

Artigo de Revisão

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

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

Moises Leão GIL^{1,2} , Stella MELGAÇO¹ , Danieli Lima da CUNHA^{1,2} , Daniele Maia BILA³  & Estefan Monteiro da FONSECA^{1,2} 

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

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

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

Resumo: As informações sobre a distribuição de contaminantes emergentes no território brasileiro são escassas, principalmente em ambientes costeiros, local de destino final de diversos contaminantes, provenientes de suas respectivas bacias de drenagem. Neste contexto, o presente estudo apresenta dados de artigos científicos encontrados na literatura sobre esteróis, estrogênios, fármacos e produtos de cuidados pessoais (PCPs), hidrocarbonetos e bifenilos policlorados (PCBs) em ambientes costeiros brasileiros, com foco na sua ocorrência, distribuição geográfica e procedimentos analíticos. No total 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. Os procedimentos analíticos mais utilizados na pré-concentração dos analitos foram a extração em fase sólida para os estrogênios, fármacos e PCPs e por meio do Soxhlet 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, esteróis e PCBs; CG-DIC para os HAS; CL-EM para os fármacos e PCPs; e, CG-EM e CLAE para estrogênios. Através dos dados obtidos, 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. Portanto, pesquisas futuras podem auxiliar na tomada de decisões para a regulação e elaboração de políticas públicas para esses contaminantes.

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

Abstract: Information on the distribution of emerging contaminants in the Brazilian territory is scarce, especially in coastal environments, and it is the final destination of several contaminants from their respective drainage basins. In this context, the present study presents data from scientific articles found in the literature on sterols, estrogens, pharmaceuticals and personal care products (PCPs), hydrocarbons, and polychlorinated biphenyls (PCBs) in Brazilian coastal environments, focusing on their occurrence, geographic distribution and analytical procedures. A total of 102 articles published between the years 2000 and 2020 were reviewed. Most studies were carried out in the Southeast region of the country and the most studied compounds were hydrocarbons followed by sterols, estrogens, pharmaceuticals, and PCPs and PCBs, respectively, with the majority in sediments, followed by surface water and biota. The most used analytical procedures in the pre-concentration of analytes were solid phase extraction for estrogens, pharmaceuticals, and PCPs and through Soxhlet for sterols, hydrocarbons, and PCBs. Regarding the analytical methods to identify and quantify the analytes of interest, the most used was GC-MS for PAHs, sterols, and PCBs; CG-DIC for the HAs; LC-MS for pharmaceuticals and PCPs; and GC-MS and HPLC for estrogens. Through the data obtained, there are few works that allow a general approach to this theme creating an impasse to obtain a broader panorama of the Brazilian scenario. Therefore, future research can help in decision-making for the regulation and elaboration of public policies for these contaminants.

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) (Figs. 1 e 2). As informações completas sobre estes 102 artigos estão no Material Suplementar deste artigo.

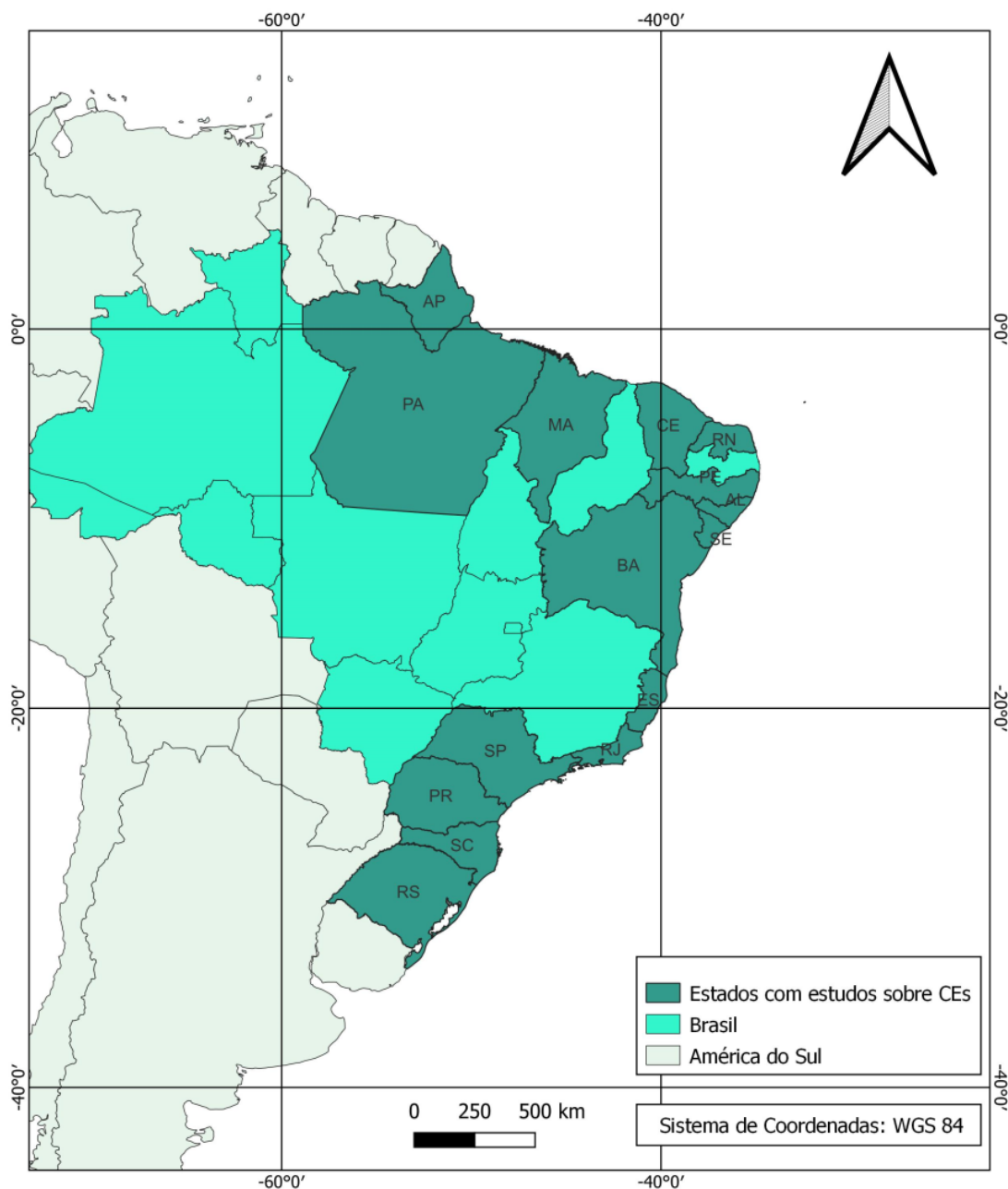


Figura 1. Distribuição geográfica dos contaminantes emergentes e indicadores de contaminação estudados na região costeira do Brasil.

Figure 1. 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. 2), 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.

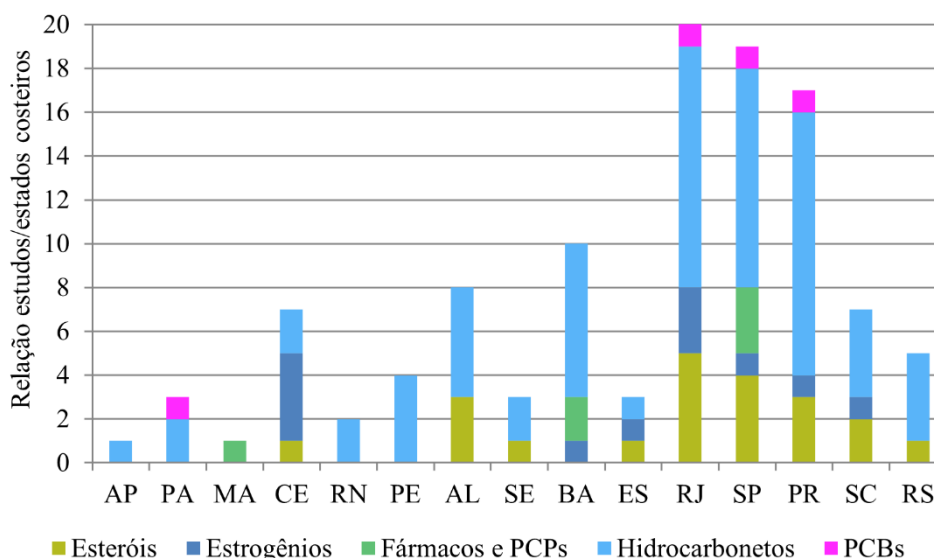


Figura 2. Número de estudos para cada tipo de contaminante emergente e indicador de contaminação por estado costeiro brasileiro.

Figure 2. 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.*, 2011; Martins *et al.*, 2012; Abreu-Mota *et al.*, 2014; Frena *et al.*, 2016) a 272.430 $\mu\text{g.g}^{-1}$ 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.*, 2011) a $90 \mu\text{g.g}^{-1}$ no canal de São Sebastião (SP) (Muniz *et al.*, 2015). Os LD para os esteróis, como o coprostanol e epicoprostanol, foi de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Kalas *et al.*, 2009) em água e material particulado suspenso, enquanto para sedimentos foi de 1 ng.g^{-1} (Grilo *et al.*, 2013; Martins *et al.*, 2007; Muniz *et al.*, 2015).

A Figura 3 apresenta as concentrações dos esteróis coprostanol, epicoprostanol, colesterol e colestanol por estados costeiros brasileiros estudados.

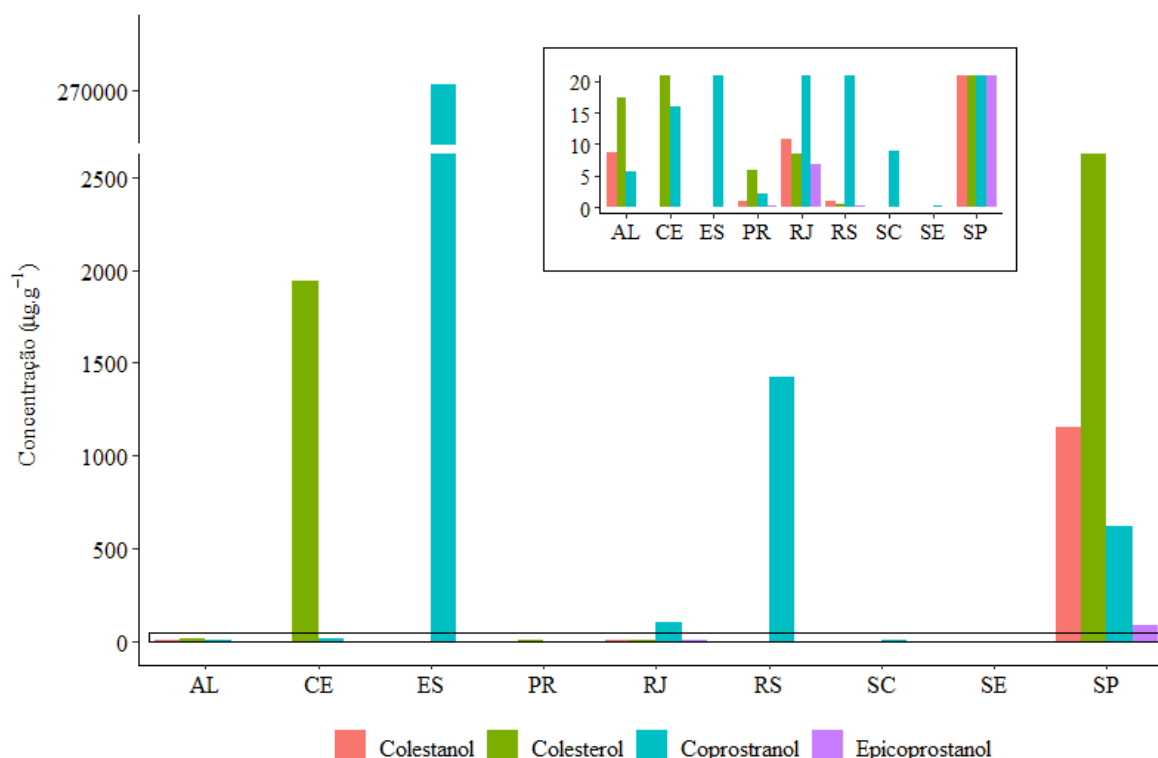
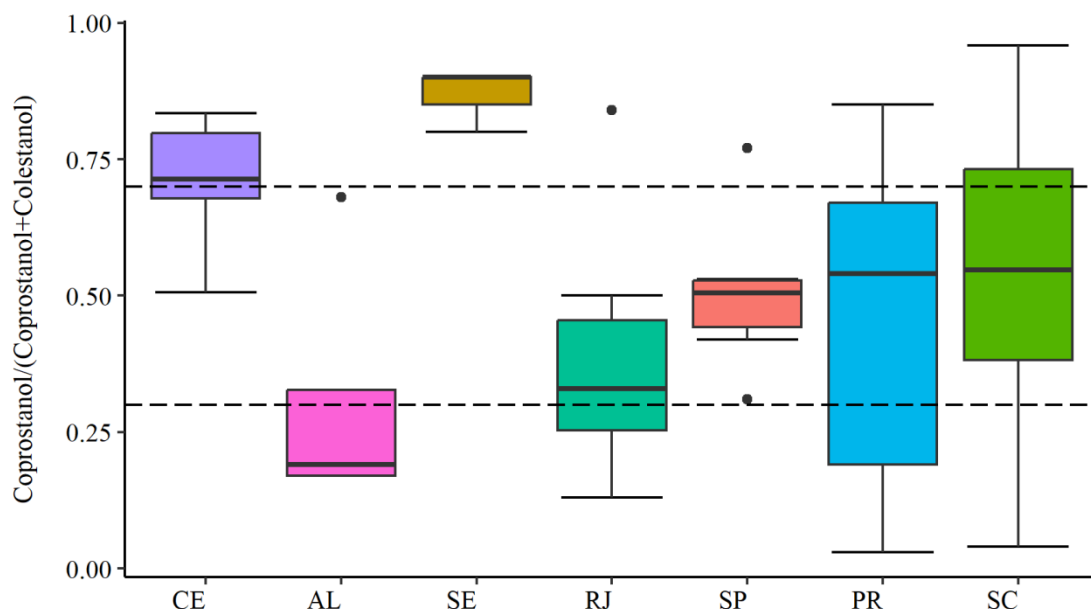


Figura 3. Concentrações dos esteróis coprostanol, epicoprostanol, colesterol e colestanol quantificados nos estados da costa brasileira.

Figure 3. 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 4 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 4. Situação da contaminação por esgoto por estado da costa brasileira a partir da razão coprostanol/(coprostanol+colestanol).

Figure 4. 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 17β -estradiol, estrona, estriol e os fitoestrogênios ou sintéticos como o 17α -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 17α -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 & Jardim, 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 ng.g⁻¹ na lagoa Catú no estado do Ceará (Moraes *et al.*, 2020) e de estrogênios sintéticos foi 1628,8 ng.g⁻¹ no estuário do rio Pacoti também no Ceará (Lima *et al.*, 2019), conforme apresentado na Figura 5.

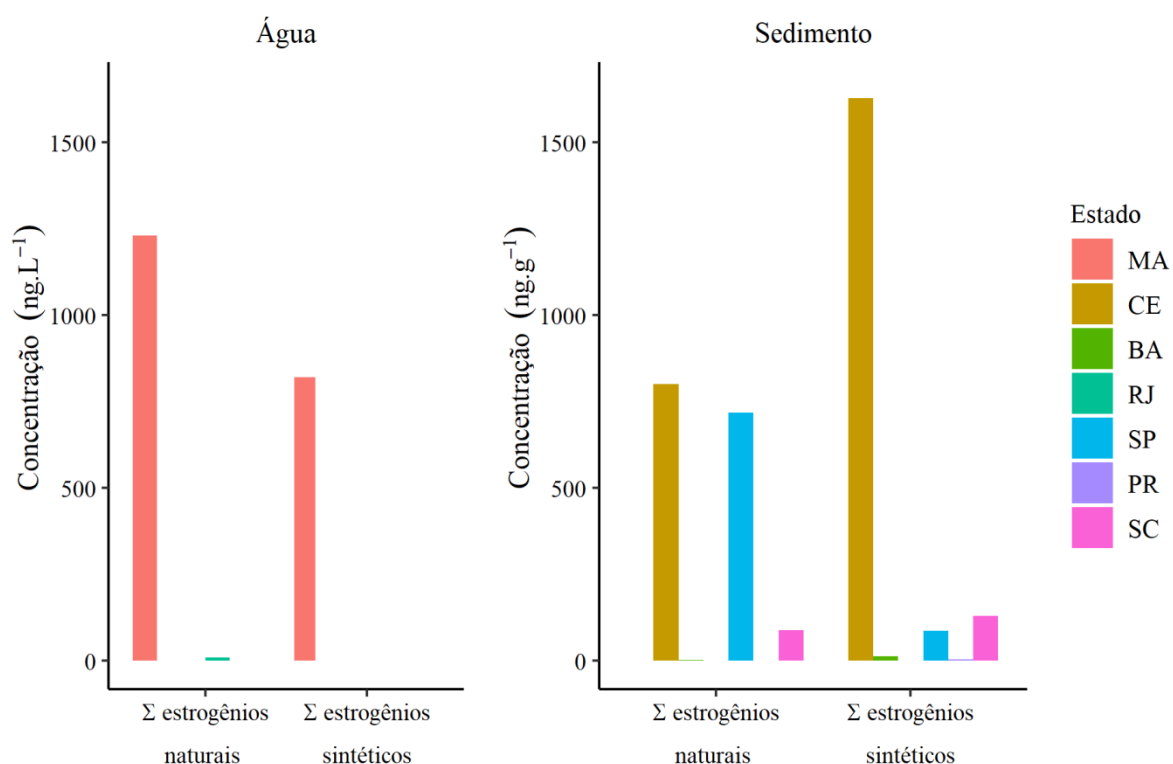


Figura 5. Concentração do somatório de estrogênios naturais e sintéticos em águas superficiais e sedimentos por estado da costa brasileira.

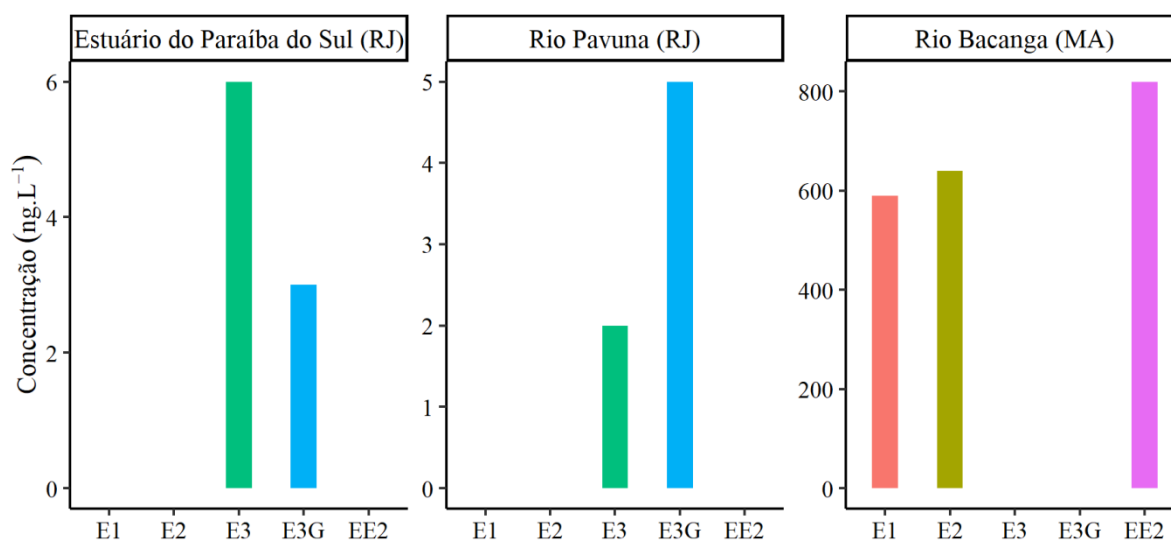
Figure 5. Sum concentration of natural and synthetic estrogens in surface waters and sediments by state along the Brazilian coast.

Em águas superficiais os maiores valores reportados foram 1230 e 820 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).

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 α -etinilestradiol, e as concentrações de estriol e estriol-16-glucuronida não ultrapassaram 6 ng.L⁻¹.

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 α -etinilestradiol foi superior aos naturais estrona e estradiol, e os três apresentaram valores máximos de concentração acima de 550 ng.L⁻¹ (Fig. 6).



E1: estrona, E2: 17 β -estradiol, E3: estriol, E3G: estriol-16-glucuronida e EE2: 17 α -etinilestradiol

Figura 6. Concentração de estrogênios em águas superficiais (ng.L⁻¹) por local de estudo.

Figure 6. Estrogen concentration in surface water (ng.L⁻¹) by study site.

Em sedimentos foram detectados estrona, 17 β -estradiol, estriol, 17 α -etinilestradiol e estriol-16-glucuronida em seis locais diferentes (Fig. 7). As maiores concentrações foram encontradas na lagoa Catú, principalmente de estrogênios estriol-16-glucuronida e 17 α -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.

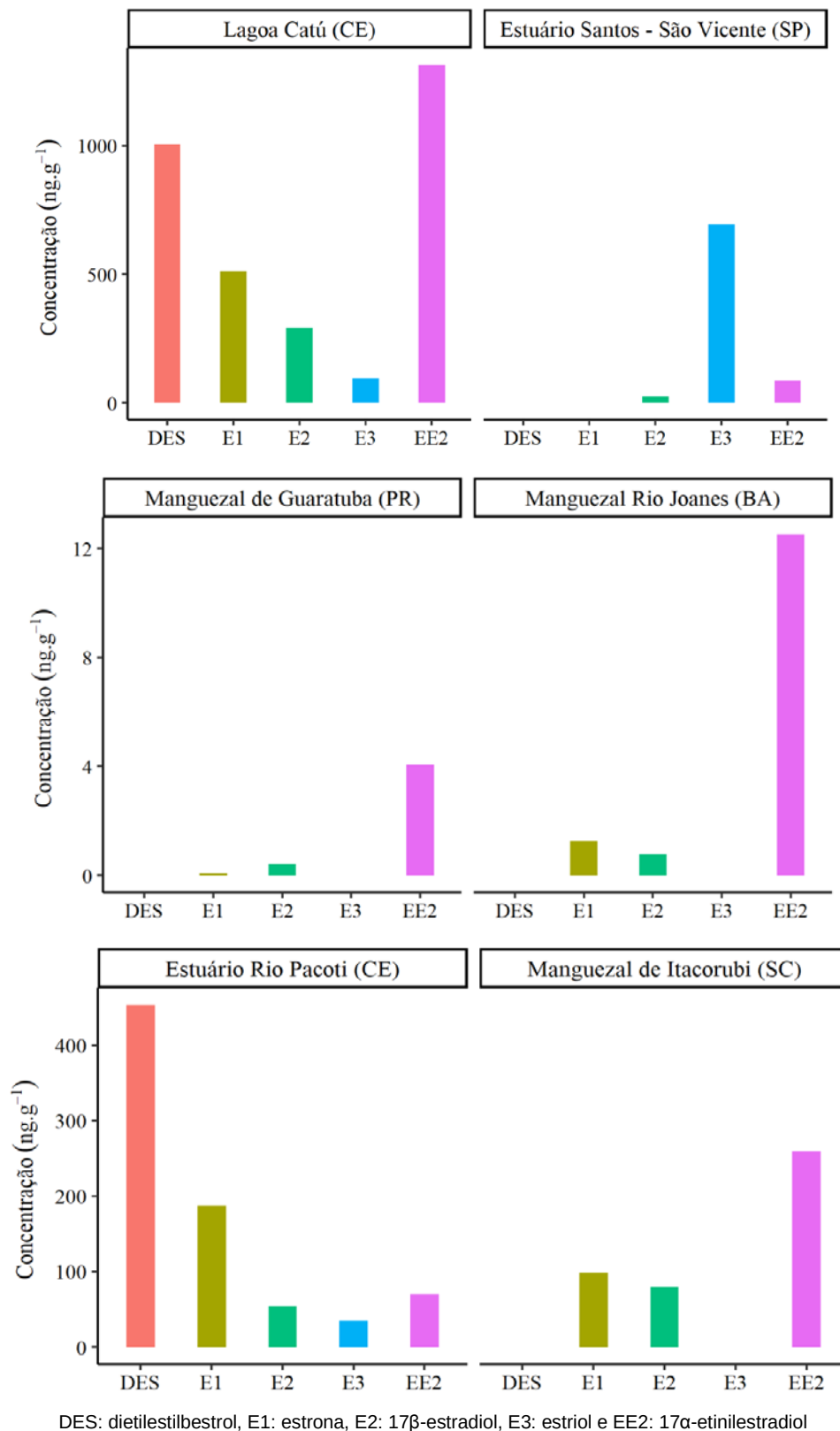


Figura 7. Concentração de estrogênios em sedimentos (ng.g⁻¹) por local de estudo.

Figure 7. Concentration of estrogens in sediments (ng.g⁻¹) by study site.

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 β -estradiol e estriol no estuário rio Pacoti, lagoa Catú e no manguezal Itacorubi, que pode ser justificado pela degradação de 17 β -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⁻¹ (Froehner *et al.*, 2012). Em ambos os manguezais, o 17 α -etinilestradiol foi superior à estrona e 17 β -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.

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 8 estão apresentadas as concentrações máximas medidas em águas superficiais por local de estudo.

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 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 ng.g⁻¹.

A Figura 9 apresenta os maiores valores medidos em sedimento por local de estudo. As maiores concentrações encontradas foram dos β-bloqueadores propranolol e metoprolol, e do analgésico e antiinflamatório fenoprofeno, variando entre 21830 e 66470 ng.g⁻¹ no estuário Cananéia (SP). Esses foram os únicos contaminantes quantificados nesse local.

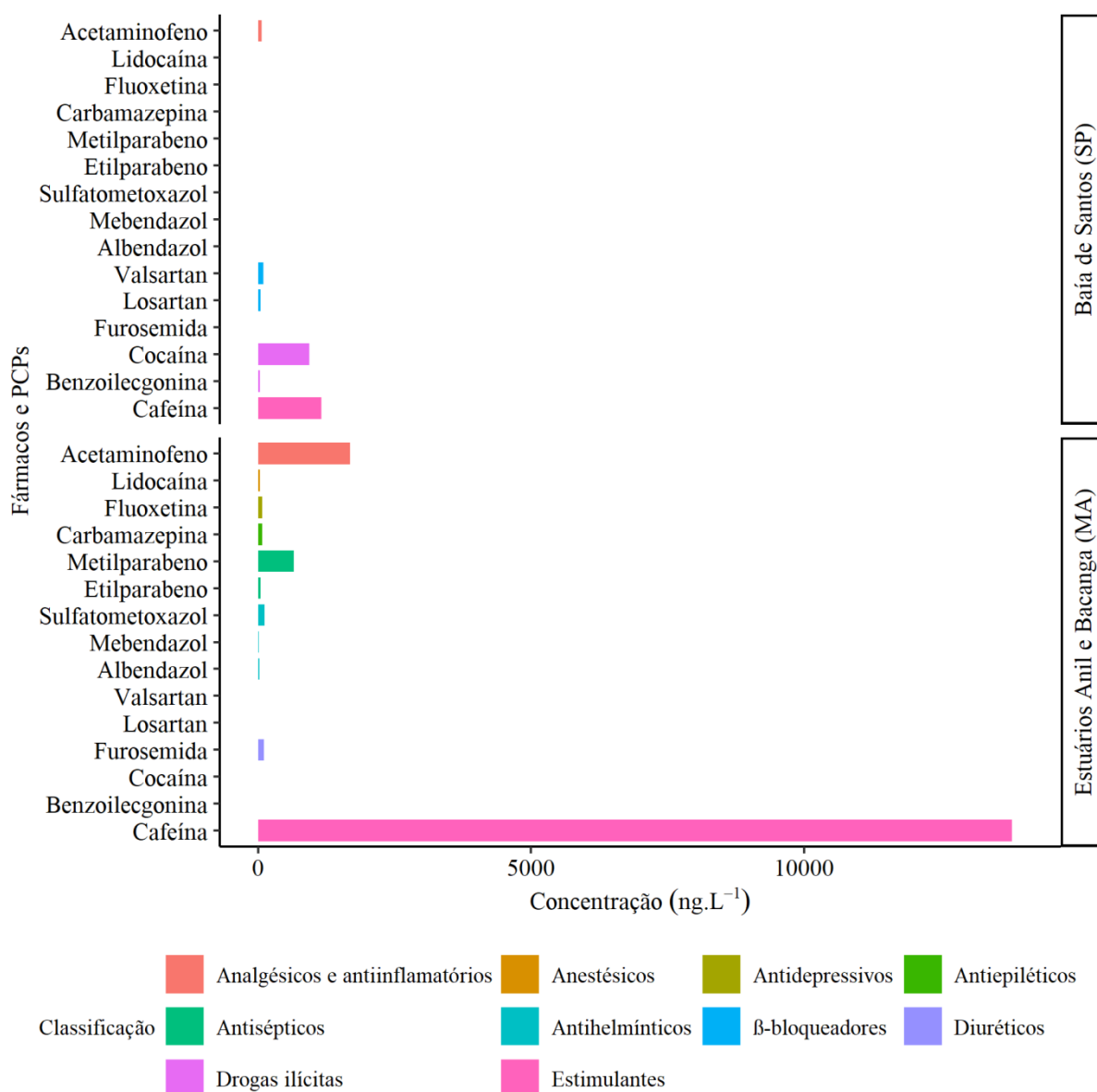


Figura 8. Concentração de fármacos e produtos de cuidados pessoais (PCPs) em águas superficiais (ng.L⁻¹), separados por local de estudo e por classe terapêutica.

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

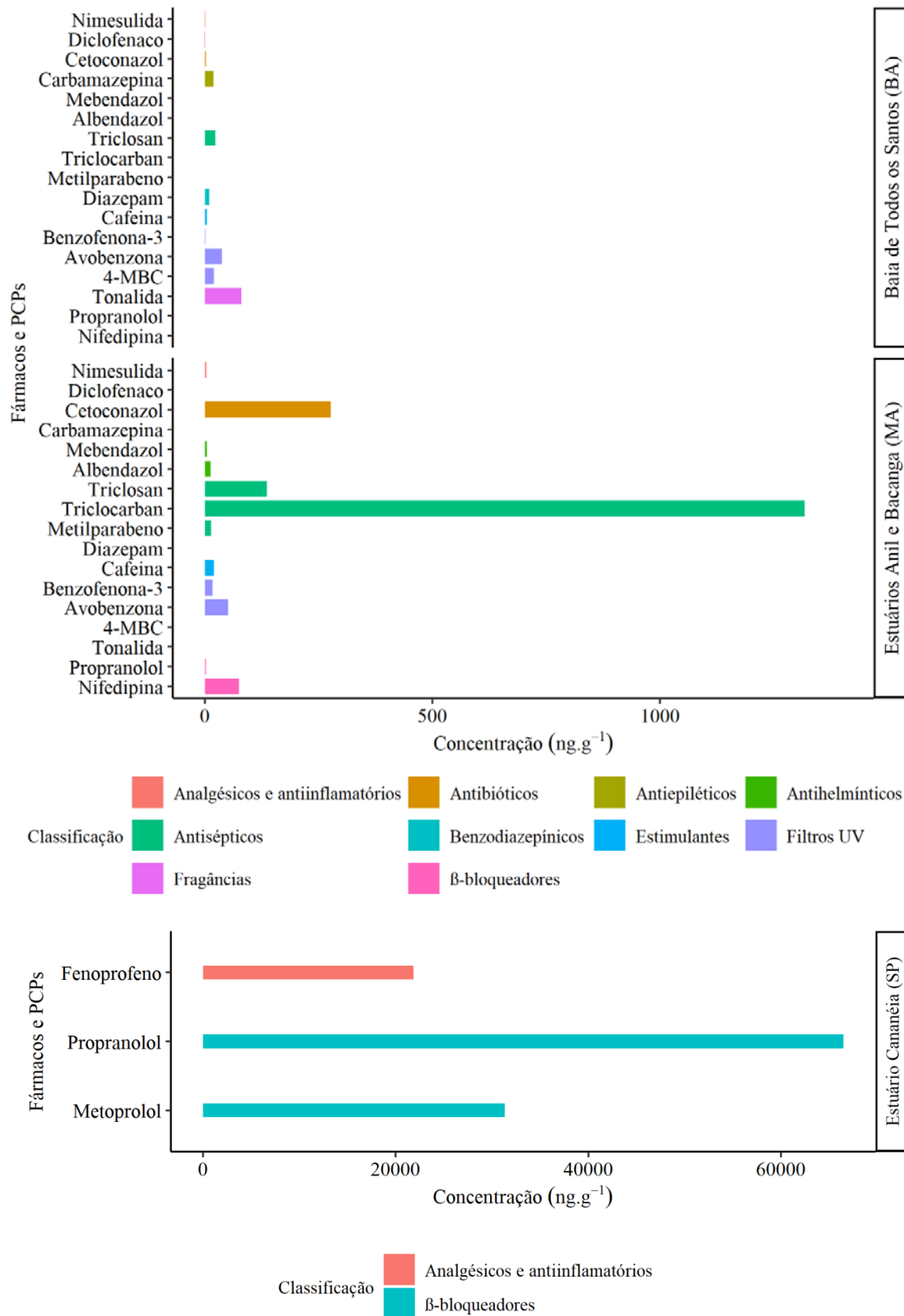


Figura 9. Concentração de Fármacos e produtos de cuidados pessoais (PCPs) em sedimentos (ng.g⁻¹) separados por local de estudo e por classe terapêutica.

Figure 9. Concentration of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PCPs) in sediments (ng.g⁻¹) by study site and therapeutic class.

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 ng.g⁻¹ em ambos.

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 Odívelas), Pernambuco (estuário de Capibaribe e Suape); e, um no Ceará (Porto Mucuripe), Sergipe (estuário de Vaza Barris) e Espírito Santo (canal da Passagem).

A quantidade de hidrocarbonetos analisados nesses estudos variou de 14,41 ng.g⁻¹ (Bet *et al.*, 2015) a 460.260 ng.g⁻¹ (Salgado *et al.*, 2019). Quanto aos 16 HPAs poluentes prioritários determinado pela USEPA, a Figura 10 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⁻¹ são considerados de baixa contaminação, 100 a 1000 ng.g⁻¹ moderada, 1000 a 5000 ng.g⁻¹ alta e acima de 5000 ng.g⁻¹ 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.

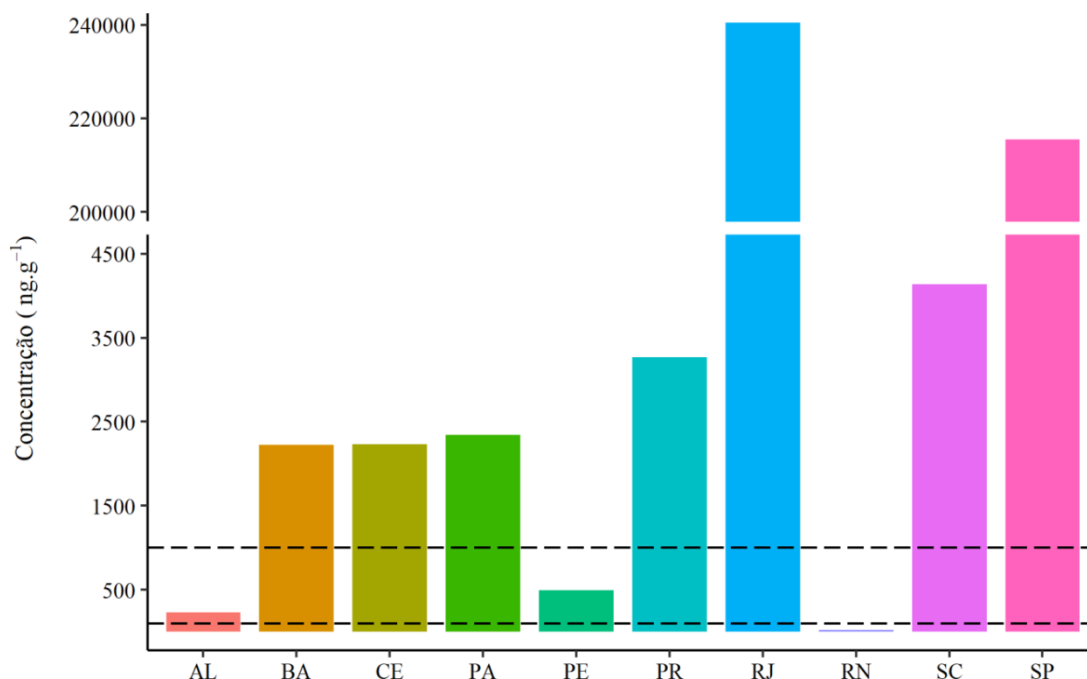


Figura 10. Maiores concentrações dos 16 HPAs prioritários quantificados por estado costeiro brasileiro.

Figure 10. 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 m³ 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 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e HPAs entre 8,7 e 5489 ng.g^{-1} . 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 $\mu\text{g.L}^{-1}$) a 533 ng.g^{-1} , considerada baixa quando comparada com estudos anteriores realizados na mesma região. Foi possível verificar maiores concentrações de $\Sigma 16\text{HPAs}$ 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^{-1} 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 11 apresenta as concentrações máximas de PCBs encontradas por estado da costa brasileira.

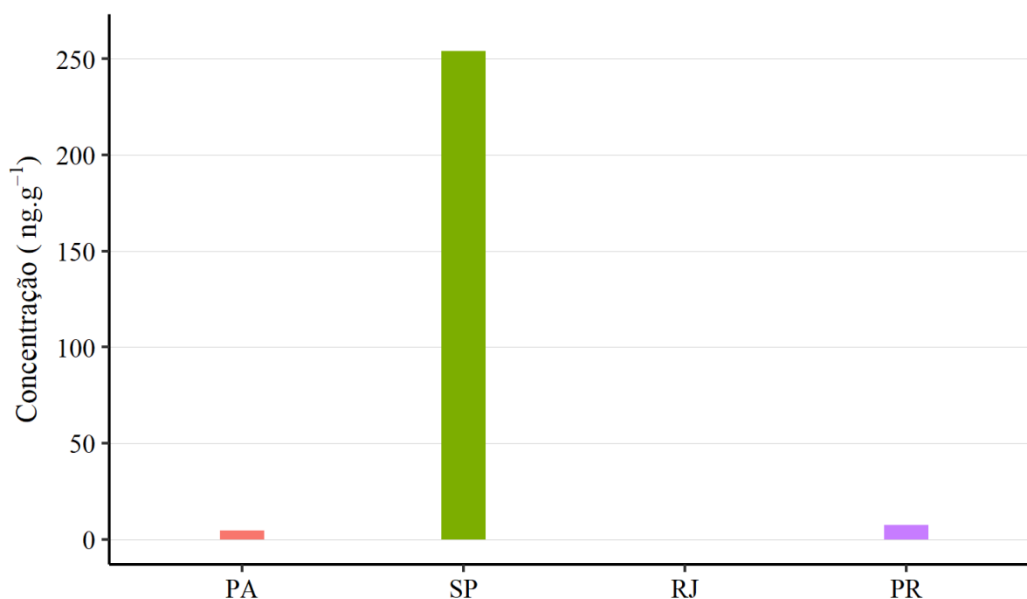


Figura 11. Maiores concentrações dos PCBs quantificados por estado da costa brasileira.

Figure 11. Highest concentrations of PCBs quantified by state on the Brazilian coast.

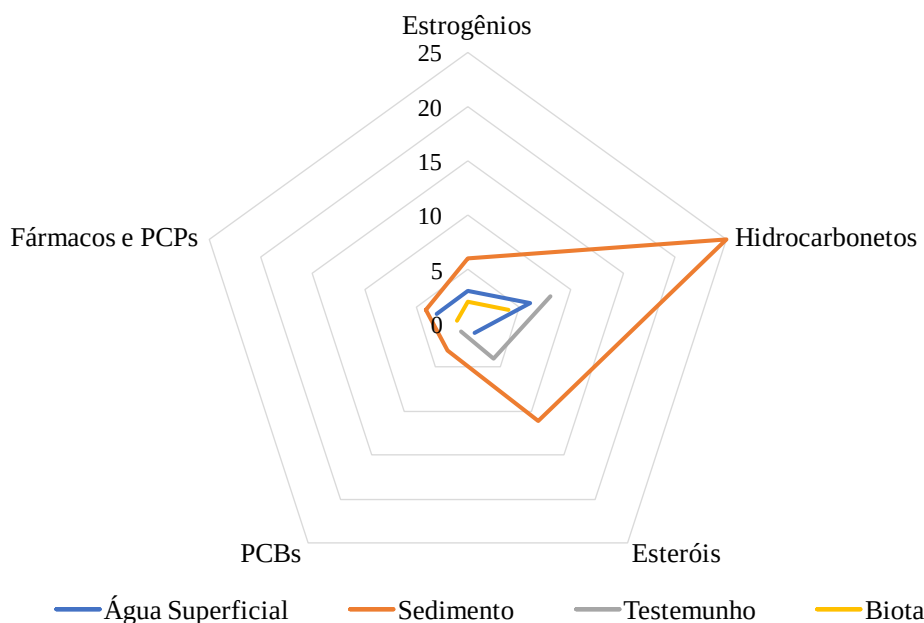
Foram encontrados quatro estudos sobre a presença de PCBs nos compartimentos ambientais da costa brasileira, sendo três na região sudeste (São Paulo, Rio de Janeiro e Paraná) e um na região norte (Pará). Em todos os casos os estudos foram realizados em sedimentos. É possível verificar que o estudo realizado no estuário de Santos (São Paulo) apresentou maiores concentrações de PCBs nas amostras analisadas, chegando a 254 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.*, 2017).

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

Figure 12. 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 *et al.*, 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 13 apresenta a quantidade de estudos por contaminante e estação do ano.

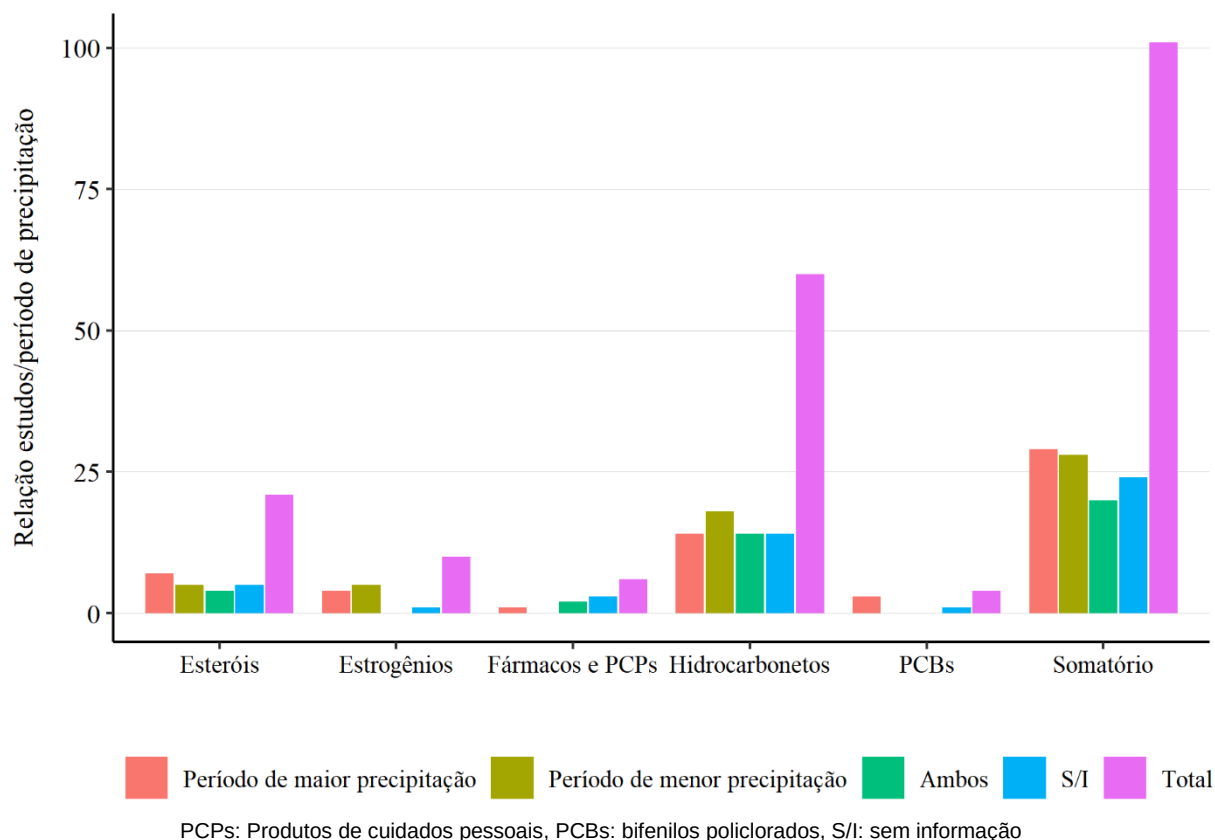


Figura 13. Período sazonal em que os estudos foram realizados por tipo de contaminante emergente e indicador de contaminação na costa brasileira.

Figure 13. 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 14.

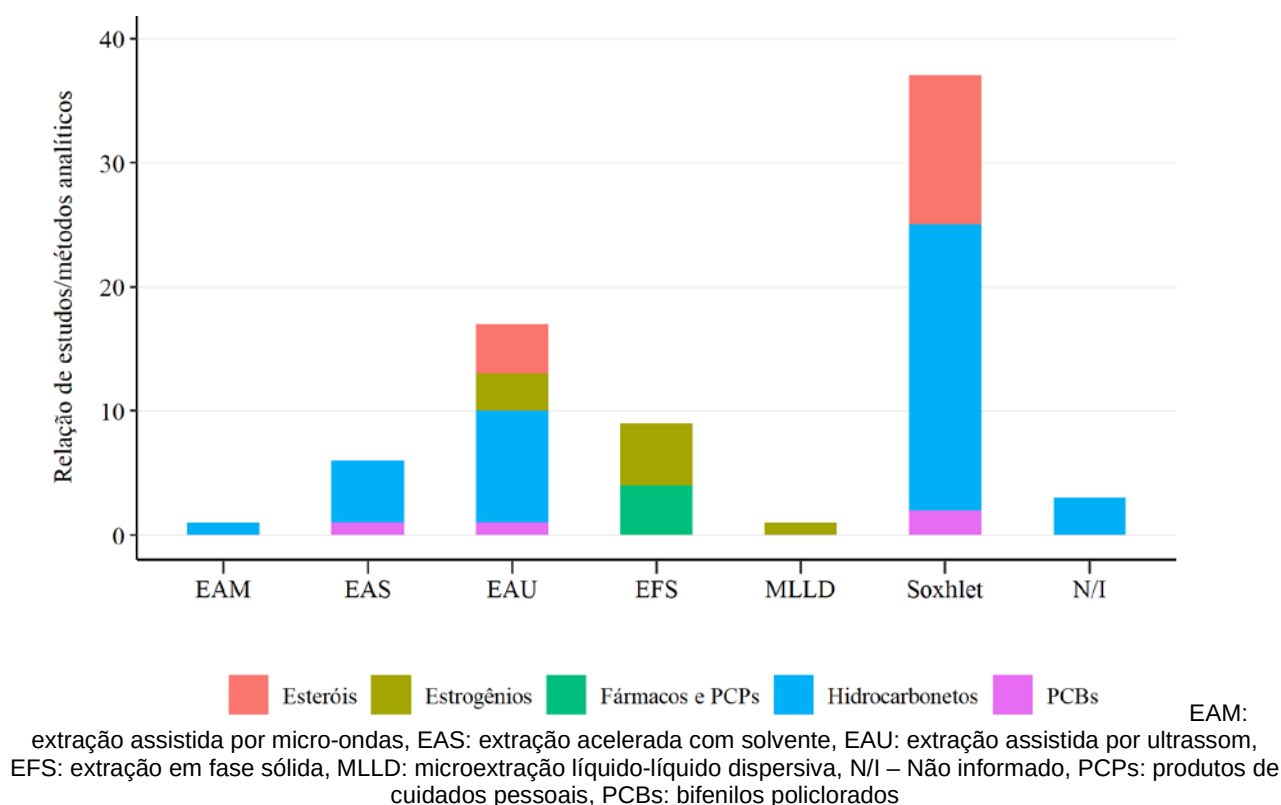


Figura 14. Procedimentos de extração por tipo de contaminante.

Figure 14. 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 chama, 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 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-alcenos 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 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 $30,3 \text{ ug.g}^{-1}$) e PCBs ($0,03$ a 254 ng.g^{-1}); CG-DIC para os HAs ($3,9 \times 10^{-3}$ a 2126 ug.g^{-1}); CL-EM para os fármacos e PCPs ($3,0$ a 15330 ng.L^{-1}); e, CG-EM para estrogênios ($4,58$ a 2.115 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.052>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.040>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110673>
- 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. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6148-3>

- 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.174>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.04.006>
- 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(1): 1199-1218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.276>
- 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. <https://doi.org/10.1002/etc.5620170501>
- 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): 480-491. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.6b00361>
- 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): 1278-1286. <https://doi.org/10.1007/s11368-014-0884-6>
- Bet, R.; Bícigo, 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. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.04.024>
- Bícigo, 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): 1804-1816. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.09.011>
- Bila, D.M. & Dezotti, M. 2007. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, 30(3): 651-66. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300027>
- Biswas, J.K.; Mitra, A.; Shah, M.P. & Rodriguez-Couto, S. 2022. Chapter 1 - Nanoadsorbents for scavenging emerging contaminants from wastewater. In: Elsevier (Ed.), *Development in Wastewater Treatment Research and Processes*. Cambridge, USA, p. 1-22. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85583-9.00024-7>
- 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.; Gouin, 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): 1221-1229. <https://doi.org/10.1289/ehp.1104477>
- Buruaem, L.M.; Taniguchi, S.; Sasaki, S.T.; Bícigo, 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). *Environmental Earth Sciences*, 75(8): 642. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5453-4>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.07.074>
- 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): 1528-1552. <https://doi.org/10.17058/redes.v25i0.15239>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.011>

- 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(1-2): 312-316. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.11.011>
- 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): 211-218. <https://doi.org/10.1590/S0370-44672010000200003>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139374>
- 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. <https://doi.org/10.1128/AEM.00001-18>
- 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: 366-372. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.02.065>
- 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 α -etinilestradiol em matrizes aquáticas na Europa, Estados Unidos e Brasil. *Cadernos de Saúde Pública*, 32(3): e00056715. <https://doi.org/10.1590/0102-311X00056715>
- 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. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1992>
- CONAMA. Resolução CONAMA nº 375. Publicada no Diário Oficial da União nº 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*, 2011: 941810. <https://doi.org/10.4061/2011/941810>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2015.12.002>
- 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: 417-425. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.06.024>
- Di Donato, M.; Cernera, 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. <https://doi.org/10.1016/j.mce.2017.02.045>
- 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. Goiânia – 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. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.12.008>

- 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. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.11.003>
- 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): 23291-23299. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7744-4>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.10.021>
- 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. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.01.012>
- Ghiselli, G. & Jardim, W.F. 2007. Interferentes endócrinos no ambiente. *Química Nova*, 30(3): 695-706. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300032>
- 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): 153-162. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.10.003>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.08.009>
- 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): 5813-5833. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.08.002>
- 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>. 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. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(94\)90523-1](https://doi.org/10.1016/0025-326X(94)90523-1)
- 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: 165-174. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.06.012>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2009.09.007>
- 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): 430-437. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2010.11.018>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.04.006>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.03.010>

- 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: 980-985. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.07.007>
- 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): 1043-1054. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522017165207>
- 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: 256-262. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.12.006>
- 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. <https://doi.org/10.1002/etc.3626>
- 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: 127-138. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.09.014>
- 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): 566-571. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.08.048>
- 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): 1543-1551. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532010000800020>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155605>
- 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(1): 106-115. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532007000100012>
- 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. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000500012>
- 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): 1585-1594. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000800023>
- 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*, 417-418: 158-168. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.086>
- 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): 1765-1774. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1507-7>
- 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. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>

- 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*, p. 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): 167-184. <https://doi.org/10.1108/MEQ-11-2018-0195>
- 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. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(97\)00010-8](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00010-8)
- Muniz, P.; Silva, D.A.M.; Bícigo, 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. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.046>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.045>
- 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. <https://doi.org/10.1002/etc.4290>
- Pashin, Y.V. & Bakhitova, L.M. 1979. Mutagenic and carcinogenic properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Health Perspectives*, 30: 185-189. <https://doi.org/10.1289/ehp.7930185>
- Penteado, J.C.P. & Vaz, J.M. 2001. O legado das bifenilas policloradas (PCBs). *Química Nova*, 24(3): 390-398. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000300016>
- Pérez, S. & Barceló, D. 2007. Fate and occurrence of X-Ray contrast media in the environment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(4): 1235-1246. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0953-9>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.03.052>
- 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. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7789-4>
- 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. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00189-8](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00189-8)
- 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(5): 771-780. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500017>
- 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): 1111-1118. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000700002>
- 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. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140120>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.03.032>

- 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. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.09.040>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.204>
- 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): 665–676. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000400020>
- 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: 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.02.012>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116838>
- Skoog, D.A.; Holler, F. & Crouch, S.R.; 2017. Principles of instrumental analysis. 7ed. Boston: Cengage Learning, 2017, 992p.
- 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(Part B): 111818. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111818>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.081>
- 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(1-2): 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.07.039>
- 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 region under influence of oil production in northeast Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 62(8): 1877–1882. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.006>
- 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): 767–774. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.01.007>
- 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): 2020–2026. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.079>
- 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): 834–844. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.11.028>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.05.025>

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): 336-381. <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1096876>

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: 269-281. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.088>

Ying, G.G.; Kookana, R.S. & Ru, Y.J. 2002. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. *Environment International*, 28(6): 545-551. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(02\)00075-2](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(02)00075-2)

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): 2581-2587. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.07.013>

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): 189-196. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.02.035>

Zuccato, E.; Calamari, D.; Natangelo, M. & Fanelli, R. 2000. Presence of therapeutic drugs in the environment. *The Lancet*, 355(9217): 1789-1790. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(00\)02270-4](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(00)02270-4)

Zuo, Y.; Zhang, K & Zhou, S. 2013. Determination of estrogenic steroids and microbial and photochemical degradation of 17 α -Ethinylestradiol (EE2) in Lake Surface Water, a Case Study. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15(8): 1529-1535. <https://doi.org/10.1039/C3EM00239J>