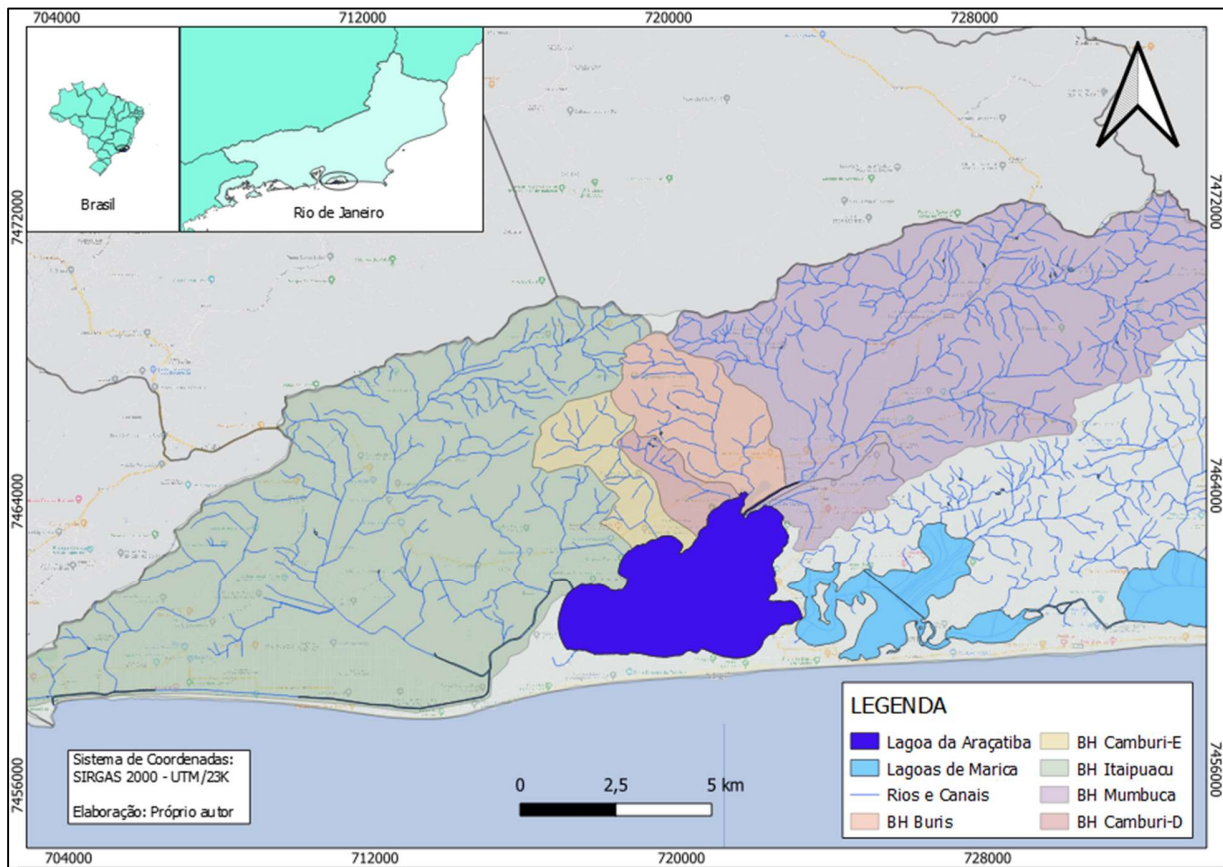
### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Área de estudo

Situada na região metropolitana e litorânea do Rio de Janeiro, o município de Maricá se encontra a 71 km de distância da capital fluminense. Segundo o IBGE (2022), tem aproximadamente 197.300 habitantes, com sua população aumentada aos finais de semana, em datas festivas e principalmente no verão, devido às suas atrações naturais. Com relação ao saneamento, possui uma rede geral de esgoto bem precária que atende apenas 7.597 habitantes (SNIS, 2021), o restante utiliza outros meios como a fossa séptica, fossa rudimentar ou vala (IBGE, 2017). Possui um clima classificado como tropical, com um regime de chuva no verão (entre novembro e abril), sendo as maiores precipitações a partir de setembro até janeiro, e um período de seca durante o inverno (entre maio e outubro), sendo julho o mês mais seco.

Maricá é composta por um complexo montanhoso e forma um meio-anfiteatro rochoso e uma planície costeira, com uma bacia de drenagem de 36.291 hectares. A análise territorial indicou a presença de cinco bacias principais que deságuam na lagoa de Araçatiba (Figura 1), sendo elas: BH do canal de Itaipuaçu, BH Rio Camburi E, BH Rio Camburi D, BH Rio Buris e BH Rio Mombuca. Área de drenagem das 5 bacias totaliza 20.361,97 hectares, perfazendo aproximadamente 56,1% da área do município. Somada a área da lagoa (1840 ha), a área ocupa 61,18% de todo o município. As áreas urbanas estão mais concentradas nas áreas mais planas do município.

O município possui um complexo lagunar formado por quatro lagoas rasas, com profundidade média de 1,0 a 1,5 m, que são interligadas por canais: Araçatiba (área de 18,4 km<sup>2</sup>), Barra (9,8 km<sup>2</sup>), Padre (3,1 km<sup>2</sup>) e Guarapina (8,6 km<sup>2</sup>) (BIZERRIL & PRIMO, 2001; RODRIGUES et al., 2015; GUIMARÃES et al., 2019). Dentre essas lagoas, a que merece mais destaque é a lagoa de Araçatiba (Figura 1), que está localizada entre as latitudes 22°57'34,00" e 22°55'2,32" Sul e longitudes 42°53'7,95" e 42°41'4135" Oeste. Esta lagoa recebe o aporte das bacias hidrográficas dos principais rios e canais da cidade na sua porção norte e noroeste, sendo os principais o Rio Mombuca, Rio Buris, Rio Camburi e Canal de Itaipuaçu.



**Figura 1:** Mapa de localização da área de estudo (Lagoa de Araçatiba - Maricá/RJ), com indicação da hidrografia e bacias hidrográficas.

O complexo lagunar possui duas conexões com o oceano. Uma ligação é feita pelo canal de Ponta Negra, que foi artificialmente construído na Lagoa de Guarapina em 1951, como parte de um programa governamental de saneamento. Essa intervenção resultou na redução do nível da água em todo o sistema lagunar de Maricá (SEMADS, 2001). A outra ligação, com menor contribuição para a renovação da água do sistema lagunar, ocorre entre a Lagoa de Araçatiba e a praia de Itaipuaçu (a oeste) por meio do Canal de Itaipuaçu, com aproximadamente 15 km de extensão, responsável pelo escoamento nessa parte da planície costeira (SEMADS, 2001).

Por se tratar de uma lagoa do tipo sufocada (KJERFVE, 1994), caracterizada por baixa renovação da água devido à sua limitada conexão com o mar, ela propicia o desenvolvimento de matéria orgânica de origem autóctone (CARMOUZE & RODRIGUES, 2001). A idade das águas na lagoa varia de 40 a 50 dias na porção norte a 50 e 60 dias na porção sul. A renovação da água

da lagoa se dá principalmente pelo aporte das águas oriundas do rio Mumbuca (GUIMARÃES et al., 2019).

### 3.2. Organização dos estudos

Para alcançar os objetivos supracitados, o desenvolvimento e resultados do presente estudo foram divididos em três artigos, com seus respectivos procedimentos metodológicos sucintamente descritos abaixo<sup>1</sup>:

- Artigo 1

O primeiro artigo, que teve como objetivo analisar informações de estudos publicados quanto a ocorrência, distribuição geográfica e procedimentos analíticos utilizados nos estudos sobre contaminantes emergentes e indicadores de contaminação em ambientes costeiros brasileiros, sendo elaborado a partir de uma pesquisa quali-quantitativa realizada de forma imparcial de publicações presentes na plataforma Periódicos® da CAPES, que possui um amplo acervo de revistas em sua base de dados, onde foi realizada a busca por artigos revisados por pares sobre a temática do estudo.

A janela temporal do estudo compreendeu de janeiro de 2000 a dezembro de 2020. Foram considerados os estudos originais sobre fonte, determinação e ocorrência de esteróis, estrogênios, fármacos e PCPs, hidrocarbonetos e o retardante de chama PCBs publicados em periódicos científicos. Outro recorte adotado neste estudo foi o geográfico, sendo considerados apenas estudos realizados em ambientes brasileiros estuarinos e costeiros.

A seleção dos artigos se deu a partir da busca pelas palavras-chave e suas combinações, dentre elas podemos citar “contaminantes emergentes”, “estuário”, “Brasil”, “esteróis”, “estrogênios”, “fármacos”, “produtos de cuidados pessoais”, “hidrocarbonetos”, “bifenilos policlorados” e “zona costeira”.

---

<sup>1</sup> Informações detalhadas sobre os procedimentos metodológicos empregados em cada um dos artigos são apresentadas no corpo dos mesmos, inseridos no tópico 4 do presente trabalho.

Todos os artigos selecionados foram organizados em planilhas e separados com base no contaminante e suas respectivas concentrações, dados referentes à localização dos pontos de amostragem, matrizes ambientais, período sazonal de realização do estudo e procedimento analítico empregado.

- Artigo 2

O segundo artigo avaliou a ocorrência de DEs nos sedimentos da Lagoa de Araçatiba situada em Maricá (região metropolitana do estado do RJ) através do bioensaio YES (segundo metodologia proposta por Routledge e Sumpter (1996) com adaptações), bem como verificou a fonte, ocorrência e dispersão de DEs na região através de uma leitura territorial das bacias hidrográficas que deságuam na lagoa. De forma complementar, também foram realizadas análises de alguns parâmetros físico-químicos e no laboratório foram analisados carbono orgânico total - Manual Embrapa (1997), granulometria – método NBR 6457 - ABNT (1986) e matéria orgânica, bem como *Escherichia coli* e metais pesados.

- Artigo 3

Avaliou a qualidade dos sedimentos da lagoa por meio de CG-EM para identificação e quantificação de esteróis, piretróides, hidrocarbonetos, analisando suas possíveis fontes, dispersão e capacidade de assimilação da lagoa. De forma complementar, foram analisados *in loco* parâmetros físico-químicos (temperatura, pH, condutividade, turbidez, oxigênio dissolvido, sólidos totais dissolvidos e salinidade) na água com uma sonda multiparâmetro e no laboratório foram analisados carbono orgânico total - Manual Embrapa (1997), granulometria – método NBR 6457 - ABNT (1986) e matéria orgânica, bem como *Escherichia coli*.

## REFERÊNCIAS

BARLETTA, M., DANTAS, D.V., 2016. Environmental Gradients, in: Kennish, M.J. (Ed.), *Encyclopedia of Estuaries*. Springer Netherlands, p. 760.

Barletta, M., Lima, A.R.A. & Costa, M.F. 2019. Distribution, Sources and Consequences of Nutrients, Persistent Organic Pollutants, Metals and Microplastics in South American Estuaries. *Science of The Total Environment*, 651 (fevereiro): 1199–1218.

BIANCHI, T.S., CAUNEL, E.A., 2011. *Chemical Biomarker in Aquatic Ecosystems*. Princeton University Press, Princeton.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, v. 30, p.651-66, 2007.

Cajaraville M.P., Bebianno, J.M., Blasco J., Porte, C., Sarasquete, C. e Viarengo, A. (2000). The use of biomarkers to assess the impact of pollution in coastal environments of the Iberian Peninsula: a practical approach. *Science of the Total Environment*. 247:295- 311.

Canto, O., Sobrinho, M.V., Vasconcellos, A.M.A., Ferreira, L.R. & Vasconcellos, A.I. 2020. Conflitos socioambientais e limites da gestão compartilhada em Unidade de Conservação na zona costeira amazônica. *Redes*, 25(4): 1528–52.

COMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. Commission Staff Working Document, on the implementation of the “Community strategy for Endocrine Disrupters”. 2002.

Diamanti-Kandarakis, E., Palioura, E., Kandarakis, S. A., & Koutsilieris, M. (2010). The impact of endocrine disruptors on endocrine targets. *Hormone and Metabolic Research = Hormon- und Stoffwechselforschung = Hormones et Metabolisme*, 42(8), 543–552. <https://doi.org/10.1055/s-0030-1252034>.

EPA. Endocrine disruptor screening program- Final Second List of Chemicals for Tier 1 under the Endocrine Disruptor Screening Program. 2014. Disponível em <<https://www.epa.gov/endocrine-disruption/final-second-list-chemicals-tier-1-under-endocrine-disruptor-screening-program> >

EPA. Endocrine disruptor screening program- Second list of chemicals for tier 1 screening. 2010.

IPCS – International Programme on Chemical Safety – IPCS, Global assessment of the state-of- the-science of endocrine disruptors, WHO/PCS/EDC/02.2, 2002.

Jonker, W., Lamoree, M.H., Houtman, C.J., Hamers, T., Somsen, G.W. & Kool, J. 2015. Rapid Activity-Directed Screening of Estrogens by Parallel Coupling of Liquid Chromatography with a Functional Gene Reporter Assay and Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1406: 165–74.

Kamata, Ryo, Fujio Shiraishi, Daisuke Nakajima, e Shiho Kageyama. 2011. Estrogenic Effects of Leachates from Industrial Waste Landfills Measured by a Recombinant Yeast Assay and Transcriptional Analysis in Japanese Medaka. *Aquatic Toxicology*, 101(2): 430–37.

KJERFVE, B., Coastal Lagoons. In: Kjerfve, B. (ed.) *Coastal Lagoon Processes*, Elsevier, pp. 18. 1994.

LIM, H.S. (2003). Variations in the water quality of a small urban tropical catchment: implications for load estimation and water quality monitoring. *Hydrobiologia*. 494: 57-63.

Llorca, M., Farré, M., Eljarrat, E., Díaz-Cruz, S., Rodríguez-Mozaz, S., Wunderlin, D., Barcelo, D. 2017. Review of emerging contaminants in aquatic biota from Latin America: 2002-2016. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 36(7): 1716-1727.

Marson, E.O., Paniagua, C.E.S., Gomes Júnior, O., Gonçalves, B.R., Silva, V.M., Ricardo, I.A., Starling, M.C., Amorim, C.C., Trovó, A.G. 2022. A review toward contaminants of emerging concern in Brazil: Occurrence, impact and their degradation by advanced oxidation process in aquatic matrices. *Science of the Total Environment*, 836:155605.

MEDEIROS, P.M., BÍCEGO, M.C., CASTELAO, R.M., ROSSO, C.D., FILLMANN, G., Zamboni, A.J., 2005. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. *Environ. Int.* 31, 77–87.

MÉRIGOT, B., LUCENA FRÉDOU, F., PONTES VIANA, A., PADOVANI FERREIRA, B., do NASCIMENTO COSTA JUNIOR, E., BESERRA DA SILVA JÚNIOR, C.A., FRÉDOU, T., 2016. Fish assemblages in tropical estuaries of northeast Brazil: A multi-component diversity approach. *Ocean Coast. Manag.* doi:10.1016/j.ocecoaman.2016.08.004

Montagner, C.C., Vidal, C., Vizioli, B.C. & Gomes, L.E.T. 2021. Aspectos analíticos para a determinação de contaminantes ambientais no contexto da ecotoxicologia. In: Cubo (Ed.). *Recurso Água - Tecnologias e pesquisas para o uso e a conservação de ecossistemas aquáticos*, 381-414.

MONTONE, R.C., MARTINS, C.C., BICEGO, M.C., TANIGUCHI, S., ALBUQUERQUE MOREIRA DA SILVA, D., CAMPOS, L.S., WEBER, R.R., 2010. Distribution of sewage input in marine sediments around a maritime Antarctic research station indicated by molecular geochemical indicators. *Sci. Total Environ.* 408, 4665–4671.

Quadra, G.R., Souza, H.O., Costa, R.S. & Fernandez, M.A.S. 2017. Do Pharmaceuticals Reach and Affect the Aquatic Ecosystems in Brazil? A Critical Review of Current Studies in a Developing Country. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(2): 1200–1218.

Quintana, X.D., Moreno-Amich, R., Comín, F.A., 1998. Nutrient and plankton dynamics in a Mediterranean salt marsh dominated by incidents of flooding. Part 1: differential confinement of nutrients. *J. Plankton Res.* 20, 2089–2107. <https://doi.org/10.1093/plankt/20.11.2089>.

Starling, M.C.V.M., Amorim, C.C & Leão, M.M.D. 2019. Occurrence, Control and Fate of Contaminants of Emerging Concern in Environmental Compartments in Brazil. *Journal of Hazardous Materials*, 372: 17–36.

TELESH, I.V., KHLEBOVICH, V.V., 2010. Principal processes within the estuarine salinity gradient: A review. *Mar. Pollut. Bull.* 61, 149–155. doi:10.1016/j.marpolbul.2010.02.008

Trudeau, V., & Tyler, C. (2007). Endocrine disruption. *General and Comparative Endocrinology*, 153(1–3), 13–14. <https://doi.org/10.1016/j.ygcen.2007.06.003>.

VALENTIN, J. L.; MUELBERT, J. H. Ambientes marinhos. In: CASTELLO, J. P.; KRUG, L. C. (Org). *Introdução às ciências do mar*. Pelotas: Textos, 2015. Cap. 12, p. 314-381.

WHO - World Health Organization, 2014. Progress on sanitation and drinking water - 2014 update. WHO Library Cataloguing in Publication Data

Williams, C. *Ocean & Coastal Manage.* 1996, 33, 87-112

Xu, E.G.B., Leung, K.M.Y., Morton, B. & Lee, J.H.W. 2015. An Integrated Environmental Risk Assessment and Management Framework for Enhancing the Sustainability of Marine Protected Areas: The Cape d’Aguilar Marine Reserve Case Study in Hong Kong. *Science of The Total Environment*, 505: 269–81.

Xu, E.G.B., Leung, K.M.Y., Morton, B., Lee, J.H.W., 2015a. An integrated environmental risk assessment and management framework for enhancing the sustainability of marine protected areas: the Cape d’Aguilar Marine Reserve case study in Hong Kong. *Sci. Total Environ.* 505, 269e281.

Yu, O.H., Lee, H.G., Shim, W.J., Kim, M. & Park, H.S. 2013. Initial Impacts of the Hebei Spirit Oil Spill on the Sandy Beach Macrobenthic Community West Coast of Korea. *Marine Pollution Bulletin* 70 (1–2): 189–96.

ZENKER, A.; CICERO, M.R.; PRESTINACI, F.; BOTTONI, P.; CARERE, M. Bioaccumulation and biomagnification potential of pharmaceuticals with a focus to the aquatic environment. *Journal of Environmental Management*, v.133, p.378- 387, 2014.

Zhao, S., Zhu, L., Li, D., 2015. Microplastic in three urban estuaries, China. *Environ. Pollut.* 206, 597– 604. doi:10.1016/j.envpol.2015.08.027

#### 4. ARTIGOS

##### 4.1. Artigo 1

**Contaminantes emergentes e indicadores de contaminação em ambientes costeiros brasileiros: ocorrência, distribuição geográfica e procedimentos analíticos utilizados**

**(ARTIGO 1)**

Artigo aceito para publicação na revista “Pesquisa em Geociências”

1 *Artigo de Revisão*

2 **Contaminantes emergentes e indicadores de contaminação em ambientes costeiros brasileiros:**  
3 **ocorrência, distribuição geográfica e procedimentos analíticos utilizados**

4 *Emerging contaminants and contamination indicators in Brazilian coastal environments:*  
5 *occurrence, geographic distribution and analytical procedures used*

6 *Moises Leão GIL<sup>1,2</sup> , Stella MELGAÇO<sup>1</sup> , Danieli Lima da CUNHA<sup>1,2</sup> , Daniele Maia BILA<sup>3</sup> *  
7 *& Estefan Monteiro da FONSECA<sup>1,2</sup> *

8 (1) Laboratório de Geologia Marinha, Departamento de Geologia e Geofísica, Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense. Av. Gen.  
9 Milton Tavares de Souza, s.n, CEP 24020-140, Gragoatá, Niterói, RJ, Brasil (ggo.egg@id.uff.br)

10 (2) AEQUOR-Laboratório de Inteligência Ambiental, R. Joaquim Eugênio dos Santos, 408, CEP 24901-040, Eldorado, Maricá, RJ, Brasil

11 (3) Laboratório de Engenharia Sanitária, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Estadual do Rio de Janeiro. R. São  
12 Francisco Xavier, 524, Pavilhão João Lyra Filho, 5º andar, sala 5029, Bloco F, CEP 20550-900, Maracanã, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.  
13 (secdesma@eng.uerj.br)

14 **Resumo:** As informações sobre a distribuição de contaminantes emergentes no território brasileiro  
15 são escassas, principalmente em ambientes costeiros, local de destino final de diversos contaminantes,  
16 provenientes de suas respectivas bacias de drenagem. Neste contexto, o presente estudo apresenta  
17 dados de artigos científicos encontrados na literatura sobre esteróis, estrogênios, fármacos e produtos  
18 de cuidados pessoais (PCPs), hidrocarbonetos e bifenilos policlorados (PCBs) em ambientes costeiros  
19 brasileiros, com foco na sua ocorrência, distribuição geográfica e procedimentos analíticos. No total  
20 foram revisados 102 artigos publicados entre os anos de 2000 e 2020. A maioria dos estudos foi  
21 realizada na região Sudeste do país e os compostos mais estudados foram os hidrocarbonetos seguidos  
22 dos esteróis, estrogênios, fármacos e PCPs e PCBs, respectivamente, com sua maioria em sedimentos,  
23 seguido por água superficial e biota. Os procedimentos analíticos mais utilizados na pré-concentração  
24 dos analitos foram a extração em fase sólida para os estrogênios, fármacos e PCPs e por meio do  
25 Soxhlet para os esteróis, hidrocarbonetos e PCBs. Sobre os métodos de análises para identificar e  
26 quantificar os analitos de interesse, o mais utilizado foi CG-EM para HPAs, esteróis e PCBs; CG-  
27 DIC para os HAs; CL-EM para os fármacos e PCPs; e, CG-EM e CLAE para estrogênios. Através  
28 dos dados obtidos, poucos são os trabalhos que permitem uma abordagem geral sobre esta temática,  
29 fazendo com que se crie um impasse para obter um panorama mais amplo do cenário brasileiro.  
30 Portanto, pesquisas futuras podem auxiliar na tomada de decisões para a regulação e elaboração de  
31 políticas públicas para esses contaminantes.

32 **Palavras-chave:** Poluição ambiental, contaminantes orgânicos, ambientes costeiros.

33 **Abstract:** Information on the distribution of emerging contaminants in the Brazilian territory is  
34 scarce, especially in coastal environments, and it is the final destination of several contaminants from  
35 their respective drainage basins. In this context, the present study presents data from scientific articles  
36 found in the literature on sterols, estrogens, pharmaceuticals and personal care products (PCPs),  
37 hydrocarbons, and polychlorinated biphenyls (PCBs) in Brazilian coastal environments, focusing on  
38 their occurrence, geographic distribution and analytical procedures. A total of 102 articles published  
39 between the years 2000 and 2020 were reviewed. Most studies were carried out in the Southeast

40 region of the country and the most studied compounds were hydrocarbons followed by sterols,  
41 estrogens, pharmaceuticals and PCPs and PCBs, respectively, with the majority in sediments,  
42 followed by surface water and biota. The most used analytical procedures in the pre-concentration of  
43 analytes were solid phase extraction for estrogens, pharmaceuticals and PCPs and through Soxhlet  
44 for sterols, hydrocarbons and PCBs. Regarding the analytical methods to identify and quantify the  
45 analytes of interest, the most used was GC-MS for PAHs, sterols and PCBs; CG-DIC for the HAs;  
46 LC-MS for pharmaceuticals and PCPs; and GC-MS and HPLC for estrogens. Through the data  
47 obtained, there are few works that allow a general approach to this theme creating an impasse to  
48 obtain a broader panorama of the Brazilian scenario. Therefore, future research can help in decision-  
49 making for the regulation and elaboration of public policies for these contaminants.

50 **Keywords:** Environmental pollution, organic contaminants, coastal environments.

## 1. Introdução

A poluição dos ecossistemas tem se tornado uma questão crítica em todo o mundo e cada vez mais se agrava devido ao contínuo crescimento populacional associado à expansão descontrolada da industrialização e à produção de grandes quantidades de compostos químicos. Além disso, a liberação desses resíduos químicos no meio ambiente, o descaso com o descarte de efluentes industriais, urbanos e agrícolas e a falta de planejamento adequado dos recursos reflete na má qualidade ambiental, colocando em risco os ecossistemas (Yu *et al.*, 2013; Jonker *et al.*, 2015; Xu *et al.*, 2015).

O uso crescente de compostos químicos em conjunto com a inexistência de políticas de controle baseadas em critérios toxicológicos levou ao aparecimento dos contaminantes emergentes – compostos sintéticos, ou mesmo naturais, que vêm sendo detectados em diferentes matrizes ambientais e causam efeitos à saúde humana e ao meio ambiente em concentrações extremamente baixas (Biswas *et al.*, 2022). Segundo a USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) são definidos como: “poluentes que atualmente não estão incluídos nos programas de monitoramento de rotina e que podem ser candidatos a regulamentação futura, dependendo de pesquisas sobre sua (eco)toxicidade, efeitos potenciais à saúde e percepção do público e no monitoramento de dados relativos à sua ocorrência nos vários compartimentos ambientais” (EPA, 2014).

Estes compostos vêm ganhando uma grande atenção tanto pelo seu amplo uso, persistência e tendência bioacumulativa, quanto por não se saber ao certo quais as relações (concentrações mínimas e máximas) que podem causar algum dano (Kamata *et al.*, 2011). Incluem um número de diferentes compostos, seus subprodutos e metabólitos.

Embora alguns contaminantes emergentes demonstrem uma toxicidade aguda relativamente baixa em espécies aquáticas, muitos são capazes de causar efeitos crônicos significativos, como alterações bioquímicas, histopatológicas, morfológicas e comportamentais. Estes efeitos ecotoxicológicos podem ser reversíveis ou não e dependem da concentração do contaminante, da duração da exposição e da fase de desenvolvimento do organismo (Wang *et al.*, 2013; Nilsen *et al.*, 2018). Em humanos, estudos apontam efeitos no sistema imune, endócrino, neurológico, bem como danos genotóxico, mutagênico e carcinogênico.

A fonte majoritária dos contaminantes emergentes no ambiente pode ser pontual ou difusa. Os efluentes domésticos, hospitalares e industriais tratados ou *in natura*, o descarte inadequado de resíduos, derramamento de óleo, escoamento superficial de águas pluviais e lixiviação dos compostos no solo e em aterro são algumas destas fontes (Boxall *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2016). Como os sistemas de tratamento de efluentes convencionais não foram projetados para remover tais contaminantes em sua totalidade, eles também se tornam os principais meios de acesso destes compostos ao meio hídrico (Cunha *et al.*, 2016; Montagner *et al.*, 2017; Quadra *et al.*, 2017).

Diversos estudos e pesquisas vêm sendo realizados buscando entender melhor o comportamento e os efeitos desses contaminantes de preocupação emergente. O Brasil vem seguindo no caminho de ampliação dos estudos sobre esta temática, entretanto comparado com alguns países, ainda se observa significativas lacunas no conhecimento acerca da presença destes contaminantes em ambientes nos quais são lançados (Llorca *et al.*, 2017; Montagner *et al.*, 2017; Quadra *et al.*, 2017; Starling *et al.*, 2019; Marson *et al.*, 2022).

Os ambientes costeiros, principalmente os estuários e baías, se destacam tanto em termos de produtividade biológica, quanto para o desenvolvimento das atividades humanas, contudo são extremamente vulneráveis aos impactos de diferentes contaminantes provenientes, principalmente, de suas respectivas bacias de drenagem e da água do mar (Barletta *et al.*, 2019; Canto *et al.*, 2020). Diante da crescente preocupação com o estado de degradação ambiental da costa brasileira sobre a perspectiva de compostos orgânicos emergentes, foi realizada, com base na literatura, uma pesquisa quali-quantitativa da ocorrência de alguns contaminantes emergentes e indicadores de contaminação: esteróis, estrogênios, fármacos e produtos de cuidados pessoais (PCPs), hidrocarbonetos e bifenilos policlorados (PCBs), em diferentes matrizes ambientais, bem como os procedimentos utilizados nas análises laboratoriais e sua distribuição geográfica.

## **2. Materiais e Métodos**

A pesquisa quali-quantitativa foi realizada de forma imparcial a partir da plataforma Periódicos® da CAPES, que possui um amplo acervo de revistas em sua base de dados, onde foi realizada a busca por artigos revisados por pares sobre a temática do estudo.

A janela temporal do estudo compreendeu de janeiro de 2000 a dezembro de 2020. Foram considerados os estudos originais sobre fonte, determinação e ocorrência de esteróis, estrogênios, fármacos e PCPs, hidrocarbonetos e PCBs publicados em periódicos científicos. Outro recorte adotado neste estudo foi o geográfico, sendo considerados apenas estudos realizados em ambientes brasileiros estuarinos e costeiros.

A seleção dos artigos se deu a partir da busca pelas palavras-chave e suas combinações, dentre elas podemos citar “contaminantes emergentes”, “estuário”, “Brasil”, “esteróis”, “estrogênios”, “fármacos”, “produtos de cuidados pessoais”, “hidrocarbonetos”, “bifenilos policlorados” e “zona costeira”.

Todos os artigos selecionados foram organizados em planilhas e separados com base no contaminante e suas respectivas concentrações, dados referentes à localização dos pontos de amostragem, matrizes ambientais, período sazonal de realização do estudo e procedimento analítico empregado.

## **3. Resultados e Discussão**

### **3.1 Ocorrência e distribuição geográfica dos contaminantes emergentes e indicadores de contaminação**

Em recente revisão sobre os contaminantes emergentes e indicadores de contaminação ao longo da costa brasileira, que possui aproximadamente 8300 km de extensão e abrange 17 estados, foi encontrada uma lista de 102 trabalhos publicados entre 2000 e 2020. Os compostos mais estudados foram os hidrocarbonetos (59 estudos), seguido pelos esteróis (21 estudos), estrogênios (8 estudos), fármacos e PCPs (9 estudos) e PCBs (4 estudos) (Fig. 2, Fig. 3). As informações completas sobre estes 102 artigos estão no Material Suplementar deste artigo.

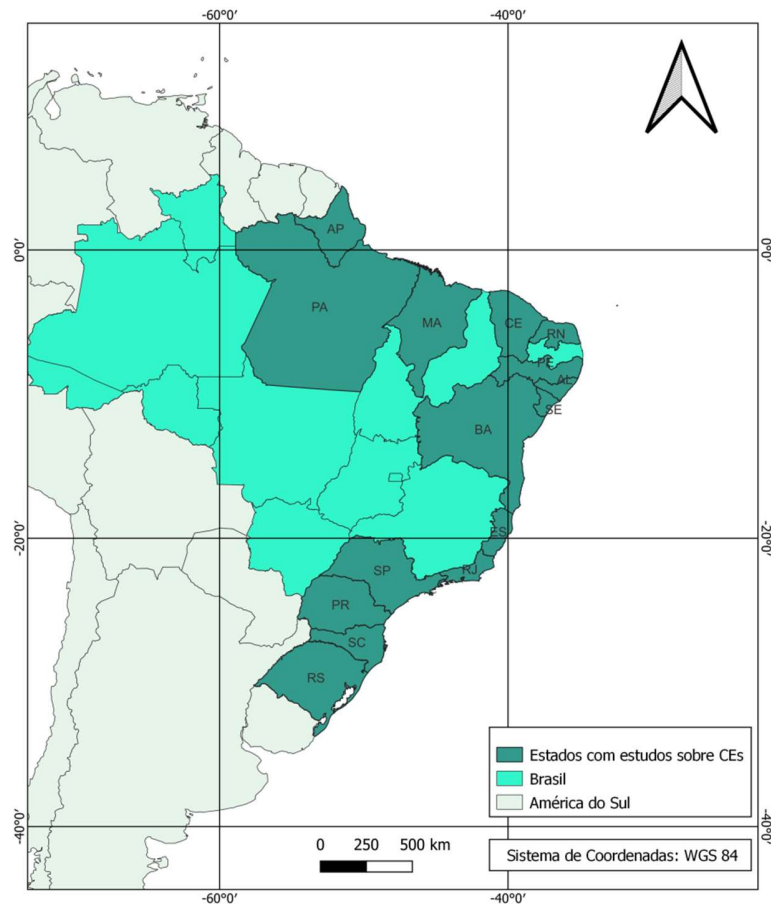


Figura 2 Distribuição geográfica dos contaminantes emergentes e indicadores de contaminação estudados na região costeira do Brasil.

*Figure 2. Geographical distribution of the studied emerging contaminants and contamination indicators in the coastal region of Brazil.*

Os estados que apresentaram maior quantidade de locais estudados estão situados na região Sudeste com 42 estudos (Fig. 3), seguido pelo Nordeste com 34 estudos, Sul com 29 e Norte com quatro estudos. Destes, apenas dois estados (Piauí e Paraíba) na região Nordeste não apresentaram estudos sobre a temática.

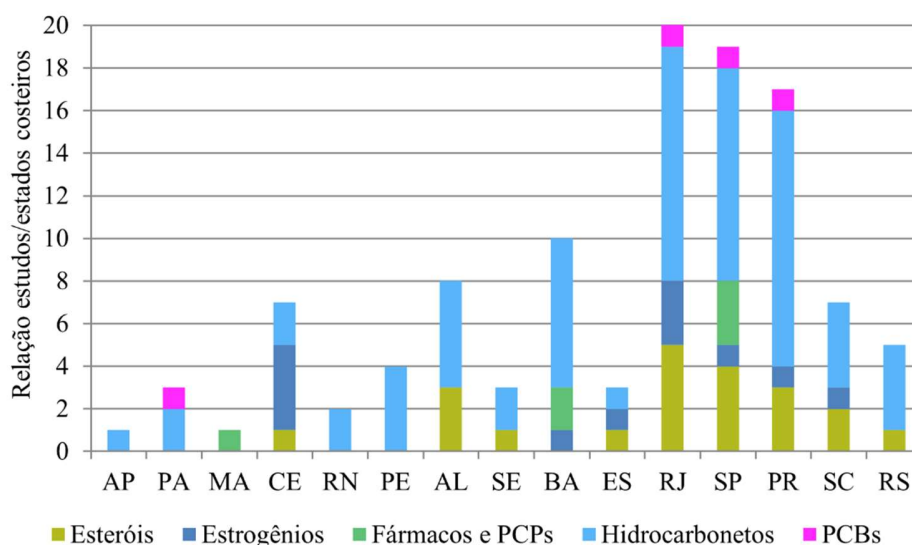


Figura 3. Número de estudos para cada tipo de contaminante emergente e indicador de contaminação por estado costeiro brasileiro.

*Figure 3. Number of studies for each type of emerging contaminant and contamination indicators by Brazilian coastal state.*

### 3.1.1 Ocorrência e distribuição geográfica dos contaminantes emergentes e indicadores de contaminação

Devido às especificidades dos esteróis, estes são comumente utilizados como biomarcadores (Torres, 2009), sendo frequentemente empregados para distinguir a contribuição marinha ou continental da matéria orgânica sedimentar (Mudge & Norris, 1997; Ribeiro *et al.*, 2011), bem como identificação da matéria orgânica de origem natural ou fecal (Richard *et al.*, 2014).

A presente investigação encontrou 21 estudos sobre esteróis em áreas costeiras brasileiras (Rio de Janeiro – 5; São Paulo - 4; Paraná e Alagoas – 3; Santa Catarina – 2; Ceará, Sergipe, Rio Grande do Sul e Espírito Santo – 1). A matriz mais estudada foi sedimentos, com 19 estudos, sendo quatro deles realizados com uso de testemunhos. Um estudo foi realizado em águas superficiais amostradas na baía de Guanabara em alguns de seus afluentes e também em material particulado em suspensão.

As concentrações de coprostanol (redução microbiana do colesterol no trato digestivo de humanos e vertebrados superiores) encontradas variaram entre abaixo do limite de detecção (<LD) (Martins *et al.*, 2008; Kalas *et al.*, 2009; Martins *et al.*, 2010; Martins *et al.*, 2012; Abreu-Mota *et al.*, 2014; Frena *et al.*, 2016) a 272.430  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  no Canal da Passagem (ES) (Grilo *et al.*, 2013). O epicoprostanol variou entre <LD (Martins *et al.*, 2007; Martins *et al.*, 2008; Kalas *et al.*, 2009; Martins *et al.*, 2010) a 90  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  no canal de São Sebastião (SP) (Muniz *et al.*, 2015). Os LD para os esteróis, como o coprostanol e epicoprostanol, foi de 0,1  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Kalas *et al.*, 2009) em água e

material particulado suspenso, enquanto para sedimentos foi de  $1 \text{ ng.g}^{-1}$  (Grilo *et al.*, 2013; Martins *et al.*, 2007; Muniz *et al.*, 2015).

A figura 4 apresenta as concentrações dos esteróis coprostanol, epicoprostanol, colesterol e colestanol por estados costeiros brasileiros estudados.

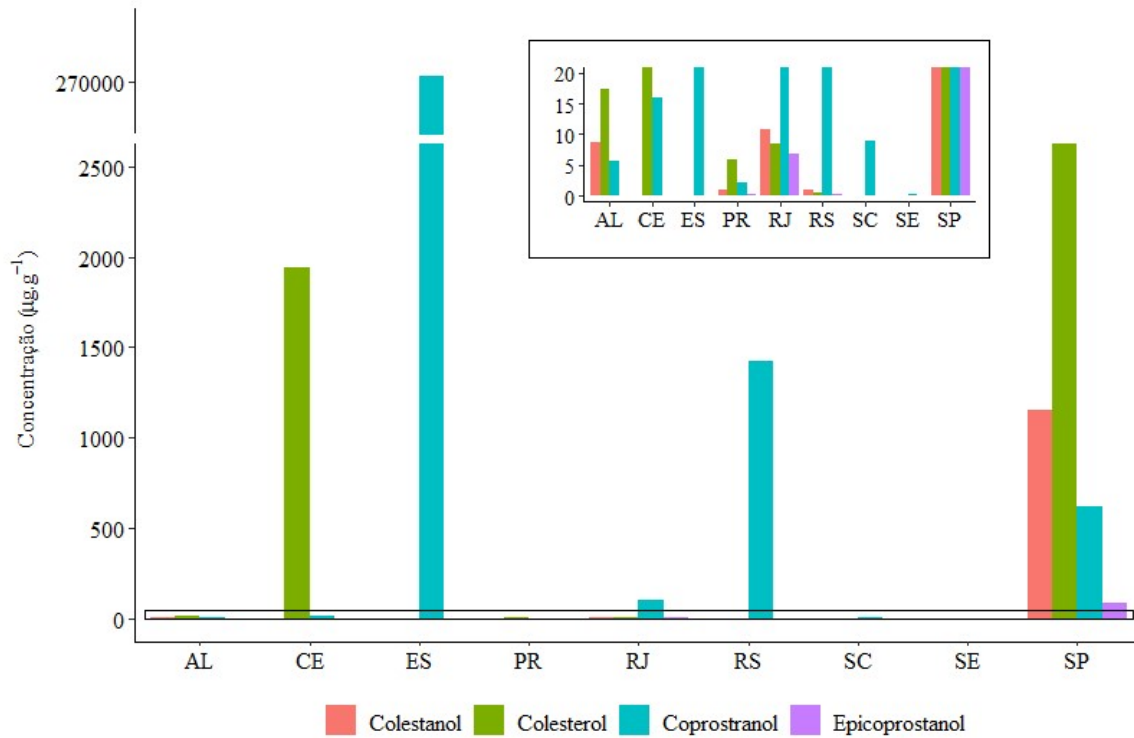


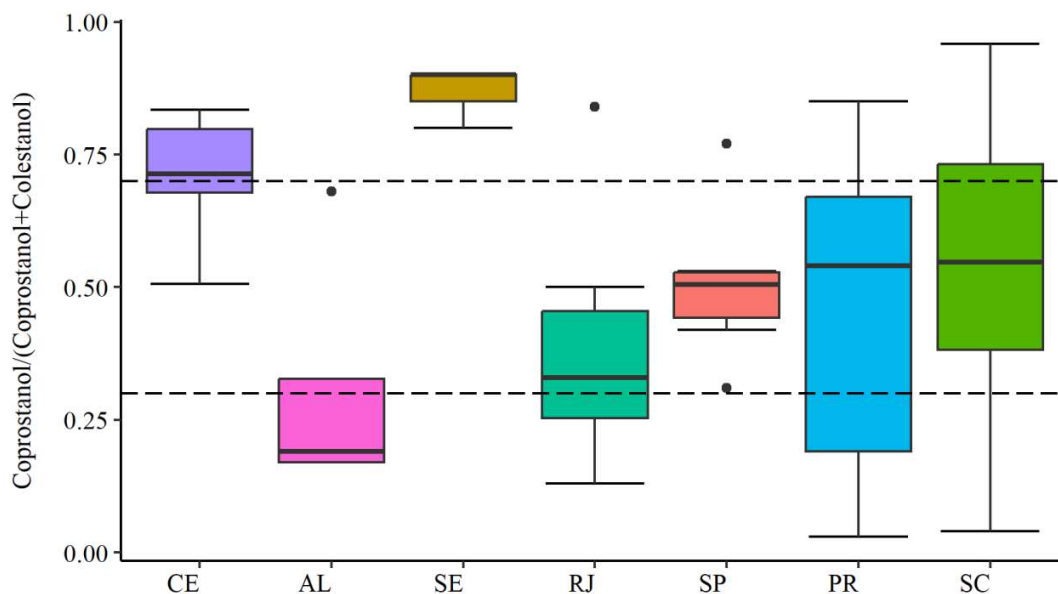
Figura 4. Concentrações dos esteróis coprostanol, epicoprostanol, colesterol e colestanol quantificados nos estados da costa brasileira.

*Figure 4. Concentrations of the sterols coprostanol, epicoprostanol, cholesterol and cholestanol quantified in the Brazilian coastal states.*

Grilo *et al.* (2013) avaliaram a influência dos processos recentes de urbanização nas mudanças de fontes, naturais e antropogênicas, da matéria orgânica acumuladas no estuário do canal da Passagem em Vitória (ES), local cercado por manguezais, por meio da amostragem de três testemunhos de 50 cm de profundidade, a partir de indicadores geoquímicos orgânicos como carbono orgânico total, razão C/N (carbono/nitrogênio), biomarcadores lipídicos (esteróis e taraxerol) e pelo cálculo de índices de esteróis fecais. As análises dos testemunhos em direção ao topo apresentam uma razão C/N elevada, que pode ser atribuída à entrada de esgoto *in natura* na região, a partir do processo de urbanização local. Ao analisarem as razões de coprostanol/(coprostanol+colestanol) e coprostanol/colesterol, os autores consideraram o canal muito impactado por esgoto não tratado. O estudo também possibilitou verificar as alterações na entrada de matéria orgânica no estuário devido a mudanças na cobertura e uso do solo, onde o manguezal foi progressivamente substituído pelo assentamento urbano alterando a fonte de matéria

orgânica de alóctone para autóctone, produzida pelo plâncton, que pode ter sido favorecido pela entrada de esgoto *in natura* no ambiente.

A figura 5 apresenta um resumo das informações referentes à razão entre coprostanol/(coprostanol+colestanol) por estado. Valores entre 0,1 e 0,3 indicam que o ambiente não está poluído por esgoto. Já valores acima 0,7, indicam que há contaminação, com base neste indicador (Jeng & Han, 1994; Tolosa *et al.*, 2014; Carreira *et al.*, 2015; González-Acevedo *et al.*, 2019).



Abaixo da linha pontilhada: não contaminado por esgoto. Acima da linha tracejada: contaminado por esgoto

Figura 5. Situação da contaminação por esgoto por estado da costa brasileira a partir da razão coprostanol/(coprostanol+colestanol).

*Figure 5. Situation of sewage contamination by state of the Brazilian coast based on the coprostanol/(coprostanol+cholestanol) ratio.*

Os estudos analisados mostraram que os estados de Santa Catarina, Paraná, Sergipe e Ceará apresentaram pontos amostrais com valores da razão que indicam que o ambiente está contaminado por esgoto. E os estudos realizados no Rio de Janeiro, São Paulo e Alagoas apontam a existência de pontos não contaminados e pontos com um nível menor de contaminação.

### 3.1.2 Estrogênios

Os estrogênios são uma classe de esteroides que compõem os principais hormônios responsáveis pelo crescimento e manutenção de um sistema reprodutivo saudável de humanos e animais. Produzidos a partir do colesterol, são liberados pelo córtex adrenal, testículos, ovário e

placenta em humanos e animais (Hamid & Eskicioglu, 2012). Podem ser classificados em naturais, como o caso dos estrogênios  $17\beta$ -estradiol, estrona, estriol e os fitoestrogênios ou sintéticos como o  $17\alpha$ -etinilestradiol e dietilestilbestrol (DES) (Ying *et al.*, 2002; Becker *et al.*, 2017).

Em geral são compostos hidrofóbicos de baixa volatilidade e possuem coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) médio a alto, conferindo um elevado potencial de sorção. O  $17\alpha$ -etinilestradiol, por exemplo, é resistente à degradação no meio ambiente, com meia-vida de 108 dias (Zuo *et al.*, 2013), podendo ser detectado a mais de 100 km de distância da sua fonte (Barel-Cohen *et al.*, 2006). Seus principais efeitos estão relacionados à desregulação no sistema endócrino, com alteração na síntese e na remoção destes estrogênios dos seus respectivos receptores e interações com sistemas multi-hormonais, além de serem capazes de mimetizar os estrogênios produzidos naturalmente no organismo ou bloquear os receptores nas células (Ghiselli, 2007; Di Donato *et al.*, 2017; Thrupp *et al.*, 2018).

A presente investigação encontrou dez estudos sobre estrogênios nos estados costeiros brasileiros (Ceará – 4; Rio de Janeiro – 3; Santa Catarina – 2; Maranhão, São Paulo, Bahia e Paraná – 1). A matriz mais utilizada para as análises foi o sedimento, com sete estudos, seguido da água superficial, com três.

Em relação ao somatório de estrogênios naturais e sintéticos em sedimentos, a maior concentração de estrogênios naturais foi  $801 \text{ ng.g}^{-1}$  na lagoa Catú no estado do Ceará (Morais *et al.*, 2020) e de estrogênios sintéticos foi  $1628,8 \text{ ng.g}^{-1}$  no estuário do rio Pacoti também no Ceará (Lima *et al.*, 2019), conforme apresentado na figura 6.

Em águas superficiais os maiores valores reportados foram  $1230 \text{ ng.L}^{-1}$  e  $820 \text{ ng.L}^{-1}$  de somatório de estrogênios naturais e sintéticos, respectivamente, ambos em São Luís do Maranhão. Essas concentrações estão associadas à sua localização, em uma área sujeita a assoreamento, urbanização de manguezais, lixo, desmatamento, queimadas, contaminação da água e eutrofização. As concentrações mais baixas, em locais como rio Pavuna e rio Paraíba do Sul (RJ), podem estar relacionadas ao período de maior precipitação, já que são locais com alta densidade populacional e apresentam pontos de lançamento de esgoto não tratado (Kuster *et al.*, 2009).

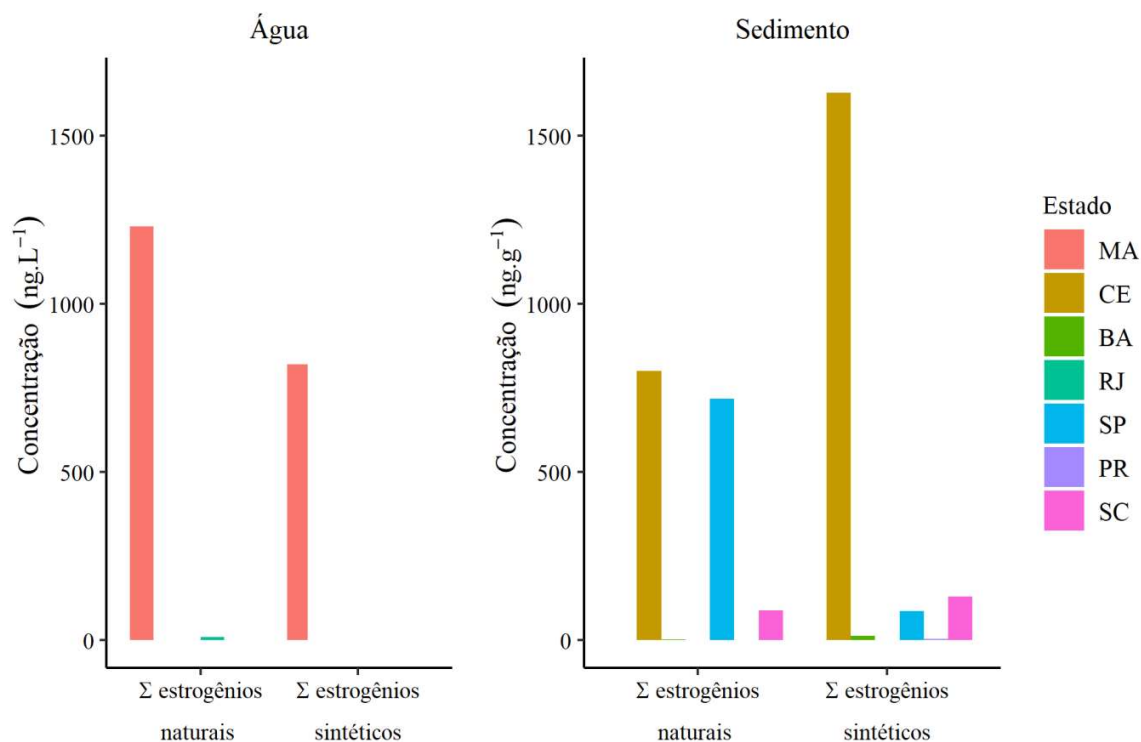
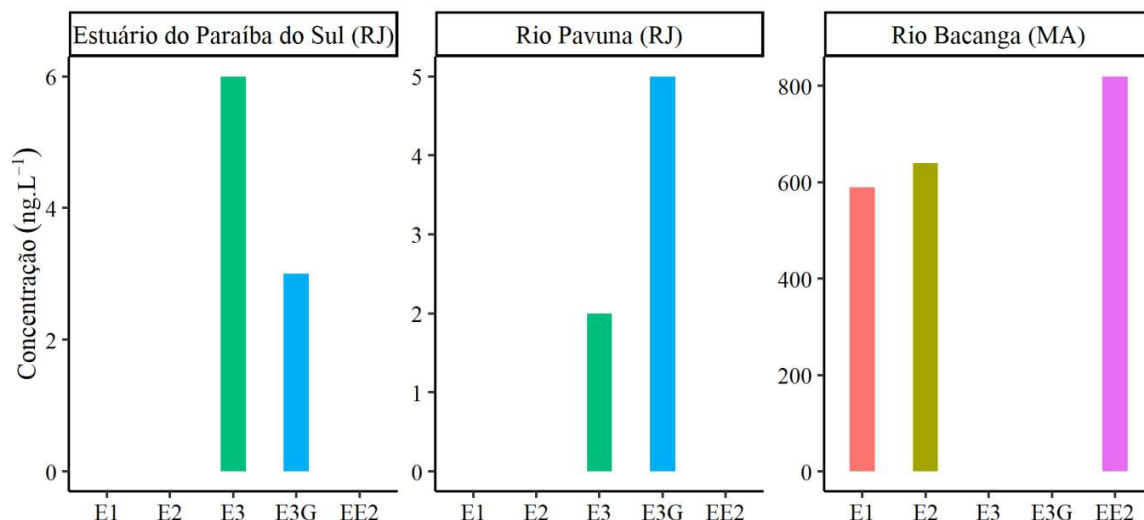


Figura 6. Concentração do somatório de estrogênios naturais e sintéticos em águas superficiais e sedimentos por estado da costa brasileira.

*Figure 6. Sum concentration of natural and synthetic estrogens in surface waters and sediments by state along the Brazilian coast.*

É possível observar na figura 6 a diferença de escala entre os locais estudados em relação aos estrogênios. Nos estuários do estado do RJ, não foi possível determinar a concentração de 17 $\alpha$ -etinilestradiol, e as concentrações de estriol e estriol-16-glucuronida não ultrapassaram 6 ng.L<sup>-1</sup>.

Como mencionado anteriormente, apesar de serem locais que apresentam alta densidade populacional, as coletas foram realizadas em período de maior precipitação o que pode ter acarretado a diluição da concentração dos compostos. No rio Bacanga (MA), a concentração do estrogênio sintético 17 $\alpha$ -etinilestradiol foi superior aos naturais estrona e estradiol, e os três apresentaram valores máximos de concentração acima de 550 ng.L<sup>-1</sup> (Fig. 7).



E1: estrona, E2: 17 $\beta$ -estradiol, E3: estriol, E3G: estriol-16-glucuronida e EE2: 17 $\alpha$ -etinilestradiol

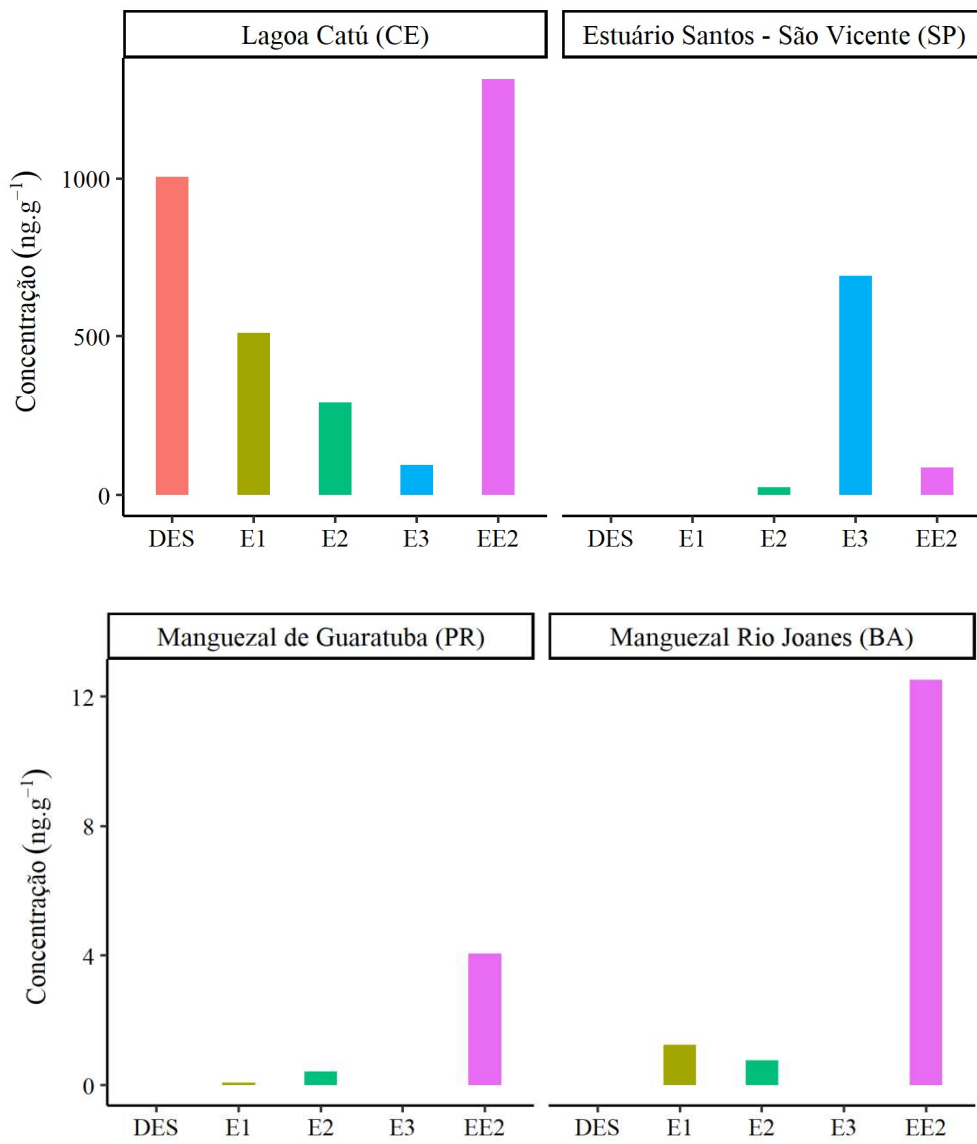
Figura 7. Concentração de estrogênios em águas superficiais (ng.L<sup>-1</sup>) por local de estudo.

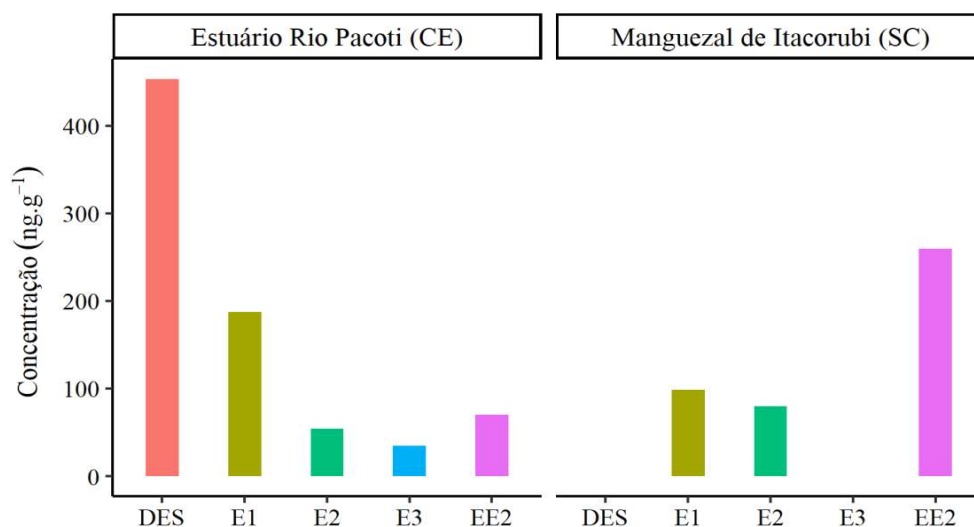
Figure 7. Estrogen concentration in surface water (ng.L<sup>-1</sup>) by study site.

Em sedimentos foram detectados estrona, 17 $\beta$ -estradiol, estriol, 17 $\alpha$ -etinilestradiol e estriol-16-glucuronida em seis locais diferentes (Fig. 8). As maiores concentrações foram encontradas na lagoa Catú, principalmente de estrogênios estriol-16-glucuronida e 17 $\alpha$ -etinilestradiol. Esta lagoa costeira, localizada na região metropolitana de Fortaleza (CE), devido a sua morfodinâmica, responsável pelo intenso assoreamento do sistema, acaba restringindo a ação das marés e, conseqüentemente nos processos de circulação das águas o que pode explicar a maior concentração destes contaminantes comparados com outros estudos aqui analisados (Falcão *et al.*, 2006). Além da estagnação de suas águas, é uma região com múltiplas fontes antropogênicas relacionadas às atividades urbanas e rurais envolvendo o comprometimento da saúde ambiental.

A maior concentração de estriol foi encontrada no estuário de Santos - São Vicente (SP) e a maior de estriol-16-glucuronida foi encontrada no estuário do rio Pacoti (CE). A estrona apresentou maiores concentrações que 17 $\beta$ -estradiol e estriol no estuário rio Pacoti, lagoa Catú e no manguezal Itacorubi, que pode ser justificado pela degradação de 17 $\beta$ -estradiol em estrona (Cunha *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2018).

As menores concentrações de estrogênios foram encontradas nos manguezais rio Joanes (BA) e Guaratuba (PR), atingindo no máximo 12 ng.g<sup>-1</sup> (Froehner, 2012). Em ambos os manguezais, o 17 $\alpha$ -etinilestradiol foi superior à estrona e 17 $\beta$ -estradiol. O mesmo ocorreu na lagoa Catú e em Itacorubi (Froehner *et al.*, 2012; Morais *et al.*, 2020). Froehner *et al.* (2012) atribuíram as maiores concentrações em Salvador e Itacorubi devido à contaminação por esgoto doméstico não tratado e a granulometria fina do sedimento desses locais.





DES: dietilestilbestrol, E1: estrona, E2: 17 $\beta$ -estradiol, E3: estriol e EE2: 17 $\alpha$ -etinilestradiol

Figura 8. Concentração de estrogênios em sedimentos ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) por local de estudo.

*Figure 8. Concentration of estrogens in sediments ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) by study site.*

### 3.1.3 Fármacos e produtos de cuidados pessoais (PCPs)

Os fármacos e os PCPs são amplamente utilizados na preservação e manutenção da saúde humana, resultado dos avanços tecnológicos, padrões de consumo e aumento da expectativa de vida da população (Wilkinson *et al.*, 2016). O consumo mundial desses compostos, seja por prescrição ou não, é na ordem de milhares de toneladas por ano (Zuccato *et al.*, 2000). Segundo um relatório do *Institute for Healthcare Informatics* sobre o uso global de fármacos em 2020, mais de 50% da população mundial chegou a consumir mais de uma dose diária por pessoa de fármacos, impulsionado principalmente pela Índia, China, Brasil e Indonésia. Ainda neste relatório, também foram apresentados dados sobre a classificação global dos países baseado em um índice que reflete a comparação com os gastos dos EUA em dólares, e o Brasil desde 2010 está entre os 10 países que mais gasta com fármacos, ficando atrás apenas dos EUA, China, Japão, Alemanha (IMS, 2015).

Weber *et al.* (2014), ao realizarem um levantamento de estudos referente a fármacos em águas superficiais naturais, identificaram mais de 600 compostos ativos. Os danos causados por fármacos à biota já vêm sendo observados nas últimas décadas, por exemplo, houve o registro do surgimento de bactérias resistentes, como evidenciado na crise de *Escherichia coli* na Alemanha em 2011, e o declínio na população de abutres na Índia, causado pelo consumo de carcaças de gado que apresentavam o composto diclofenaco bioacumulado (Ginebreda *et al.*, 2010; Lonappan *et al.*, 2016).

Foram encontrados seis artigos referentes à presença de fármacos e PCPs em ambientes costeiros, três no estado de São Paulo (estuário de Cananéia e baía de Santos), dois na Bahia (baía

de Todos os Santos) e um no Maranhão (estuários Anil e Bacanga). Com relação à matriz estudada, três estudos analisaram sedimentos, três analisaram águas superficiais, um estudo analisou respostas biológicas em peixes e um estudo verificou a citotoxicidade em mexilhões.

Na figura 9 estão apresentadas as concentrações máximas medidas em águas superficiais por local de estudo.

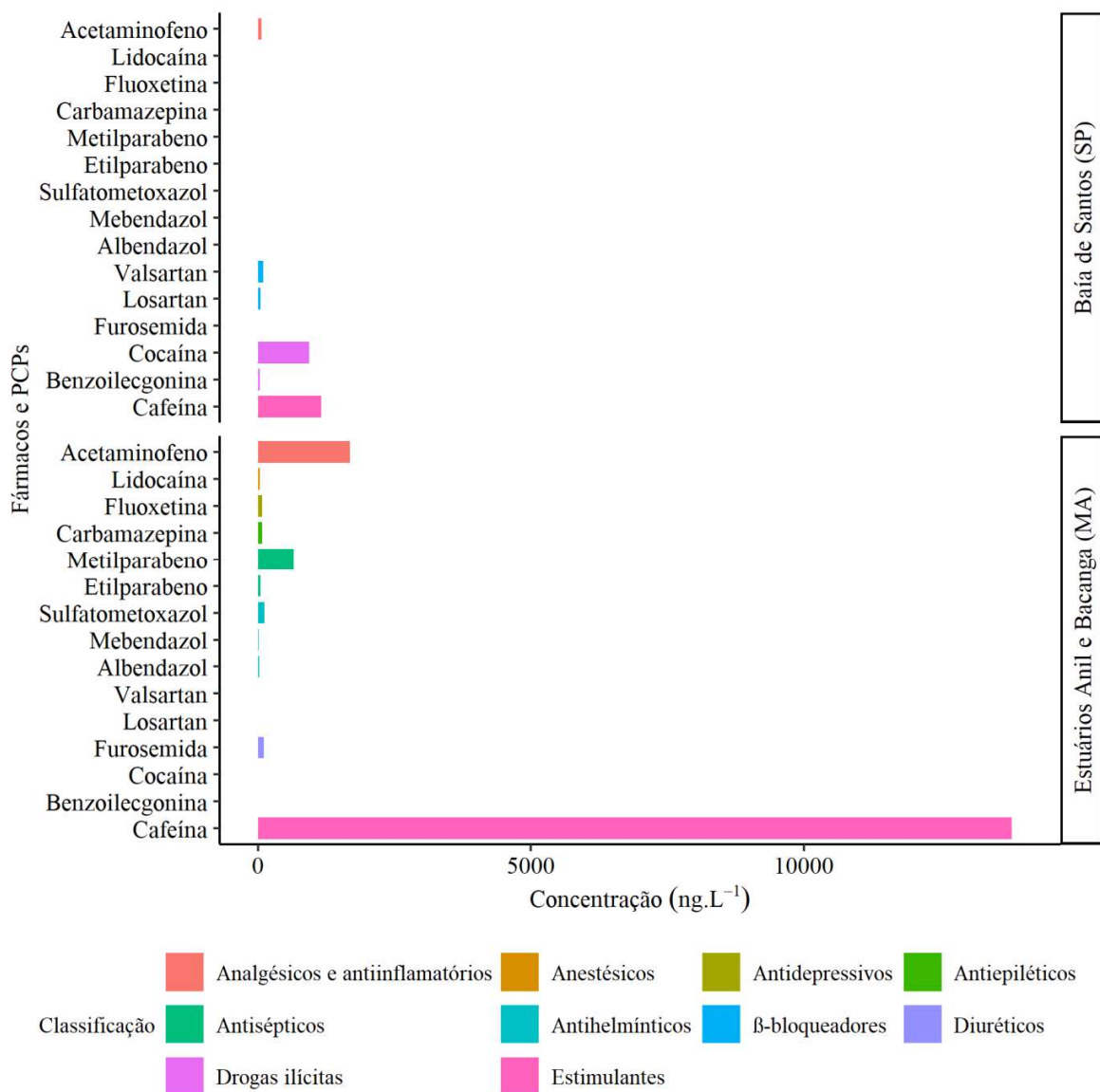


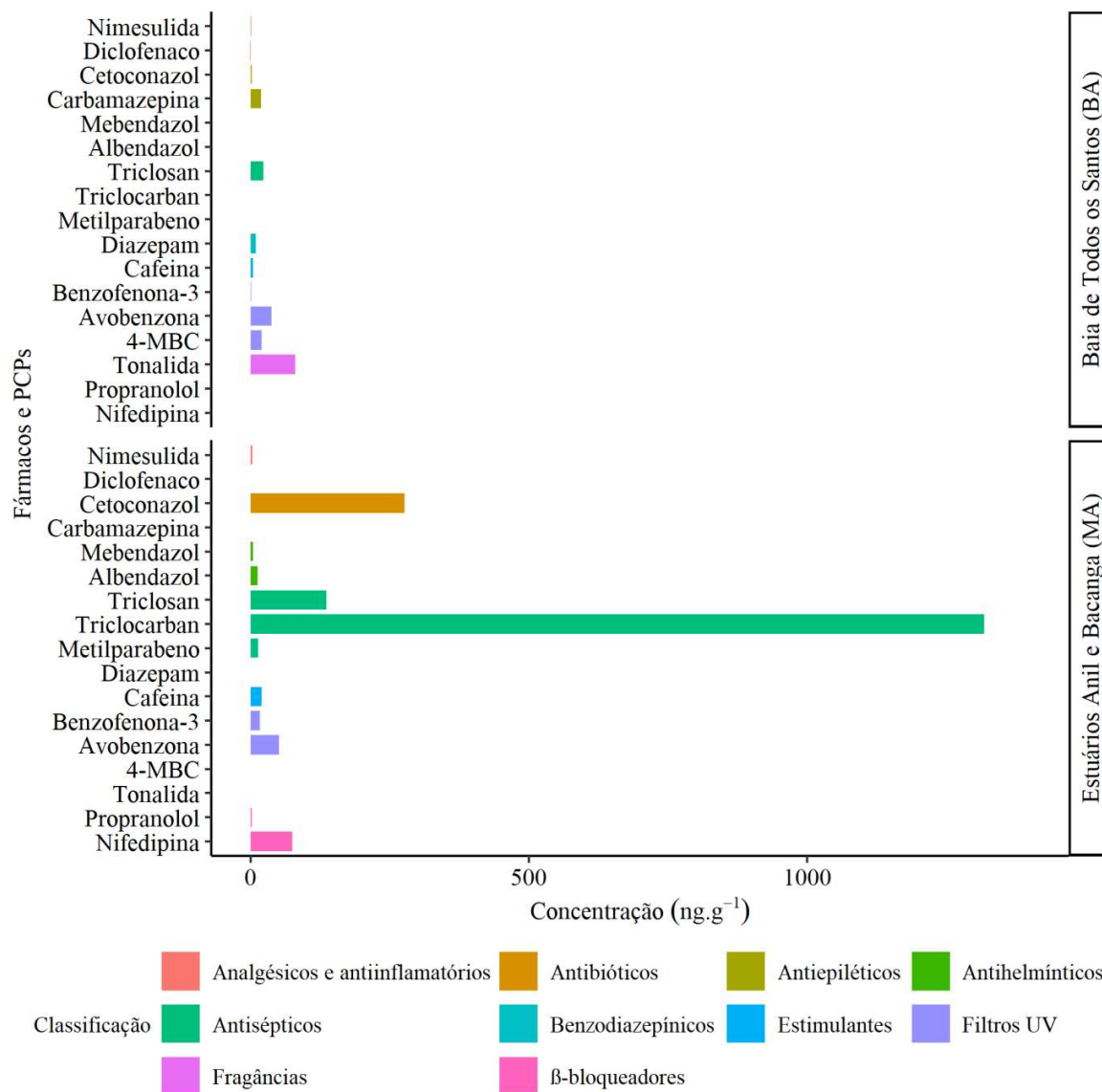
Figura 9. Concentração de fármacos e produtos de cuidados pessoais (PCPs) em águas superficiais (ng.L<sup>-1</sup>), separados por local de estudo e por classe terapêutica.

Figure 8. Concentration of pharmaceuticals and personal care products (PCPs) in surface water (ng.L<sup>-1</sup>), by study site and therapeutic class.

A cafeína é um composto estimulante e é um biomarcador de contaminação por esgoto bruto. Este composto apresenta os maiores valores de concentração dentre os contaminantes investigados em ambas as localidades. O seu caráter hidrofílico ( $\log K_{ow}$  de -0,07) pode ser uma das razões das altas concentrações ( $13798 \text{ ng.g}^{-1}$ ) em águas superficiais do estuário Anil e Bacanga. Depois da cafeína, os contaminantes que apresentaram maiores concentrações foram o acetaminofeno no estuário Anil e Bacanga e a cocaína na baía de Santos. Estes apresentaram valores de  $\log K_{ow}$  de 0,46 e 2,3, respectivamente. Dentre os PCPs, o antisséptico metilparabeno apresentou uma concentração de  $660 \text{ ng.g}^{-1}$ .

A figura 10 apresenta os maiores valores medidos em sedimento por local de estudo. As maiores concentrações encontradas foram dos  $\beta$ -bloqueadores propranolol e metoprolol, e do analgésico e antiinflamatório fenoprofeno, variando entre 21830 e  $66470 \text{ ng.g}^{-1}$  no estuário Cananéia (SP). Esses foram os únicos contaminantes quantificados nesse local.

Na baía de Todos os Santos e nos estuários Anil e Bacanga, as maiores concentrações foram relativas às fragrâncias galaxolida e tonalida (Beretta *et al.*, 2014; Sotão Neto *et al.*, 2020), seguidos dos antissépticos triclocarban, triclosan e antifúngico cetoconazol (Salgado *et al.*, 2019). Pode-se atribuir a presença das fragrâncias e protetores solares na matriz estudada à granulometria fina que adsorve esses compostos, e à possível relação da ampla aplicação em produtos de consumo, incluindo detergentes, sabonetes, cosméticos, protetores solares, perfumes e outros produtos domésticos e de higiene pessoal, que acabam chegando ao ambiente marinho por meio de efluentes domésticos e industriais tratados ou não (Beretta *et al.*, 2014; Sotão Neto *et al.*, 2020). A cafeína apareceu com concentrações de no máximo 20 a  $23 \text{ ng.g}^{-1}$  em ambos.



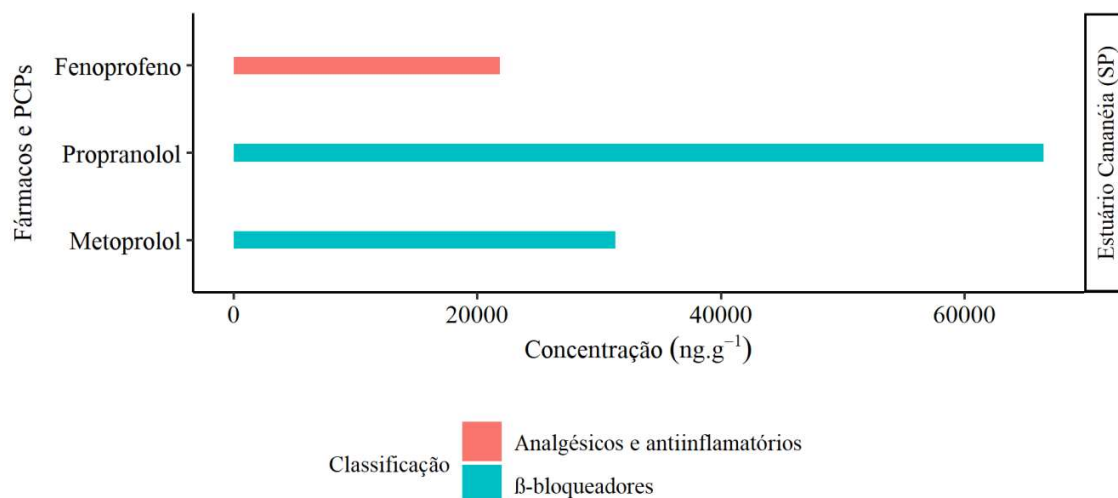


Figura 10. Concentração de Fármacos e produtos de cuidados pessoais (PCPs) em sedimentos (ng.g<sup>-1</sup>) separados por local de estudo e por classe terapêutica.

Figure 10. Concentration of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PCPs) in sediments (ng.g<sup>-1</sup>) by study site and therapeutic class.

### 3.1.4 Hidrocarbonetos aromáticos (HAs) e policíclicos aromáticos (HPAs)

Os hidrocarbonetos aromáticos (HAs) configuram uma classe ampla de compostos orgânicos com baixa polaridade, pouca reatividade, baixa toxicidade, e são passíveis de serem biodegradados. Consistem em cerca de 80% do petróleo bruto, sendo vastamente usados como marcadores geoquímicos de contaminação por óleo (Bícego *et al.*, 2006). Em contrapartida, em função da sua característica lipofílica, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) tendem a se aglomerar nos sedimentos dos ambientes em que estão inseridos, e assim podem permanecer por anos uma vez que agem como um repositório, especialmente em locais anóxicos (Readman *et al.*, 2002). Suas principais fontes são pirogênicas e petrogênicas e podem ser divididos em dois grupos com base no seu peso molecular. Os que possuem de dois a três anéis aromáticos (baixo peso molecular) são característicos por possuírem toxicidade aguda (Celino *et al.*, 2010), e os compostos por quatro a seis anéis (alto peso molecular) apresentam potencial carcinogênico e mutagênico (Douben, 2003; Wang *et al.*, 2016). Devido à capacidade de toxicidade que apresentam para o ser humano e para o meio em que está inserido, a USEPA incluiu 16 HPAs em sua lista de poluentes prioritários (Wang *et al.*, 2008).

Foram encontrados 59 artigos referentes à presença de hidrocarbonetos em ambientes costeiros, envolvendo nove regiões no estado de Paraná (estuário de Paranaguá e baía de Guaratuba); 11 no Rio de Janeiro (baía de Guanabara, Sepetiba, estuário rio Macaé, mangue Suruí e estuário rio Paraíba do Sul); seis em São Paulo (estuário de Santos - São Vicente e estuário Cananéia) e Bahia (baía de Todos os Santos, estuário rio Itapicuru, mangue Caravelas, baía de Camamu); quatro em Santa Catarina (baía de Ratones, Itacorubi, mangue Florianópolis, baía de Babitonga) e Alagoas (mangue Barra de São Miguel, complexo estuarino-lagunar de Mundaú-Manguaba); três no estado do Rio Grande do Norte (bacia Potiguar, mangue Extremoz e mangue

Natal); dois no Rio Grande do Sul (lagoa dos Patos), Pará (baía de Guajará - Anadim e Outeiro e mangue São Caetano de Odivelas), Pernambuco (estuário de Capibaribe e Suape); e, um no Ceará (Porto Mucuri), Sergipe (estuário de Vaza Barris) e Espírito Santo (canal da Passagem).

A quantidade de hidrocarbonetos analisados nesses estudos variou de 14,41 ng.g<sup>-1</sup> (Bet *et al.*, 2015) a 460.260 ng.g<sup>-1</sup> (Salgado *et al.*, 2019). Quanto aos 16 HPAs poluentes prioritários determinado pela USEPA, a figura 11 apresenta o somatório desses compostos por estado, bem como os limites de contaminação elaborados por Baumard *et al.* (1998), onde valores de 0 a 100 ng.g<sup>-1</sup> são considerados de baixa contaminação, 100 a 1000 ng.g<sup>-1</sup> moderada, 1000 a 5000 ng.g<sup>-1</sup> alta e acima de 5000 ng.g<sup>-1</sup> muito alta.

Com base nesta classificação, é possível verificar que o único estado que não apresentou nenhum estudo com níveis de contaminação foi o Rio Grande do Norte (Wagener *et al.*, 2011). Os estados de Alagoas (Silva *et al.*, 2013; Maioli *et al.*, 2010) e Pernambuco (Maciel *et al.*, 2016; Arruda-Santos *et al.*, 2018) apresentaram contaminação moderada.

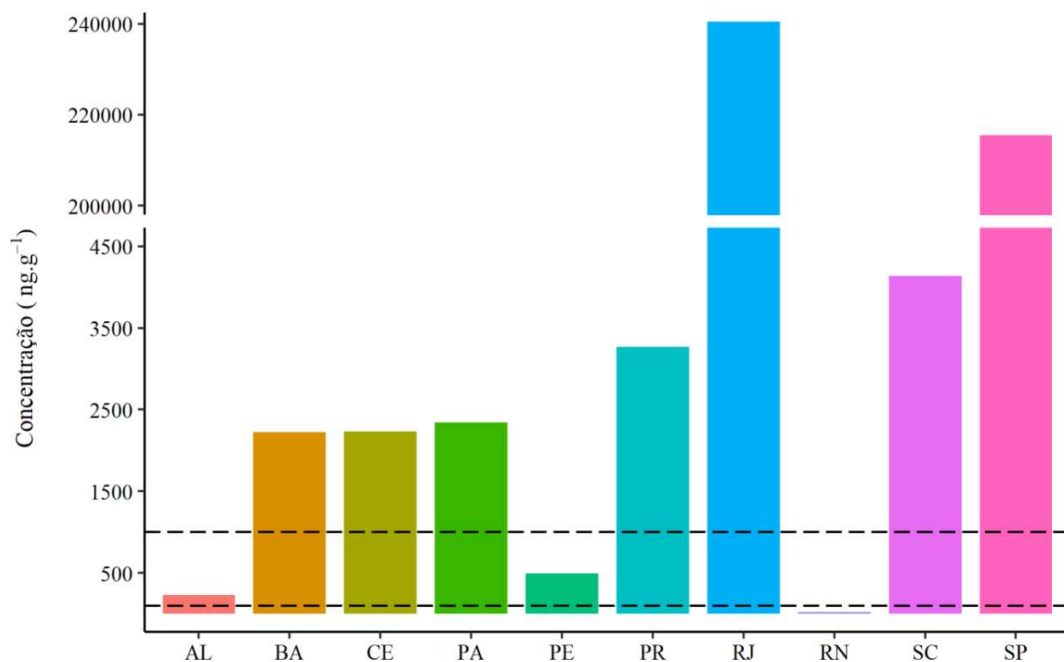


Figura 11. Maiores concentrações dos 16 HPAs prioritários quantificados por estado costeiro brasileiro.

*Figure 11. Highest concentrations of the 16 priority PAHs quantified by Brazilian coastal states.*

Os estudos realizados na Bahia, Ceará, Pará, Paraná e Santa Catarina indicaram alta contaminação pelos 16 HPAs prioritários e Rio de Janeiro e São Paulo apresentaram contaminação muito alta.

Farias *et al.* (2008) avaliaram ao longo de quatro anos, o impacto e degradação de óleo derramado ocasionado pela ruptura de um gasoduto na margem noroeste da baía de Guanabara (RJ) ocorrido em 2000, despejando 1600 m<sup>3</sup> de MF380 (combustível marítimo composto por 11% de hidrocarbonetos saturados, 45% de hidrocarbonetos aromáticos, 31% de resinas e 14% de asfaltenos) atingindo áreas de manguezais na região (Suruí e Nova Orleans). Cinco estações foram monitoradas por meio de testemunhos, quatro em regiões que foram impactadas pelo derramamento (duas em cada manguezal) e uma região controle (manguezal Piedade). Os resultados mostraram que o total de HPAs nos sedimentos superficiais do manguezal Suruí diminuíram em 70%, enquanto os n-alcanos leves e isoprenóides, possivelmente associados ao óleo derramado, diminuíram em cerca de dois anos. Os autores consideraram que fatores climáticos, como temperatura e intensidade da luz solar, migração vertical do óleo, presença de sedimento arenoso e elevada atividade microbiana contribuíram para a degradação acelerada do óleo, sendo muito mais rápido que em outros estudos (Das & Chandran, 2011), que indicaram altas concentrações 24 anos após o acidente. O estudo também permitiu identificar compostos que mostraram persistência no ambiente que podem ser usados como referência futuramente, a exemplo do fenantreno C4.

Dauner *et al.* (2018) analisaram a concentração de HAs e HPAs em 19 pontos na baía da Babitonga em março de 2012. As pressões antrópicas na região são a ausência de tratamento de esgoto adequado, indústrias metalúrgicas e têxteis, um terminal de petróleo e atividades portuárias nas proximidades. Os sedimentos foram extraídos por Soxhlet e analisados em CG-DIC e CG-EM para identificação e quantificação de alifáticos e aromáticos, respectivamente. Os HAs variaram entre 0,8 e 201,2 ug.g<sup>-1</sup> e HPAs entre 8,7 e 5489 ng.g<sup>-1</sup>. Todas as amostras apresentaram pelo menos um HPA prioritário com concentração acima dos limites de Concentração “Negligenciável”. Apesar disso, o RQMPC-16 (Quociente de Risco que indica a concentração máxima acima da qual o risco é inaceitável) foi menor que 1,0 em todos os pontos, indicando que não está exposta a contaminação crônica. Foi possível apontar quais locais precisam ser prioridade na realização de monitoramento. Também foram observados maiores valores de HAs e HPAs na região mais interna do estuário e na interseção dos dois eixos da baía.

Almeida *et al.* (2018) avaliaram a distribuição espacial e fontes de 16 HPAs prioritários em amostras de sedimento superficial da Baía de Todos os Santos (BA). A concentração total de HPAs variou de <LD do método (9,40 a 39,6 µg.L<sup>-1</sup>) a 533 ng.g<sup>-1</sup>, considerada baixa quando comparada com estudos anteriores realizados na mesma região. Foi possível verificar maiores concentrações de Σ16HPAs em direção às margens da baía. Os HPAs de alto peso molecular foram expressivamente predominantes. As concentrações de equivalentes tóxicos de HPAs na área estudada variaram de <LD (citados acima) a 104 ng.g<sup>-1</sup> e foram menores quando comparadas a outras baías contaminadas no mundo. A proximidade das fontes, a hidrodinâmica e a geoquímica dos sedimentos foram os fatores que influenciaram a distribuição dos HPAs ao longo da área estudada.

### 3.1.5 Bifenilos policlorados (PCBs)

Produzidos exclusivamente pelo homem, os PCBs são derivados do petróleo, que devido sua estabilidade térmica e química, foram muito utilizados na indústria como lubrificantes hidráulicos, fluidos elétricos, revestimentos de superfície (adesivos e tintas), etc. (Wang *et al.*,

2015). Entretanto, sua estabilidade química, potencial de toxicidade, persistência, lipofilicidade (alto  $K_{ow}$ ), transporte de longo alcance e capacidade de bioacumulação fez com que fosse banido, junto com outros contaminantes, por muitos países com a Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), em 2001.

Desde então, esta lista dos POPs vem sendo atualizada a cada conferência das partes signatárias e novos compostos têm sido adicionados, como na conferência da Dinamarca (COP 15) realizada em 2009, onde o número de POPs aumentou para 21. O Brasil ingressou na lista de países que também proíbe a produção e uso de PCBs e outros POPs desde 2004 (CONAMA, 2006). Contudo, embora a produção e o uso de PCBs tenham sido proibidos na legislação brasileira, quantidades consideráveis de PCBs estão armazenadas em lixões sem nenhum método de controle (Penteado & Vaz, 2001).

A figura 12 apresenta as concentrações máximas de PCBs encontradas por estado da costa brasileira.

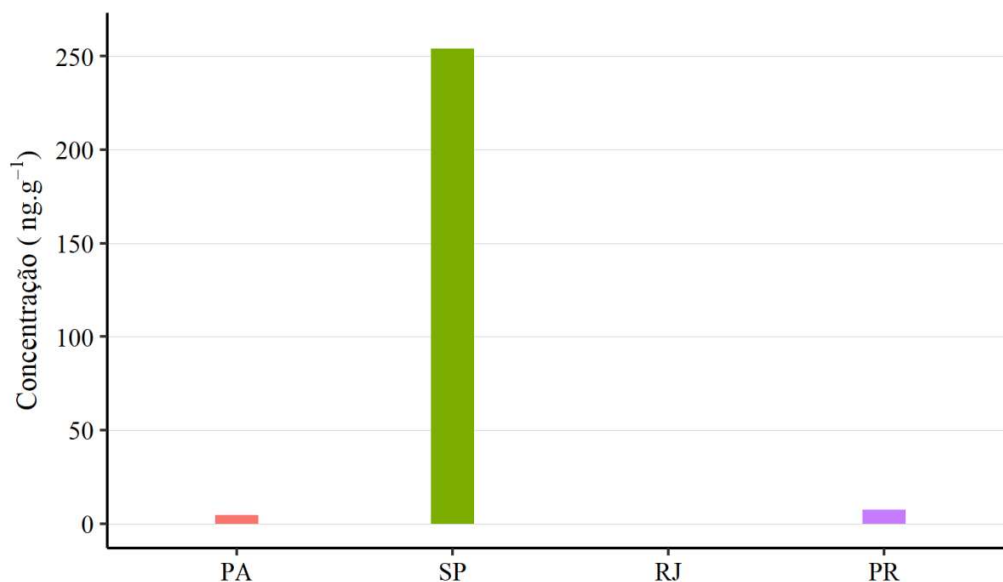


Figura 12. Maiores concentrações dos PCBs quantificados por estado da costa brasileira.

*Figure 12. Highest concentrations of PCBs quantified by state on the Brazilian coast.*

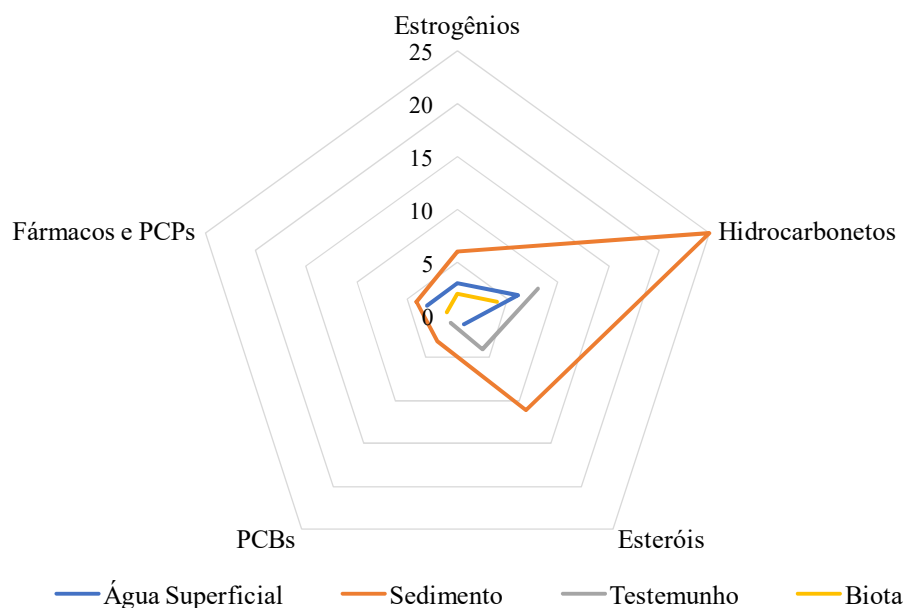
Foram encontrados quatro estudos sobre a presença de PCBs nos compartimentos ambientais da costa brasileira, sendo três na região sudeste (São Paulo, Rio de Janeiro e Paraná) e um na região norte (Pará). Em todos os casos os estudos foram realizados em sedimentos. É possível verificar que o estudo realizado no estuário de Santos (São Paulo) apresentou maiores concentrações de PCBs nas amostras analisadas, chegando a  $254 \text{ ng.g}^{-1}$  (Bícego *et al.*, 2006). Os autores apontaram que o local com concentração mais elevada está bem próximo do complexo industrial de Cubatão e, portanto, a alta concentração de PCBs pode estar associada ao uso de capacitores e transformadores na área industrial.

### 3.2 Matrizes ambientais estudadas

A matriz na qual o estudo foi realizado é de extrema importância para compreensão do comportamento e destino dos contaminantes no ambiente. Geralmente está relacionado às propriedades físico-químicas do contaminante, como caráter hidrofóbico ( $\log K_{ow}$ ) e as características do ambiente (temperatura, pH, atividade microbiana e outras variáveis), interferindo assim em sua degradação/biodegradação e biodisponibilidade no meio natural e em processos sinérgicos ou aditivos com outros compostos (Bila & Dezotti, 2007; Lima *et al.*, 2017; Cunha *et al.*, 2020).

Alguns desses contaminantes possuem ainda a capacidade de entrar nas cadeias tróficas e serem bioacumulados e biomagnificados, em maior ou menor proporção. Com isso, diferentes espécies da biota aquática têm sido utilizadas como sentinelas em áreas costeiras, uma vez que são excelentes indicadores de poluição, pois incorporam compostos tóxicos e apresentam efeitos em condições ambientais negativas (EFSA, 2008). Além disso, permitem avaliar os potenciais riscos à população que está exposta a esses contaminantes através da ingestão.

A figura 13 apresenta o tipo de matriz ambiental para cada contaminante analisado nos estudos levantados.



PCPs: Produtos de cuidados pessoais, PCBs: bifenilos policlorados, MPS: material particulado em suspensão

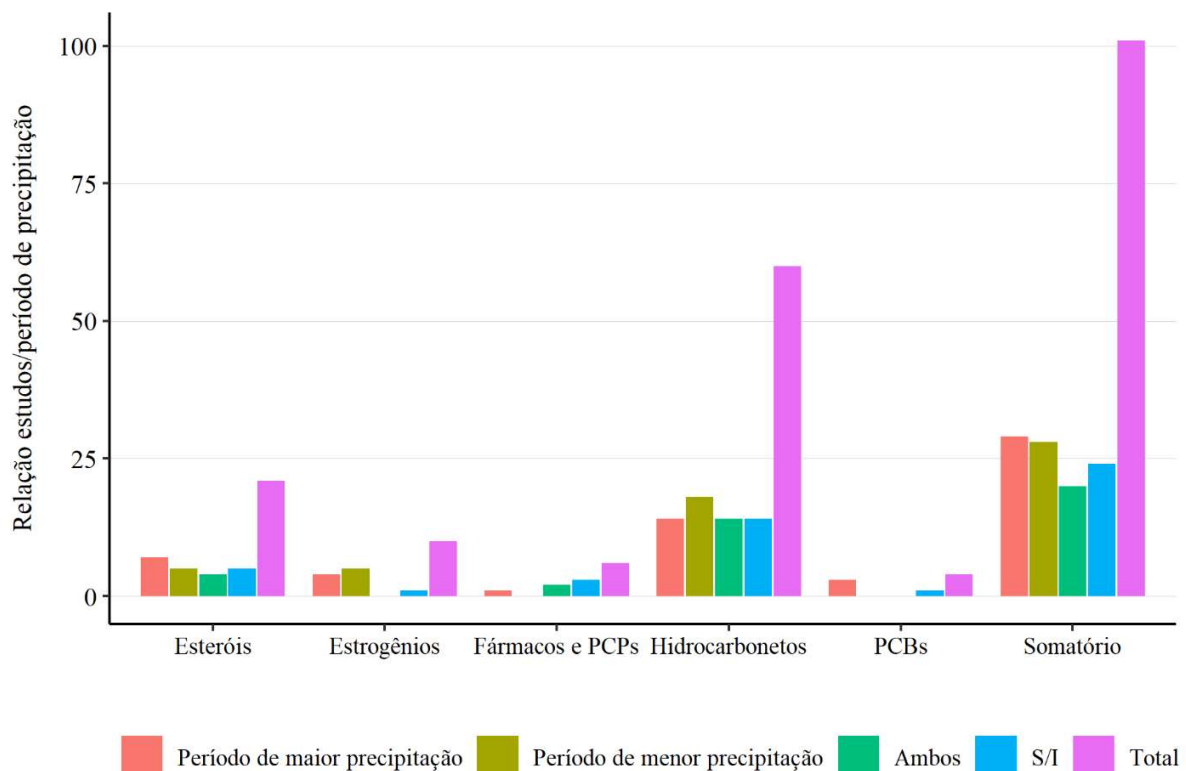
Figura 13. Matrizes ambientais estudadas por tipo de contaminante emergente e indicador de contaminação nos estados costeiros brasileiros.

*Figure 13. Environmental matrices studied by type of emerging contaminant and contamination indicators in Brazilian coastal states.*

Os hidrocarbonetos foram os compostos mais estudados em todas as matrizes, principalmente em sedimentos superficiais e testemunhos. Segundo a literatura, são compostos que chamam atenção por serem muito lipossolúveis e persistentes, tendem a bioacumular/biomagnificar e representam danos à saúde humana com potenciais efeitos mutagênicos e carcinogênicos (Pashin & Bakhitova, 1979; Yoshimine & Carreira, 2012; Silva-Junior *et al.*, 2021).

### 3.3 Período em que as amostragens foram realizadas

A sazonalidade é outro fator relevante a ser considerado em estudos de contaminantes em ambientes estuarinos. A depender da estação, de chuva ou seca, os mesmos podem estar mais/menos disponíveis nos compartimentos ambientais. Vários estudos pelo mundo apontam tendências sazonais, e são reportadas concentrações mais altas de contaminantes na água durante o período de menor precipitação e mais baixa no período de maior precipitação. Isso ocorre devido ao maior aporte de água na rede de drenagem e esgotamento, aumentando a diluição e acarretando num maior transporte dos contaminantes em direção aos estuários (Archana *et al.*, 2017; Cortez *et al.*, 2019; Starling *et al.*, 2019). A figura 14 apresenta a quantidade de estudos por contaminante e estação do ano.



PCPs: Produtos de cuidados pessoais, PCBs: bifenilos policlorados, S/I: sem informação

Figura 14. Período sazonal em que os estudos foram realizados por tipo de contaminante emergente e indicador de contaminação na costa brasileira.

*Figure 14. Seasonal period in which the studies were carried out by type of emerging contaminant and contamination indicators on the Brazilian coast.*

Os compostos que apresentaram mais estudos com a amostragem em diferentes sazonalidades foram os hidrocarbonetos e esteróis. E ao considerar todos os contaminantes estudados, observou-se que em muitos destes trabalhos não havia informação sobre o período sazonal.

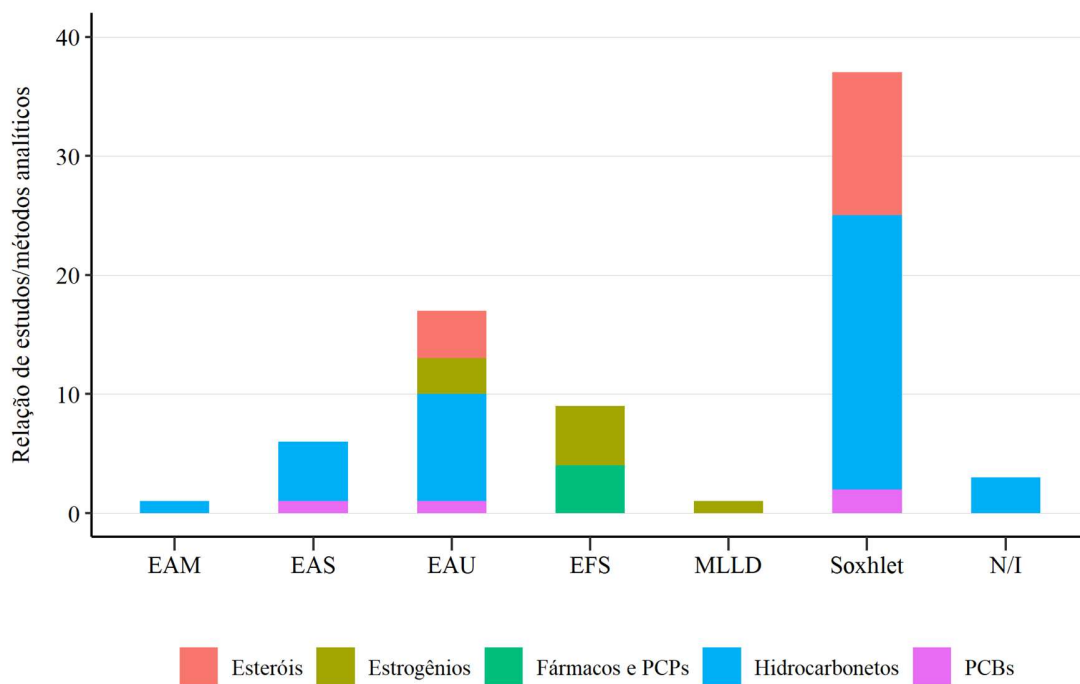
### **3.4 Procedimentos analíticos**

#### **3.4.1 Pré-concentração das amostras**

Uma das etapas mais críticas nas análises de contaminantes é o processo de pré-concentração do analito, uma vez que este visa aumentar a seletividade e sensibilidade da análise a ser realizada, tornando o material amostrado da matriz estudada apto a ser utilizado na análise instrumental. É um processo que também reduz e/ou elimina compostos que não são alvos da análise e que podem dificultar a análise dos resultados, inclusive podendo danificar equipamentos (Sodré *et al.*, 2010; Marube *et al.*, 2015). Segundo Montagner *et al.* (2017), o tipo de processo de extração, ou seja, de pré-concentração, a ser escolhido vai depender da matriz, das propriedades físico-químicas do analito e do nível de concentração em que se encontra na amostra, entre outros. Contudo, devido à complexidade dos equipamentos e solventes necessários esses procedimentos são caros, sendo cada vez mais necessário o desenvolvimento de técnicas que otimizem o uso de insumos no processo, reduzindo custos e dando mais dinâmica ao processo.

Com relação aos compostos orgânicos, os processos de pré-concentração mais utilizados geralmente são: extração líquido-líquido (ELL); extração líquido pressurizado (ELP); microextração líquido-líquido (MLL); microextração líquido-líquido dispersiva (MLLD); extração assistida por ultrassom (EAU); extração assistida por micro-ondas (EAM); extração acelerada com solvente (EAS); extração em fase sólida (EFS); microextração em fase sólida (MEFS); e, pelo método Soxhlet (Skoog *et al.*, 2017; Gago-Ferrero *et al.*, 2016; Moldoveanu & David, 2017; Borges *et al.*, 2015). As técnicas de ELL, EFS e Soxhlet utilizam volumes significativos de solventes orgânicos. O processo de MEFS usa um volume menor de solventes em comparação a EFS, contornando muitas adversidades, contudo é um procedimento caro e tem aplicação limitada (Pérez & Barceló, 2007; Lima *et al.*, 2013; Robles-Molina *et al.*, 2013).

A maioria dos estudos que analisaram estrogênios, fármacos e PCPs utilizaram o método EFS, enquanto nos estudos sobre esteróis, hidrocarbonetos e PCBs a extração majoritariamente estava voltada para o método Soxhlet, seguido da EAU, conforme apresentado na figura 15.



EAM: extração assistida por micro-ondas, EAS: extração acelerada com solvente, EAU: extração assistida por ultrassom, EFS: extração em fase sólida, MLLD: microextração líquido-líquido dispersiva, N/I – Não informado.

Figura 15. Procedimentos de extração por tipo de contaminante.

*Figure 15. Extraction procedures by type of contaminant.*

### 3.4.2 Determinação e quantificação de contaminantes emergentes e indicadores de contaminação

Após a extração, seguem-se as análises instrumentais para determinar e quantificar os analitos de interesse nas amostras, onde suas concentrações são determinadas por meio de curvas analíticas – regressão entre resposta instrumental em função da concentração de uma solução preparada com uma concentração conhecida. O procedimento mais utilizado em análises ambientais para a determinação de microcontaminantes é a cromatografia, em fase gasosa ou líquida, acopladas à detectores específicos (Harris & Lucy, 2016).

A cromatografia compreende um conjunto de procedimentos de separação onde os componentes da amostra são alocados entre duas fases: móvel (gasosa, líquida ou um fluido supercrítico) que tem função de transportar as moléculas dos analitos pelo sistema cromatográfico; e estacionária (líquida, sólida ou um gel) localizada na coluna cromatográfica. Basicamente, a amostra é injetada no sistema, arrastada pela fase móvel, e introduzida dentro da coluna cromatográfica (fase estacionária), separando assim os seus componentes através de interações

com a coluna, volatilidade e pressão de vapor por um gradiente de temperatura, durante a corrida cromatográfica (Harris & Lucy, 2016; Skoog *et al.*, 2017). É um método bastante difundido, uma vez que permite alcançar melhor resolução e análises mais rápidas, sendo bem empregada nas análises de compostos orgânicos de alta polaridade e baixa volatilidade (Silva & Collins, 2011). Já os detectores que estão acoplados a este equipamento realizam a detecção e quantificação do analito de interesse em concentrações extremamente baixas através de alguma propriedade intrínseca dos componentes, tais como absorção de luz ultravioleta, propriedades eletrônicas, índice de refração, espectro de massas, espectro de fluorescência, etc. (Montagner *et al.*, 2021).

É importante frisar que para a confiabilidade da análise quantitativa alguns parâmetros normatizados devem ser realizados, com intuito de fornecer dados consistentes, confiáveis e precisos, para que os mesmos possam ser interpretados de maneira correta evitando a ocorrência de erros e incertezas inerentes ao processo (Inmetro, 2016). Neste sentido, a validação torna-se uma ferramenta necessária para atender às expectativas de uma aplicação específica e a confiabilidade dos resultados experimentais obtidos, uma vez que estes devem estar de acordo com o valor verdadeiro do analito na amostra. Portanto, antes que um método seja implementado o mesmo deve ser validado (Montagner *et al.*, 2021; Skoog *et al.*, 2017; Ribani *et al.*, 2004).

As análises instrumentais utilizadas nos estudos de contaminantes em ambientes costeiros brasileiros são apresentadas na tabela 1.

**Tabela 1. Procedimentos de análise instrumentais quantitativas por tipo de contaminante**

*Table 1. Quantitative instrumental analysis procedures by type of contaminant*

Métodos	Esteróis	Estrogênios	Fármacos e PCPs	Hidrocarbonetos		PCBs	Total
				HPAs	HAs		
CG - EM	14	4	1	26	3	3	48
CG - DIC	6	-	-	2	27	1	25
CL - EM	-	2	3	-	-	-	5
CLAE	-	2	-	-	-	-	3
UHPLC	2	2	-	2	-	-	1
Espectrofluorimetria	-	-	-	3	-	-	3
Total	21	10	4	33	30	4	102

CG: cromatografia gasosa, EM: espectrometria de massas, DIC: detector de ionização de chamas, CL; cromatografia líquida, CLAE: cromatografia líquida de alta eficiência, UHPLC: ultra-high performance liquid chromatography, PCPs: produtos de cuidados pessoais, HPAs: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, HAs: hidrocarbonetos aromáticos e PCBs: bifenilos policlorados.

Assim como na pré-concentração das amostras, a escolha do procedimento analítico instrumental também está relacionada com as propriedades físico-químicas dos analitos de interesse e da amostra, bem como a sensibilidade e seletividade de cada técnica. Para identificação e quantificação dos esteróis, HPAs e PCBs o método de análise mais utilizado foi a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), para os estrogênios foram a CG-EM e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), enquanto para HAs foi a cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização de chamas (CG-DIC). Os estudos envolvendo análises de fármacos e PCPs utilizaram, em sua maioria, a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa (CL-EM). Também foram observados alguns estudos que utilizaram a espectrofluorimetria para analisar HPAs. Este método se baseia no princípio da fluorescência, onde uma molécula é excitada por meio de radiações do tipo ultravioleta e, ao retornar ao seu estado fundamental, pode perder energia de forma radiativa e não radiativa. Na não radiativa, a energia é perdida na forma de calor, enquanto na radiativa é gerada a fluorescência, produzindo luz de ondas de maior comprimento (Skoog *et al.*, 2017).

A determinação dos compostos em diferentes procedimentos analíticos favorece uma considerável variação nos LD dos métodos empregados. Com relação aos estudos analisados, o método analítico envolvendo esteróis de melhor eficiência foi por meio de CG-EM, com LD de  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  em matriz aquática (Kalas *et al.*, 2009) e de  $1 \text{ ng.g}^{-1}$  em sedimentos (Grilo *et al.*, 2013; Martins *et al.*, 2007; Muniz *et al.*, 2015). Já para os estrogênios foi utilizando o CL-EM, com o LD de  $0,1 \text{ ng.L}^{-1}$  para águas superficiais (Nascimento *et al.*, 2018) e de  $2,6 \text{ ng.g}^{-1}$  em sedimentos (Pusceddu *et al.*, 2019). Para os fármacos e PCPs foi por meio de CL-EM, com LD de  $1,3 \text{ ng.L}^{-1}$  em análises de águas superficiais e de  $0,3 \text{ ng.g}^{-1}$  em sedimentos (Chaves *et al.*, 2020). E para os PCBs foi com uso de CG-EM, com LD de  $0,09 \text{ ng.g}^{-1}$  em sedimentos (Rizzi *et al.*, 2017).

Quanto aos hidrocarbonetos alifáticos e n-alcanos o método analítico mais eficiente foi por CG-DIC e CG-EM com LD de  $0,13 \text{ ng.g}^{-1}$  (Buruaem *et al.*, 2016)  $1 \text{ ng.g}^{-1}$  (Abreu-Mota *et al.*, 2014), respectivamente, em sedimentos e testemunho. Já para os HPAs foi CG-EM, com LD de  $0,02 \text{ ng.g}^{-1}$  (Camargo *et al.*, 2017; Araújo *et al.*, 2020) em sedimentos, de  $1,4 \text{ ng.L}^{-1}$  (Cardoso *et al.*, 2016; Dauner *et al.*, 2016) em MPS e de  $0,03 \text{ ng.g}^{-1}$  (Francioni *et al.*, 2007) para biota (mexilhões). Na matriz aquática, o único estudo que apresentou LD utilizou a espectrofluorimetria, com LD de  $0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Lemos *et al.*, 2014).

#### 4. Conclusão

No geral, a poluição por contaminantes emergentes é particular em cada estado brasileiro, uma vez que está diretamente relacionada com o uso e ocupação do solo, densidade populacional, tipo de economia e grau de saneamento básico de cada região. Poucos são os estudos que permitem uma abordagem mais ampla sobre esta temática nos ambientes costeiros do Brasil, isto pode ser devido às tecnologias utilizadas uma vez que são dispendiosas e complexas. Essa escassez de dados sobre os contaminantes emergentes cria um impasse para obter um panorama mais amplo do cenário brasileiro, dificultando afirmar qual região ou estado está de fato sofrendo mais impactos por estes contaminantes.

Dos 102 trabalhos publicados entre 2000 e 2020 a maioria dos estudos foi realizada na região Sudeste e, com relação aos contaminantes, os mais estudados foram os hidrocarbonetos,

esteróis, estrogênios, fármacos e PCPs e PCBs, respectivamente, com sua maioria em sedimentos, seguido por água superficial e biota. Quanto a pré-concentração das amostras, a EFS foi a mais utilizada para os estrogênios, fármacos e PCPs, enquanto a extração por meio do Soxhlet foi utilizada para os esteróis, hidrocarbonetos e PCBs. Sobre os métodos de análises para identificar e quantificar os analitos de interesse, o mais utilizado foi CG-EM para HPAs ( $4,3 \times 10^{-4}$  a  $1013,2 \text{ ug.g}^{-1}$ ), esteróis ( $0,35$  a  $30,3 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ ) e PCBs ( $0,03$  a  $254 \text{ ng.g}^{-1}$ ); CG-DIC para os HAs ( $3,9 \times 10^{-3}$  a  $2126 \text{ ug.g}^{-1}$ ); CL-EM para os fármacos e PCPs ( $3,0$  a  $15330 \text{ ng.L}^{-1}$ ); e, CG-EM para estrogênios ( $4,58$  a  $2.115 \text{ ng.g}^{-1}$ ).

A maioria dos estudos levantados menciona que um sistema de saneamento precário é uma das principais fontes de contaminação ambiental por estes contaminantes, principalmente relacionado a coleta e tratamento de efluentes domésticos e industriais. Dados do Censo de 2010 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) e do Instituto Trata Brasil, por exemplo, mostram que um pouco mais de 30% da população brasileira possui rede coletora de esgoto, sendo que somente uma parte deste esgoto coletado está ligada às estações de tratamento. Somado a isso, mesmo as cidades que apresentam melhores índices de coleta e tratamento de esgoto, como as do Sudeste e Sul do Brasil, ainda há um grande aporte de esgoto bruto que é lançado diretamente nos recursos hídricos, refletindo na má qualidade das águas. Portanto, um sistema de tratamento de efluentes domésticos e industriais eficiente talvez seja uma das soluções desta questão da contaminação ambiental, uma vez que atuam como importantes barreiras na introdução tanto de contaminantes emergentes, quanto de outros contaminantes.

Em face da importância do controle destes contaminantes cabe ressaltar a necessidade de avançar nesta área. Neste sentido, estudos que subsidiem um melhor conhecimento dos contaminantes emergentes nas áreas costeiras, e suas respectivas bacias de drenagem, podem auxiliar na tomada de decisões de ordem regulatória e prática.

**Agradecimentos:** Esta pesquisa foi financiada pela Companhia de Desenvolvimento de Maricá (CODEMAR) e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Os autores também agradecem à Prefeitura de Maricá pela infraestrutura e suporte administrativo.

**Contribuições dos Autores:** Concepção, M. L. G.; metodologia, M. L. G. e S. M.; validação, M. L. G.; análise formal, M. L. G., D. L. C. e S. M.; pesquisa, M. L. G., S. M. e D. L. C.; recursos, E. M. F.; preparação de dados, M. L. G. e S. M.; escrita do artigo, M. L. G., S. M. e D. L. C.; revisão, M. L. G., D. L. C., D. M. B. e E. M. F.; supervisão, M. L. G., D. M. B. e E. M. F.; aquisição de financiamento, E. M. F. Todos os autores leram e concordaram com a versão publicada do manuscrito.

**Conflito de Interesse:** Os autores declaram não haver conflito de interesse.

## Referências

Abreu-Mota, M.A., Barboza, C.A.M., Bicego, M.C. & Martins, C.C.2014. Sedimentary biomarkers along a contamination gradient in a human-impacted Sub-Estuary in Southern Brazil: A multi-parameter approach based on spatial and seasonal variability. *Chemosphere*, 103:156–63.

Almeida, M., Nascimento, D.V., Mafalda, P.O., Patire, V.F. & Albergaria-Barbosa, A.C.R.

2018. Distribution and sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of a tropical bay influenced by anthropogenic activities (Todos os Santos Bay, BA, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 137: 399–407.

Araújo, M. P., Hamacher, C., Farias, C. O., Martinho, P., Chaves, F. O. & Soares, M. L. G. 2020. Assessment of Brazilian mangroves hydrocarbon contamination from a latitudinal perspective. *Marine Pollution Bulletin*, 150:110673.

Archana, G., Dhodapkar, R. & Kumar, A. 2017. Ecotoxicological risk assessment and seasonal variation of some pharmaceuticals and personal care products in the sewage treatment plant and surface water bodies (Lakes). *Environmental Monitoring and Assessment*, 189(9): 446.

Arruda-Santos, R.H., Schettini, C.A.F., Yogui, G.T., Maciel, D.C. & Zanardi-Lamardo, E. 2018. Sources and distribution of aromatic hydrocarbons in a tropical marine protected area estuary under influence of sugarcane cultivation. *Science of The Total Environment*, 624: 935–44.

Barel-Cohen, K., Shore, L.S., Shemesh, M., Wenzel, A., Mueller, J. & Kronfeld-Schor, N. 2006. Monitoring of natural and synthetic hormones in a polluted river. *Journal of Environmental Management*, 78 (1): 16–23.

Barletta, M., Lima, A.R.A. & Costa, M.F. 2019. Distribution, sources and consequences of nutrients, persistent organic pollutants, metals and microplastics in South American Estuaries. *Science of the Total Environment*, 651 (fevereiro): 1199–1218.

Baumard, P., Budzinski, H. & Garrigues, P. 1998. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments and mussels of the Western Mediterranean Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17 (5): 765–76.

Becker, D., Rodriguez-Mozaz, S., Insa, S., Schoevaart, R., Barceló, D., Cazes, M., Belleville, M.P., Sanchez-Marcano, J., Misovic, A., Oehlmann, J. & Wagner, M. 2017. Removal of endocrine disrupting chemicals in wastewater by enzymatic treatment with fungal laccases. *Organic Process Research & Development*, 21(4): 480–91.

Beretta, M., Britto, V., Tavares, T.M., Silva, S.M.T. & Pletsch, A.L. 2014. 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*, 14(7): 1278–86.

Bet, R., Bicego, M.C. & Martins, C.C. 2015. Sedimentary hydrocarbons and sterols in a South Atlantic Estuarine shallow continental shelf transitional environment under oil terminal and grain port influences. *Marine Pollution Bulletin*, 95(1): 183–94.

Bicego, M.C., Taniguchi, S., Yogui, G.T., Montone, R.C., Silva, D.A.M., Lourenço, A.R., Martins, C.C., Sasaki, S.T., Pellizari, V.H. & Weber, R.R. 2006. 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*, 52(12): 1804–16.

Bila, D.M. & Dezotti, M. 2007. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, 30(3): 651–66.

Biswas, J.K., Mitra, A., Shah, M.P. & Rodriguez-Couto, S. 2022. Nanoadsorbents for scavenging emerging contaminants from wastewater. *In: Elsevier (Ed.). Development in Wastewater Treatment Research and Processes*. Cambridge, USA, p. 1–22.

Boxall, A.B.A., Rudd, M.A., Brooks, B.W., Caldwell, D.J., Choi, K., Hickmann, S., Innes, E., Ostapyk, K., Staveley, J.P., Verslycke, T., Ankley, G.T., Beazley, K.F., Belanger, S.E., Berninger, J.P., Carriquiriborde, P., Coors, A., Deleo, P.C., Dyer, S.D., Ericson, J.F., Gagné, F., Giesy, J.P., Guin, T., Hallstrom, L., Karlsson, M.V., Larsson, D.G., Lazorchak, J.M., Mastrocco, F., McLaughlin, A., McMaster, M.E., Meyerhoff, R.D., Moore, R., Parrott, J.L., Snape, J.R., Murray-Smith, R., Servos, M.R., Sibley, P.K., Straub, J.O., Szabo, N.D., Topp, E., Tetreault, G.R., Trudeau, V.L. & Van Der Kraak, G. 2012. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the environment: what are the big questions? *Environmental Health Perspectives*, 120(9): 1221–29.

Buruaem, L.M., Taniguchi, S., Sasaki, S.T., Bicego, M.C., Lotufo L.V.C. & Abessa D.M.S. 2016. Hydrocarbons in surface sediments of harbor areas in a tropical region (Ceará state, northeast Brazil). 2016. *Environmental Earth Sciences*, 75(8):642.

Camargo, M. Z., Sandrini-Neto, L., Carreira R. S. & Carmargo M. G. 2017. Effects of hydrocarbon pollution in the structure of macrobenthic assemblages from two large estuaries in Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 125(1-2):66-76.

Canto, O., Sobrinho, M.V., Vasconcellos, A.M.A., Ferreira, L.R. & Vasconcellos, A.I. 2020. Conflitos socioambientais e limites da gestão compartilhada em Unidade de Conservação na zona costeira amazônica. *Redes*, 25(4): 1528–52.

Cardoso, F.D., Dauner, A.L.L. & Martins, C.C. 2016. 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.

Carreira, R.S., Albergaria-Barbosa, A.C.R., Arguelho, M.L. & Garcia, C.A. 2015 Evidence of sewage input to inner shelf sediments in the NE coast of Brazil obtained by molecular markers distribution. *Marine Pollution Bulletin*, 90:312-316.

Celino, J.J., Corseuil, H.X., Fernandes, M. & Garcia, K.S. 2010. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: a multivariate analysis. *Revista Escola de Minas*, 63(2): 211–18.

Chaves, M.J.S., Malinowski, M.M., Volpato, D., Castro, I.B., Franco, T.C.R.S. & Primel, E.G. 2020. Pharmaceuticals and personal care products in a Brazilian wetland of international importance: Occurrence and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*, 734:139374.

Chen, Y.L., Fu, H.Y., Lee, T.H., Shih, C.J., Huang, L., Wang, Y.S., Ismail, W. & Chiang, Y.R. 2018. Estrogen Degradation and estrogen degradation pathway identified in an activated sludge. *Applied and Environmental Microbiology*, 84(10): e00001-18.

Cortez, F.S., Souza, L.D.S., Guimarães, L.L., Pusceddu, F.H., Maranhão, L.A., Fontes, M.K., Moreno, B.B., Nobre, C.R., Abessa, D.M.S., Cesar, A. & Pereira, C.D.S. 2019. Marine contamination and cytogenotoxic effects of fluoxetine in the tropical brown mussel *Perna perna*.

*Marine Pollution Bulletin*, 141: 366–72.

Cunha, D.L., Paula, L.M., Silva, S.M.C., Bila, D.M., Fonseca, E.M. & Oliveira, J.L.M. 2017. Ocorrência e remoção de estrogênios por processos de tratamento biológico de esgotos. *Ambiente e Água*, 12(2): 249.

Cunha, D.L., Silva, S.M.C., Bila, D.M., Oliveira, J.L.M., Sarcinelli, P.N. & Larentis, A.L. 2016. Regulamentação do estrogênio sintético 17 $\alpha$ -etinilestradiol em matrizes aquáticas na Europa, Estados Unidos e Brasil. *Cadernos de Saúde Pública*, 32(3):e00056715.

CONAMA. Resolução CONAMA n° 375. Publicada no Diário Oficial da União n° 167, de 30 de agosto de 2006, Seção 1. Brasília: 141-146 p. 2006.

Das, N. & Chandran, P. 2011. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview. *Biotechnology Research International*, 1–13.

Dauner, A.L.L., Dias, T.H., Ishii, F.K., Libardoni, B.G., Parizzi, R.A. & Martins, C.C. 2018. Ecological risk assessment of sedimentary hydrocarbons in a subtropical estuary as tools to select priority areas for environmental management. *Journal of Environmental Management*, 223: 417–25.

Dauner, A.L.L., Lourenço, R.A. & Martins, C.C. 2016. Effect of seasonal population fluctuation in the temporal and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a subtropical estuary. *Environmental Technology & Innovation*, 5:41-51.

Di Donato, M., Cenera, G., Giovannelli, P., Galasso, G., Bilancio, A., Migliaccio, A. & Castoria, G. 2017. Recent advances on Bisphenol-A and endocrine disruptor effects on human prostate cancer. *Molecular and Cellular Endocrinology*, 457: 35–42.

Douben, P.E.T. 2003. PAHs: An Ecotoxicological Perspective. In: John Wiley & Sons. *Ecological and Environmental Toxicology Series*. Chichester, UK, 392 p.

EFSA – European Food Safety Authority. 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food – Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain. *EFSA Journal*, 724: 1-114.

EPA – Environmental Protection Agency. Endocrine disruptor screening program- Final Second List of Chemicals for Tier 1 under the Endocrine Disruptor Screening Program. 2014. Disponível em <<https://www.epa.gov/endocrine-disruption/final-second-list-chemicals-tier-1-under-endocrine-disruptor-screening-program>>. Acesso em 02 de abril de 2020.

Falcão, T.O., Pinheiro, L.S., Morais, J.O., Dias, C.B., Sousa, P.H.G.O. 2006. Estuário do Rio Catu (Aquiraz-CE): Aspectos geomorfológicos associados aos processos morfodinâmicos e sedimentológicos. In: VI Simpósio Nacional de Geomorfologia. Goiania – GO. p. 1-10.

Farias, C.O., Hamacher, C., Wagener, A.L.R. & Scofield, A.L. 2008. Origin and degradation of hydrocarbons in mangrove sediments (Rio de Janeiro, Brazil) contaminated by an oil spill. *Organic Geochemistry*, 39(3): 289–307.

Francioni, E., Wagener, A.L.R., Scofield, A.L., Depledge, M.H. & Cavalier B. 2007. Evaluation of the mussel *Perna perna* as a biomonitor of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)

exposure and effects. *Marine Pollution Bulletin*, 54(3):329-338.

Frena, M., Santos, A.P.S., Santos, E., Silva, R.P., Souza, M.R.R., Madureira, L.A.S. & Alexandre, M.R. 2016. Distribution and Sources of sterol biomarkers in sediments collected from a tropical estuary in Northeast Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(22): 23291–99.

Froehner, S., Machado, K.S., Stefan, E., Bleninger, T., Rosa, E.C. & Martins, C.C. 2012. Occurrence of selected estrogens in mangrove sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 64(1): 75–79.

Gago-Ferrero, P., Schymanski, E.L., Hollender, J. & Thomaidis, N.S. 2016. Nontarget Analysis of environmental samples based on liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry (LC-HRMS). In: Elsevier (Ed.). *Comprehensive Analytical Chemistry*, Cambridge, USA, 381-403.

Ghiselli, G. & Jardim, W.F. 2007. Interferentes endócrinos no ambiente. *Química Nova*, 30(3): 695–706.

Ginebreda, A., Muñoz, I., Alda, M.L., Brix, R., Doval, J.L. & Barceló, D. 2010. Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). *Environment International*, 36(2): 153–62.

Grilo, C.F., Neto, R.R., Vicente, M.A., Castro, E.V.R., Figueira, R.C.L. & Carreira, R.S. 2013. Evaluation of the influence of urbanization processes using mangrove and fecal markers in recent organic matter in a tropical tidal flat estuary. *Applied Geochemistry*, 38: 82–91.

González-Acevedo, Z.I., García-Zarate, M.A. & Flores-Lugo, I.P. 2019. Emerging contaminants and nutrients in a saline aquifer of a complex environment. *Environmental Pollution*, 244:885-897.

Hamid, H. & Eskicioglu, C. 2012. Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: a review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix. *Water Research*, 46(18): 5813–33.

Harris, D.C. & Lucy, C.A. 2016. *Quantitative Chemical Analysis*. In: Macmillan Education – 9th edition. New York, USA. 892p.

Inmetro - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. 2016. Orientação sobre validação de métodos analíticos. Disponível em: <[http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQCGCRE-8\\_05.pdf](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQCGCRE-8_05.pdf)>. Acesso em: 30 jul. 2023.

Institute for Healthcare Informatics. 2015. Global use of medicines in 2020. Report by the IMS Institute for Healthcare Informatics. Disponível em: <<https://www.iqvia.com/-/media/iqvia/pdfs/institute-reports/global-medicines-use-in-2020>>. Acesso em: 28 jul. 2023.

Jeng, W.L. & Han, B.C. 1994. Sedimentary coprostanol in Kaohsiung harbor and the Tan-Shui estuary, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, 28(8):494-499.

Jonker, W., Lamoree, M.H., Houtman, C.J., Hamers, T., Somsen, G.W. & Kool, J. 2015. Rapid Activity - Directed screening of estrogens by parallel coupling of liquid chromatography with a functional gene reporter assay and mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1406: 165–74.

Kalas, F.A., Carreira, R.S., Macko, S.A. & Wagener, A.L.R. 2009. Molecular and isotopic characterization of the particulate organic matter from an eutrophic coastal Bay in SE Brazil. *Continental Shelf Research*, 29(19): 2293–2302.

Kamata, R., Fujio S., Daisuke N. & Shiho K. 2011. Estrogenic effects of leachates from industrial waste landfills measured by a recombinant yeast assay and transcriptional analysis in Japanese medaka. *Aquatic Toxicology*, 101(2): 430–37.

Kuster, M., Azevedo, D.A., Alda, M.J.L., Aquino-Neto, F.R & Barceló, D. 2009. Analysis of phytoestrogens, progestogens and estrogens in environmental waters from Rio de Janeiro (Brazil). *Environment International*, 35(7): 997–1003.

Lima, D.L.D., Silva, C.P., Otero, M. & Esteves, V.I. 2013. Low cost methodology for estrogens monitoring in water samples using dispersive liquid–liquid microextraction and hplc with fluorescence detection. *Talanta*, 115: 980–85.

Lima, D.R.S., Tonucci, M.C., Libânio, M. & Aquino, S.F. 2017. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 22(6): 1043–54.

Lima, M.F.B., Fernandes, G.M., Oliveira, A.H.B., Morais, P.C.V., Marques, E.V., Santos, F.R., Nascimento, R.F., Swarthout, R.F., Nelson, R.K., Reddy, C.M. & Cavalcante, R.M. 2019. Emerging and traditional organic markers: baseline study showing the influence of untraditional anthropogenic activities on coastal zones with multiple activities (Ceará Coast, Northeast Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 139: 256–62.

Llorca, M., Farré, M., Eljarrat, E., Díaz-Cruz, S., Rodríguez-Mozaz, S., Wunderlin, D., Barcelo, D. 2017. Review of emerging contaminants in aquatic biota from Latin America: 2002–2016. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 36(7): 1716–1727.

Lonappan, L., Brar, S.K., Das, R.K., Verma, M. & Surampalli, R.Y. 2016. Diclofenac and its transformation products: environmental occurrence and toxicity - A Review. *Environment International*, 96: 127–38.

Maciel, D.C., Souza, J.R.B., Taniguchi, S., Bicego, M.C., Schettini, C.A.F. & Zanardi-Lamardo, E. 2016. Hydrocarbons in sediments along a tropical estuary-shelf transition area: sources and spatial distribution. *Marine Pollution Bulletin*, 113(1–2): 566–71.

Maioli, O.L.G., Rodrigues, K.C., Knoppers, B.A. & Azevedo, D.A. 2010. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from two Brazilian estuarine systems. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21(8): 1543–51.

Marson, E.O., Paniagua, C.E.S., Gomes Júnior, O., Gonçalves, B.R., Silva, V.M., Ricardo, I.A., Starling, M.C., Amorim, C.C., Trovó, A.G. 2022. A review toward contaminants of emerging

concern in Brazil: Occurrence, impact and their degradation by advanced oxidation process in aquatic matrices. *Science of the Total Environment*, 836:155605.

Martins, C.C., Doumer, M.E., Gallice, W.C., Dauner, A.L., Cabral, A.C., Cardoso, F.D., Dolci, N.N., Camargo, L.M., Ferreira, P.A., Figueira, R.C. & Mangrich, A.S. 2015. Coupling spectroscopic and chromatographic techniques for evaluation of the depositional history of hydrocarbons in a subtropical estuary. *Environmental Pollution*, 205: 403–14.

Martins, C.C., Seyffert, B.H., Braun, J.A.F. & Fillmann, G. 2011. Input of organic matter in a large south american tropical estuary (Paranaguá Estuarine System, Brazil) indicated by sedimentary sterols and multivariate statistical approach. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22(8): 1585–94.

Martins, C.C., Gomes, F.B.A., Ferreira, J.A. & Montone, R.C. 2008. Marcadores orgânicos de contaminação por esgotos sanitários em sedimentos superficiais da Baía de Santos, São Paulo. *Química Nova*, 31(5): 1008-1014.

Martins, C.C., Fillmann, G. & Montone, R.C. 2007. Natural and anthropogenic sterols inputs in surface sediments of Patos Lagoon, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18:106-115.

Martins, C.C., Seyffert, B.H., Braun, J.A.F. & Fillmann, G. 2010. Input of organic matter in a large South American tropical estuary (Paranaguá Estuarine System, Brazil) indicated by sedimentary sterols and multivariate statistical approach. *Marine Pollution Bulletin*, 60:2137-2143.

Martins, C.C., Bicego, M., Figueira, R., Angelli, J.L.F., Combi, T., Gallice, W.C., Mansur, A.V., Nardes, E., Rocha, M.L., Wisnieski, E., Ceschim, L.M.M. & Ribeiro, A.P. 2012. 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*, 417:158-168.

Marube, L.C., Caldas, S.S., Soares, K.L. & Primel, E.G. 2015. Dispersive liquid-liquid microextraction with solidification of floating organic droplets for simultaneous extraction of pesticides, pharmaceuticals and personal care products. *Microchimica Acta*, 182(9–10): 1765–74.

Moldoveanu, S. & David, V. 2017. *Selection of the HPLC method in chemical analysis*. In: Elsevier (Ed.). Amsterdam, Netherlands; Cambridge, USA, p. 584.

Montagner, C.C., Vidal, C. & Acayaba, R. 2017. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, 40(9): 1094-1110.

Montagner, C.C., Vidal, C., Vizioli, B.C. & Gomes, L.E.T. 2021. Aspectos analíticos para a determinação de contaminantes ambientais no contexto da ecotoxicologia. In: Cubo (Ed.). *Recurso Água - Tecnologias e pesquisas para o uso e a conservação de ecossistemas aquáticos*, 381-414.

Morais, P.C.V., Lima, M.F.B., Martins, D.A., Fontenele, L.G., Lima, J.L.R., Silva, I.B.,

Pinheiro, L.S., Nascimento, R.F., Cavalcante, R.M. & Marques, E.V. 2020. Use of an environmental diagnostic study on a coastal lagoon as a decision support tool for environmental management policies in a coastal zone. *Management of Environmental Quality: An International Journal*, 31(1): 167–84.

Mudge, S.M. & Norris, C.E. 1997. Lipid biomarkers in the conwy estuary (North Wales, U.K.): A comparison between fatty alcohols and sterols. *Marine Chemistry*, 57(1–2): 61–84.

Muniz, P., Silva, D.A.M., Bicego, M.C., Bromberg, S. & Pires-Vanin, A.M.S. 2015. Sewage contamination in a tropical coastal area (São Sebastião Channel, SP, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 99(1-2):292-300.

Nascimento, M.T.L., Santos, A.D.O., Feliz, L.C., Gomes, G., Sá, M.O., Cunha, D.L., Vieira, N., Hauser-Davis, R.A., Baptista-Neto, J.A. & Bila, D.M. 2018. Determination of water quality, toxicity and estrogenic activity in a nearshore marine environment in Rio de Janeiro, Southeastern Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 149:197-202.

Nilsen, E., Smalling, K.L., Ahrens, L., Gros, M., Miglioranza, K.S.B., Picó, Y. & Schoenfuss, H.L. 2019. Critical review: Grand challenges in assessing the adverse effects of contaminants of emerging concern on aquatic food webs. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 38(1): 46–60.

Lemos, R.T.O., Carvalho, P.S.M. & Lamardo, E.Z. 2014. Petroleum hydrocarbons in water from a Brazilian tropical estuary facing industrial and port development. *Marine Pollution Bulletin*, 82(1-2):183-188.

Pashin, Y.V. & Bakhitova, L.M. 1979. Mutagenic and carcinogenic properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Health Perspectives*, 30: 185–89.

Penteado, J.C.P. & Vaz, J.M. 2001. O legado das bifenilas policloradas (PCBs). *Química Nova*, 24(3): 390–98.

Pérez, S. & Barceló, D. 2007. Fate and occurrence of X-Ray contrast media in the environment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(4): 1235–46.

Pusceddu, F.H., Sugauara, L.E., Marchi, M.R., Choueri, R.B. & Castri, I.B. 2019. Estrogen levels in surface sediments from a multi-impacted Brazilian estuarine system. *Marine Pollution Bulletin*, 142:576-580.

Qiu, L., Dong, Z., Sun, H., Li, H. & Chang, C.C. 2016. Emerging Pollutants - Part I: Occurrence, Fate and Transport. *Water Environment Research: A Research Publication of the Water Environment Federation*, 88(10): 1855–75.

Quadra, G.R., Souza, H.O., Costa, R.S. & Fernandez, M.A.S. 2017. Do pharmaceuticals reach and affect the aquatic ecosystems in Brazil? A critical review of current studies in a developing country. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(2): 1200–1218.

Readman, J.W., Fillmann, G., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J.P., Catinni, C. & Mee, L.D. 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 44(1): 48–62.

Ribani, M., Bottoli, C.B.G., Collins, C.H., Jardim, I.C.S. & Melo, L.F.C. 2004. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, 27:771-780.

Ribeiro, M.A.T.S.B., Knoppers, B.A. & Carreira, R.S. 2011. Fontes e distribuição de matéria orgânica sedimentar no complexo estuarino-lagunar de Mundaú-Manguaba/AL, utilizando esteróis e alcoóis como indicadores. *Química Nova*, 34(7): 1111–18.

Richard, E.C., Hamacher, C., Farias, C.O., Dore, M.P., Ribeiro, N.C.P., Passos, M.A., Martinho, P.F., Godoy, J.M. & Carreira, R.S. 2014. Historical evolution of organic matter accumulation in a coastal bay in the SW Atlantic, Brazil: Use of sterols and *n*-alcohols as molecular markers. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25(8): 1380-1390.

Rizzi, J., Taniguchi, S. & Martins, C.C. 2017. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from an urban-and industrial-impacted subtropical estuary (Babitonga Bay, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 119(1):390-395.

Robles-Molina, J., Gilbert-López, B., García-Reyes, J.F. & Molina-Díaz, A. 2013. Comparative evaluation of liquid–liquid extraction, solid-phase extraction and solid-phase microextraction for the gas chromatography–mass spectrometry determination of multiclass priority organic contaminants in wastewater. *Talanta*, 117: 382–91.

Salgado, L.D., Marques, A.E.M.L., Kramer, R.D., Oliveira, F.G., Moretto, S.L., Lima, B.A., Prodocimo, M.M., Cestari, M.M., Azevedo, J.C.R. & Silva de Assis, H.C. 2019. Integrated assessment of sediment contaminant levels and biological responses in sentinel fish species *Atherinella brasiliensis* from a sub-tropical estuary in South Atlantic. *Chemosphere*, 219: 15–27.

Silva, C.G.A. & Collins, C.H. 2011. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. *Química Nova*, 34(4): 665–76.

Silva-Junior, F.C., Felipe, M.B.M.C., Castro, D.E.F., Araújo, S.C.D.S., Sisenando, H.C.N. & Batistuzzo de Medeiros, S.R. 2021. A Look beyond the priority: a systematic review of the genotoxic, mutagenic, and carcinogenic endpoints of non-priority PAHs. *Environmental Pollution*, 278: 116838.

Silva, T.R., Lopes, S.R.P., Spörl, G., Knoppers, B.A. & Azevedo, D.A. 2013. Evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbons in sediment cores from a Tropical Brazilian Estuarine System. *Microchemical Journal*, 109: 178–88.

Skoog, D.A., Holler, F. & Crouch, S.R., 2017. Principles of instrumental analysis. 7ed. Boston: Cengage Learning, 2017, 992p.

Sodré, F.F., Pescara, I.C., Montagner, C.C. & Jardim, W.F. 2010. Assessing selected estrogens and xenoestrogens in Brazilian surface waters by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Microchemical Journal*, 96(1): 92–98.

Sotão Neto, B.M.T., Combi, T., Taniguchi, S., Albergaria-Barbosa, A.C.R., Ramos, R.B., Figueira, R.C.L., Montone, R.C. 2020. Persistent Organic Pollutants (POPs) and Personal Care Products (PCPs) in the surface sediments of a large tropical bay (Todos os Santos Bay, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 161: 111818.

Starling, M.C.V.M., Amorim, C.C & Leão, M.M.D. 2019. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. *Journal of Hazardous Materials*, 372: 17–36.

Thrupp, T.J., Runnalls, T.J., Scholze, M., Kugathas, S., Kortenkamp, A. & Sumpter, J.P. 2018. The consequences of exposure to mixtures of chemicals: something from ‘nothing’ and ‘a lot from a little’ when fish are exposed to steroid hormones. *Science of the Total Environment*, 619–620: 1482–92.

Tolosa, I., Mesa, M. & Alonso-Hernandez, C.M. 2014. Steroid markers to assess sewage and other sources of organic contaminants in surface sediments of Cienfuegos bay, Cuba. *Marine Pollution Bulletin*, 86:84-90.

Wagener, A.L.R., Carreira, R.S., Hamacher, C., Scofield Ade, L., Farias, C.O., Cordeiro, L.G., Luz, L.G., Baêta, A.P. & Kalas, F.A. 2011. Hydrocarbon composition and distribution in a coastal região under influence of oil production in northeast Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 62(8): 1877-1882.

Wang, D., Feng, C., Huang, L., Niu, J. & Shen, Z. 2013. Historical deposition behaviors of PAHs in the Yangtze River Estuary: role of the sources and water currents. *Chemosphere*, 90(6): 2020–26.

Wang, G., Peng, J., Yang, D., Zhang, D. & Xianguo, Li. 2015. Current levels, composition profiles, source identification and potentially ecological risks of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in the surface sediments from Bohai Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 101(2): 834–44.

Wang, J.Z., Nie, Y.P., Luo, X.L. & Zeng, E.D. 2008. Occurrence and phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine runoff of the Pearl River Delta, China. *Marine Pollution Bulletin*, 57(6–12): 767–74.

Wang, S., Bai, Y., Deng, Q., Chen, Z., Dai, J., Li, X., Zhang, W., He, M., Wu, T. & Guo, H. 2016. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Exposure and lung function decline among coke-oven workers: A four-year follow-up study. *Environmental Research*, 150: 14–22.

Weber, F.A., Beek, T., Bergmann, A., Carius, A., Gruttner, G., Hickmann, S., Ebert, I., Hein, A., Kuster, A., Rose, J., Koch-Jugl, J. & Stolzenberg, H.C. 2014. Les produits pharmaceutiques dans l’environnement-perspective à l’échelle mondiale. *IWW Rheinisch-Westfaelisches Institut für Wasser*, p. 3-4.

Wilkinson, J.L., Hooda, P.S., Barker, J., Barton, S. & Swinden, J. 2016. Ecotoxic pharmaceuticals, personal care products, and other emerging contaminants: A review of environmental, receptor mediated, developmental, and epigenetic toxicity with discussion of proposed toxicity to humans. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(4): 336–81.

Xu, E.G.B., Leung, K.M.Y., Morton, B. & Lee, J.H.W. 2015. An integrated environmental risk assessment and management framework for enhancing the sustainability of marine protected areas: The Cape d’Aguilar Marine Reserve case study in Hong Kong. *Science of The Total*

*Environment*, 505: 269–81.

Ying, G.G., Kookana, R.S. & Ru, Y.J. 2002. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. *Environment International*, 28(6): 545–51.

Yoshimine, R.V., Carreira, R.S. Scofield, A.L. & Wagener, A.L.R. 2012. Regional assessment of PAHs contamination in SE Brazil using brown mussels (*Perna perna* Linnaeus 1758). *Marine Pollution Bulletin*, 64(11): 2581–87.

Yu, O.H., Lee, H.G., Shim, W.J., Kim, M. & Park, H.S. 2013. Initial impacts of the hebei spirit oil spill on the sandy beach macrobenthic community West Coast of Korea. *Marine Pollution Bulletin* 70 (1–2): 189–96.

Zuccato, E., Calamari, D., Natangelo, M. & Fanelli, R. 2000. Presence of therapeutic drugs in the environment. *The Lancet*, 355(9217): 1789–90.

Zuo, Y., Zhang, K & Zhou, S. 2013. Determination of estrogenic steroids and microbial and photochemical degradation of 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol (EE2) in Lake Surface Water, a Case Study. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15(8): 1529.

4.2. Artigo 2

**EFFECTS OF LACK OF BASIC SANITATION IN MARICÁ MUNICIPALITY (RIO  
DE JANEIRO/BRAZIL) AND RESULTING ENDOCRINE DISRUPTORS  
DISSEMINATION THROUGH LOCAL ENVIRONMENTS: SUBSIDIES FOR  
LOCAL ENVIRONMENTAL MANAGEMENT  
(ARTIGO 2)**

**Effects of lack of basic sanitation in Maricá municipality (Rio de Janeiro/Brazil) and resulting Endocrine Disruptors dissemination through local environments: Subsidies for local environmental management.**

Gil, L M. <sup>a,b</sup>; Pierri, B. S. <sup>a,b</sup>; Jéssica de F. Delgado<sup>a,b</sup>; Leonardo da S. Lima<sup>a,b</sup>; Danieli L. da Cunha<sup>a</sup>, Charles V. Neves<sup>a</sup>; Daniele M. Bila<sup>c</sup>; José Antônio Baptista Neto<sup>a,b,d</sup>; Estefan M. da Fonseca<sup>b,d\*</sup>

<sup>a</sup>Programa de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra Av. Gen. Milton Tavares de Souza s.n., Gragoatá – Niterói

<sup>b</sup>Aequor - Laboratório de Inteligência Ambiental. R. Joaquim Eugênio dos Santos, 408 - Eldorado, Maricá - RJ, 24901-040

<sup>c</sup>Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>d</sup>Department of Geology and Geophysics/LAGEMAR – Laboratório de Geologia Marinha, Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense, Avenida Litorânea s/n, 24210-340 Niterói, RJ, Brasil.

\*Corresponding author, email [oceano25@hotmail.com](mailto:oceano25@hotmail.com)

**Abstract**

Endocrine-disrupting compounds (EDCs) consist of emerging pollutants that potentially accumulates in the aquatic ecosystems at significant levels, being able to impact animals and humans' health. In this regard many scientists correlated human contact to high concentrations of EDCs with critical physiological impacts such as infertility, thyroid unbalance, early sexualization, endometriosis, diabetes, and obesity. Several substances, like heavy metals, belong to this family, that varies from natural to synthetic compounds, especially pesticides, pharmaceuticals, and plastic-derived compounds. Domestic sewage represents a significant source of EDCs in the surrounding aquatic ecosystems. Most rural and urban domestic wastewaters in Marica municipality till today, are directly disposed into the local aquatic environments without any treatment. The present study recorded the potential contamination of the riverine and lagoonal environment in Marica municipality. Water and sediment samples were obtained seasonally, at 18 collecting sites along the Maricá watershed and main lagoon, where most of the watershed contributors flow. Water physic-chemical parameters (pH, Eh, Dissolved Oxygen levels, Salinity, Turbidity, Temperature and Fecal Coliforms) were analyzed in order to characterize the urban influence in the aquatic environment. Parallely, sediment samples were analyzed for grainsize, total organic carbon percentage and potential bioavailable fraction of trace metals (Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Ni, and Zn) and As. Finally, the effective sediment toxicity was evaluated through YES assays. The obtained results already exhibit the presence of estrogenic effects as well as precarious conditions regarding water quality. The findings from the present study suggest that, despite the still nonexistence agricultural and industrial

activities in the city of Maricá, EDCs are already present and exhibit potential impacts on the local ecosystem, being potentially dangerous to human health.

**Keywords:** *Yes assayk; sediment; heavy metal; toxicity*

## 1. Introduction

Human activities have introduced several pollutants of emerging concern into the global ecosystems. In this context, a significant group of emerging compounds widely recorded in freshwater environments are endocrine disrupting compounds (EDCs). These compounds belong to different chemical groups consisting of xenobiotics chemicals also present in industrialized products such as children's toys, everyday utensils, plastic containers or bottles, polyvinylchloride pipes, cleaning agents, and cosmetics (Jackson et al., 2008; Flint et al., 2012). During the EDCs degradation and the constituent chemicals and by-products diffusion through the environment, these compounds present the capacity to influence the hormonal balance of living organisms by neutralizing or counteracting natural hormones (Céspedes et al., 2005; Pojana et al., 2007). So, these pollutants are able to interact with living species' body's endocrine receptors, producing "false" hormonal signals, potentially stimulating or inhibiting endocrine system function (Zoeller et al., 2012; Sharma et al., 2020). The existence of these contaminants in freshwater environments represents an actual issue as long as organisms are chronically exposed to them. Well-accepted examples of harmful impacts resulting from exposure to EDCs are the sexual impacts and resulting feminization of male fish (Kidd et al., 2007; Sumpter, 1998), inhibition of the molting process in crustaceans (Rodriguez et al., 2007), and alteration in fish behavior (Valenti et al., 2012; Margiotta-Casaluci et al., 2014). Human contact with EDCs takes place through ingestion, inhalation, and dermal diffusion (Yilmaz et al., 2020). Some negative human health impacts can be suggested such as type 2 diabetes development, obesity stimulation, like this, cardiovascular abnormalities, and certain types of cancer (Encarnação et al., 2019). So, a comprehensive knowledge of the fate of these pollutants in all the environmental compartments involved may be crucial to assessing the potential risk associated with the discharge of domestic wastewater effluents.

Worlds water circulation represents a dynamic system, representing an important agent for biogeochemical cycle promotion (Moiseenko, 2022). Water flux in the continental natural aquatic cycle is dominated by rain events (Pironti et al., 2021). Rainfall runoff washes pollutants from buildings walls and roofs, streets, land surfaces, improperly disposed wastes and carries them into surface waters of local rivers and other aquatic sites (Pal et al., 2014; Zhang et al., 2020). In the particular case of water receptor pools like lagoonal systems, these environments consist of sensible ecosystems developed at the interface between terrestrial and marine coastal environments (Taner et al., 2011). On a global scale, lagoonal environments represent 13% of Earth's coastline (Barnes, 1989), presenting, each of these coastal

ecosystems, specific features, and resulting sensibilities, making them, fundamental natural habitats for Earth's biodiversity. Particularly to humankind, lagoonal systems are important for socio-economic activities in terms of providing geomorphological protected sites for aquaculture, tourism, and recreational purposes. On the other hand, the uncontrolled exploitation of these coastal environments may result in negative ecological impacts, unbalancing the local ecosystem. Lagoons typically present limited water circulation, being susceptible to contaminant accumulation (Johnson et al., 2007; Specchiulli et al., 2023). So, contributing watershed and lagoonal ecosystem's water quality evaluation is fundamental for ecological management, since water quality in coastal water bodies results from the interaction of aspects such as physical, chemical, and biological mechanisms.

Over the last few years, the increase in the Maricá municipality's revenue has been occurring rapidly because of the policy of distributing royalties resulting from oil production in the Santos basin (Filgueira et al., 2020). Therefore, accelerated investment in the development and industrialization of the municipality is expected. Despite that, according to Nogueira and Barbosa (2018), through the local governance data, the municipality exhibit a low rate of basic sanitation infrastructure installation, with incomplete water supply and sewage networks, built.

Taking into account that urban sustainability becomes more effective when environmental policies are implemented when cities are still smaller in size, at this stage still possible the effective environmental management and ecologically correct approaches realization (Tripathi, 2021; Caldatto et al., 2021), the main objective of this article is to support the local urbanization and industrialization management process. So, the present study intended to evaluate the potential existence of ECDs in Maricá's riverine complex and in the adjacent lagoonal complex, evaluating its potential toxicity, in order to diagnose current environmental toxicity and project its advancement with expected industrial development.

## **2. Study Site**

The city of Maricá is situated in the metropolitan area of the city of Rio de Janeiro, between the geographic coordinates 22°53' and 22°58'S and 42°40' and 43°00'W. At the present time, the municipality is occupied by more than 150,000 inhabitants (Nogueira and Barbosa, 2018) and continues to grow daily.

The local predominant climate is classified as tropical hot and super humid (Barroso Vanacôr et al., 1994). The average annual temperature has varied in recent decades between 27°C and 30°C and the rain precipitation between 1015 mm and 1635 mm per year (INMET, 2017). The spring and summer seasons have the highest levels of annual precipitation. Relative air humidity ranges from 80% to 90% due to marine influence (Cruz et al., 1996).

Maricá municipality is inserted in a sequence of coastal plains that extend to the Jurubatiba National Park, located in the municipalities of Macaé, Carapebus, and Quissamã (Folharini et al., 2020). The coastal plain is characterized by the presence of double coastal ridges and associated lagoons, forming the Maricá-Guarapina Lagoon System, in turn connected to the Atlantic Ocean by a channel at the eastern end of this coast (Carvalho da Silva et al., 2014).

The Araçatiba Lagoon (or Maricá Lagoon) (Figure 2), present a total area of 18.2 Km<sup>2</sup>. Its associated drainage basin receives drainage mainly from the Ubatiba river basin. This basin is formed by small watercourses that originate in the municipality and flow into the lagoon system, such as the Mumbuca river, the Camburi, and the Imbassaí, Itapeba, and Burriche streams that flow into the Araçatiba lagoon; Padre Guedes, Caju and Rangel streams that have their mouth in the Barra lagoon; and the rivers Doce, Bananal, Engenho, Nilo Peçanha, and Paracatu, and the tributaries Manuel Ribeiro, Caranguejo and Padeço that flow into the Guarapina lagoon.

The Araçatiba Lagoon was selected due to previous studies (Knoppers et al., 1991; Guerra et al., 2013) pointing this lagoon as the most degraded in the system. Furthermore, in studies such as that by Knoppers et al., (1994) the lagoon was already presented as eutrophic with urban development and population growth in the municipality, which has been suffering the consequences of deforestation, the presence of clandestine landfills and the release of untreated effluents (Lins de Barros, 2005; Sousa et al., 2013).

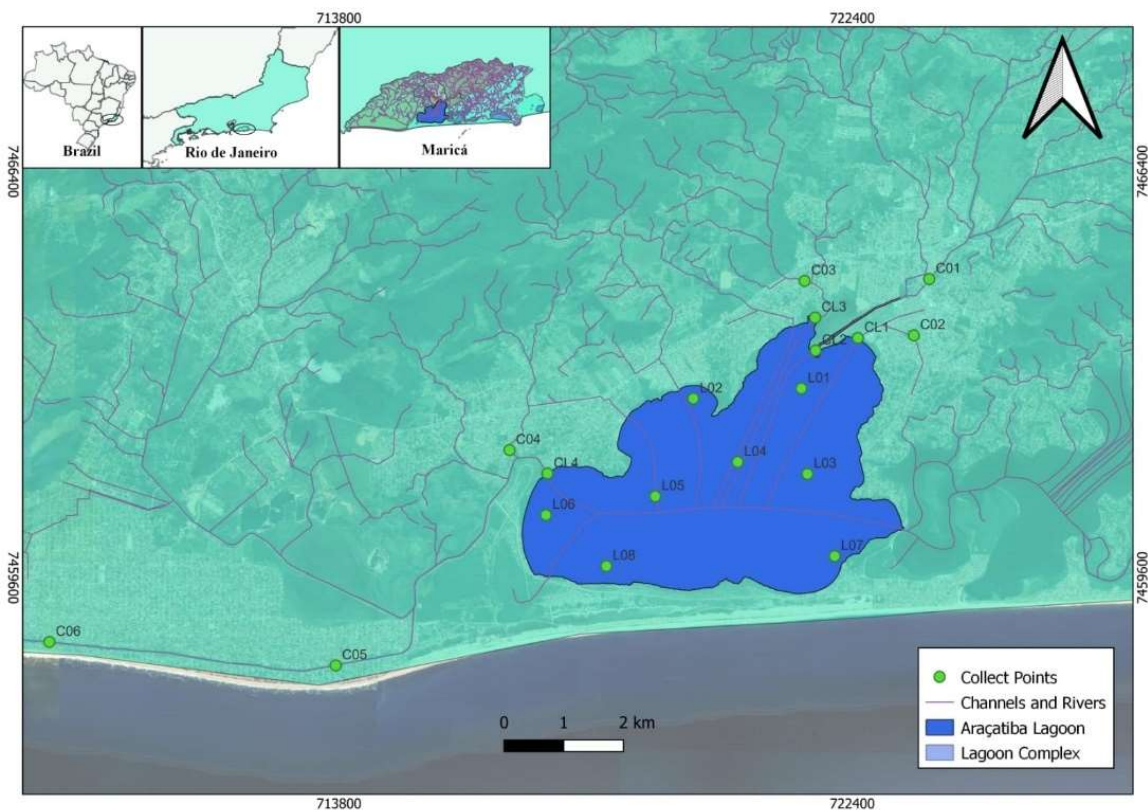
### **3. Methodology**

Five sub-basins from Maricá watershed were chosen as the study area, as well as the Araçatiba Lagoon (Figure 1). The sampling stations were stipulated due to adjacent occupation scenario, resulted from the recent uncontrolled municipality population growth which would lead to degraded water quality. Surface water samples were obtained in 18 sampling stations during

the dry (August/21) and wet season (February/22). A Van Dorn water sampler (5 L) was used for the water collecting. Surface sediments were collected using a Van Veen sampler and a spatula, both made of stainless steel, transferred to 200 mL amber glass bottles for the Yeast Estrogen Screen (YES Assay) and polyethylene plastic bags for analysis of some physicochemical parameters (grainsize, organic matter content, and heavy metals concentrations).

The surface water samples collected for analysis of *E. coli* were carried out in 200 mL plastic bottles, respectively. In addition, a pre-calibrated multiparameter probe (Horiba-U50) was also used to analyze the water column physicochemical parameters (Temperature, pH, redox potential, Turbidity, Dissolved Oxygen - DO, Turbidity, and Salinity).

After the sampling campaign, all samples were stored at 4°C and transported to the laboratory, where surface sediment samples for the YES Assay underwent solid phase extraction (EFS) and sonication within 48 hours of collection and water for determination of *E. coli*.



**Figure 16. Study site and sampling stations.**

In order to avoid interference with the final analysis results, all materials and glassware used in the collection and preparation of samples in the laboratory were previously decontaminated with sequential washing of neutral soap (Extran®), acetone, ultrapure water, hexane and ultrapure water.

### **3.1. Water Column Parameters**

Regarding *E. coli*, its presence and quantity in water samples was determined using the most probable number method (MPN), according to the protocol described in Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2017). Briefly, 100 mL of the water sample was filtered through a filter membrane (0.45 µm porosity), transferred to a selective culture medium for *E. coli* (incubated at temperatures between 35 and 37°C for 24 hours), and finally, we checked whether the *E. coli* colony had grown.

### **3.2. Sediment parameters**

The characterization of sediment quality was carried out through the analysis of total organic carbon, (TOC), and grain size, trace metals (Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Ni, and Zn) and As. The TOC% and grain size analysis were carried out according to the Embrapa Manual (1997), respectively. Trace metal samples were maintained in pre-acidified plastic bowls and transported to the laboratory for analysis. For grain size determination, organic matter was first removed with hydrogen peroxide (30%). Then a Microtrac S3500 grain size analyzer was used. The results were categorized into sand, silt, and clay classes. The fine class content (below 0.063 mm) was used for trace metal evaluation. The approach for the heavy metal and As determination in sediments was carried out using the method described by EPA (Environmental Protection Agency), method 3050b. According to the referenced methodology, 15.0 mL of concentrated HNO<sub>3</sub> is added with 0.50g of fine sediment in the pipes of the digester block. Still, according to the cited method, after 12h, it is heated until 160°C, remaining at this temperature for 4h. Then, 8.0 mL of hydrogen peroxide 30% (v/v), was added, remaining at 160°C temperature for more 30min. Finally, the samples were transferred to a volumetric balloon of 100.0 mL and filtrated. Sample blanks and a reference sediment WQB-1 from the National Laboratory for Environmental Testing, Burlington, Canada were also used at regular intervals to monitor quality control. After centrifugation and further dilution, As, Cd, Pb, Cu, Cr, Ni, Hg, and Zn were read by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). The

detection limits are Pb, 1.3 mg·Kg<sup>-1</sup>; Cu, 1.3 mg·Kg<sup>-1</sup>; Ni, 0.8 mg·Kg<sup>-1</sup>; Zn, 1.5 mg·Kg<sup>-1</sup>; Cd, 1.0mg·Kg<sup>-1</sup>; As, 1.2mg·Kg<sup>-1</sup> and Cr, 1.5mg·Kg<sup>-1</sup>. The recovery rates for the trace metals varied between 87.8 and 102.5%. All utensils, tools, and equipment were acid-washed with 10% HNO<sub>3</sub> and rinsed with distilled water to avoid potential procedure contamination. Certified standard material was used to assure the accuracy of the analytical procedures (SPEX-QC-21-16-85AS-traceable to NIST). The maximum value for precision data was 5%.

Mercury approach was performed according to USEPA - 7,471 method, through cold vapor atomic adsorption (USEPA 1997). This method involves mixing 0.2 g sample mass with 5 ml of reagent water and 5 ml of aqua regia, being after heated for 2 min in a 95 °C water bath before adding 50 ml of double deionized water and 15 ml of 10 % KMnO<sub>4</sub> solution. After 30 min the samples were transferred from the bath and, once cooled, 6 ml of a solution of 10 % sodium chloride-hydroxylamine sulphate was incorporated to reduce the residual KMnO<sub>4</sub>. The detection limit for Hg reached 0.0148 mg·Kg<sup>-1</sup>.

### **3.3.Estrogenic Activity (YES Assay)**

The methodology used to prepare the sediment sample was solid phase extraction (EFS), based on Routledge and Sumpter (1996) with modifications, according Gomes et al. (2023). The sediment samples collected for the YES assay were placed in an oven at 60 °C for 24 hours, macerated and 10 g were placed in a beaker for extraction by sonication with methanol (10 mL/5 min). Subsequently, they were centrifuged (2500 g/5 minutes) (NT 812 - Nova Técnica®) and the supernatant was collected and transferred to a 200 mL volumetric flask. This procedure was repeated three times, with the supernatants combined in the same volumetric flask, which was finally added to the volume with ultrapure water until 200 mL and HCL (3mol.L-1) was added to adjust the pH to 2.

Samples were purified using two EFS columns, Strata-X and Strata-SAX (Phenomenex®). Both were previously conditioned, the first with a sequence of 2 x 3 mL of hexane, 2 mL of acetone, 2 x 3 mL of methanol, followed by 10 mL of ultrapure water (pH 3); while the second, 2 x 5 mL of methanol and 2 x 5 mL of ultrapure water). The Strata-SAX cartridge was attached to the top of the Strata-X cartridge and 200 mL of the sample was then percolated through both cartridges in a manifold system with a flow rate of 3 ml s<sup>-1</sup>. In the end, the cartridges were uncoupled and the EFS procedure continued with just the Strata-X cartridge. The cartridges were cleaned up with a methanol:water solution (1:9 v/v) and followed by complete drying,

through vacuum aspiration for 10 min. Finally, the analytes of interest retained in the cartridge were eluted in a vial with 2 x 2 mL of acetone. The extracts were evaporated under vacuum, reconstituted with 2 mL of ethanol, covered, homogenized in a vortex (2 min/30 rpm), and subjected to the YES Assay.

The *in vitro* assay uses the yeast *Saccharomyces cerevisiae*, which has a human estrogen receptor DNA sequence in its genome. In the presence of an estrogenic compound it interacts with this receptor, causing the expression of a gene and, consequently, the production of the enzyme  $\beta$ -galactosidase. This enzyme is secreted into the medium and produces a colorimetric response, with the degradation of the chromogenic substrate chlorophenol red- $\beta$ -D-galactopyranoside (CPRG), which is yellow, into chlorophenol red (CPR), a pinkish product (Cunha et al., 2020).

In a laminar flow hood, the assay was performed in sterile 96-well microplates with 12 serial dilutions of the samples in ethanol (HPLC grade). 17 $\beta$ -estradiol (E2) was used as a positive control and ethanol (HPLC grade) was used as a negative control. The dose-response curves of E2 (2724 to 1.33 ng L<sup>-1</sup>) were prepared by serial dilutions of E2 and ethanol from a stock solution at 54.48 $\mu$ g L<sup>-1</sup>. A 10 $\mu$ L aliquot of each sample dilution was transferred to microplates, in duplicate, and evaporated at room temperature. Next, 200  $\mu$ L of analysis medium (growth medium, yeast and CPRG) were added to the wells. The microplates were sealed, shaken vigorously in a plate shaker (IKA MS3®) and incubated for 72 h at 30°C in an incubator (Nova Ética, 410®). After incubation, colorimetry and turbidity were measured at 575 nm and 620 nm, respectively, on a spectrophotometric plate reader (Spectramax M3, Molecular Devices®). The absorbance values read on the assay plate were corrected (Equation 1).

$$\text{Abs}_{\text{corrected}} = \text{Abs}_{575 \text{ sample}} - \left( \frac{\text{Abs}_{620 \text{ sample}}}{\text{Abs}_{620 \text{ blank}}} \right) \quad (1)$$

The estrogenic activity of each sample was calculated based on the maximum induction of  $\beta$ -galactosidase in each sample extract, which was determined in 17 $\beta$ -estradiol equivalent (EQ-E2) by interpolating the sample curve data with that of the control curve. positive E2 (in ng L<sup>-1</sup>). To obtain the real EQ-E2 value of the sediment sample, it was necessary to divide the EQ-E2 value by the concentration factor used in the EFS.

Another calculation procedure carried out was cytotoxicity, that is, the inhibition of the growth of the yeast *S. cerevisiae* due to toxic compounds present in the sample, which translates into

the absence of turbidity at the end of the test. To quantify this effect, absorbance control was performed at 620nm in each well (Equation 2), as described by Frische et al. (2009).

$$\text{Citotoxicity} = 1 - \left( \frac{\text{Abs}_{620 \text{ sample}}}{\text{Abs}_{620 \text{ blank}}} \right) \quad (2)$$

### 3.4. Statistical Analyzes

Spearman correlations ( $r$ ) were calculated between the variables to evaluate the possible relationship between chlorophyll-a, E. coli and the physical-chemical parameters analyzed in the water and, for surface sediments, the possible relationship between EQ-E2 and physicochemical parameters. Correlation strengths were considered according to Dancey and Reidy (2006), values of  $r < 0.4$  show a weak correlation,  $0.4 \leq r < 0.7$  moderate and  $r \geq 0.7$  strong. Correlations above 0.7 ( $p < 0.05$ ) were considered significant. Principal Component Analysis (PCA) was also performed to further investigate the associations between all variables.

## 4. Results

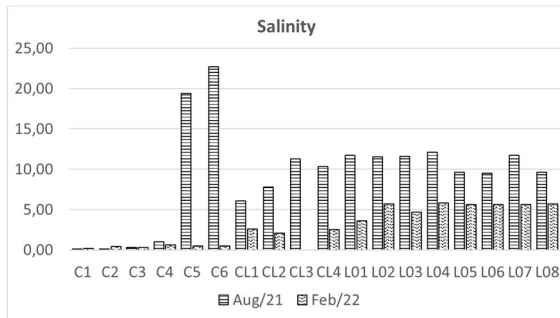
### 4.1. Water

Throughout the research, salinity data showed different patterns between the different compartments studied, mainly between the sampling stations located inside the water contributors and in the lagoon. The sampling spots located in the river basin showed lower values, suggesting fresh water, apart from sampling stations C05 and C06 which appear to have been the result of a possible momentary failure of the multiparametric probe used (Figure 17). As soon as they approach the lagoon, they rise, proving the saline intrusion that begins at the mouths of rivers and canals. The seasonal oscillation was clear with the lowest values resulting by the rain dilution action being recorded during the rainy season. On the other hand, the salinities values obtained in the Araçatiba lagoon suggest the influence of marine waters, despite the isolated nature of the lagoon, within the lagoon system. Additionally, the absence of local tidal regimes concordant with the adjacent sea level suggests another source than surface intrusion of sea salty water. Of all the lagoons belonging to the lagoon system, Araçatiba lagoon is the compartment furthest from the main input of salt water, giving it fewer marine characteristics, but which are still present.

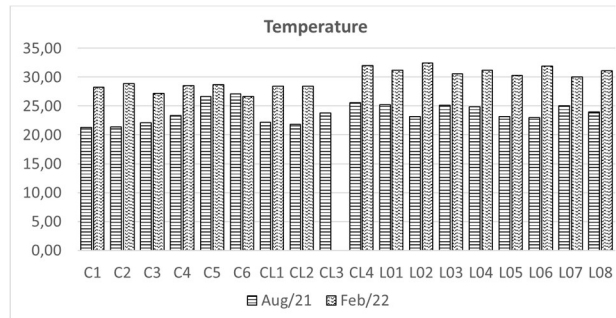
Moore (1999) defined the soil subsurface zone, where meteoric groundwater mixes with saltwater, as the subterranean estuary. In the specific case of Maricá, this term is not limited to groundwater. Apparently, the lack of sufficient fresh water for the local habitants' supply resulted in the overexploitation of groundwater, allowing the percolation of salty sea water and consequent salinization of surface water compartments. According to Mastrocicco and Colombani (2021), currently, one of the biggest concerns in coastal regions is the progressive salinization of freshwater compartments. The increasing demand of freshwater, already recorded and expect to grow because of the climate change and due to land use modifications, has increased the focus on freshwater salinization processes (Foster and Clinton, 2003). So, in the last years the freshwater salinization topic suffered an increased interest by the scientific community (Vengosh, 2003; Werner et al., 2013; Bagheri et al., 2019; Mirzavand et al., 2020; Li et al., 2020; Hssaisoune et al., 2020; Akpataku et al., 2020).

Regarding temperature, this parameter is stable, varying between temperatures between 21.3 and 27.1C° in winter, and between 26.7 and 34.47C° in summer (Figure 18). On the other hand, pH varied between values of 6.1 and 9.0, during the whole research. In terms of environmental quality, regarding pH, the studied area present relatively healthy environment conditions since the acid nature of the water column is not yet accentuated. This fact may be linked to two main characteristics of the system: Firstly, the shallow nature of the lagoon allows for effective diffusion of atmospheric oxygen throughout the shallow local water column, during constant windy weather events. On the other hand, the fact that the lagoon is isolated from the sea by a relatively narrow sandy ridge may suggest that salt water is percolating underground, which would have a buffering effect on the lagoon waters (Jiang et al., 2019). This fact is further confirmed by the moderate correlation between pH and salinity, presented during the statistical treatment (R: 0,63212). Complementarily, Eh did not present extreme reduced characteristics in winter time, with the exception of points C03, C04 and C08. On the other hand, in summer, during the vacation time, the potential growing of waste disposal and rain load, may be the reasons for the enhance of the reductive conditions of the contributing channels. On the other hand, once again, the worst conditions appeared in the most confined areas and targets for possible disposal of domestic sewage. Dissolved oxygen data followed this trend, confirming that the points in the channels are the most critical (Figure 21). These ranged from 0.3mg/L to 10.1mg/L. Regarding the oxygen values recorded in taxpayers, the oxygen values were much lower than those in the lagoon, confirming that the diffusion of atmospheric O<sub>2</sub> and the distance from sewage sources can be the mandatory parameters for maintaining water quality. Turbidity,

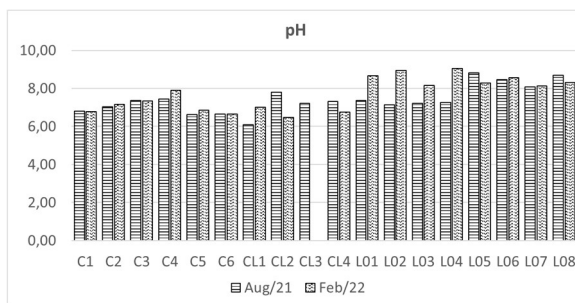
on the other hand, presented a random pattern, with no clear trends regarding seasonal or spatial variations.



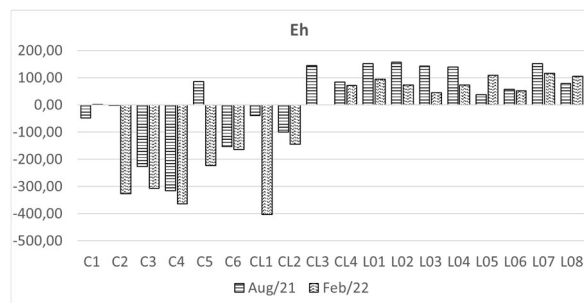
**Figure 17. Salinity records along the studied area**



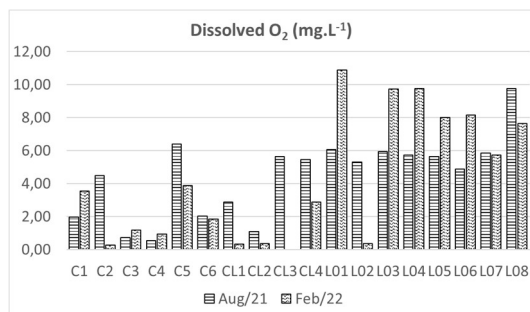
**Figure 18. Temperature records along the studied area**



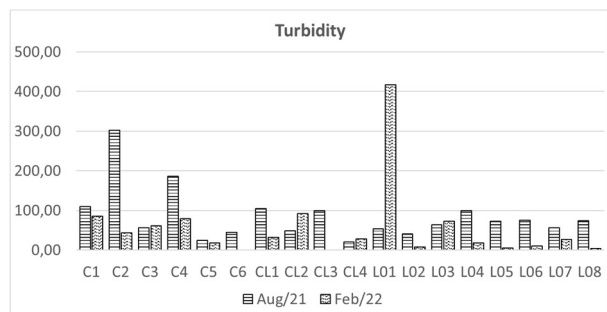
**Figure 19. pH records along the studied area**



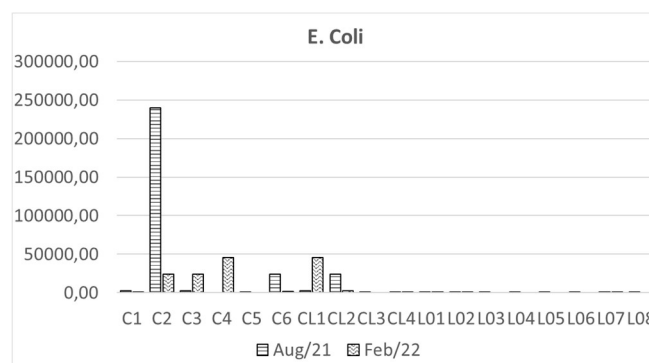
**Figure 20. Eh records along the studied area**



**Figure 21. DO levels records along the studied area**



**Figure 22. Turbidity records along the studied area**



### **Figure 23. E. Coli records along the studied area**

Finally, regarding water quality, the concentrations of coliforms confirm the domestic nature of the pollution present in the watershed of the city of Maricá. According to these data, apart from lagoon collection points, all others showed the presence of sewage waste disposal. Special attention should be paid to point L1 inside the lagoon, during the summer. Coliforms already show the influence of contributors in the lagoon body.

#### **4.2. Sediment**

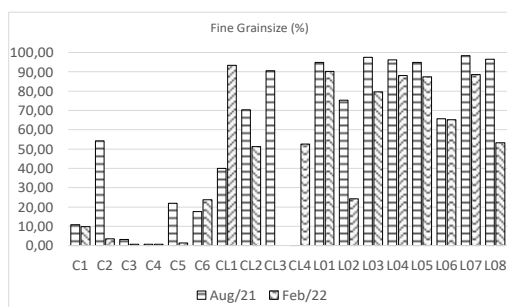
According to sediment physicochemical results, the predominant grain size concentrations pattern differs significantly between watershed contributors and lagoonal sampling stations. Along the contributor's channels, coarse size particles predominate. On the other hand, in the lagoon, sediment sizes revealed to be fine. This pattern can be attributed to the water flux, which tends to be stronger along the river and other channels that flow into the lagoon compartment. On the other hand, as water salinity increases, ions dispersed in the water column tend to group together and, as a result, settle. This phenomenon is called flocculation, which causes fine particles to enter the mouths of estuaries (Bartoli et al., 2012; Fang et al., 2013; Malvandi, 2017).

In the same way as fine grain size, TOC recorded a higher percentage in the lagoonal sampling stations. The higher fluxes in the contributing channels, again seem to be the reason for the non-accumulation in the channels, even with the lower oxygen levels to conserve the organic matter loads. Another possible explanation would be the higher presence of TOC in the soluble phase. Unfortunately, this parameter was not analyzed in the present study.

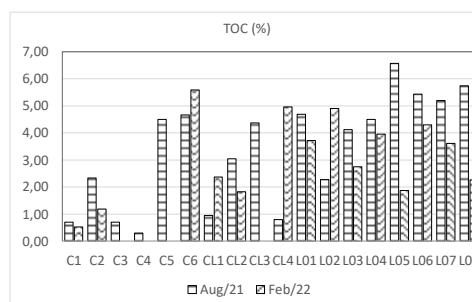
Regarding the heavy metal concentrations, all the studied elements showed, most of the time, low concentrations, if compared to the specialized literature (Table 2). Still, some isolated results already present potential threats to the ecosystem and living organisms. Even so, the assessment of metal concentrations carried out in the present study served to confirm the domestic nature of the pollution already existing in the water bodies of Maricá and to verify that, despite climatic variations, these are not reflected in the diffusion of metals since variations of significant concentrations were not verified.

**Table 2. Concentration of heavy metals available in scientific literature**

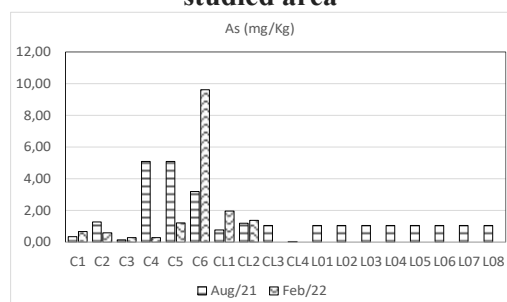
Heavy Metal Reference	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	As	Cr	Hg	Reference
Maricá's watershed and lagoon	n.d. – 47.9	5 - 232	1.07 – 34.41	n.d. – 2.89	n.d. – 22.9	n.d. – 9.62	0.42 – 77.42	n.d.	Present Study
Global Average Shale	45	95	20	0.30	68	4.70	90	0.18	Turekian, K.K. and Wedepohl, K.H. (1961)
Shantou Bay (China)	19.0 – 48.0	44.4 – 962.6	21.9 – 102.9	0.2 – 3.6	8.2 – 48.0	-	23.7 – 80.0	-	Zhang et al., 2022
ERL	34	150	47	1.2		8.2	81	.0.15	Long et al., 2006
ERM	270	410	218	9.6		70	370	0.71	
Non - polluted	<25	<90	<40	-	-	<3	<25	≤1.0	Perin et al., 1997
Moderately polluted	25 – 50	90 - 200	40 - 60	-	-	3 - 8	25 - 75	-	
Heavily polluted	>50	>200	>60	>6	-	>8	>75	>1.0	



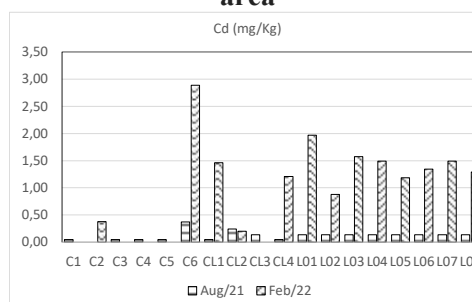
**Figure 24. Grainsize records along the studied area**



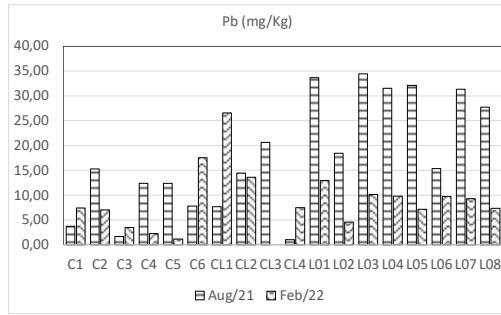
**Figure 25. TOC records along the studied area**



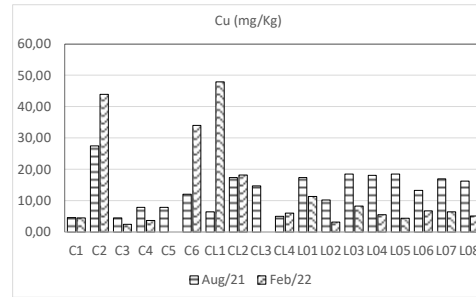
**Figure 26. As records levels along the studied area**



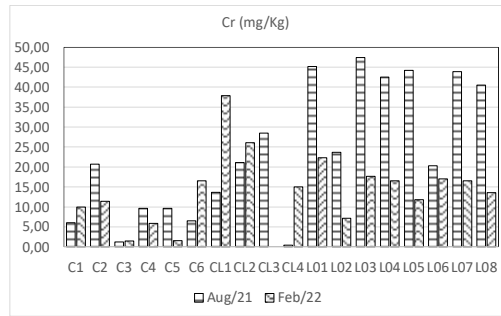
**Figure 27. Cd levels records along the studied area**



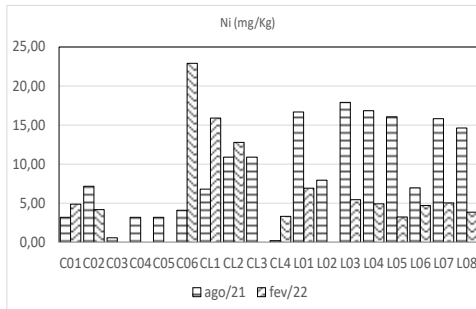
**Figure 28. Pb levels records along the studied area**



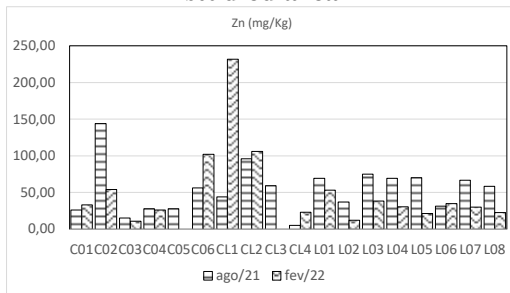
**Figure 29. Cu levels records along the studied area**



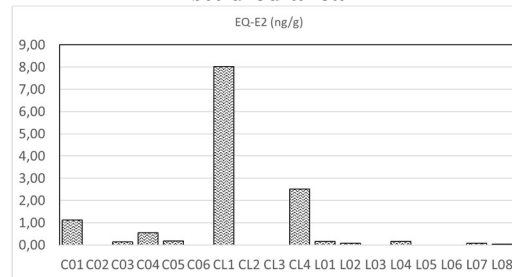
**Figure 30. Cr levels records along the studied area**



**Figure 31. Ni levels records along the studied area**



**Figure 32. Ni levels records along the studied area**

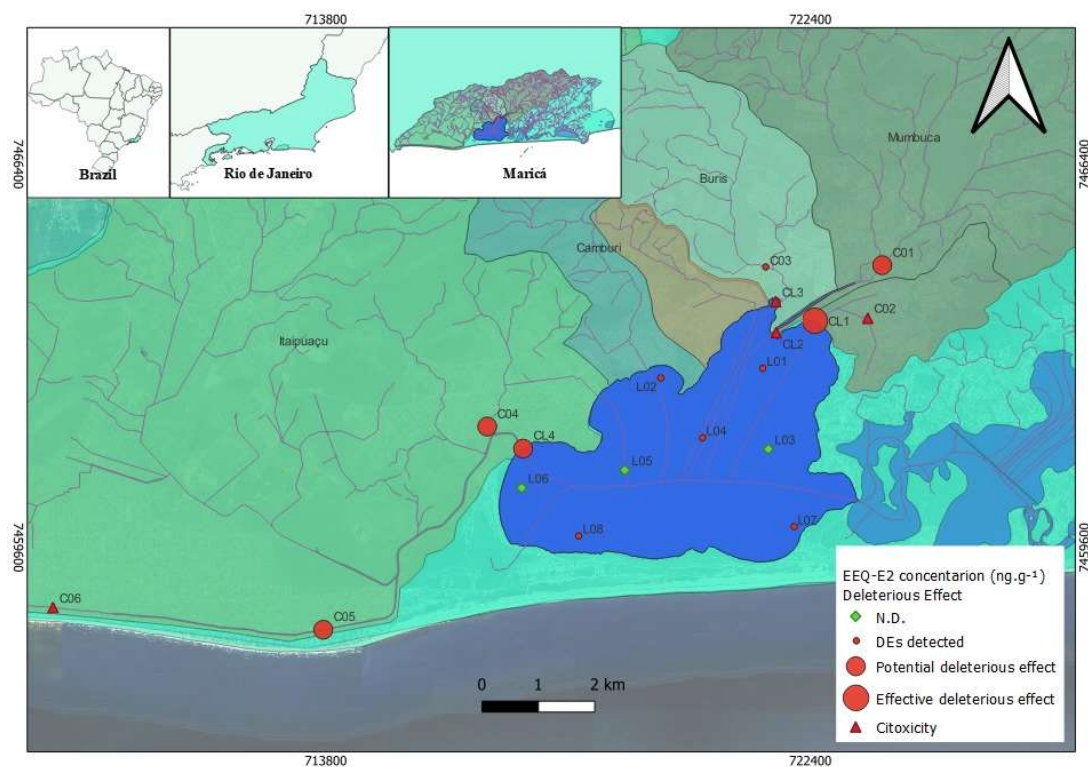


**Figure 33. EQ-E2 levels records along the studied area**

### 4.3. Estrogenic Activity by the YES Assay

For method validation purposes, the results were satisfactory, since the estradiol dose-response curves (positive control) presented the expected sigmoidal shape, in addition, no contamination was observed in the negative control (white). The mean EC50 value of the estradiol dose-response curve for the sediment samples was  $38 \pm 10 \text{ ng.L}^{-1}$  and the LD was  $0.02 \pm 0.01 \text{ ng.L}^{-1}$ .

The results of the estrogenic activity of the surface sediment samples obtained by the YES Test are represented in Figure 34.



**Figure 34. Estrogenic activity per sampling point of surface sediment samples in the river basins that flow into the Araçatiba lagoon, Maricá (RJ). ND – Not detected.**

Concentrations ranged from below the limit of detection ( $<LD$ ) to  $8.03 \text{ ng.g}^{-1}$ . Of the 18 collection points, only four showed cytotoxicity (C02, C06, CL2 and CL3) and prevented the evaluation of estrogenic activity. All points in the channels and the region of their connections with the lagoon showed estrogenic activity, with emphasis on CL1, which presented EQ-E2 of  $8.03 \text{ ng.g}^{-1}$ . As for the points located in the lagoon, five did not show estrogenic activity and among the 6 points that did, the one with the highest concentration was L04, located in the middle of the lagoon, with an EQ-E2 value of  $0.16 \text{ ng.g}^{-1}$ .

Pusceddu et al (2019) investigated the presence of estrogens in surface sediments of one of the most industrialized and urbanized estuary systems in Latin America (Santos and São Vicente estuarine system, state of São Paulo). Significant levels of E3, E2, and EE2 were found in almost all samples. The authors related the presence of estrogen to proximity to domestic sewage outfalls, but they also found the contaminants in other areas, from diffuse sources, such as irregular domestic sewage disposal from regions not covered by sewage services, reinforcing the idea that Studies of these contaminants should not focus solely on the vicinity of point sources.

Lima et al (2019), in a study that aimed to characterize anthropogenic and natural impacts in a coastal zone (Rio Pacoti – CE) of multiple activities through emerging and traditional organic markers, found that the type of contamination is directly related to the source closest to the sampled points. Estrogens and steroids were quantified in greater quantities in areas close to sewage discharge, while the presence of n-alkanes was related to terrigenous sources and hydrocarbons to natural sources, mainly pyrogenic.

Pimentel et al (2016) studied the morphofunctional parameters of the tropical fish *Sphoeroides testudineus* (Baiacu Mirim) from an area (Rio Pacoti – Ceará) potentially contaminated by estrogens. Analyzes carried out on sediments from the fish collection point indicated high contamination by natural ( $276 \text{ ng.g}^{-1}$ ) and synthetic ( $523.97 \text{ ng.g}^{-1}$ ) estrogens. The expression of vitellogenin (VTG) was detected in mature males and undifferentiated fish, characterizing endocrine dysregulation, which is an indication that the region is contaminated by estrogens.

Morais et al (2020) carried out an environmental diagnosis study to assist in the development of coastal environmental management policies in a coastal lagoon located on the coast of the state of Ceará, with multiple anthropogenic sources related to urban and rural activities involving sterols and estrogens. The results of sediment analyzes indicated high contamination by synthetic estrogens (EE2 and DES), which are widely used in contraceptives and in various female hormonal treatments, and to improve the productivity of livestock activity, in addition to the octanol-water partition constant ( $K_{ow}$ ), which is higher when compared to natural estrogens, contributing to adsorption to the sediment. Among natural estrogens, a higher concentration of E1 was found, which the authors consider to be related to the oxidation of E2 to E1 in the environment. The environmental diagnostic study indicated moderate to high contamination by sewage.

The presence of estrogenic activity in sediments evidenced in this study is directly related to points located close to sources of sewage disposal, which corroborates other studies (Griffero et al, 2018; Cunha et al, 2021; Gorga et al, 2015). The sediments from the water bodies located on the banks of the lagoon presented higher EQ-E2 values, this can be explained since they receive all the contribution from the basins before flowing into the lagoon, therefore they have a greater contribution of domestic wastewater that contains high concentrations of estrogenic compounds.

#### 4.4. Statistical Analysis

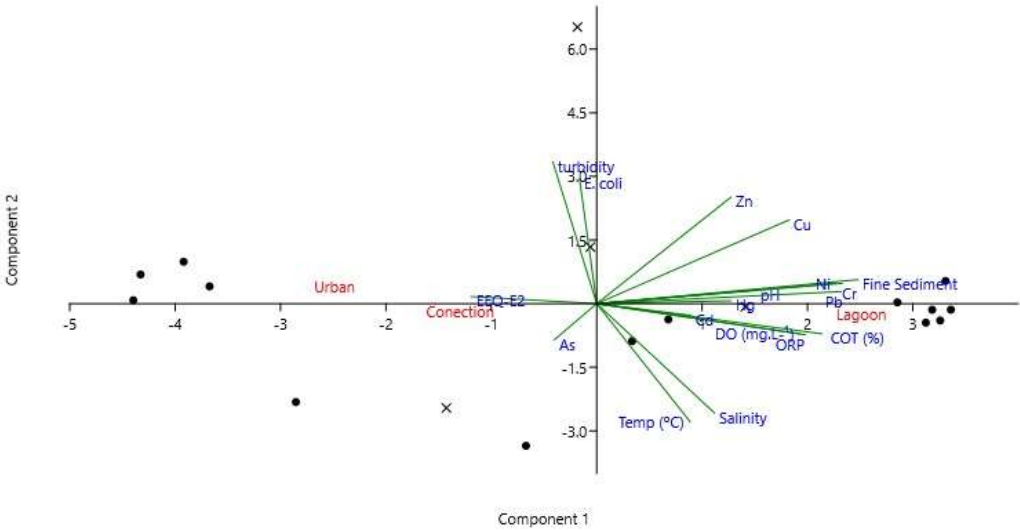
According to the Spearman test applied to the results obtained in the present study (Table 3), a greater affinity was recorded between the majority of studied heavy metals in the present study and fine grain size (Pb - 0,91378, Cu - 0,74587, Cr - 0,94063, Ni - 0,94416 and Zn - 0,71178). This is due to the larger contact surface per volume of the fine grains, a pattern widely recognized in the scientific literature (Zhang et al., 2014; Tansel and Rafiuddin, 2016; Huang et al., 2018; Ali and Talabani, 2018). As previously discussed, it is suggested that the greater hydrodynamic flows present in the watercourses present in the hydrographic basin are responsible for the instability of fine grains in rivers and channels and thus, when they reach the mouth that flows into the lagoon, the currents decrease, allowing the deposition of these materials. The moderate inverse correlation between salinity and turbidity also corroborates the idea that the flocculation phenomenon can stimulate the deposition of fines in the Araçatiba Lagoon ( $R = -0,59152$ ). Another moderate relationship between the percentages of TOC and heavy metals (Cd - 0,60462; Pb - 0,66718, Cu -0,57653, Cr -0,61964, Ni - 0,61905 and Zn - 0,46225) is due to the large quantity and variation of active sites available on the surface of the organic matter, stimulating them association (Yang et al., 2010; Refaey et al., 2014). As for the results of the YES tests, they showed a moderate inverse relationship with pH. Considering that the environmental conditions of the lagoon body are better than those of its contributors, and that its salinity naturally tends to higher values as a consequence of the influence of the adjacent sea, it is natural to expect an inverse relationship between both parameters. The same can be said between concentrations of dissolved O<sub>2</sub> and fecal coliforms. The channels, due to the direct disposal of sewage, tend to have lower concentrations of oxygen that is consumed by the bacterial degradation process of the organic matter carried by the sewage. In the lagoon, on the other hand, the maintenance of O<sub>2</sub> concentrations is mainly due to the diffusion of this gas through the air/water interface, allowing an abundance of this gas for the degradation of the sludge that is deposited on the lagoon floor. pH also follows this trend, in addition to having its rise stimulated by the buffering effect of carbonates present in seawater.

**Table 3. Spearman correlation test applied in the present study.**

	Temp (°C)	pH	ORP	turbidity	DO (mg.L <sup>-1</sup> )	Salinity	E. coli	COT (%)	Fine Sediment	EEQ-E2	As	Cd	Pb	Cu
Temp (°C)		0,78168	0,071271	0,014823	0,00824	2,85E-06	3,65E-02	0,11622	0,49648	0,99101	0,37143	0,49311	0,3296	0,82113
pH	-0,07028		0,93997	0,98377	0,59932	0,63212	0,11802	0,060061	0,12407	0,021983	0,81756	0,28844	0,098122	0,19539
ORP	0,43492	0,019121		0,23589	0,000122	0,007643	1,42E-04	0,095315	0,003466	0,29345	0,63756	0,39162	0,004436	0,18149
turbidity	-0,56376	-0,00517	-0,29427		0,29905	0,009718	0,37673	0,52023	0,86121	6,56E-01	0,93767	0,40091	0,75073	0,50951
DO (mg.L <sup>-1</sup> )	0,60176	0,13282	0,78306	-0,25916		0,004925	0,000179	0,002411	0,001648	0,19935	0,92036	0,48976	0,002533	0,083402
Salinity	0,86912	-0,12112	0,60631	-0,59152	0,63166		0,039879	0,024156	0,093291	0,57995	0,27499	0,059901	0,080153	0,3862
E. coli	-0,51007	-0,3936	-0,79392	0,22896	-0,78672	-0,50235		0,056077	0,031332	0,087656	0,51824	0,79498	1,97E-02	0,71656
COT (%)	0,38346	0,4514	0,40517	-0,16219	0,66873	0,52847	-0,47146		0,001425	0,007105	0,35801	0,010139	0,002489	1,23E-02
Fine Sediment	0,1714	0,37603	0,65049	0,044376	0,68663	0,40745	-0,52272	0,69318		0,012163	<b>0,81098</b>	<b>0,017428</b>	<b>1,17E-07</b>	<b>0,00038</b>
EEQ-E2	-0,00332	-0,60466	-0,30233	0,13053	-0,36505	-0,16204	0,49202	-0,68293	-0,64824		0,27026	0,001132	0,012233	0,011342
As	0,22406	-0,05853	-0,1192	0,019857	0,025386	0,27194	0,16839	0,23025	0,060674	-0,31649		0,090331	0,40869	0,10441
Cd	0,17848	0,27334	0,22208	-0,21786	0,17984	0,46517	0,07061	0,60462	<b>0,56779</b>	-0,77495	0,42344		0,020883	0,000953
Pb	0,2438	0,40207	0,6374	0,080537	0,66632	0,42318	-0,55872	0,66718	<b>0,91378</b>	-0,64785	0,2075	0,55452		4,20E-05

Cu	0,057364	0,32006	0,32972	0,16632	0,41912	0,21739	-0,0951	0,57653	<b>0,74587</b>	-0,653	0,39534	0,72663	0,8124	
Cr	0,17355	0,37519	0,6281	0,086732	0,6374	0,36627	-0,49104	0,61964	<b>0,94063</b>	-0,63235	0,14349	0,53136	0,97727	0,8124
Hg	0,48532	0,36846	0,41066	-0,20437	0,50318	0,35138	-0,85851	0,26539	<b>0,24167</b>	-0,18547	0,40966	-0,23016	0,44312	0,076344
Ni	0,16141	0,33023	0,57838	0,11272	0,5939	0,38756	-0,4265	0,61905	<b>0,94416</b>	-0,56889	0,11607	0,61969	0,95499	0,83851
Zn	-0,05375	0,18252	0,24444	0,19112	0,29354	0,14545	0,11527	0,46225	<b>0,71178</b>	-0,54768	0,36884	0,74299	0,72351	0,94829

The application of the PCA test confirms most of the results already obtained by Spearman (Figure 35). The proximity between the turbidity axes and E. Coli confirms the characteristics of high values of both parameters in the channels. The results of the YES tests are also found in the same quadrant. This test is the results of the toxic effects of Endocrine Disruptors. Most of them are not refractory in the environment, and therefore must be chronically dumped into the environment to maintain the negative effects on microorganisms. Therefore, its concentrations are expected to be higher in the vicinity of the sources, confirming that in Maricá, the main sources of DEs are domestic sewage flows. The affinity between metals and fine sediments is also reflected in the PCA exposed in this article. Finally, the physical-chemical parameters of the water (Dissolved Oxygen, Eh, Salinity and Temperature) all proved to be in agreement and varying in parallel between the different compartments studied in the Maricá environment.



**Figure 35. PCA test results**

**5. Conclusion and Future Perspectives**

Throughout Brazil's history, the oil production sector has always represented an important activity for the national economy. According to current legislation, a fee is due to the municipalities adjacent to the production areas as compensation for the potential impacts

generated by such activity. In this context is the municipality of Maricá, which is currently undergoing accelerated development, aiming at industrialization as well as the increase in other sectors. On the other hand, its intense growth has not been accompanied by the installation of infrastructure that can mitigate issues related to the exponential increase in its population. Throughout this study, the environmental conditions of the hydrographic basin of the Municipality of Maricá were studied, as well as the Araçatiba lagoon, the main lagoon of the lagoon system in the area. According to the obtained results, the reflections of the precariousness of the municipality's basic sanitation infrastructure were clearly observed. The streams and contributors to the Araçatiba Lagoon have high concentrations of coliforms and heavy metals, that will be deposited in the lagoon system. Still according to the obtained results, the established conditions already have harmful effects on the local natural ecosystem, potentially generating hormonal imbalances in the species that inhabit this ecosystem. According to the YES tests, the channels present greater toxicity linked to endocrine disruptors. On the other hand, the water table itself is potentially supplied with water by the percolation of water from rivers. Even worse is the possibility that sinkholes frequently used as a sanitation method in Maricá are contaminating the groundwater, which even serves as a source of drinking water. Future studies should arrive at effective contamination of groundwater by EDCs

Since Maricá is a city without significant industrialization or agriculture, it is expected that the situation will worsen further during the installation of the industrial park, which is part of the local government's plans. The present study suggests that the installation of an adequate sanitary infrastructure for the planned development horizon is a prerequisite for the beginning of the city's industrialization.

### **Acknowledgements**

The research for this article was funded by Maricá Development Company – CODEMAR and by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

### **References**

- APHA (2017). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (23rd ed.). Washington DC: American Public Health Association.
- Alfarrah, N.; Walraevens, K. Groundwater Overexploitation and Seawater Intrusion in Coastal Areas of Arid and Semi-Arid Regions. *Water* 2018, *10*, 143. <https://doi.org/10.3390/w10020143>
- Barnes, R.S.K., 1989. The Lagoons of Britain: an overview and conservation appraisal. *Biol. Conserv.* 49, 295–313
- Hssaisoune, M.; Bouchaou, L.; Sifeddine, A.; Bouimetarhan, I.; Chehbouni, A. Moroccan Groundwater Resources and Evolution with Global Climate Changes. *Geosciences* 2020, *10*, 81. <https://doi.org/10.3390/geosciences10020081>
- BARROSO-VANACÔR, L.; PERRIN, P.; CARMOUZE, J.P. 1994. Lesystème lagunaire de MaricáGuarapina (Brésil) et ses modifications écologiques récentes d'origine antropique. *Revue d'Hydrobiologie Tropicale* 27(3), 189-197
- Bagheri R, Nosrati A, Jafari H, Eggenkamp HGM, Mozafari M. Overexploitation hazards and salinization risks in crucial declining aquifers, chemo-isotopic approaches. *J Hazard Mater.* 2019 May 5;369:150-163. doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.02.024. Epub 2019 Feb 10. PMID: 30776598
- Bartoli G, Papa S, Sagnella E, Fioretto A. Heavy metal content in sediments along the Calore river: Relationships with physical–chemical characteristics. *J Environ Manage.* 2012;95. pmid:21546150
- Céspedes, R., Lacorte, S., Raldúa, D., Ginebreda, A., Barcelò, D., Piña, B., 2005. Distribution of endocrine disruptors in the Llobregat River basin (Catalonia, NE Spain). *Chemosphere* 61,1710–1719.
- CRUZ, C. B. M. et al. Impactos Ambientais no Sistema Lagunar de MaricáGuarapina. *Anais VIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*, p. 137–141, 1996.

- Cunha, Danieli L. et al. Occurrence of emerging contaminants and analysis of oestrogenic activity in the water and sediments from two coastal lagoons in south-eastern Brazil. *Marine and Freshwater Research*, v. 72, n. 2, p. 213-227, 2020.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). (1997). Manual de métodos de análise de solos. EMBRAPA.
- Encarnação T, Pais AA, Campos MG, Burrows HD. Endocrine disrupting chemicals: Impact on human health, wildlife and the environment. *Science Progress*. 2019;102(1):3-42. doi:10.1177/0036850419826802
- Environmental Protection Agency - U.S. EPA. 1996. "Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils," Revision 2. Washington, DC.
- Gomes G, Argolo ADS, Felix LDC, Bila DM. Interferences in the yeast estrogen screen (YES) assay for evaluation of estrogenicity in environmental samples, chemical mixtures, and individual substances. *Toxicol In Vitro*. 2023 Apr;88:105551. doi: 10.1016/j.tiv.2022.105551. Epub 2023 Jan 2. PMID: 36603778.
- Filgueira, J. M.; Pereira Júnior, A. O.; de Araújo, R. S. B.; da Silva, N. F. Economic and Social Impacts of the Oil Industry on the Brazilian Onshore. *Energies (Basel)*, 2020, 13 (8), 1–18. <https://doi.org/10.3390/en13081922>.
- Flint, S.; Markle, T.; Thompson, S.; Wallace, E. Bisphenol A exposure, effects, and policy: A wildlife perspective. *J. Environ. Manag.* 2012, 104, 19–34. [Google Scholar] [CrossRef]
- GORGA, M.; INSA, S.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Occurrence and spatial distribution of EDCs and related compounds in waters and sediments of Iberian rivers. *Science of the Total Environment*, v. 503-504, p. 69-86, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.037>
- Goudriaan, M., Morales, V.H., van der Meer, M.T., Mets, A., Ndhlovu, R.T., van Heerwaarden, J., Simon, S., Heuer, V.B., Hinrichs, K.U. and Niemann, H., 2023. A stable isotope assay with <sup>13</sup>C-labeled polyethylene to investigate plastic mineralization mediated by *Rhodococcus ruber*. *Marine Pollution Bulletin*, 186, p.114369. doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114369

- GRIFFERO, L.; GOMES, G.; BERAZATEGUI, M.; FOSALBA, C.; TEIXEIRA DE MELLO, F.; REZENDE, C.E.; BILA, D.M.; GARCÍA-ALONSO, J. Estrogenicity and cytotoxicity of sediments and water from the drinkwater source basin of Montevideo city, Uruguay. *Ecotoxicology and Environmental Contamination*, v. 13, n. 1, p. 15-22, 2018. <https://doi.org/10.5132/eec.2018.01.02>
- GUERRA, L.V.; SAVERGNINI, F.; SILVA, F.S.; BERNARDES, M.C. & CRAPEZ, M.A.C. 2011. Biochemical and microbiological tools for the evaluation of environmental quality of a coastal lagoon system in Southern Brazil. *Brazilian Journal of Biology*, 71(2):461-468. (doi.org/10.1590/S15199842011000300016)
- IBGE, 2022 - Instituto Brasileiro de Geografia Estatística - Censo Demográfico 2022
- INMET, 2017 – Instituto Nacional de Meteorologia, Ministério da Agricultura e pecuária. Normais Climatológicas
- Jackson, J.; Sutton, R. Sources of endocrine-disrupting chemicals in urban wastewater, Oakland, CA. *Sci. Total. Environ.* 2008, 405, 153–160. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
- Johnson, D.E., Bartlett, J., Nash, L.A., 2007. Coastal lagoon habitat re-creation potential in Hampshire, England. *Mar. Policy* 31, 599–606.
- Kidd, K.; Blanchfield, P.; Mills, K.; Palace, V.; Evans, R.; Lazorchak, J.; Flick, R. (2007). Collapse of a Fish Population After Exposure to a Synthetic Estrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 104. 8897-901. 10.1073/pnas.0609568104.
- KNOPPERS, B.; KJERFVE, B. & CARMOUZE, J.P. 1991. Trophic state and water turn-over time in 6 choked coastal lagoons in Brazil. *Biogeochemistry*, 14(2):149-166.
- LIMA, M.F.B. et al. Emerging and traditional organic markers: Baseline study showing the influence of untraditional anthropogenic activities on coastal zones with multiple activities (Ceará coast, Northeast Brazil). *Marine pollution bulletin*, v. 139, p. 256-262, 2019,

- LINS-DE-BARROS, F.M. 2005. Risco, Vulnerabilidade Física à Erosão Costeira e Impactos Sócio-Econômicos na Orla Urbanizada do Município de Maricá, Rio de Janeiro. *Revista Brasileira de Geomorfologia*, 6(2): 83-90. (doi.org/10.20502/rbg.v6i2.54)
- Margiotta-Casaluci L, Owen SF, Cumming RI, de Polo A, Winter MJ, Panter GH, Rand-Weaver M, Sumpter JP. Quantitative cross-species extrapolation between humans and fish: the case of the anti-depressant fluoxetine. *PLoS One*. 2014 Oct 22;9(10):e110467. doi: 10.1371/journal.pone.0110467. PMID: 25338069; PMCID: PMC4206295.
- MORAIS, P.C.V. et al. Use of an environmental diagnostic study on a coastal lagoon as a decision support tool for environmental management policies in a coastal zone. *Management of Environmental Quality: An International Journal*, 2020.
- Folharini, S. de O., Oliveira, R. C. de, & Furtado, A. L. dos S. (2020). Unidades geoambientais do Parque Nacional da Restinga de Jurubatiba, litoral norte fluminense. *Revista Do Departamento De Geografia*, 39, 154-168. <https://doi.org/10.11606/rdg.v39i0.156779>
- Pal, A.; He, Y.; Jekel, M.; Reinhard, M.; Gin, K.Y.-H. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. *Environ. Int.* 2014, 71, 46–62.
- Pimentel, M.F., Damasceno, É.P., Jimenez, P.C., Araújo, P.F.R., Bezerra, M.F., de Moraes, P.C.V., Cavalcante, R.M., Loureiro, S. and Lotufo, L.V.C. (2016), “Endocrine disruption in Spheroidestestudineus tissues and sediments highlights contamination in a northeastern Brazilian estuary”, *Environmental Monitoring and Assessment*, Vol. 188 No. 5, pp. 1-13.
- Pironti, C.; Ricciardi, M.; Proto, A.; Bianco, P.M.; Montano, L.; Motta, O. Endocrine-Disrupting Compounds: An Overview on Their Occurrence in the Aquatic Environment and Human Exposure. *Water* 2021, 13, 1347. <https://doi.org/10.3390/w13101347>
- Pojana, G., Gomiero, A., Jonkers, N., Marcomini, A., 2007. Natural and synthetic endocrine disrupting compounds (EDCs) in water, sediment and biota of a coastal lagoon. *Environ. Int.* 33, 929–936.

- PUSCEDDU, F. H. et al. Estrogen levels in surface sediments from a multi-impacted Brazilian estuarine system. *Marine pollution bulletin*, v. 142, p. 576-580, 2019.
- Rodríguez, E.; Medesani, D.A. and Fingerman, M. 2007. Endocrine disruption in crustaceans due to pollutants: a review. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A Molecular and Integrative Physiology*, 146: 661-671.
- Routledge EJ, Sumpter JP. Estrogenic Activity of Surfactants and Some of Their Degradation Products Assessed Using a Recombinant Yeast Screen. *Environ Toxicol Chem.* 1996;15:241–48. [Google Scholar]
- Sharma, A., J. Mollier, R.W.K. Brocklesby, C. Caves, C.N. Jayasena, and S. Minhas. 2020. Endocrine disrupting chemicals and male reproductive health. *Reproductive Medicine and Biology* 19: 243–253.
- Sharma, Surbhi & Basu, Soumen & Shetti, Nagaraj & Nadagouda, Mallikarjuna & Aminabhavi, Tejraj. (2020). Microplastics in the environment: Occurrence, perils, and eradication. *Chemical Engineering Journal*. 408. 10.1016/j.cej.2020.127317.
- Carvalho da Silva, André Luiz & Silva, Maria Augusta & Gralato, Jaciele & Silvestre, Carolina. (2014). CARACTERIZAÇÃO GEOMORFOLÓGICA E SEDIMENTAR DA PLANÍCIE COSTEIRA DE MARICÁ (RIO DE JANEIRO) / Geomorphological and sedimentary characterization of the Maricá coastal plain (Rio de Janeiro state). *Revista Brasileira de Geomorfologia*. 15. 10.20502/rbg.v15i2.470.
- SOUSA, L.G.R.; MIRANDA, A.C. & MEDEIROS, H.B. 2013. O sistema lagunar de Maricá: um estudo de impacto ambiental. *IX Fórum Ambiental da Alta Paulista*, 9 (2):153-165. (ISSN: 1980-0827)
- Taner, Mehmet & Üstün, Beyza & Erdinçler, Ayşen. (2011). A simple tool for the assessment of water quality in polluted lagoon systems: A case study for Küçükçekmece Lagoon, Turkey. *Ecological Indicators - ECOL INDIC.* 11. 749-756. 10.1016/j.ecolind.2010.08.003.

Valenti, T.W., Gould, G.G., Berninger, J.P., Connors, K.A., Keele, N.B., Prosser, K.N., Brooks, B.W., 2012. Human therapeutic plasma levels of the selective serotonin reuptake inhibitor (SSRI) sertraline decrease serotonin reuptake transporter binding and shelter-seeking behavior in adult male fathead minnows. *Environmental Science & Technology*. 46, 2427-35.

Yılmaz H, Karakuş G, Tamam L, Demirkol ME, Namlı Z, Yeşiloğlu C. Association of Orthorexic Tendencies with Obsessive-Compulsive Symptoms, Eating Attitudes and Exercise. *Neuropsychiatr Dis Treat*. 2020 Dec 14;16:3035-3044. doi: 10.2147/NDT.S280047. PMID: 33364760; PMCID: PMC7751779.

Zoeller, R.T.; Brown, T.R.; Doan, L.L.; Gore, A.C.; Skakkebaek, N.E.; Soto, A.M.; Woodruff, T.J.; Saal, F.S.V. Endocrine-Disrupting Chemicals and Public Health Protection: A Statement of Principles from The Endocrine Society. *Endocrinology* 2012, 153, 4097–4110.

Zhang, C.; Yu, Z.-g.; Zeng, G.-m.; Jiang, M.; Yang, Z.-z.; Cui, F.; Zhu, M.-y., Shen, L.-q.; Hu, L. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability, *Environment International*, Volume 73, 2014, Pages 270-281, ISSN 0160-4120, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.08.010>.

Tansel, B.; Rafiuddin, S. Heavy metal content in relation to particle size and organic content of surficial sediments in Miami River and transport potential, *International Journal of Sediment Research*, Volume 31, Issue 4, 2016, Pages 324-329, ISSN 1001-6279, <https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2016.05.004>.

Huang, L.; Fang, H.; Ni, K.; Yang, W.; Zhao, W.; He, G.; Han, Y.; Li, X. Distribution and Potential Risk of Heavy Metals in Sediments of the Three Gorges Reservoir: The Relationship to Environmental Variables. *Water* 2018, 10, 1840. <https://doi.org/10.3390/w10121840>

Ali, A. and Talabani, M. (2018) Heavy Metals Distribution and Their Correlation with Clay Size Fraction in Stream Sediments of the Lesser Zab River at Northeastern Iraq. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 6, 89-106. doi: 10.4236/gep.2018.64006.

- Yang, X.; Xiong, B., Yang, M. (2010) Relationships among Heavy Metals and Organic Matter in Sediment Cores from Lake Nanhu, an Urban Lake in Wuhan, China, *Journal of Freshwater Ecology*, 25:2, 243-249, DOI: 10.1080/02705060.2010.9665074
- Refaey, Y., Jansen, B., El-Shater, A. H., El-Haddad, A. A., and Kalbitz, K. (2014). The Role of Dissolved Organic Matter in Adsorbing Heavy Metals in Clay-Rich Soils. *Vadose Zone J.* 13 (7), vzt2014010009. doi:10.2136/vzt2014.01.0009
- Long ER, Ingersoll CG, MacDonald DD. Calculation and uses of mean sediment quality guideline quotients: a critical review. *Environ Sci Technol.* 2006;40: 1726–1736. pmid:16570590
- Perin G, Bonardi M, Fabris R, Simoncini B, Manente S, Tosi L, Scotto S. Heavy metal pollution in central Venice Lagoon bottom sediments: evaluation of the metal bioavailability by geochemical speciation procedure. *Environ. Technol.* 1997;18: 593–604.
- Moiseenko, T.I. Surface Water under Growing Anthropogenic Loads: From Global Perspectives to Regional Implications. *Water* 2022, 14, 3730. <https://doi.org/10.3390/w14223730>
- Zhang T., Xiao Y., Liang D., Tang H., Yuan S., Luan B. Rainfall Runoff and Dissolved Pollutant Transport Processes Over Idealized Urban Catchments. *Frontiers in Earth Science*, 8, 2020 DOI=10.3389/feart.2020.00305
- Zhang, Z.; Jin, J.; Zhang, J.; Zhao, D.; Li, H.; Yang, C.; Huang, Y. Contamination of Heavy Metals in Sediments from an Estuarine Bay, South China: Comparison with Previous Data and Ecological Risk Assessment. *Processes* 2022, 10, 837. <https://doi.org/10.3390/pr10050837>
- Specchiulli A, Pastorino P, De Rinaldis G, Scirocco T, Anselmi S, Cilenti L, Ungaro N, Renzi M. Multiple approach for assessing lagoon environmental status based on water bodies quality indices and microplastics accumulation. *Sci Total Environ.* 2023 Sep 20;892:164228. doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.164228. Epub 2023 May 24. PMID: 37236488.

- Nogueira, A.; Barbosa, G. 2018. Challenges to Environmental Sustainability: an analysis of the territorial transformation in the production of the urban space of Maricá/RJ. 10.15341/mese(20181016-3)/01.09.2018/001.
- Tripathi, S. Towards sustainable urban system through the development of small towns in India. *Reg Sci Policy Pract.* 2021; 13: 777–797. <https://doi.org/10.1111/rsp3.12424>
- Caldatto, F.C.; Bortoluzzi, S.C.; Pinheiro de Lima, E.; Gouvea da Costa, S.E. Urban Sustainability Performance Measurement of a Small Brazilian City. *Sustainability* 2021, 13, 9858. <https://doi.org/10.3390/su13179858>
- Akpataku, K. , Gnazou, M. , Djanéyé-Boundjou, G. , Bawa, L. and Faye, S. (2020) Role of Natural and Anthropogenic Influence on the Salinization of Groundwater from Basement Aquifers in the Middle Part of Mono River Basin, Togo. *Journal of Environmental Protection*, 11, 1030-1051. doi: 10.4236/jep.2020.1112065.

4.3. Artigo 3

**Reflexões do rápido desenvolvimento utilizando indicadores clássicos e emergentes na região subtropical da América do Sul (Rio de Janeiro, Brasil)**

**(Artigo 3)**

**Reflexões do rápido desenvolvimento utilizando indicadores clássicos e emergentes na região subtropical da América do Sul (Rio de Janeiro, Brasil)**

**Reflections of rapid development using classic and emerging indicators on the subtropical region of South America (Rio de Janeiro, Brazil)**

Gil, L. M. <sup>a</sup>; Gaylarde, C. C. <sup>b,d</sup>; Daniele M. Bila<sup>f</sup>; Baptista Neto, J.A. <sup>a,b,c</sup>; ; Lemos, V. A. <sup>e</sup>; Cavalcante, M. R. <sup>e</sup>; Fonseca, E.M. <sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Programa de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra Av. Gen. Milton Tavares de Souza s.n., Gragoatá – Niterói

<sup>b</sup>Aequor - Laboratório de Inteligência Ambiental. R. Joaquim Eugênio dos Santos, 408 - Eldorado, Maricá - RJ, 24901-040

<sup>c</sup>Department of Geology and Geophysics/LAGEMAR – Laboratório de Geologia Marinha, Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense, Avenida Litorânea s/n, 24210-340 Niterói, RJ, Brasil.

<sup>d</sup>Department of Microbiology and Plant Biology, Oklahoma University, 770 Van Vleet Oval, Norman, OK, 73019, USA.

<sup>e</sup> Marine Science Institute-Labomar - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brazil

<sup>f</sup> Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

\*Corresponding author, email [rivelino@ufc.br](mailto:rivelino@ufc.br)

## Resumo

Como subproduto da rápida urbanização na região costeira do nordeste do Rio de Janeiro, as liberações excessivas de vários tipos de compostos tóxicos persistentes tornaram-se generalizadas a partir de descargas residenciais na seção a montante dos corpos d'água, atingindo o estuário principalmente através de canais e rios. Este estudo caracteriza a poluição orgânica persistente (POPs) e os contaminantes emergentes (CEs) em sedimentos em 29 pontos de amostragem ao longo dos principais contribuintes de água para o complexo lagunar de Maricá. Mais de um agente tóxico potencialmente biodisponível foi registrado, resultando na contaminação de sedimentos ribeirinhos e estuarinos no local avaliado. Entre os POPs, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos foram encontrados em concentrações variando de 216,45  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  a 2.166,6  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , sugerindo poluição moderada a alta por hidrocarbonetos na área de estudo. Os organoclorados, embora de uso restrito, ainda podem ser aplicados indiscriminadamente na região, onde o agrotóxico Dieldrin foi encontrado em concentrações que variaram de 0,87 a 4,48  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , aproximadamente 6,3 vezes maior que o limite permitido pela legislação brasileira. Além disso, o hexaclorociclohexano (HCH) apresentou valores 51 vezes superiores aos permitidos pela autoridade reguladora. Entre os CE, a região que liga os canais à lagoa parece ser a mais impactada, com o Bisfenol-A na concentração de 55,22  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  e os esteróis sintéticos em 748,05  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , notadamente os anticoncepcionais encontrados nas concentrações de 730,88  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , potencialmente causando efeitos biológicos nocivos aos organismos bentônicos. Os resultados deste estudo são cruciais para a compreensão da extensão dos impactos ambientais resultantes da transformação da área, fornecendo insights essenciais para uma gestão razoável do desenvolvimento futuro e a preservação de um ambiente sustentável no Sistema Estuarino de Maricá (SEM).

**Palavras-chave:** *Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), Contaminantes Emergentes, indicadores de poluição, esgoto, ambientes costeiros.*

## Abstract

As a byproduct of rapid urbanization in the coastal region of northeastern Rio de Janeiro, excessive releases of various types of persistent toxic compounds have become widespread from residential discharges in the upstream section of water bodies, reaching the estuary primarily through channels and rivers. This study characterizes persistent organic pollution (POPs) and emerging contaminants (CEs) in sediments at 29 sampling points along the major water contributors to the Maricá lagoon complex. More than one potentially bioavailable toxic agent was recorded, resulting in contamination of both riverine and estuarine sediments at the assessed site. Among the POPs, polycyclic aromatic hydrocarbons were found at concentrations ranging from 216.45  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  to 2,166.6  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , suggesting moderate to high hydrocarbon pollution in the study area. Organochlorines, although restricted in use, may still be applied indiscriminately in the region, where the pesticide Dieldrin was found at concentrations ranging from 0.87 to 4.48  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , approximately 6.3 times higher than the limit allowed by Brazilian

legislation. Additionally, hexachlorocyclohexane (HCH) exhibited values 51 times higher than those permitted by the regulatory authority. Among the CEs, the region connecting the channels and the lagoon appears to be more impacted, with Bisphenol-A at a concentration of 55.22  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  and synthetic sterols at 748.05  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , notably contraceptives found at concentrations of 730.88  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , potentially causing harmful biological effects on benthic organisms. The results of this study are crucial for understanding the extent of environmental impacts resulting from the transformation of the area, providing essential insights for reasonable future development management and the preservation of a sustainable environment in the Maricá Estuarine System (SEM).

**Keywords:** *Persistent Organic Pollutants (POPs), Emerging Contaminants, pollution indicators; sewage, coastal environments.*

## **Introdução**

Nos últimos quatro séculos foi possível evidenciar um aumento exponencial da população mundial e concentração em áreas urbanas, principalmente em regiões costeiras e próximos a estuários, decorrente do processo de industrialização e avanços tecnológicos, acarretando a contínua contaminação dos recursos hídricos e, conseqüentemente, das regiões costeiras, seja pelo descarte inadequado de resíduos sólidos ou por receberem efluentes não tratados corretamente, águas residuárias de indústrias e atividades agrícolas, despejo de esgotamento sanitário sem tratamento prévio, escoamento superficial e derramamento de óleo, impactando adversamente os ecossistemas costeiros (Willians, 1996; Xu et al., 2015).

Essa contaminação pode ocorrer tanto por materiais volumosos, a exemplo dos resíduos sólidos (papéis, plásticos, metais, vidros, sucatas e rejeitos), como micro contaminantes que causam danos à biota mesmo em baixas concentrações, na ordem de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e  $\text{ng.L}^{-1}$  (Jonker et al., 2015), que são compostos com diferentes propriedades físico-químicas oriundos das atividades humanas, tais como Poluentes orgânicos persistentes – POP (hidrocarbonetos, PCBs, OCs, PBDEs) e contaminantes emergentes – CE (medicamentos, produtos de higiene pessoal, hormônios naturais e sintéticos, esteróis).

Poluentes orgânicos persistentes (POP) são substâncias químicas que persistem no ambiente, bioacumulam-se ao longo da cadeia alimentar e representam um risco de efeitos adversos para a saúde humana e o ambiente. Numerosos POPs foram considerados poluentes

prioritários pela Convenção de Estocolmo (PNUMA, 2009).

Dentre os POPs, os que merecem maior atenção são os bifenilos policlorados (PCBs) e éteres difenílicos polibromados (PBDEs) que são utilizados como retardantes de chama, amplamente utilizados em uma variedade de aparelhos domésticos e industriais, como têxteis, equipamentos eletrônicos, plásticos e móveis (de Wit, 2002). Os organoclorados (OCs) e piretróides (forma sintética de piretrina, que é um inseticida natural produzido por alguns crisântemos), comumente usados como pesticidas em áreas rurais e urbanas no controle de pragas (Duaví et al., 2015; CHARLENE et al., 2012). Os hidrocarbonetos, que são compostos basicamente formados por átomos de carbono e hidrogênio, unidos por ligações saturadas (ligações simples entre carbonos) ou insaturadas (duas ou três ligações entre carbonos), compondo estruturas lineares e ramificadas (HAs) ou cíclicas (HPAs) (BÍCEGO et al., 2008), podendo ter origem biogênica, produzidos a partir de organismos marinhos (plâncton, algas e bactérias) e terrestre (plantas superiores); e diagênicas, de processos geoquímicos lentos que atuam sobre compostos biológicos sob alta temperatura e pressão em períodos geológicos prolongados (MCCARTHY & CALVIN, 2008).

Já os contaminantes emergentes são substâncias químicas que começaram a receber maior atenção por serem detectadas nas matrizes ambientais e não são comumente monitorados e não possuem leis e regulamentos de proteção ambiental (Ternes et al., 2015). Esses compostos têm sido detectados em sedimentos estuarinos em concentrações vestigiais (Omar et al., 2017). Os CEs e seus subprodutos, ainda que em baixas concentrações, podem causar efeitos adversos aos ecossistemas aquáticos e na saúde humana, podendo atuar na indução de genes de resistência em microrganismos nocivos (Gabarrón et al., 2016, Hurtado et al., 2016).

Por conta da composição isotópica, estrutura química e distribuições moleculares de indivíduos ou misturas de substâncias, POPs e CEs funcionam como marcadores moleculares, utilizados como indicadores de impacto antrópico no meio ambiente, fornecendo informações referente à sua fonte, ocorrência, distribuição e destino em matrizes ambientais (Santos et al. 2019).

Quanto à contaminação em ambientes costeiros, as lagoas chamam atenção, pois geralmente são bastante impactadas por atividades antrópicas, e isso se agrava uma vez que suas águas costumam ter um tempo de renovação maior do que outros ambientes (Quintana et

al., 1998), acarretando numa maior disponibilidade de nutrientes e de quantidades substanciais de contaminantes orgânicos e inorgânicos, favorecendo assim o desenvolvimento de espécies oportunistas e causando efeitos adversos à biota local (Souchu et al., 2010).

O presente estudo tem como objetivo analisar fonte, ocorrência e distribuição de POPS e contaminantes emergentes em sedimentos de ambientes aquáticos, tendo o complexo lagunar de Maricá, situada em Maricá (região metropolitana do estado do RJ) como estudo de caso, por meio de cromatografia gasosa acoplada ao espectrofotômetro de massa e leitura territorial das bacias hidrográficas que deságuam na lagoa.

A escolha do complexo lagunar de Maricá e ênfase na lagoa de Araçatiba para o desenvolvimento do presente estudo se deu por conta do processo de expansão que a cidade vem passando nos últimos 10 anos a partir de ações programadas e espontâneas, principalmente a partir do aporte de recursos de royalties oriundos da indústria petrolífera, podendo impactar no sistema lagunar local, resultando num aumento da população em 54,79%, saindo de 127.461 habitantes em 2010 para 197.300 em 2022 (IBGE, 2022).

A cidade, que já teve como principal atividade econômica a agricultura e a pesca, atualmente tem o setor industrial como maior participação no PIB do município é o da indústria, por conta dos recursos dos royalties, seguido do setor de serviços e administração. Essa participação do setor industrial no PIB do município não reflete em aumento de postos de trabalho no município, já que a maioria das atividades ocorrem offshore.

Ademais, partir de 2022 a cidade adotou uma nova tecnologia de despoluição da lagoa, por meio do lançamento de um produto composto por micro-organismos que consomem a matéria orgânica, mitigando a poluição no local, podendo servir como referência para estudos futuros.

## **Materiais e métodos**

### **Área de pesquisa**

Situada na região metropolitana e litorânea do Rio de Janeiro, o município de Maricá se encontra a 71 km de distância da capital fluminense. Segundo o IBGE (2022), tem aproximadamente 197.300 habitantes, com sua população aumentada aos finais de semana, em datas festivas e principalmente no verão, devido às suas atrações naturais. Com relação ao

saneamento, possui uma rede geral de esgoto bem precária que atende apenas 7.597 habitantes (SNIS, 2021), o restante utiliza outros meios como a fossa séptica, fossa rudimentar ou vala (IBGE, 2017). Possui um clima classificado como tropical, com um regime de chuva no verão (entre novembro e abril), sendo as maiores precipitações a partir de setembro até janeiro, e um período de seca durante o inverno (entre maio e outubro), sendo julho o mês mais seco.

Maricá é composta por um complexo montanhoso e forma um meio-anfiteatro rochoso e uma planície costeira, com uma bacia de drenagem de 36.291 hectares. A análise territorial indicou a presença de cinco bacias principais que deságuam na lagoa de Araçatiba (Figura 36), sendo elas: BH do canal de Itaipuaçu, BH Rio Camburi E, BH Rio Camburi D, BH Rio Buris e BH Rio Mombuca. Área de drenagem das 5 bacias totaliza 20.361,97 hectares, perfazendo aproximadamente 56,1% da área do município. Somada a área da lagoa (1840 ha), a área ocupa 61,18% de todo o município. As áreas urbanas estão mais concentradas nas áreas mais planas do município.

O município possui um complexo lagunar formado por quatro lagoas rasas, com profundidade média de 1,0 a 1,5 m, que são interligadas por canais: Araçatiba (área de 18,4 km<sup>2</sup>), Barra (9,8 km<sup>2</sup>), Padre (3,1 km<sup>2</sup>) e Guarapina (8,6 km<sup>2</sup>) (BIZERRIL & PRIMO, 2001; RODRIGUES et al., 2015; GUIMARÃES et al., 2019). Dentre essas lagoas, a que merece mais destaque é a lagoa de Araçatiba (Figura 1), que está localizada entre as latitudes 22°57'34,00" e 22°55'2,32" Sul e longitudes 42°53'7,95" e 42°41'4135" Oeste. Esta lagoa recebe o aporte dos principais rios e canais da cidade na sua porção norte e noroeste, sendo os principais o Rio Mombuca, Rio Buris, Rio Camburi e Canal de Itaipuaçu.

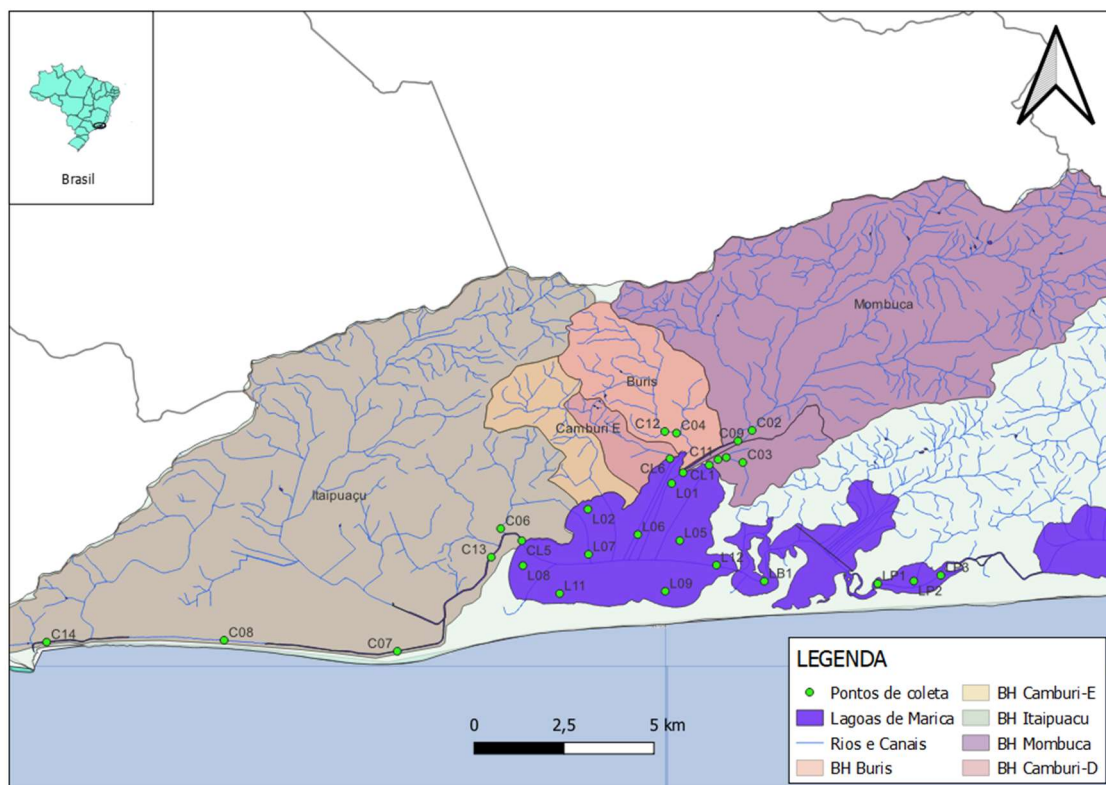
O complexo lagunar possui duas conexões com o oceano. Uma ligação é feita pelo canal de Ponta Negra, que foi artificialmente construído na Lagoa de Guarapina em 1951, como parte de um programa governamental de saneamento. Essa intervenção resultou na redução do nível da água em todo o sistema lagunar de Maricá (SEMADS, 2001). A outra ligação, com menor contribuição para a renovação da água do sistema lagunar, ocorre entre a Lagoa de Araçatiba e a praia de Itaipuaçu (a oeste) por meio do Canal de Itaipuaçu, com aproximadamente 15 km de extensão, responsável pelo escoamento nessa parte da planície costeira (SEMADS, 2001).

Por se tratar de uma lagoa do tipo sufocada (KJERFVE, 1994), caracterizada por baixa renovação da água devido à sua limitada conexão com o mar, ela propicia o desenvolvimento

de matéria orgânica de origem autóctone (CARMOUZE & RODRIGUES, 2001). A idade das águas na lagoa varia de 40 a 50 dias na porção norte a 50 e 60 dias na porção sul. A renovação da água da lagoa se dá principalmente pelo aporte das águas oriundas do rio Mombuca (GUIMARÃES et al., 2019).

## Amostragem

Para analisar fonte, ocorrência e distribuição de POPS e contaminantes emergentes em sedimentos de ambientes aquáticos, tendo o Sistema lagunar de Maricá, foram realizadas três campanhas na área de estudo, em fevereiro de 2022, totalizando 29 pontos de coleta, em um período que não houve influência de precipitações. A definição dos locais de amostragem levou em consideração o grau de impacto antrópico relacionado ao uso e ocupação do solo no entorno do ponto amostrado. Desta forma, foram selecionados 12 pontos em áreas urbanas (C), 4 pontos na conexão dos canais com a lagoa (CL) e 9 pontos na lagoa (L) (Figura 36). Adicionalmente, foram coletadas 1 amostra de sedimentos na lagoa da Barra (LB) e 3 amostras na lagoa do Padre (LP).



**Figura 36:** Mapa de localização da área de estudo (Lagoa de Araçatiba - Maricá/RJ), com indicação dos pontos de amostragem, hidrografia e bacias hidrográficas.

Os sedimentos superficiais foram coletados utilizando um amostrador *Van Veen* e uma espátula, ambos de aço inoxidável, transferidos para garrafas de vidro âmbar de 200 mL para realização das análises cromatográficas. Outra alíquota de sedimentos foi coletada em cada ponto e armazenadas em sacos plásticos de polietileno para análise de alguns parâmetros físico-químicos.

De maneira complementar, foi também utilizada uma sonda multiparâmetro pré-calibrada (Horiba-U50) para analisar alguns parâmetros físico-químicos (temperatura, pH, condutividade, turbidez, oxigênio dissolvido (OD), sólidos totais dissolvidos (STD) e salinidade) na coluna de água.

Após a coleta, todas as amostras foram conservadas a 4 °C e transportadas para o laboratório, onde as amostras de sedimentos superficiais foram liofilizadas para posterior análise cromatográfica.

Com intuito de evitar interferências nos resultados da análise, todos os materiais e vidrarias utilizados na coleta e preparo das amostras no laboratório foram previamente descontaminados com lavagem sequencial de sabão neutro (Extran®), acetona, água ultrapura, hexano e água ultrapura.

### **Análise do uso e cobertura do solo e densidade demográfica**

A análise de uso e cobertura do solo foi feita a partir dos dados das bases cartográficas contínuas do Rio de Janeiro (resolução de 1:25.000) disponibilizadas pelo IBGE e base Regiões Hidrográficas 1:50.000 no Portal Geo/INEA. Já a densidade demográfica foi calculada a partir de dados do censo de 2010 (IBGE, 2010). Em campo, foram mapeadas as manilhas de águas residuárias que deságuam nos principais canais da cidade.

Para processamento dos dados e geração de mapas, foi utilizado o software livre *Quantum Gis* (QGIS). A delimitação das bacias hidrográficas (BH) se deu pelo método de Strahler, que considera que 2 canais de ordem igual se unem para formar um canal de ordem

imediatamente superior. De forma resumida, um canal de primeira ordem, ou seja, canal sem tributários que se estendem da nascente até a primeira confluência, ao receber um afluente ele se torna um canal de segunda ordem, e um rio de terceira ordem possui pelo menos duas tributárias de segunda ordem, e assim por diante. Em seguida, o perímetro das bacias foi traçado a partir do interflúvio (ponto central da forma convexa das curvas de nível).

### **Análise instrumental**

As etapas de extração, limpeza e determinação instrumental seguiu a metodologia utilizada em estudos anteriores (Cavalcante et al., 2008, 2009; Aeppli et al., 2014; Pimentel et al., 2016; Gama et al., 2017; Morais et al., 2018). De forma resumida, amostras de sedimentos liofilizadas (15 g) foram enriquecidas com uma mistura substituta (Naftaleno d8, acenafteno d10, fenantreno d10, criseno d12, perileno d12 para HPAs e pesticidas; estrona 2,4 d2 para hormônios e 5 $\alpha$  androstanol para esteróis) e depois extraídas por sonicação com misturas de solventes (hexano/diclorometano/acetato de etila/acetona) por 20min e concentrada até 1mL em rotaevaporador. Três frações (F1, F2 e F3) contendo hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, pesticidas, esteróis e hormônios, foram obtidas por cromatografia de adsorção em coluna aberta contendo sílica gel e alumina e eluídas com misturas de solventes (hexano/diclorometano/metanol).

Extratos de esteróis e hormônios foram secos e derivatizados com BSTFA (bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida) e 1% TMCS (trimetilclorossilano) durante 90 min a 65 °C para formar éteres trimetilsilílicos. As determinações dos PCBs, OCPs, PBDEs e Piretróides foram realizadas por Cromatografia Gasoso com Detector de Captura de Eletro (GC-ECD), Os n-alcanos (n-C8 a n-C40) e isoprenóides por Cromatografia Gasoso com Detector de Ionização por Chama (GC-FID), enquanto os HPAs e DEs por Cromatografia Gasoso com Espectrometria de Massa ion trap (GC-MS/MS) e os detalhes pode ser encontrados no site da Central de Cromatografia Ambiental e do Petróleo (CECAMP/LABOMAR/UFC). Padrões analíticos foram utilizados para identificações e criação de curvas analíticas utilizando o método do padrão interno para quantificação.

A determinação da fonte dos n-alcanos foram feitas utilizando razões e índices. A identificação da fonte de n-alcanos para a matéria orgânica é feita por meio da razão

terrígeno/aquático - RTA. Essa razão é feita entre homólogos de cadeia longa (C27 a C31) e cadeia curta (C15 a C19) (Equação 1). Valores maiores que 1 indicam contribuição de fonte alóctone, enquanto valores abaixo de 1 indicam fonte autóctone (Bourbonniere et al., 1997; Commendatore e Esteves, 2004).

$$RTA = \frac{(nC_{27} + nC_{29} + nC_{31})}{(nC_{15} + nC_{17} + nC_{19})} \quad (\text{Equação 1})$$

O índice de preferência de carbono – IPC, distingue fontes biogênicas terrígenas de fontes petrogênicas de n-alcanos por meio da distribuição relativa de compostos pares e ímpares de carbono em uma amostra (Equação 2). Os valores de IPC para a maioria dos óleos e derivados de petróleo são próximos de 1,0, enquanto os n-alcanos da cera cuticular em plantas vasculares apresentam altos valores de IPC que geralmente estão entre 2,0 e 12,0 (Andersson e Meyers, 2012).

$$IPC = \frac{1}{2} < \frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})}{(C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})} + \frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})}{(C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})} > \quad (\text{Equação 2})$$

Já para os HPAs, a determinação das suas possíveis fontes no ambiente é fundamental para entender o impacto desses contaminantes no meio ambiente. Desta forma, razões entre os diferentes HPAs são utilizadas para elaboração de índices que possibilitam a identificação de suas fontes (WANG et al., 1997). Dentre essas razões, a razão Flt / (Flt + Py) é utilizada para saber se a fonte da poluição é por petróleo ou queima de matéria orgânica (grama, madeira ou carvão), na qual valores menores do que 0,4 correspondem à poluição do petróleo, valores entre 0,4 e 0,5 indicam poluição por queima de petróleo e maiores do que 0,5 são característicos da combustão de grama, madeira ou carvão.

### **Parâmetros físico-químicos**

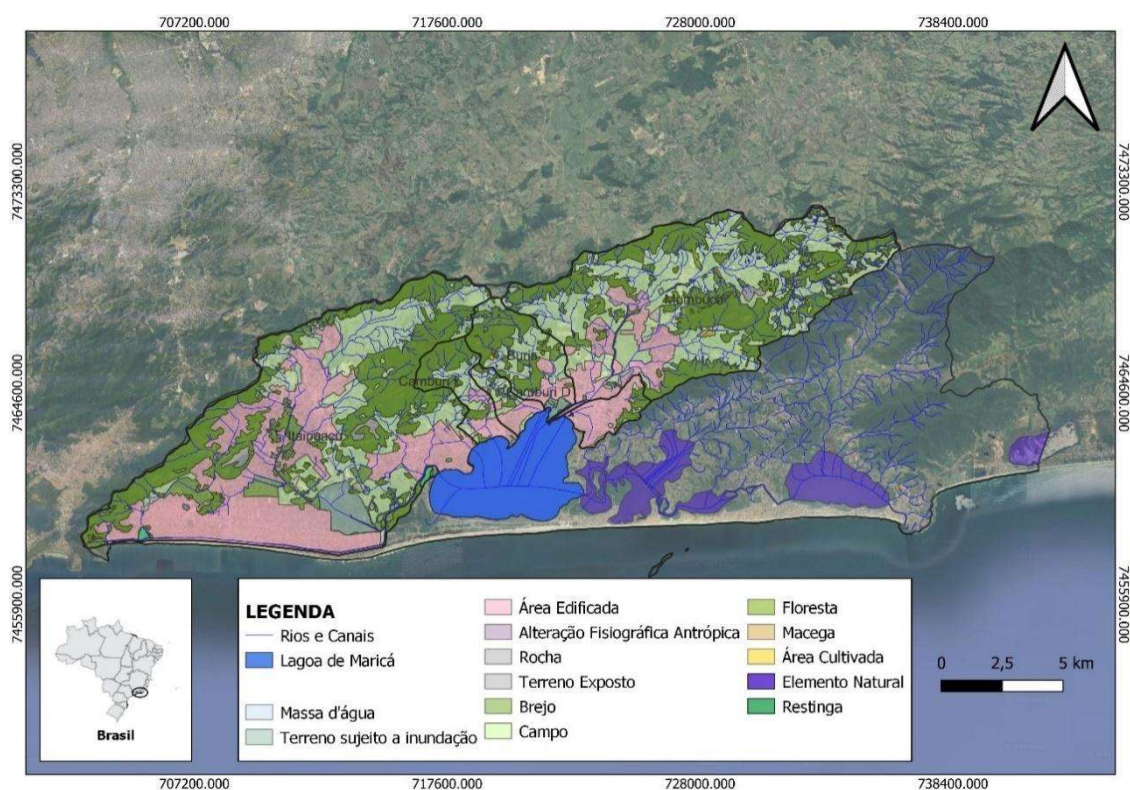
A caracterização da qualidade dos sedimentos foi realizada através da análise dos seguintes parâmetros físico-químicos, matéria orgânica (MO), o carbono orgânico total (COT)

e a granulometria. A MO foi avaliada por meio de calcinação em mufla onde uma determinada quantidade de sedimento é pesada, inserido na mufla pré-aquecida entre 550 °C e 600 °C e depois de 1 hora o material é tirado e pesado novamente. A diferença entre os pesos inicial e final corresponde à quantidade de MO presente na amostra. Já para a análise de COT e granulometria, foram realizados conforme Manual Embrapa (1997) e a NBR 6457 (ABNT, 1986), respectivamente.

## Resultados

### Análise do uso e cobertura do solo e densidade demográfica

O uso e cobertura do solo das cinco bacias hidrográficas estudadas são apresentados na Figura 37 e Tabela 4.



**Figura 37:** Uso e cobertura do solo das bacias que deságuam na lagoa de Araçatiba, Maricá (RJ).

No geral, é possível verificar que a ocupação do solo na área estudada é caracterizada predominantemente por três classes: floresta, campo e edificação. Somadas, estas três classes representam aproximadamente 94 % da ocupação do solo. A classe floresta é a que ocupa maior área (34,17%) em relação ao uso e cobertura do solo, seguida das classes campo (33,07%) e edificação (27,04%). As áreas de floresta preservadas estão localizadas em regiões de relevo mais acidentado e em cotas mais elevadas da área estudada além de estarem localizadas, majoritariamente, afastadas das zonas de maior edificação.

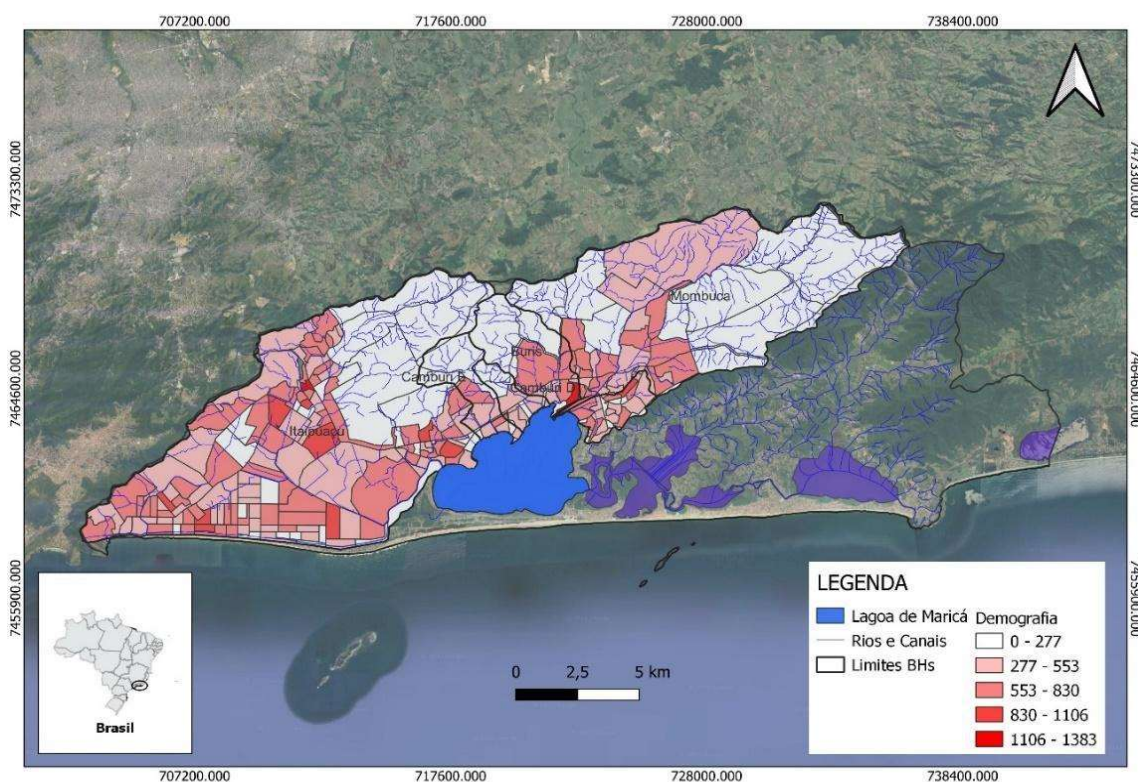
Entretanto, ao fazer o recorte de cada Bacia Hidrográfica separadamente, observaram-se diferenças relacionadas ao uso e cobertura do solo em cada um das BH que compõem a área estudada. Na maior BH da área de estudo, a BH do Canal de Itaipuaçu, que possui uma área de 10.351,66 hectares, a ocupação do solo é caracterizada, predominantemente, por edificações, com 36,85% do total da área desta BH, seguida das florestas, com 30,31%, e campo, com 23,13% da área desta bacia.

Na BH do Rio Camburi D, que possui 368.54 ha de extensão, a maior cobertura do solo também se deu pela ocupação por edificações (39,35%) e a área ocupada por floresta foi a menor entre todas as BH que compõem a área de estudo, com apenas 17,24 % das florestas preservadas. Na BH do Rio Mombuca a ocupação do solo foi caracterizada, predominantemente, pela presença de campos, que ocupam 45,79 % da área desta BH. Já nas BH's do Rio Camburi E e do Rio Buris as florestas foram responsáveis por 46,84% e 44,79%, respectivamente, da ocupação do solo nestas duas Bacias Hidrográficas. A tabela 1 apresenta o resumo da caracterização do uso do solo na área estudada.

**Tabela 4:** Área e percentual de uso e cobertura do solo por Bacia Hidrográfica, Maricá (RJ).

Classe	Todas BH		BH do Canal de Itaipuaçu		BH do Rio Camburi E		BH do Rio Camburi D		BH do Rio Buris		BH do Rio Mombuca	
	Área (ha)	Área (%)	Área (ha)	Área (%)	Área (ha)	Área (%)	Área (ha)	Área (%)	Área (ha)	Área (%)	Área (ha)	Área (%)
<b>Terreno Exposto</b>	80.476	0.40	55.193	0.53	0	0.00	0	0.00	0	0.00	25.28	0.33
<b>Terreno Sujeito a Inundação</b>	393.236	1.93	351.882	3.40	0	0.00	1.06	0.29	39	3.26	1.26	0.02
<b>Rocha</b>	168.057	0.83	128.54	1.24	0	0.00	0	0.00	0	0.00	39.52	0.51
<b>Campo</b>	6733.75	33.07	2394.492	23.13	223.11	30.04	157.88	42.84	430.78	36.05	3527.5	45.79
<b>Massa d'água</b>	53.23	0.26	43.783	0.42	0	0.00	0.77	0.21	1.09	0.09	7.59	0.10
<b>Brejo</b>	409.68	2.01	391.491	3.78	0	0.00	0.27	0.07	16.06	1.34	1.86	0.02
<b>Restinga</b>	34.141	0.17	34.141	0.33	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
<b>Cultivo</b>	24.549	0.12	0	0.00	0	0.00	0	0.00	4.83	0.40	19.72	0.26
<b>Pátio</b>	1.202	0.01	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	1.2	0.02
<b>Floresta</b>	6958.36	34.17	3137.332	30.31	347.91	46.84	63.54	17.24	535.17	44.79	2874.4	37.31
<b>Edificação</b>	5505.29	27.04	3814.808	36.85	171.74	23.12	145.02	39.35	167.97	14.06	1205.8	15.65
<b>Total</b>	<b>20361.9</b>	<b>7</b>	<b>10351.66</b>	<b>100.00</b>	<b>742.76</b>	<b>100.00</b>	<b>368.54</b>	<b>100.00</b>	<b>1194.9</b>	<b>100.00</b>	<b>7704.13</b>	<b>100.00</b>

Com relação à demografia, segundo o IBGE (2010), o município de Maricá possui uma densidade demográfica de  $3,52 \text{ hab.ha}^{-1}$  ( $351,55 \text{ hab/km}^2$ ) (IBGE, 2010). Entretanto, ao avaliar a densidade demográfica somente da área das BHs, a densidade demográfica aumenta para  $5,11 \text{ hab.ha}^{-1}$  ( $510,57 \text{ hab/km}^2$ ). Ao considerar-se apenas as áreas ocupadas por edificações, a densidade demográfica aumenta substancialmente para  $18,88 \text{ hab.ha}^{-1}$  ( $1.888,44 \text{ hab/km}^2$ ). A Figura 38 apresenta o mapa demográfico da área estudada.



**Figura 38:** Densidade demográfica das Bacias Hidrográficas que deságuam na lagoa de Araçatiba, Maricá (RJ).

Na análise individual de cada BH, embora seja a BH com maior extensão territorial e maior proporção de ocupação do solo por edificações a BH do Canal de Itaipuaçu não é a bacia de maior densidade demográfica da área estudada. Com uma densidade de  $6,53 \text{ hab.ha}^{-1}$ , a bacia ocupa a segunda posição, ficando atrás da BH do Rio Camburi D, que possui densidade demográfica de

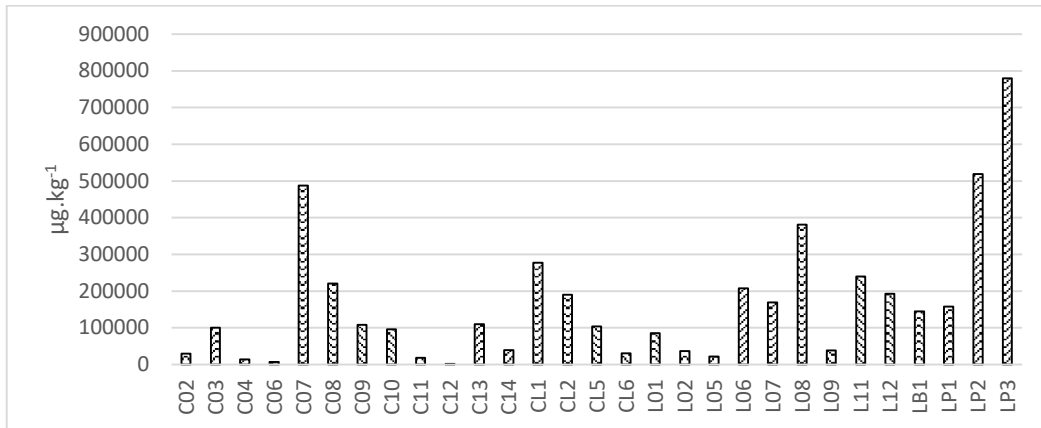
7,04 hab.ha<sup>-1</sup>. As demais bacias estudadas apresentaram densidades demográficas consideravelmente menores: BH Rio Camburi E (4,22 hab.ha<sup>-1</sup>), BH do Rio Buris (4,21 hab.ha<sup>-1</sup>) e BH do Rio Mombuca (3,33 hab.ha<sup>-1</sup>). Este cenário se deve ao fato de estas serem as BH com menor proporção de ocupação do solo por edificações.

Contudo, se ao considerar-se apenas as áreas edificadas (urbana), as densidades demográficas aumentam consideravelmente em todas as BH e o ranking de densidade demográfica se inverte, sendo a BH do Rio Buris com maior densidade demográfica 29,96 hab.ha<sup>-1</sup>, seguida pelas BH do Rio Mombuca, com 21,28 hab.ha<sup>-1</sup>, BH do Rio Camburi E, com 18,25 hab.ha<sup>-1</sup>, BH do Rio Camburi D, com 17,9 hab.ha<sup>-1</sup> e a BH do Canal de Itaipuaçu com 17,7 hab.ha<sup>-1</sup>.

### Hidrocarbonetos

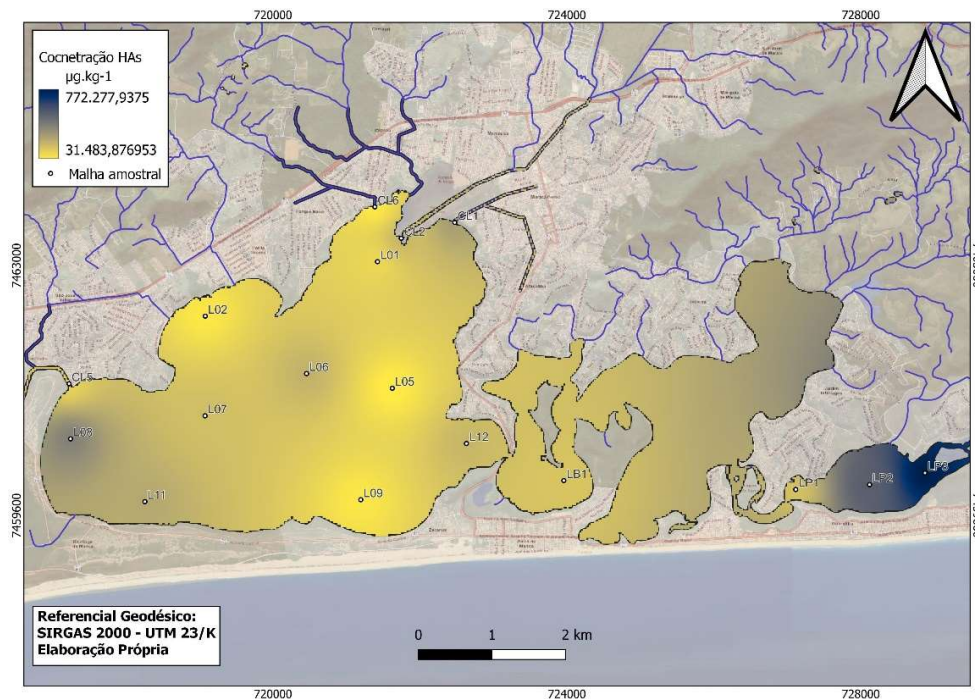
Os hidrocarbonetos são um dos mais significativos contaminantes ambientais com propriedades mutagênicas e carcinogênicas para todos os organismos vivos e seus impactos e monitoramento são alvo de estudos em todo o mundo (SUSHKOVA et al., 2018). Dezesesseis compostos de HPA são controlados obrigatoriamente em todo o mundo e são regulamentados por legislação devido à sua carcinogenicidade, mutagenicidade e toxicidade (WENZL et al., 2006; YAN et al., 2004).

A Figura 39 apresenta um resumo das concentrações de HAs e HPAs detectados nas amostras estudadas. Com relação aos HAs, foram analisados 35 compostos e as concentrações variaram de 1.628,19 µg.kg<sup>-1</sup> (C12) a 779.562,44 µg.kg<sup>-1</sup> (LP3). Nos canais essa variação foi de 1.628,19 µg.kg<sup>-1</sup> (C12) a 486.944,46 µg.kg<sup>-1</sup> (C07), na conexão entre os canais e lagoa os valores variaram de 30.750,59 µg.kg<sup>-1</sup> (CL6) a 190.282,97 µg.kg<sup>-1</sup> (CL1) e na lagoa de Araçatiba o menor valor encontrado foi de 21884,14 µg.kg<sup>-1</sup> (L05) e o maior foi de 381.181,83 µg.kg<sup>-1</sup> (L08). A figura 4 apresenta a distribuição dos HAs no complexo lagunar de Maricá. Com base no RTA e IPC, é possível verificar que a maior contribuição de HAs para os sistemas aquáticos de Maricá é de fonte alóctone e biogênica (plantas superiores).



**Figura 39:** Concentração da ΣHAs nos pontos amostrados.

A Figura 40 apresenta a distribuição dos HAs nas lagoas do Padre, Jacaróá/Barra e Araçatiba. É possível observar maiores concentrações de HAs concentradas nas proximidades com as conexões com o mar aberto. Os pontos LP1, LP2 e LP3 estão localizados na lagoa do Padre, que é uma Lagoa rasa que recebe aporte da água vinda da Lagoa de Guarapina e de canal que desagua nela. Já o L08, situado na porção oeste da Lagoa de Araçatiba, está próximo da conexão do canal de Itaipuaçu.

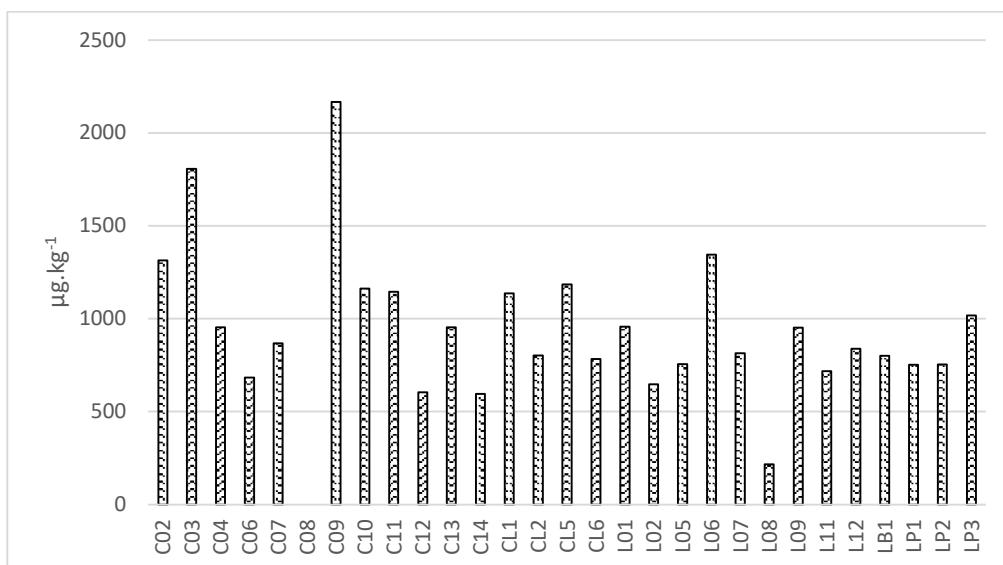


**Figura 40:** Distribuição da ΣHAs no complex lagunar de Maricá(RJ).

Quanto aos HPAs, foram analisados 21 compostos e as concentrações variaram de 216,45  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  (L08) a 2.166,60  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  (C09) (Figura 41). Baumard et al (1998) classificaram sedimentos com concentrações de ΣHPAs entre 0 e 100  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  como pouco contaminados, entre 100 e 1000  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  moderadamente contaminados e acima de 1000  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  como contaminação alta. Aproximadamente 1/3 dos pontos amostrados (9 pontos) apresentaram contaminação alta, sendo a maioria localizados nos canais e conexão entre canais e lagoa. Todos os demais pontos foram classificados como de contaminação “moderada”. Nenhum ponto apresentou nível de contaminação “baixa”, utilizando a metodologia acima mencionada.

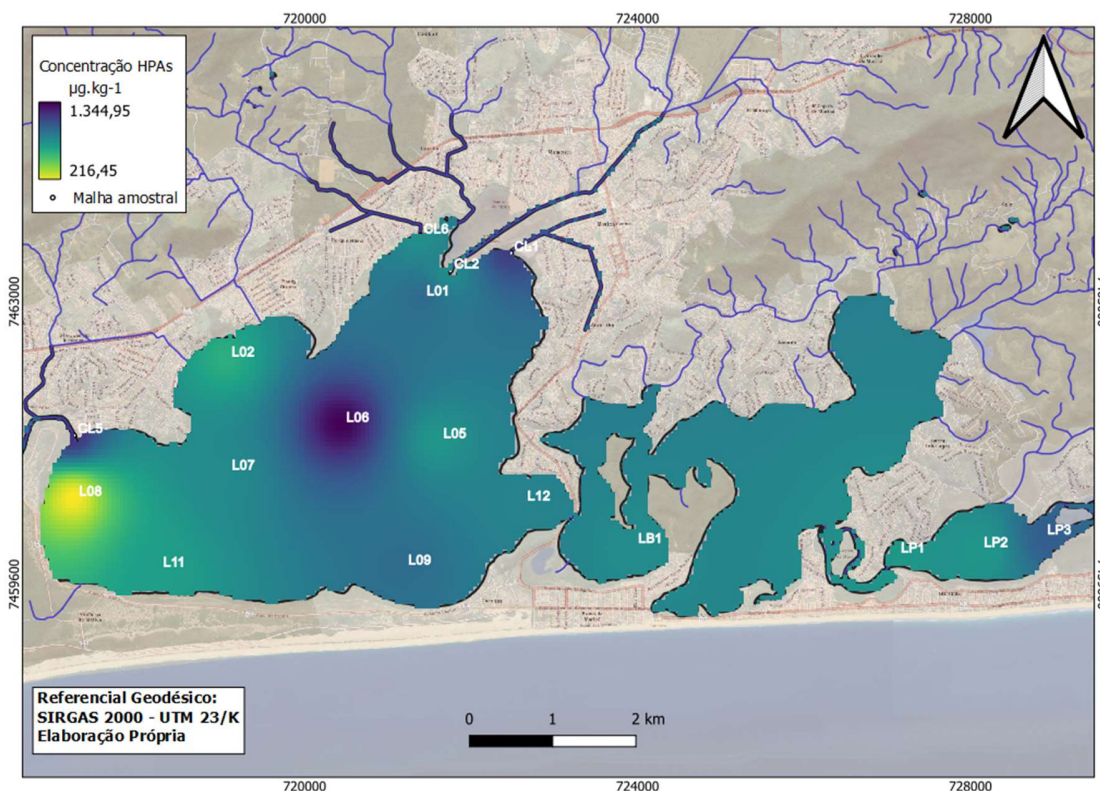
Quanto às fontes de HPAS, a razão Flt / (Flt + Py) apontou que praticamente todos os pontos apresentaram como fonte de HPAs a combustão de grama, madeira ou carvão (apêndice I – tabela suplementar 1).

Alguns compostos foram encontrados em concentrações elevadas, com valores acima do permitido pela legislação brasileira. Para os pontos de monitoramento “C” e “CL”, as concentrações de Fluoreno excederam as concentrações permitidas pela legislação (19  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) em todos os pontos monitorados (apêndice I - tabela suplementar 2). A concentração média de Fluoreno nos pontos “C” e “CL” foram de 111,35 e 111,11  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , respectivamente, valores quase 6 vezes superior ao permitido para substratos nível 1 da CONAMA 454. O composto 2-metil-naftaleno foi possível de ser determinado apenas em três dos onze pontos de monitoramento “C” e um ponto de monitoramento “CL”. No entanto, os quatro pontos apresentaram valores aproximadamente 1,8x acima do permitido pela legislação brasileira para substrato nível 1 (70  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ). Embora determinado em apenas 4 dos 11 pontos “C” e 2 dos 4 pontos “CL”, a concentração de Antraceno encontrada nestes pontos foi aproximadamente 12,5x maior do que o permitido para substratos nível 1 pela legislação é de 16  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ .



**Figura 41:** Concentração da ΣHPAs nos pontos amostrados.

Diferentemente dos HAs, os HPAs apresentaram maiores valores na região central da Lagoa (L06), com uma concentração elevada nessa região (Figura 42). O ponto L06 apresentou concentração de Antraceno aproximadamente 12,5x maior do que o permitido para substratos nível 1. A concentração de Antraceno encontrada no ponto L06 foi de 201,68  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  e o valor permitido pela legislação é de 16  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ . Em relação à concentração total de HPAs nos pontos das lagoas, embora os valores tenham ficado dentro do permitido pela legislação (4,000  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) para todos os pontos, vale ressaltar que os compostos 2-metil-naftaleno, Antraceno, Benzo(a)pireno e Dibenzo(a,h)antraceno não foram possíveis de serem determinados na maioria das amostras e seus valores contribuiriam para o aumento da concentração total nas amostras. A Tabela suplementar 1 (apêndice I) apresenta o resumo das concentrações dos HPA's encontrados em todos os pontos monitorados neste estudo.



**Figura 42:** Distribuição da  $\Sigma$ HPAs no complex lagunar de Maricá(RJ).

Para os pontos de monitoramento localizados na Lagoa (L), as concentrações de Fluoreno excederam as concentrações permitidas pela legislação ( $19 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ) em todos os pontos monitorados. A concentração média de Fluoreno nos pontos “L” foi de  $111,37 \mu\text{g.kg}^{-1}$ , valor quase 6 vezes superior ao permitido para substratos nível 1 da CONAMA 454. O composto 2-metil-naftaleno foi possível de ser determinado apenas em dois dos nove pontos de monitoramento. No entanto, os dois pontos apresentaram valores acima do permitido para substrato nível 1 pela legislação brasileira. A concentração média dos dois pontos foi  $124,12 \mu\text{g.kg}^{-1}$ , valor aproximadamente 1.8x maior que o permitido pela legislação ( $70 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ).

Leão Gil et al (2023) fizeram um estudo sobre micro contaminantes em ambientes aquáticos costeiros brasileiros, analisando a ocorrência, distribuição geográfica e procedimentos analíticos utilizados. Num total de 102 estudos revisados, 59 foram sobre hidrocarbonetos, 21 sobre esteróis, oito sobre estrogênios, 9 de fármacos e produtos de cuidados pessoais e quatro de

PCBs. Em relação aos HPAs e HAs, foram encontrados estudos na Lagoa dos Patos (RS) e complexo lagunar de Mundaú-Manguaba (AL). Os HAs variaram de 17,8 a 4510,6  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  e 1.100 a 129.600  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  na lagoa dos Patos e no complexo lagunar de Mundaú-Manguaba, respectivamente. Já os HPAs variaram de 37,7 a 11779,9  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  na lagoa dos Patos e de 2,9 - 231,3  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  no complexo lagunar de Mundaú-Manguaba. O estudo na lagoa dos Patos analisou 23 HPAs, enquanto o estudo no complexo lagunar de Mundaú-Manguaba estudou apenas os 16 HPAs prioritários determinados pela agência ambiental dos Estados Unidos.

Em comparação com estudos de hidrocarbonetos em lagoas costeiras de outros estados e países (Tabela 5), a concentração média de HPAs esteve na faixa das encontradas na Lagoa dos Patos (RS), Lagoas na Itália e Nova Iorque. As diferenças nas concentrações encontradas no presente estudo com os demais estudos realizados em lagoas brasileiras podem estar relacionadas a quantidade de compostos analisados.

**Tabela 5:** Estudos sobre HPAs em lagoas costeiras no Brasil e no mundo.

Autores	Local	quantidade de HPAs	concentração ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )
Presente estudo	Lagoa de Araçatiba (Maricá, RJ), Brasil	21	216,45 a 1.344,95
Silva et al, 2013	Complexo estuarino-lagunar de Mundaú-Manguaba (AL), Brasil	16	29,2 a 222,7
Medeiros et al, 2005	Lagoa dos Patos (RS), Brasil	23	37,7 a 11.779,9
Pitacco et al, (2018)	Valli di Comacchio, Itália	16	100,3 a 1087,9
Barhoumi et al 2013	Bizerte Lagoon, Tunisia	14	16,9 to 394,1
Gonçalves et al (2016)	Ria Formosa, Portugal	16	$\leq 100$
Marini & Frapiccini, (2104)	Lesina, Itália	16	4,4 a 4.485,9
Potapova, Desianti & Enache (2016)	Lagoas costeiras de New Jersey e Nova Iorque	N/I	468,4 a 6766,1

N/I: Não informado.

Os estudos sobre HPAs mostram que quando liberados no meio aquático, estes se associam ao material particulado presente na coluna d'água, ou aderem fortemente ao sedimento, comportamento este decorrente da sua baixa solubilidade em água e natureza hidrofóbica. A biota aquática pode incorporar hidrocarbonetos de sedimentos subaquáticos e material particulado em

suspensão na coluna de água e fontes de alimento (AZEVEDO NETTO et al., 2022). A capacidade de assimilação do organismo não depende exclusivamente da presença de compostos poluentes, mas também de vários parâmetros fisiológicos e ambientais (taxa de filtração, metabolismo, físico-química da coluna de água etc (AZEVEDO NETTO et al., 2022). Assim, o biomonitoramento representa uma abordagem eficaz para avaliar a contaminação.

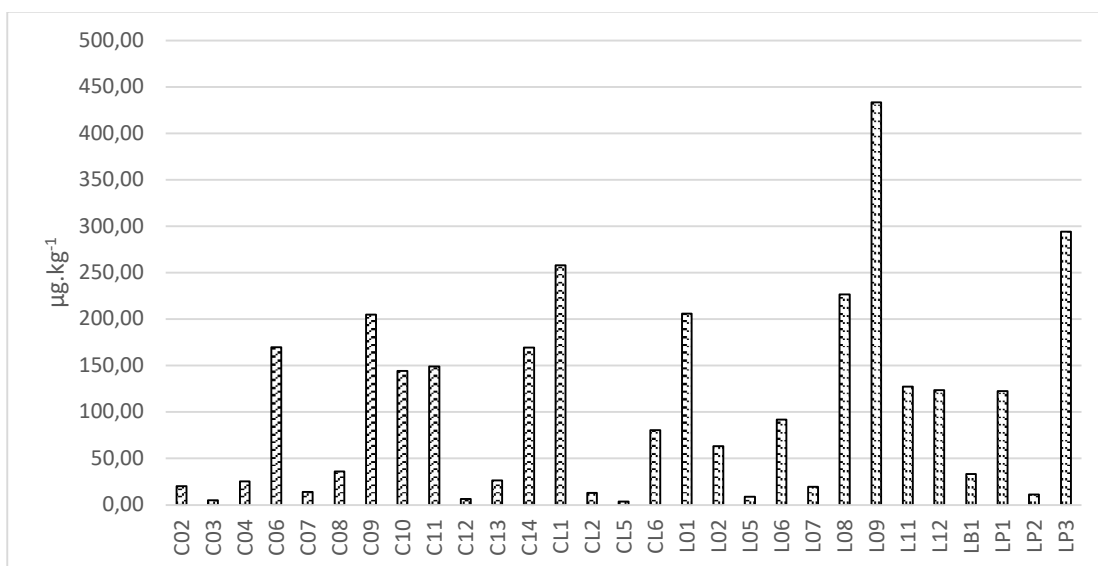
A dinâmica de assimilação do HPA é influenciada pelo caráter hidrofóbico destes compostos. Sua tendência a se associar com outras partículas flutuantes presentes na coluna d'água favorece seu acúmulo em partículas flutuantes e no tecido lipídico dos organismos (Rubio-Clemente *et al.* 2014). Animais filtradores estão entre os mais afetados e com maior potencial de bioacumulação destes compostos em seus organismos. Alguns destes animais possuem elevado potencial para alimentação humana, atuando como fonte de contaminação para os seres humanos. Entre os principais organismos filtradores consumidos pelo Homem, os mexilhões são menos seletivos em seu processo de filtração, seriam um dos mais propensos à assimilação e bioacumulação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (KEHRIG et al., 2006).

#### POPs (Piretróides, OCs, PCBs e PBDEs)

Os piretróides são, atualmente, os inseticidas mais utilizados, pois apresentam baixa toxicidade em mamíferos, baixo impacto ambiental, são efetivos contra um largo espectro de insetos e são necessárias baixas quantidades para exercerem sua ação. No entanto, em alguns casos, a utilização de piretróides tem aumentado os riscos à pássaros e/ou mamíferos. Ainda, ensaios laboratoriais demonstraram que os piretróides são muito tóxicos para peixes, abelhas e artrópodes aquáticos, tais como lagostas e camarões. Dessa forma, podem agir em outras espécies expostas acidentalmente durante a aplicação do produto ou ingestão de alimentos contaminados. Embora presentes nas amostras de substrato do presente estudo (0,07 (C03) a 15,9 (LP1)  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , com maiores concentrações para o L-cialotrina (5,18  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )), as concentrações encontradas de piretróides foram baixas, quando comparadas com a literatura. Estes resultados representam bem as características econômicas da cidade de Maricá, já que a agricultura apresenta baixíssima contribuição na atividade econômica do município, diminuindo consideravelmente a possibilidade de contaminações graves destes compostos (KANTHASAMY 2005).

Em relação aos pesticidas organoclorados, o cenário encontrado apresenta maior preocupação quanto às concentrações encontradas nas amostras. A resolução CONAMA 454 estabelece o monitoramento e limites máximos de 11 compostos organoclorados em substrato. Destes onze compostos, quatro apresentaram níveis dentro do permitido pela legislação brasileira (clordano alfa, clordano gama e endrin e DDE). No entanto, outros 5 compostos apresentaram concentrações muito acima do permitido pela legislação. O pesticida Dieldrin possui limite máximo permitido de  $0,71 \mu\text{g.kg}^{-1}$ , no entanto os pontos C3, C10 e CL2 apresentaram concentrações que variaram entre  $0,87$  e  $4,48 \mu\text{g.kg}^{-1}$ , valor aproximadamente 6,3 vezes superior ao permitido (apêndice I - tabela suplementar 3).

A Figura 43 apresenta as concentrações de pesticidas nas amostras analisadas. As concentrações do somatório dos pesticidas variaram de  $3,6$  (CL5) a  $433,26$  (L09)  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , sendo que entre os OCs o Epóxido de heptacloro apresentou maiores valores (entre ND a  $429,48 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ) (apêndice I - tabela suplementar 3).



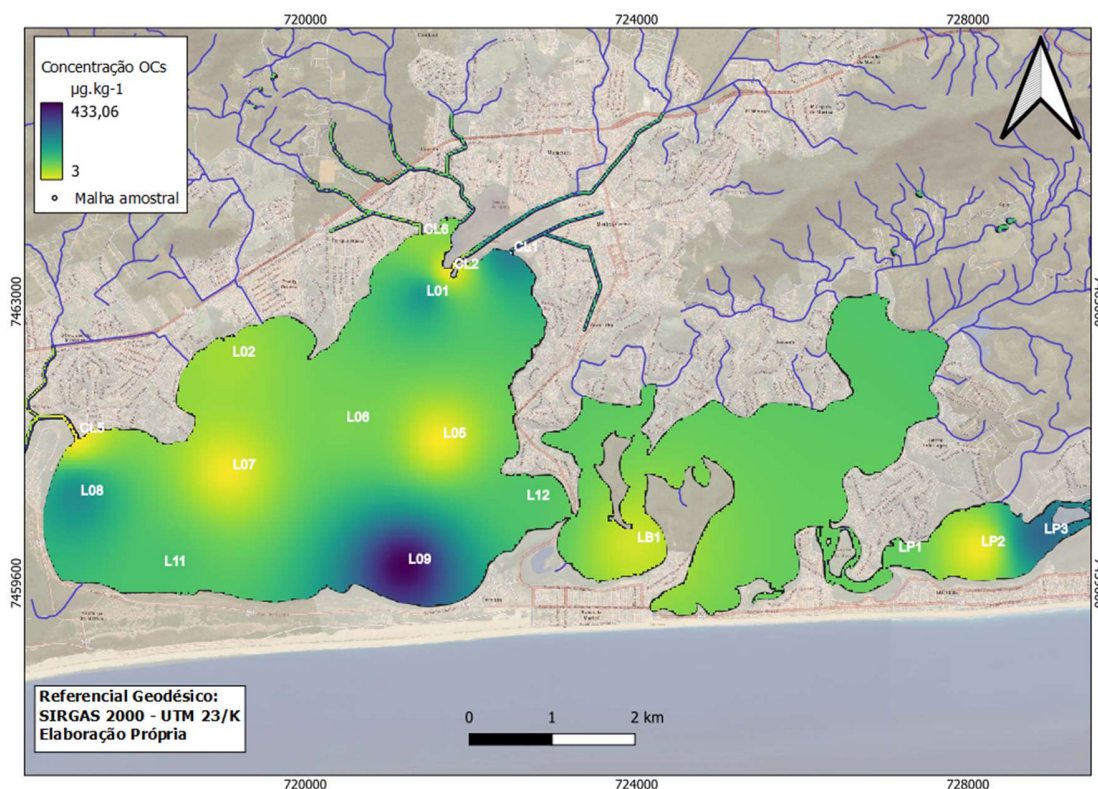
**Figura 43:** Concentração do  $\Sigma$ Pesticidas nos pontos amostrados.

Dieldrin foi sintetizado pela primeira vez em 1946 nos laboratórios de Julius Hyman & Company em Denver, EUA pela reação de Diels-Alder; assim, dieldrin recebeu o nome desta

reação. A produção de Dieldrin começou 2 anos após a primeira síntese e foi distribuída comercialmente como inseticida em 1950. Dieldrin foi amplamente utilizado como inseticida em todo o mundo até meados da década de 1970, principalmente para o controle de pragas do solo, como cupins, gafanhotos, gafanhotos, besouros e pragas têxteis e para o tratamento de sementes. Dieldrin era um inseticida de solo muito eficaz, especialmente para culturas perenes, como cana-de-açúcar, palmeira e banana. Dieldrin também tem sido usado para controlar moscas tsé-tsé e outros vetores de doenças tropicais, incluindo malária, febre amarela, doença de Chagas, febre de Oraya, doença do sono africana, oncocercose e filariose. Além disso, o dieldrin foi utilizado industrialmente para proteger cabos elétricos e telefônicos e preservar a madeira (KANTHASAMY et al., 2005).

Já para as três isoformas de hexaclorociclohexano (beta, delta e gama) a situação evidencia um cenário de contaminação mais proeminente. As três formas de hexaclorociclohexano (HCH) possuem limite máximo estabelecidos pela CONAMA 454 de  $0,32 \mu\text{g.kg}^{-1}$ , no entanto, as amostras apresentaram concentrações que variaram entre  $0,52$  a  $19,26 \mu\text{g.kg}^{-1}$  (ponto CL6), valor quase 51 vezes superior ao limite máximo permitido pelo órgão regulador.

A Figura 44 mostra a distribuição dos OCs nas lagoas de Maricá. Verifica-se uma maior concentração do OCs na porção sul da Lagoa de Araçatiba, região ocupada por uma colônia de Pescadores locais.



**Figura 44:** Distribuição da  $\Sigma$ OCs no complex lagunar de Maricá(RJ).

Estudos sobre a presença e distribuição de OCs em lagoas costeiras indicam concentrações bem inferiores às encontradas no presente estudo (Tabela 6). Cabe ressaltar que a quantidade de compostos analisados nesta pesquisa foi superior a dos demais estudos encontrados.

**Tabela 6:** Estudos sobre OCs em lagoas costeiras no Brasil e no mundo.

Autores	Local	quantidade de OCs	concentração ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )
Presente estudo	Lagoa de Araçatiba (Maricá, RJ), Brasil	21	216,45 a 1.344,95
Pitaco et al, 2018	Valli di Comacchio, Itália	8	0 a 11,3
Nag et al. 2020	Chilika Lake, Índia	16	0
GONZÁLEZ-FARIAS et al, 2002	Lagoas de Agiabampo e Bacorehuis, México	14	22,07 a 40,96
GALINDO-REYES et al, 1999	Ohuira Bay, Califórnia, EUA	2	0 a 80,6
LEAL-ACOSTA et al, 2022	Sistema lagunar Chacahua-Pastoria, México	16	0 a 43,18

### Bifenilas policloradas

PCBs e PBDEs são compostos usados como retardantes de chama, isolantes térmicos, tintas, dentre outras utilidades. Os PCBs são derivados do petróleo, que devido sua estabilidade térmica e química, foram muito utilizados na indústria como lubrificantes hidráulicos, fluidos elétricos, revestimentos de superfície (adesivos e tintas), etc. (Wang et al., 2015). Entretanto, sua estabilidade química, potencial de toxicidade, persistência, lipofilicidade (alto Kow), transporte de longo alcance e capacidade de bioacumulação fez com que fosse banido, junto com outros contaminantes, por muitos países com a Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), em 2001.

Desde então, esta lista dos POPs vem sendo atualizada a cada conferência das partes signatárias e novos compostos têm sido adicionados, como na conferência da Dinamarca (COP 15) realizada em 2009, onde o número de POPs aumentou para 21. O Brasil ingressou na lista de países que também proíbe a produção e uso de PCBs e outros POPs desde 2004 (CONAMA, 2006). Contudo, embora a produção e o uso de PCBs tenham sido proibidos na legislação brasileira, quantidades consideráveis de PCBs estão armazenadas em lixões sem nenhum método de controle (Penteado & Vaz, 2001).

As concentrações de PCBs variaram de ND (C02, C08, C12, CL5 e LP3) a 56,99  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  (L05), sendo o PCB28 o de maior contribuição. Já os PBDEs variaram de ND (C07, C12, CL6 e LB1) a 10,15  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  (C13). Dentre os PBDEs, o BDE100 apresentou maiores concentrações, tendo sido quantificado em 6,92  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  deste composto no C13 (apêndice I - tabela suplementar 3).

### Contaminantes Emergentes – CEs

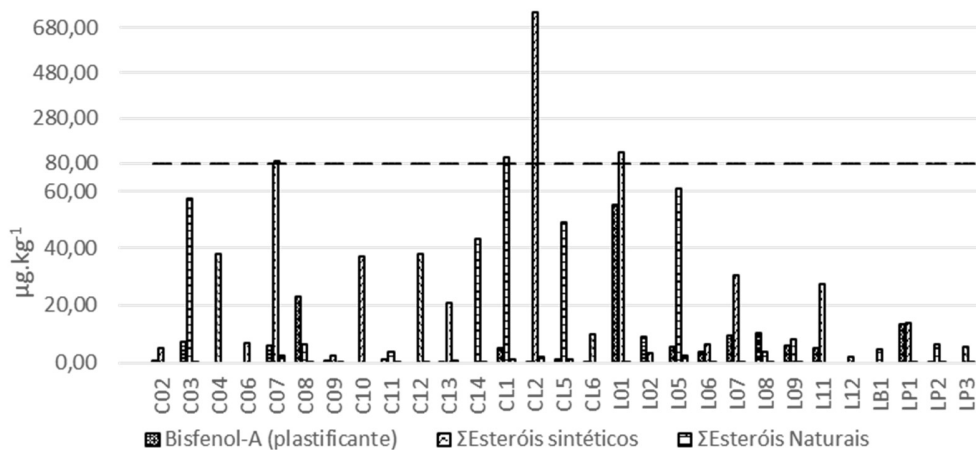
Os CEs analisados foram o Bisphenol-A (plastificante) e esteróis, compostos por hormônios sintéticos *Diethylstilbestrol*, *Dienestrol*, *17 $\alpha$ -Ethinylestradiol*, *Mestranol*, *Ethisterone* (contraceptivos), *17 $\alpha$ -Methyltestosterone*, *Trenbolone*, *Oxandrolone* (anabolizantes) e *Megestrol* (tratamento câncer e outras terapias) e naturais (*5 $\alpha$ -Androstran-3 $\beta$ -ol* e estrona).

O Bisphenol-A vem sendo produzido há mais de 50 anos tendo como principais finalidades a produção plásticos policarbonato, resinas e como aditivo antioxidante na produção de cloreto de

polivinila (PVC), papéis térmicos de recibos e papel higiênico e guardanapos produzidos a partir de papéis reciclados altamente contaminados (Huang et al., 2012; Molina-Molina et al., 2019). Devido a ineficiência na gestão dos resíduos, esses compostos acabam alcançando os corpos hídricos e ambientes costeiros, podendo entrar na cadeia alimentar, causando efeitos adversos à biota e saúde humana, atuando como desreguladores endócrinos (Liu et al., 2010).

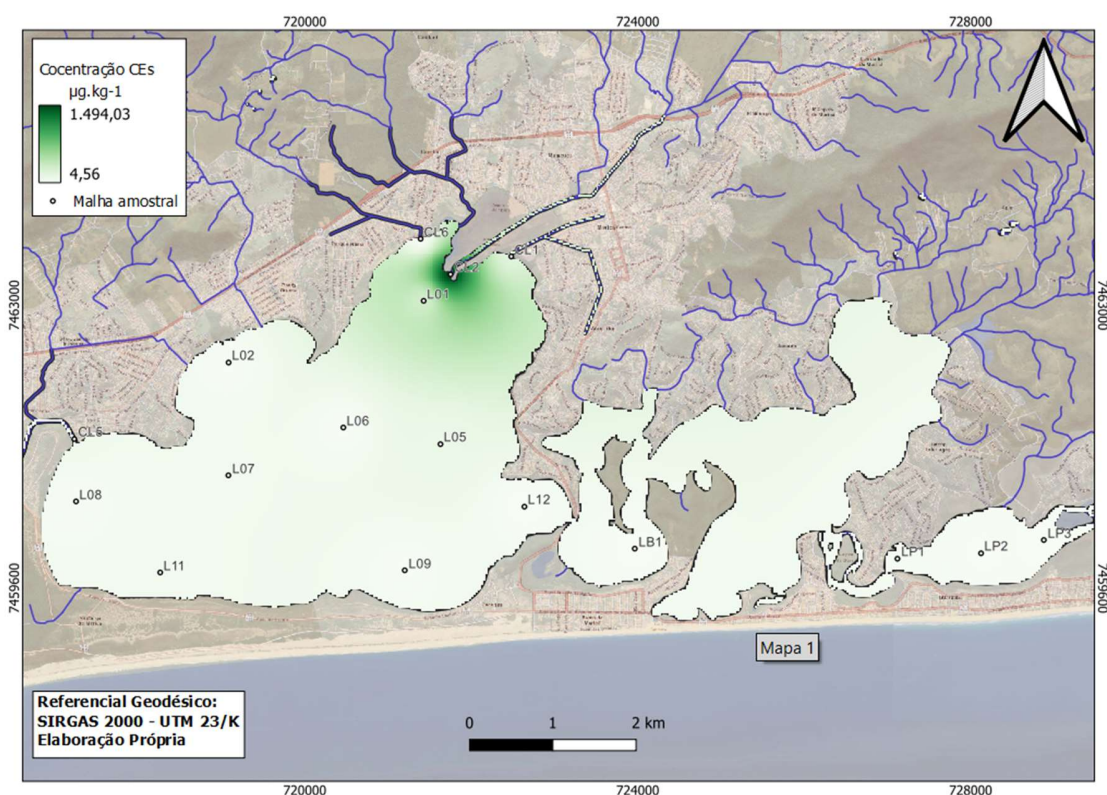
Já os hormônios sintéticos alcançam os ambientes costeiros por meio de descargas de águas residuais tratadas e não tratadas, uma vez que os tratamentos convencionais de águas residuais são incapazes de remover completamente estes contaminantes (Ratola et al., 2012).

A Figura 45 apresenta a concentração desses compostos nos sedimentos amostrados. O bisfenol-A variou de <LD a 55,22  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  (L01), já os esteróis usados como contraceptivos foram os CEs que apresentaram maiores concentrações, com valores entre 1,21 (L12) a 730,88 (CL2)  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , com destaque para o Mestranol, que foi detectado na concentração de 688,80  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  no CL12. Entre os esteróis anabolizantes os valores variaram entre 0,069 (C04, C10, C11, C12, C14, CL6 e LP3) a 28,11 (CL5)  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ . Já os esteróis naturais os valores variaram de <LD a 2,69  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  (L05). O ponto mais impactado por CEs foi o CL02, localizado na conexão entre o rio Mumbuca com a lagoa (apêndice I - tabela suplementar 4).



**Figura 45:** Concentrações dos CEs nos sedimentos ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )

A Figura 46 mostra a distribuição dos CEs no Sistema lagunar de Maricá. Diferentemente dos demais contaminantes o bisfenol-A e esterois analisados estão sendo consumidos e descartados no ambiente pela população local diariamente. O CL2 e L01 são os pontos localizados na saída do canal mais urbanizado da cidade, o rio mumbuca. Os CEs tendem a se adsorver ao material em suspensão e, devido ao gradiente de salinidade nessa região, podem passar por floculação, resultando na deposição junto aos sedimentos dessa região.



**Figura 46:** Distribuição da  $\Sigma$ CEs no complex lagunar de Maricá(RJ).

### Parâmetros físico-químicos dos sedimentos

As características físico-químicas dos sedimentos de um dado corpo hídrico influenciam diretamente na biota aquática e na disponibilidade de vários compostos orgânicos e inorgânicos nos compartimentos ambientais.

Com relação aos parâmetros físico-químicos dos sedimentos superficiais, os pontos localizados nos canais ou na conexão dos canais com a lagoa apresentaram uma predominância de

sedimentos grossos, enquanto os pontos localizados nas conexões entre os canais e lagoa e na lagoa apresentaram mais sedimentos finos em sua composição. Esse resultado era esperado por conta da hidrodinâmica dos canais, onde os sedimentos finos (lama e silte) são mais facilmente transportados pelos fluxos dos canais, e a lagoa ser o local de disposição final desses sedimentos finos carreados até ela.

As concentrações observadas para a MO apresentaram valores entre 2,11 (L02) a 192,31 (LP3)  $\text{mg.Kg}^{-1}$ , em todos os pontos amostrados com exceção do C1 e C5, localizados nos canais. Já os pontos localizados na conexão ou lagoa, apenas o CL5 apresentou valor superior a  $6,6 \text{ mg/Kg}^{-1}$ . Tendo em vista o caráter hidrofóbico dos POPs e CEs, estes compostos tendem a interagir com mais facilidade com a MO (Mei et al, 2020).

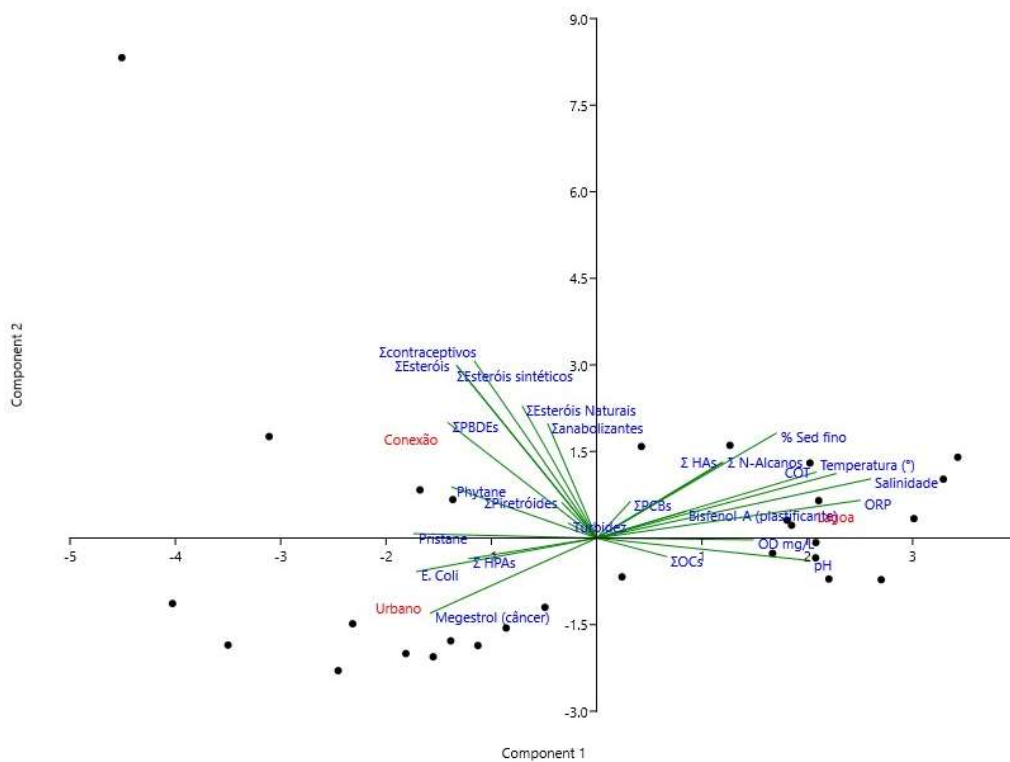
Já o COT, a resolução CONAMA 454/2012 estabelece o limite de 10% de COT nos sedimentos e, este parâmetro variou de 0,3% a 11,15% na área de estudo.

### Análise estatística

Por meio do mapeamento da ocupação do solo da cidade de Maricá, registrou-se um alto grau de preservação das áreas verdes mais ao norte do município. Por outro lado, nas áreas sul e sudoeste, sua ocupação já apresenta grande densidade. Em paralelo, ao se verificar a variação espacial dos compostos detectados, não ficou clara a razão causa e efeito das fontes existentes e dos poluentes detectados. Isto se deve, provavelmente, porque todos os poluentes tendem a ser direcionados aos cursos de rios através de ligações clandestinas e escoamento superficial em decorrências das chuvas. Este fato é confirmado na análise estatística performada. De acordo com a análise de componentes principais (ACP) calculada, a grande maioria dos POPs e CEs se apresentaram associados aos pontos situados nos canais e na foz destes, sugerindo que sua presença no ambiente está ligada diretamente a suas fontes.

Parâmetros como  $\text{O}_2$  dissolvido, Eh, Salinidade e pH se apresentaram inversamente proporcionais, uma vez que seus valores se apresentam mais elevados na Laguna. Por outro lado, pouca ou nenhuma associação foi encontrada entre os POPs e CEs e as matrizes ligantes como matéria orgânica ou sedimentos finos, sugerindo que sua deposição e acúmulo não se faz efetiva, talvez por conta da sua degradação, ainda que parcial. As concentrações de E. Coli. reforçam esta

ideia uma vez que seus níveis se apresentaram proporcionais, principalmente aos Hidrocarbonetos Poli Aromáticos, oriundos, provavelmente da queima de combustíveis fósseis dos transportes circulantes no centro da cidade de Maricá. Assim, através dos resultados obtidos e discutidos, entende-se que a presença dos POPs e CE's nos ambientes aquáticos de Maricá se faz pelo seu suprimento constante através do descarte de esgotos no centro urbano.



**Figura 47:** Resultado do teste ACP.

## **Conclusões**

A cidade de Maricá enfrenta, ao longo dos últimos anos, um aumento populacional significativo. Ainda assim a principal ocupação se concentra no setor doméstico, não havendo atividades industriais expressivas. Por outro lado, o presente trabalho verificou que a cidade, apesar de ainda

ausência de empreendimentos industriais ou agrícolas, já apresenta uma série de compostos contaminantes nos seus cursos de água, próprios de centros altamente desenvolvidos. As elevadas concentrações de OCs em alguns pontos indicam como esses compostos são persistentes no ambiente. Os impactos da presença destes poluentes se dão, geralmente, através do contato crônico das espécies que nestes ambientes vivem. Assim, entende-se que para que o município se desenvolva dentro dos preceitos de sustentabilidade socioambiental, este deve adequar sua estrutura de saneamento básico de forma a não impactar ainda mais a sua biodiversidade.

## Referências

AEPPLI, C., NELSON, R.K., RADOVIĆ, J.R., CARMICHAEL, C.A., VALENTINE, D.L., REDDY, C.M., 2014. Recalcitrance and degradation of petroleum biomarkers upon abiotic and biotic natural weathering of Deepwater Horizon oil. *Environ. Sci. Technol.* 48 (12), 6726–6734.

ALKIO, M. et al. Stress responses to polycyclic aromatic hydrocarbons in *Arabidopsis* include growth inhibition and hypersensitive response-like symptoms. ***Journal of Experimental Botany***, v. 56, n. 421, p. 2983–2994, 1 nov. 2005.

AMJADIAN, K.; SACCHI, E.; RASTEGARI MEHR, M. Heavy metals (HMs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (HPAs) in soils of different land uses in Erbil metropolis, Kurdistan Region, Iraq. ***Environmental Monitoring and Assessment***, v. 188, n. 11, p. 605, 5 nov. 2016.

ANDERSSON, R.A., MEYERS, P.A., 2012. Effect of climate change on delivery and degradation of lipid biomarkers in a Holocene peat sequence in the Eastern European Russian Arctic. *Org. Geochem* 53, 63e72.

AZEVEDO NETTO, A. et al. Dinâmica de distribuição e fontes potenciais de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos para sedimentos de superfície e bivalves de um estuário altamente antropizado. ***Sistemas & Gestão***, v. 17, n. 1, 19 maio 2022.

BAMFORTH, S. M.; SINGLETON, I. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions. ***Journal of Chemical Technology & Biotechnology***, v. 80, n. 7, p. 723–736, jul. 2005.

BARHOUMI, Badreddine et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from the Bizerte Lagoon, Tunisia: levels, sources, and toxicological significance. ***Environmental monitoring and assessment***, v. 186, p. 2653-2669, 2014.

BÍCEGO, M. C. et al. Poluição por petróleo. Poluição Marinha. Interciência Ltda., Rio de Janeiro, 2008.

BOURBONNIERE, R.A., TELFORD, S.L., ZIOLKOWSKI, A., LEE, J., EVANS, M.S., MEYERS, P.A., 1997. Biogeochemical marker profiles in cores of dated sediments from large North American lakes. In: Eganhouse, R.P. (Ed.), *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*. American Chemical Society, pp. 133e150.

CAVALCANTE, R.M., FILHO, M.N.S., VIANA, R.B., OLIVEIRA, I.R.N., NASCIMENTO, R.F., SILVEIRA, E.R., FREIRE, G.S.S., 2008. Utilization of solid-phase extraction (SPE) for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental aqueous matrices. *Quim Nova* 30, 560–564. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300010>.

CAVALCANTE, R.M., SOUSA, F.W., NASCIMENTO, R.F., SILVEIRA, E.R., FREIRE, G.S.S., 2009. The impact of urbanization on tropical mangroves (Fortaleza, Brazil): evidence from HPA distribution in sediments. *J. Environ. Manag.* 91 (2), 328–335. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.020>.

CHARLENE, M. N.; WESTON, D. P.; LYDY, M. J. Pyrethroid insecticide transport into Monterey Bay through riverine suspended solids. *Archives of environmental contamination and toxicology*, v. 63, p. 461-470, 2012.

CHAUHAN, A. et al. Bacterial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: strategies for bioremediation. **Indian Journal of Microbiology**, v. 48, n. 1, p. 95–113, 1 mar. 2008.

COMMENDATORE, M.G., ESTEVES, J.L., 2004. Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina). *Mar. Pollut. Bull.* 48, 910e918Contam. Toxicol. <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2475-5>.

de Wit CA. An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere* 2002;46:583–624.

DE MORAIS PCV, GAMA AF, FERNANDES GM, OLIVEIRA AHB, LIMA MFB, DOS SANTOS FR, MARTINS DA, NASCIMENTO RF, CAVALCANTE RM. Emerging and Traditional Organic Markers in Areas with Multiple Anthropogenic Activities: Development of an Analytical Protocol and Its Application in Environmental Assessment Studies. **Bull Environ Contam Toxicol.** 2019 Jan;102(1):66-76. doi: 10.1007/s00128-018-2475-5. Epub 2018 Oct 29. PMID: 30374587.

DISNER, G. R.; CESTARI, M. M. Mutagenicidade do naftaleno através do teste do micronúcleo: estudo em modelo animal (*Astyanax altiparanae*) e vegetal (*Tradescantia pallida purpurea*). **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 7, n. 2, p. 6–15, 24 nov. 2016.

DUAVÍ, W. C., GAMA, A. F., MORAIS, P. C., DE OLIVEIRA, A. H., NASCIMENTO, R. F.

D., & CAVALCANTE, R. M. Contamination of aquatic environments by "Urban Pesticides": The case of Cocó and Ceará rivers, Fortaleza-Ceará, Brazil. *Química Nova*, v. 38, p. 622-630, 2015.

EOM, I. C. et al. Ecotoxicity of a polycyclic aromatic hydrocarbon (HPA)-contaminated soil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 67, n. 2, p. 190–205, jun. 2007.

GABARRÓN, S., GERNJAK, W., VALERO, F., BARCELÓ, A., PETROVIC, M., & RODRÍGUEZ-RODA, I. Evaluation of emerging contaminants in a drinking water treatment plant using electro dialysis reversal technology. *Journal of hazardous materials*, v. 309, p. 192-201, 2016.

GAMA, A.F., CAVALCANTE, R.M., DUAVÍ, W.C., SILVA, V.P.A., NASCIMENTO, R.F., 2017. OCCURRENCE, DISTRIBUTION, AND FATE OF PESTICIDES IN AN INTENSIVE FARMING REGION IN THE BRAZILIAN SEMI-ARID TROPICS (JAGUARIBE RIVER, CEARÁ). *J. SOILS SEDIMENTS* 17 (4), 1160–1169. [HTTPS://DOI.ORG/10.1007/S11368-016-1597-9](https://doi.org/10.1007/S11368-016-1597-9).

GONÇALVES, C. et al. PAHs levels in Portuguese estuaries and lagoons: salt marsh plants as potential agents for the containment of PAHs contamination in sediments. **Regional Studies in Marine Science**, v. 7, p. 211-221, 2016.

HARITASH, A. K.; KAUSHIK, C. P. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (HPAs): A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1–3, p. 1–15, set. 2009.

HAYAKAWA, K. Environmental Behaviors and Toxicities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons. **CHEMICAL & PHARMACEUTICAL BULLETIN**, v. 64, n. 2, p. 83–94, 2016. <https://doi.org/10.1021/es500825q>.

HUANG, Y. Q, WONG, C. K. C., ZHENG, J. S., BOUWMAN, H., BARRA, R., WAHLSTRÖM, B., NERETIN, L. & WONG, M. H. Bisphenol A (BPA) in China: a review of sources, environmental levels, and potential human health impacts. **Environment international**, v. 42, p. 91-99, 2012.

HURTADO, C., DOMÍNGUEZ, C., PÉREZ-BABACE, L., CAÑAMERAS, N., COMAS, J., & BAYONA, J. M.. Estimate of uptake and translocation of emerging organic contaminants from irrigation water concentration in lettuce grown under controlled conditions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 305, p. 139-148, 2016.

JOHNSEN, A. R.; WICK, L. Y.; HARMS, H. Principles of microbial HPA-degradation in soil. **Environmental Pollution**, v. 133, n. 1, p. 71–84, jan. 2005.

JONKER, W., LAMOREE, M.H., HOUTMAN, C.J., HAMERS, T., SOMSEN, G.W. & KOOL, J. 2015. Rapid Activity - Directed screening of estrogens by parallel coupling of liquid

chromatography with a functional gene reporter assay and mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1406: 165–74

KANTHASAMY, A. G. et al. Dieldrin-Induced Neurotoxicity: Relevance to Parkinson's Disease Pathogenesis. *NeuroToxicology*, v. 26, n. 4, p. 701–719, ago. 2005.

KAYAL, S. I.; CONNELL, D. W. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and water from the Brisbane River estuary, Australia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 29, n. 5, p. 473–487, nov. 1989.

KEHRIG, H. A. et al. Total and methyl mercury in different species of molluscs from two estuaries in Rio de Janeiro State. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 17, n. 7, p. 1409–1418, dez. 2006.

KHODADOUST, A. P. et al. Removal of HPAs from highly contaminated soils found at prior manufactured gas operations. *Journal of Hazardous Materials*, v. 80, n. 1–3, p. 159–174, dez. 2000.

KUMAR, B. et al. Probabilistic health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in urban soils from a tropical city of India. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, v. 48, n. 10, p. 1253–1263, 24 ago. 2013.

LEÃO GIL, M., MELGAÇO, S., LIMA DA CUNHA, D., MAIA BILA, D., & MONTEIRO DA FONSECA, E. (2023). Contaminantes emergentes e indicadores de contaminação em ambientes costeiros brasileiros: ocorrência, distribuição geográfica e procedimentos analíticos utilizados. *Pesquisas Em Geociências*, 50(2), e131523. <https://doi.org/10.22456/1807-9806.131523>

LIU, Y., GUAN, Y., GAO, Q., TAM, N. F. Y., & ZHU, W. Cellular responses, biodegradation and bioaccumulation of endocrine disrupting chemicals in marine diatom *Navicula incerta*. *Chemosphere*, v. 80, n. 5, p. 592-599, 2010.

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. DE. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. *Saúde em Debate*, v. 42, n. 117, p. 518–534, jun. 2018.

MALLICK, S. Biodegradation of acenaphthene by *Sphingobacterium* sp. strain RTSB involving trans-3-carboxy-2-hydroxybenzylidenepyruvic acid as a metabolite. *Chemosphere*, v. 219, p. 748–755, mar. 2019.

MARINI, Mauro; FRAPICCINI, Emanuela. Do lagoon area sediments act as traps for polycyclic aromatic hydrocarbons?. *Chemosphere*, v. 111, p. 80-88, 2014.

MASTRAL, A. M. et al. Critical review on atmospheric HPA. Assessment of reported data in the Mediterranean basin. *Fuel Processing Technology*, v. 80, n. 2, p. 183–193, fev. 2003.

MCCARTHY, E. D.; CALVIN, K. Organic geochemical studies. I. Molecular criteria for hydrocarbon genesis, 2008.

MEDEIROS, Patricia Matheus et al. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. **Environment International**, v. 31, n. 1, p. 77-87, 2005.

MEIRE, R. O.; AZEREDO, A.; TORRES, J. P. M. Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Oecologia Brasiliensis**, v. 11, n. 2, p. 188–201, nov. 2007.

MELANCON, M. J.; LECH, J. J. Distribution and elimination of naphthalene and 2-methylnaphthalene in rainbow trout during short- and long-term exposures. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 7, n. 1, p. 207–220, dez. 1978.

MOLINA-MOLINA, J. M. et al. Determination of bisphenol A and bisphenol S concentrations and assessment of estrogen- and anti-androgen-like activities in thermal paper receipts from Brazil, France, and Spain. **Environmental research**, v. 170, p. 406-415, 2019.

MORAIS, P.C.V., GAMA, A.F., FERNANDES, G.M., OLIVEIRA, A.H.B., LIMA, M.F.B., SANTOS, F.R., MARTINS, D.A., NASCIMENTO, R.F., CAVALCANTE, R.M., 2018. Emerging and traditional organic markers in areas with multiple anthropogenic activities: development of an analytical protocol and its application in environmental assessment studies. *Bull. Environ.*

NOBORU NISHIGIMA, F.; WEBER, R. R.; BÍCEGO, M. C. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, n. 11, p. 1064–1072, nov. 2001.

OLIVEIRA, R. M. et al. Concentração residual de hexaclorociclohexano em área contaminada na Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brasil, após tratamento com óxido de cálcio. **Cad. Saúde Pública**, v. 12, n. 2, p. 447–453, 2003.

OMAR, T. F. T., ARIS, A. Z., YUSOFF, F. M., & MUSTAFA, S. An improved SPE-LC-MS/MS method for multiclass endocrine disrupting compound determination in tropical estuarine sediments. *Talanta*, v. 173, p. 51-59, 2017.

PACHECO, M.; SANTOS, M. A. Biotransformation, Endocrine, and Genetic Responses of *Anguilla anguilla* L. to Petroleum Distillate Products and Environmentally Contaminated Waters. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 49, n. 1, p. 64–75, maio 2001.

PIMENTEL, M.F., DAMASCENO, É.P., JIMENEZ, P.C., ARAÚJO, P.F.R., BEZERRA, M.F., DE MORAIS, P.C.V., CAVALCANTE, R.M., LOUREIRO, S., LOTUFO, L.V.C., 2016. Endocrine disruption in *Spherooides testudineus* tissues and sediments highlights contamination in a northeastern Brazilian estuary. *Environ. Monit. Assess.* 188, 1–13. <https://doi.org/10.1007/>

PITACCO, Valentina et al. Heavy metals, OCPs, PAHs, and PCDD/Fs contamination in surface sediments of a coastal lagoon (Valli di Comacchio, NW Adriatic, Italy): Long term trend (2002–2013) and effect on benthic community. **Marine pollution bulletin**, v. 135, p. 1221-1229, 2018.

PNUMA (Programa Ambiental das Nações Unidas) CN.524.2009. TRATADOS-4. Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, Estocolmo, 22 de maio de 2001. Adoção de alterações aos Anexos A, B e C pelas decisões SC-4/10, 4/11, 4/12, 4/13, 4/14, 4/15, 16/04, 17/04 e 18/04; 2009.

POTAPOVA, Marina; DESIANTI, Nina; ENACHE, Mihaela. Potential effects of sediment contaminants on diatom assemblages in coastal lagoons of New Jersey and New York States. **Marine Pollution Bulletin**, v. 107, n. 2, p. 453-458, 2016.

QUINTANA, X.D., MORENO-AMICH, R., COMÍN, F.A., 1998. Nutrient and plankton dynamics in a Mediterranean salt marsh dominated by incidents of flooding. Part 1: differential confinement of nutrients. *J. Plankton Res.* 20, 2089–2107. <https://doi.org/10.1093/plankt/20.11.2089>.

RATOLA, N., CINCINELLI, A., ALVES, A., & KATSOYIANNIS, A.. Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review. **Journal of hazardous materials**, v. 239, p. 1-18, 2012.

REYNOSO-CUEVAS, L. et al. In vitro evaluation of germination and growth of five plant species on medium supplemented with hydrocarbons associated with contaminated soils. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6379–6385, set. 2008. s10661-016-5300-9.

SALEHI-LISAR, S. Y.; DELJOO, S. The physiological effect of fluorene on *Triticum aestivum*, *Medicago sativa*, and *Helianthus annuus*. **Cogent Food & Agriculture**, v. 1, n. 1, p. 1020189, 31 dez. 2015.

SANTOS, Felipe R. et al. Influence of anthropogenic activities and risk assessment on protected mangrove forest using traditional and emerging molecular markers (Ceará coast, northeastern Brazil). *Science of the Total Environment*, v. 656, p. 877-888, 2019.

SILVA T. R. et al. Evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbons in sediment cores from a tropical Brazilian estuarine system. **Microchemical Journal**. V. 109, 178, 2103.

SMITH, M. J. et al. Effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on germination and subsequent growth of grasses and legumes in freshly contaminated soil and soil with aged HPAs residues. **Environmental Pollution**, v. 141, n. 3, p. 519–525, jun. 2006.

SOMTRAKOON, K.; CHOUYCHAI, W. Phytotoxicity of single and combined polycyclic aromatic hydrocarbons toward economic crops. **Russian Journal of Plant Physiology**, v. 60, n. 1, p. 139–148, 28 jan. 2013.

SOUCHU, P. et al. Patterns in nutrient limitation and chlorophyll a along an anthropogenic eutrophication gradient in French Mediterranean coastal lagoons. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, v. 67, n. 4, p. 743-753, 2010.

SUSHKOVA, S. N. et al. Influence of HPA contamination on soil ecological status. **Journal of Soils and Sediments**, v. 18, n. 6, p. 2368–2378, 1 jun. 2018.

T. Ternes, A. Joss, J. Oehlmann. Occurrence, fate, removal and assessment of emerging contaminants in water in the water cycle (from wastewater to drinking water). *Water Res.*, 72 (2015), pp. 1-2

TRUSCOTT, B.; IDLER, D. R.; FLETCHER, G. L. Alteration of Reproductive Steroids of Male Winter Flounder (*Pleuronectes americanus*) Chronically Exposed to Low Levels of Crude Oil in Sediments. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 49, n. 10, p. 2190–2195, 1 out. 1992.

VARANASI, U.; UHLER, M.; STRANAHAN, S. I. Uptake and release of naphthalene and its metabolites in skin and epidermal mucus of salmonids. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 44, n. 2, p. 277–289, maio 1978.

VIJAYAVEL, K. et al. Sublethal effect of naphthalene on lipid peroxidation and antioxidant status in the edible marine crab *Scylla serrata*. **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, n. 5–6, p. 429–433, mar. 2004.

WANG, Z.; FINGAS, M. 1997. Developments in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil-spill-related environmental samples by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 774, n. 1-2, p. 51-78.

WATTS, A. W.; BALLESTERO, T. P.; GARDNER, K. H. Soil and Atmospheric Inputs to HPA Concentrations in Salt Marsh Plants. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 189, n. 1–4, p. 253–263, 29 mar. 2008.

WATTS, A. W.; BALLESTERO, T. P.; GARDNER, K. H. Uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons (HPAs) in salt marsh plants *Spartina alterniflora* grown in contaminated sediments. **Chemosphere**, v. 62, n. 8, p. 1253–1260, mar. 2006.

WENZL, T. et al. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (HPAs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 7, p. 716–725, jul. 2006.

WILLIAMS, M. The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, 15th Edition Edited by M.J.O'Neil, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK ISBN 9781849736701; 2708 pages. April 2013, \$150 with 1-year free access to The Merck Index Online. **Drug Development Research**, v. 74, n. 5, p. 339–339, ago. 2013.

Xu, E.G.B., Leung, K.M.Y., Morton, B. & Lee, J.H.W. 2015. An integrated environmental risk assessment and management framework for enhancing the sustainability of marine protected areas: The Cape d'Aguilar Marine Reserve case study in Hong Kong. **Science of The Total Environment**, 505: 269–81.

YAN, J. et al. Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 557, n. 1, p. 99–108, jan. 2004.

YUAN, S. et al. Soil contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons at natural recreational areas in Delaware, USA. **Environmental Earth Sciences**, v. 72, n. 2, p. 387–398, 26 jul. 2014.

ZHANG, J. et al. Study on the mechanism of liver toxicity induced by acenaphthene in zebrafish. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 249, p. 114441, jan. 2023.

ZHANG, P.; CHEN, Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons contamination in surface soil of China: A review. **Science of The Total Environment**, v. 605–606, p. 1011–1020, dez. 2017.

## APÊNDICE I

**Tabela suplementar 1 – Concentrações e índices de HAs, HPAs e razões**

Ponto	HAs						HPAs		
	Σ N-Alcanos	Pristane	Phytane	Σ HAs	RTA	ICP	Σ HPAs	Nível contaminação	Flt / (Flt + Py)
C02	14916,19	ND	ND	29832,38	Terrígena	Biogênico	1313,02	Alta	Combustão de grama, madeira ou carvão
C03	48450,75	1114,43	2026,09	100042,03	Aquático	Biogênico	1806,54	Alta	Combustão de grama, madeira ou carvão
C04	6981,35	ND	ND	13962,69	Aquático	Petróleo	954,36	Moderada	Combustão de grama, madeira ou carvão
C06	3490,58	ND	ND	6981,16	Aquático	Petróleo	683,24	Moderada	Combustão de grama, madeira ou carvão
C07	243472,23	ND	ND	486944,47	Terrígena	Biogênico	868,32	Moderada	Combustão de grama, madeira ou carvão
C08	110145,10	ND	141,65	220431,85	Aquático	Biogênico			
C09	53177,39	247,40	1594,45	108196,63	Terrígena	Petróleo	2166,60	Alta	Combustão de grama, madeira ou carvão
C10	46710,88	528,09	1754,79	95704,63	Terrígena	Petróleo	1162,40	Alta	Combustão de grama, madeira ou carvão
C11	9090,99	ND	214,19	18396,17	Aquático	Petróleo	1145,74	Alta	Combustão de grama, madeira ou carvão
C12	749,09	ND	130,01	1628,19	Terrígena	Petróleo	604,87	Moderada	Combustão de grama, madeira ou carvão
C13	54819,68	ND	ND	109639,35	Aquático	Biogênico	954,82	Moderada	Combustão de grama, madeira ou carvão
C14	19778,71	ND	37,82	39595,24	Aquático	Petróleo	595,62	Moderada	Combustão de grama, madeira ou carvão
CL1	136672,51	788,33	3613,55	277746,90	Terrígena	Biogênico	1135,38	Alta	Combustão de grama, madeira ou carvão
CL2	94240,69	201,27	1600,33	190282,98	Terrígena	Biogênico	802,11	Moderada	Combustão de grama, madeira ou carvão
CL5	51594,87	ND	150,63	103340,37	Aquático	Biogênico	1185,21	Alta	Combustão de grama, madeira ou carvão
CL6	14860,47	170,84	858,82	30750,59	Aquático	Biogênico	783,47	Moderada	Combustão de grama, madeira ou carvão
L01	42658,11	ND	323,38	85639,61	Terrígena	Biogênico	958,25	Moderada	Combustão de grama, madeira ou carvão
L02	18254,34	ND	ND	36508,68	Terrígena	Petróleo	648,13	Moderada	Combustão de grama, madeira ou carvão
L05	10886,12	ND	111,90	21884,14	Terrígena	Biogênico	755,28	Moderada	Combustão de grama, madeira ou carvão
L06	102621,16	326,99	1970,21	207539,52	Terrígena	Biogênico	1344,95	Alta	Combustão de grama, madeira ou carvão
L07	84227,37	ND	229,98	168684,72	Terrígena	Biogênico	813,20	Moderada	Combustão de grama, madeira ou carvão
L08	189990,49	ND	1200,85	381181,83	Terrígena	Biogênico	216,45	Moderada	Petróleo
L09	19117,37	ND	ND	38234,74	Aquático	Petróleo	953,20	Moderada	Combustão de grama, madeira ou carvão
L11	119781,68	ND	335,97	239899,32	Terrígena	Biogênico	719,05	Moderada	Combustão de grama, madeira ou carvão
L12	96430,30	ND	ND	192860,61	Aquático	Biogênico	838,78	Moderada	Combustão de grama, madeira ou carvão
LB1	72270,79	ND	227,26	144768,85	Terrígena	Biogênico	801,18	Moderada	Combustão de grama, madeira ou carvão
LP1	79046,56	ND	275,16	158368,27	Terrígena	Biogênico	751,10	Moderada	Combustão de grama, madeira ou carvão
LP2	259271,97	ND	215,38	518759,33	Terrígena	Biogênico	753,60	Moderada	Combustão de grama, madeira ou carvão
LP3	389674,61	ND	213,22	779562,45	Terrígena	Biogênico	1017,91	Alta	Combustão de grama, madeira ou carvão

ND = Não dectado

RTA =  $(n-C27 + n-C29 + n-C31) / (n-C15 + n-C17 + n-C19)$ .

ICP =  $1/2((\Sigma n-C25 - n-C33) / (\Sigma n-C24 - n-C32) + (\Sigma n-C25 - n-C33) / (\Sigma n-C26 - n-C34))$ .

Flt / (Flt + Py) = Fluoratenos/(Fluoratenos+Pireno)

**Tabela suplementar 2 - Concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos de todos os pontos monitorados. Valores apresentados em µg.kg-1.**

Ponto	HPAs													Total
	Naftaleno	2-metil-naftaleno	Acenaftileno	Acenafteno	Fluoreno	Fenantreno	Antraceno	Fluorateno	Pireno	Criseno	Benzo(a)pireno	Dibenzo(a,h)antraceno	Outros	
C02	78,73	121,19*	nd	44,77*	111,29*	77,8	195,96*	152,35	143,74	147,97	nd	nd	712,43	1313,02
C03	81,35	122,46*	nd	43,56*	112,20*	78,86	198,41*	152,85	145,2	nd	121,95	nd	1226,33	1806,54
C04	78,44	nd	nd	nd	111,00*	74,45	nd	154,52	145,69	146,67	nd	nd	354,59	954,36
C06	78,79	nd	nd	nd	nd	74	nd	152,18	144,04	146,82	nd	nd	87,41	683,24
C07	nd	nd	nd	nd	110,93*	73,27	nd	151,92	143,32	146,69	nd	nd	353,12	868,32
C09	83,36	123,51*	nd	nd	111,93*	82,22	200,78*	156,97	148,99	147,64	200,03	57,28*	1347,39	2166,6
C10	86,62	nd	nd	nd	111,28*	76,75	195,46*	153,55	145,31	146,84	nd	nd	553,33	1162,4
C11	78,66	nd	nd	44,38*	111,15*	74,46	nd	152,37	144,28	147,46	nd	nd	548,51	1145,74
C12	78,07	nd	nd	43,62*	111,06*	73,57	nd	151,88	nd	146,68	nd	nd	154,67	604,87
C13	79	nd	nd	43,67*	nd	75,08	nd	155,99	146,98	147	nd	nd	350,77	954,82
C14	78,69	nd	nd	nd	nd	74,25	nd	152,07	143,75	146,86	nd	nd	0	595,62
CL1	80,09	120,77*	nd	nd	111,71*	78,81	203,53*	155,66	146,56	146,75	nd	nd	212,27	1135,38
CL2	78,72	nd	nd	nd	111,52*	73,57	nd	152,19	143,82	nd	nd	nd	242,29	802,11
CL5	79,73	nd	nd	nd	111,11*	76,55	195,21*	154,24	145,46	147,81	nd	nd	275,1	1185,21
CL6	nd	nd	nd	nd	111,14*	74,28	nd	152,12	143,52	146,66	nd	nd	155,75	783,47
L01	78,42	nd	nd	nd	110,95*	75,76	nd	154,29	145,44	146,96	nd	nd	357,38	958,25
L02	78,52	nd	nd	nd	111,01*	74,38	nd	152,42	143,73	nd	nd	nd	199,08	648,13
L05	79,09	nd	nd	43,56*	111,09*	75,03	nd	153,54	144,85	148,12	nd	nd	154,65	755,28
L06	82,89	127,91*	nd	45,13*	112,06*	80,37	201,68*	154,82	145,52	147,13	nd	nd	734,22	1344,95
L07	80,47	nd	nd	nd	111,86*	74,18	nd	153,38	144,67	nd	nd	nd	360,5	813,2
L08	nd	nd	nd	nd	nd	73,21	nd	nd	143,24	nd	nd	nd	0	216,45
L09	79,13	nd	nd	nd	111,04*	75,22	nd	152,51	143,84	147,78	nd	nd	354,72	953,2
L11	78,18	120,32*	nd	nd	nd	74,71	nd	152,01	143,45	nd	nd	nd	270,7	719,05
L12	78,52	nd	nd	43,82*	111,17*	74,42	nd	152,99	144,31	146,6	nd	nd	241,94	838,78
Máx Permitido 454/2012	160	70	44	16	19	240	16	600	665	300	230	43	-	4000

\* Valores acima do permitido pela Resolução CONAMA454/2012 para substratos Nível 1.

nd Valores não determinados

**Tabela suplementar 3 - Concentrações de Piretróides, OCs, PCBs e PBDEs nos sedimentos (µg.kg-1)**

Ponto	Pesticidas			Retardantes de Chama		
	ΣPiretróides	ΣOCs	Σpesticidas	ΣPCBs	ΣPBDEs	Total
C02	3,47	16,57	20,04	0,00	0,13	0,13
C03	0,07	4,95	5,02	0,69	3,29	3,98
C04	0,21	25,18	25,39	0,09	0,6	0,69
C06	3,72	165,87	169,59	0,62	1,35	1,97
C07	13,83	0,37	14,20	0,01	0	0,01
C08	0,37	35,5	35,87	0,00	0,16	0,16
C09	1,85	203,23	205,08	1,00	1,20	2,20
C10	0,78	143,30	144,08	0,17	0,62	0,79
C11	0,46	148,55	149,01	0,05	0,4	0,45
C12	3,63	2,74	6,37	0,00	0	0,00
C13	15,62	10,82	26,44	0,94	10,15	11,09
C14	0,48	168,94	169,42	0,04	0,06	0,10
CL1	8,66	249,29	257,95	4,42	5,41	9,83
CL2	2,10	10,80	12,90	1,15	7,52	8,67
CL5	0,60	3	3,60	0,00	0,25	0,25
CL6	4,36	76,31	80,67	1,32	0,00	1,32
L01	0,92	204,97	205,89	0,63	1,28	1,91
L02	0,64	62,58	63,22	0,09	0,39	0,48
L05	3,53	5,21	8,74	56,99	0,46	57,45
L06	1,10	90,87	91,97	1,48	0,45	1,93
L07	11,05	8,53	19,58	0,97	1	1,97
L08	0,45	226,07	226,52	1,00	0,25	1,25
L09	0,20	433,06	433,26	0,38	1,13	1,51
L11	0,20	127,43	127,63	0,37	0,66	1,03
L12	0,47	123	123,47	0,15	0,56	0,71
LB1	0,64	32,6	33,24	4,61	0	4,61
LP1	15,90	106,5	122,40	1,15	1,14	2,29
LP2	0,39	10,81	11,20	0,00	0,41	0,41
LP3	1,48	292,64	294,12	0,21	1,25	1,46

**Tabela suplementar 4 - Concentrações dos CEs nos sedimentos (µg.kg-1)**

Ponto	Bisfenol-A (plastificante)	Σcontraceptivos	Σanabolizantes	Megestrol (câncer)	ΣEsteróis sintéticos	ΣEsteróis Naturais	ΣEsteróis	ΣCEs
C02	0,60	5,24	0,07	<LD	5,31	<LD	10,62	11,22
C03	7,36	20,83	1,52	35,15	57,50	0,01	115,00	122,36
C04	<LD	3,67	0,07	34,20	37,94	<LD	75,88	75,88
C06	<LD	6,40	0,28	<LD	6,68	<LD	13,35	13,35
C07	5,95	54,24	0,22	34,10	88,56	2,60	179,72	185,67
C08	23,05	6,10	0,16	<LD	6,26	0,23	12,74	35,79
C09	0,97	2,43	0,21	<LD	2,64	0,13	5,41	6,38
C10	<LD	2,43	0,07	34,53	37,03	<LD	74,06	74,06
C11	1,12	3,59	0,07	0,00	3,65	0,01	7,32	8,44
C12	<LD	3,80	0,07	34,09	37,96	0,03	75,95	75,95
C13	0,18	15,27	5,39	<LD	20,66	0,91	42,22	42,40
C14	<LD	8,50	0,07	34,39	42,96	0,28	86,20	86,20
CL1	5,08	103,32	0,37	2,74	106,44	1,20	214,09	219,17
CL2	0,44	730,88	15,10	<LD	745,98	2,08	1494,03	1494,47
CL5	1,16	20,94	28,11	<LD	49,05	1,13	99,23	100,39
CL6	0,24	10,04	0,07	<LD	10,11	<LD	20,22	20,46
L01	55,22	127,74	1,58	<LD	129,32	0,02	258,67	313,89
L02	8,92	2,44	0,44	0,33	3,21	<LD	6,43	15,35
L05	5,54	57,48	2,74	0,67	60,89	2,69	124,46	130,00
L06	3,84	5,42	0,46	0,67	6,55	0,23	13,32	17,16
L07	9,64	30,03	0,25	0,28	30,56	0,16	61,29	70,93
L08	10,18	2,44	0,47	0,81	3,72	0,02	7,46	17,64
L09	6,04	8,06	0,19	0,03	8,28	0,40	16,97	23,01
L11	5,26	25,41	0,70	1,15	27,26	<LD	54,53	59,79
L12	<LD	1,21	0,72	0,35	2,28	<LD	4,56	4,56
LB1	<LD	2,50	0,14	2,16	4,80	<LD	9,60	9,60
LP1	13,44	9,35	1,73	2,62	13,71	0,21	27,63	41,07
LP2	0,08	6,44	0,08	<LD	6,52	0,14	13,17	13,25
LP3	<LD	2,74	0,07	2,64	5,45	0,26	11,16	11,16

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O município de Maricá(RJ), que possui um complexo lagunar composto por quatro lagoas costeiras, vem passando por um processo de expansão que a cidade vem passando nos últimos 10 anos a partir de ações programadas e espontâneas, principalmente a partir do aporte de recursos de royalties oriundos da indústria petrolífera, aumento da população em 54,79%, saindo de 127.461 habitantes em 2010 para 197.300 em 2022, alterando o uso e ocupação da terra na região e podendo impactar no complexo lagunar. A cidade, que já teve como principal atividade econômica a agricultura e a pesca, atualmente tem o setor industrial como maior participação no PIB do município é o da indústria, por conta dos recursos dos royalties, seguido do setor de serviços e administração. Essa participação do setor industrial no PIB do município não reflete em aumento de postos de trabalho no município, já que a maioria das atividades ocorrem offshore.

Ao longo deste estudo, foram estudadas as condições ambientais da bacia hidrográfica do município de Maricá, bem como a lagoa de Araçatiba, a principal lagoa do sistema lagunar da região. De acordo com os resultados obtidos, as reflexões sobre a precariedade da infraestrutura de saneamento básico do município foram claramente observadas. Os riachos e contribuintes da Lagoa de Araçatiba apresentam altas concentrações de coliformes e metais pesados, que possuem como destino o sistema lagunar. Ainda de acordo com os resultados obtidos, as condições estabelecidas já têm efeitos prejudiciais no ecossistema natural local, potencialmente gerando desequilíbrios hormonais nas espécies que habitam esse ecossistema. De acordo com os testes YES, os canais apresentam maior toxicidade relacionada a desreguladores endócrinos.

O presente trabalho também verificou que a cidade, apesar da ainda ausência de empreendimentos industriais ou agrícolas, já apresenta uma série de compostos contaminantes nos seus cursos de água, próprios de centros altamente desenvolvidos. As elevadas concentrações de OCs em alguns pontos indicam como esses compostos são persistentes no ambiente. Os impactos da presença destes poluentes se dão, geralmente, através do contato crônico das espécies que nestes ambientes vivem. Assim, entende-se que para que o município se desenvolva dentro dos preceitos de sustentabilidade socioambiental, este deve adequar sua estrutura de saneamento básico de forma a não impactar ainda mais a sua biodiversidade.