

Ane-Mery Pisetta

**MONITORIZAÇÃODA CONTAMINAÇÃODA COSTA LITORAL
DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL**

Universidade Fernando Pessoa
Porto-Portugal, 2021

“Quando penso que já cheguei ao meu limite, descubro que tenho forças para ir além...”
Ayrton Senna da Silva, 1960-1994.

Ane-Mery Pisetta

**MONITORIZAÇÃODA CONTAMINAÇÃODA COSTA LITORAL
DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL**

Universidade Fernando Pessoa
Porto-Portugal, 2021

© 2021
Ane-Mery Pisetta
“TODOS OS DIREITOS RESERVADOS”

Ane-Mery Pisetta

**MONITORIZAÇÃODA CONTAMINAÇÃODA COSTA LITORAL
DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL**

Tese apresentada à Universidade Fernando Pessoa como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ecologia e Saúde Ambiental, sob a orientação do Prof. Doutor Alberto Teodorico Correia da Universidade Fernando Pessoa - UFP e coorientação da Prof.^a Doutora Therezinha Maria Novais de Oliveira da Universidade da Região de Joinville - Univille.

RESUMO

ANE-MERY PISETTA: MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

(Sob orientação do Prof. Doutor Alberto Teodorico Correia)

As transformações ocorridas no mundo, oriundas do desenvolvimento das atividades antropogênicas, provocaram no ambiente mudanças significativas, trazendo à presença, compostos não antes existentes e, a disponibilização de outros de forma magnificada em relação ao natural. O ambiente que antes era impactado pontualmente, por substâncias de ocorrência natural, passou a sofrer efeitos de substâncias transformadas pelo homem. Esses poluentes emergem não somente como diferenciais nos produtos, mas também como preocupação ambiental com a preservação dos ecossistemas e, conseqüentemente a saúde humana. O compartimento aquático é um dos ecossistemas que mais sofre os efeitos da poluição ambiental. O oceano por ser receptor final dos demais compartimentos, nomeadamente, solo e ar, é constantemente contaminado por diversas substâncias. Os impactos causados pelos contaminantes podem modificar os organismos aquáticos em seus habitats e, conseqüentemente causar danos à saúde ambiental e, também ao homem. A zona litorânea do Brasil é extensa e rica em biodiversidade, porém também é palco de grande parte da ocupação humana do território nacional, o que aproxima o risco das emissões de atividades antropogênicas ao ecossistema costeiro. Em Santa Catarina, a configuração do relevo e a origem da colonização, conduziram a concentração da ocupação em regiões próximas ao litoral. Os impactos dessa ocupação vêm sendo pontualmente avaliados ao longo do tempo, porém ainda não haviam sido investigados de forma plena, em toda a costa litorânea de Santa Catarina, de modo a obter informações acerca da existência, distribuição espacial, risco da contaminação e, da ligação desta com as atividades antropogênicas. Santa Catarina é um estado rico em recursos hídricos e outras belezas naturais, que o torna um dos roteiros turísticos mais procurados no Brasil. O extenso litoral catarinense atrai não somente o turismo, como

também indústrias e comércio, com logística de movimentação de carga em cinco estações portuárias, além de intensa atividade pesqueira. Nesta mescla da importância do desenvolvimento econômico e dos recursos naturais, torna-se necessário ponderar o equilíbrio sustentável para ambas as partes. A concentração de pessoas e as atividades desenvolvidas são potenciais fontes de contaminantes para o meio, os quais precisam ser identificados e mensurados para avaliar seu impacto. Alguns contaminantes como os metais pesados, hidrocarbonetos aromáticos e produtos de uso farmacêutico e de cuidado pessoal, escoam para o oceano, contaminando a água, acumulando-se no sedimento e por fim, sendo absorvidos por organismos aquáticos e, também, consequentemente, pelo homem. Estes contaminantes são altamente prejudiciais à saúde dos organismos aquáticos e do ser humano. A presente pesquisa objetivou avaliar a presença de contaminantes inorgânicos e orgânicos, nomeadamente, metais pesados (MP's), produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCP's) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's), em três matrizes ambientais distintas, água, sedimento e moluscos do tipo mexilhão *Perna perna* encontrados naturalmente na costa litoral de Santa Catarina. Para avaliar a presença destes contaminantes, foram realizadas amostragens em oito pontos de monitoramento, abrangendo todo o litoral catarinense, por vezes, nas quatro estações do ano e, efetuados ensaios por meio de métodos analíticos adequados [e.g. espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS) e cromatografia líquida acoplada com espectrometria de massa em tandem (LC-MSMS)]. A partir dos dados obtidos traçou-se um perfil da contaminação em água, sedimentos e tecidos dos moluscos, sendo observado contaminação por MP's, PPCP's e HPA's em toda a costa litoral do estado de Santa Catarina. No caso dos MP's, a contaminação está presente nas três matrizes ambientais, na ordem crescente de concentração, água, sedimento e organismos aquáticos. A presença dos MP's em água e sedimento marinho, indica que há disponibilidade destes contaminantes no meio e, maior concentração encontrada nos mexilhões, sugere que houve bioacumulação. A avaliação dos riscos ecotoxicológicos, para os organismos aquáticos, apresentou possibilidade de efeito tóxico, agudo e crônico, de baixo a moderado, em relação às concentrações de alguns PPCP's verificados. As regiões Norte, Centro-Norte e Centro, apresentaram ocorrência mais significativa da maioria dos compostos analisados com forte tendência correlacionada entre os contaminantes detectados e as atividades antropogênicas locais. Foram detectados contaminantes, MP's, em concentrações acima dos limites estabelecidos pela legislação brasileira, de qualidade

das águas e de consumo de organismos aquáticos, sugerindo risco à saúde humana. Face ao investigado, considera-se de suma importância a implementação de monitoramento periódico, para verificação da presença destes compostos no ambiente aquático marinho, de modo a obter informações que possam subsidiar ações de melhoria, principalmente nas fontes emissoras desses contaminantes e, também, ações de conscientização sobre o uso e destino de produtos que impactam o meio ambiente.

Palavras-Chave: Zona Costeira do Brasil; Matrizes Ambientais; Metais Pesados; Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos; Produtos Farmacêuticos e de Cuidado Pessoal; Poluição e Avaliação do Risco.

ABSTRACT

ANE-MERY PISETTA: MONITORING OF CONTAMINATION OF THE COAST OF SANTA CATARINA, BRAZIL

(Under the orientation of Dr. Alberto Teodorico Correia)

The transformations that have occurred in the world, arising from the development of anthropogenic activities, have caused significant changes in the environment, bringing to the presence, compounds that did not exist before, and the availability of others in a magnified form in relation to the natural. The environment that used to be impacted punctually, by naturally occurring substances, now suffers the effects of substances transformed by man. These pollutants emerge not only as a differential in products, but also as an environmental concern with the preservation of ecosystems and, consequently, human health. The aquatic compartment is one of the ecosystems that suffers most from the effects of environmental pollution. The ocean, as being the final receptor of the other compartments, namely, soil and air, is constantly contaminated by several substances. The impacts caused by contaminants can modify the aquatic organisms in their habitats and, consequently, cause damage to environmental health and, also to humans. The coastal zone of Brazil is extensive and rich in biodiversity, but it is also the stage of much of the human occupation of the national territory, which brings the risk of emissions from anthropogenic activities closer to the coastal ecosystem. In Santa Catarina, the configuration of the soil relief and the origin of colonization led to the concentration of occupation in regions near the coast. The impacts of this occupation have been evaluated over time, but had not yet been fully investigated, throughout the coastline of Santa Catarina, in order, to obtain information about the existence, spatial distribution, risk of contamination, and the link between this and anthropogenic activities. Santa Catarina is a state rich in water resources and other natural beauties, which makes it one of the most popular tourist routes in Brazil. The extensive Santa Catarina's coast attracts not only tourism, but also industries and commerce, with cargo movement logistics in five port

stations, besides intense fishing activity. In this mixture of the importance of economic development and natural resources, it becomes necessary to ponder the sustainable balance for both parties. The concentration of people and the activities developed are potential sources of contaminants to the environment, which need to be identified and measured to assess their impact. Some contaminants, such as heavy metals, aromatic hydrocarbons, and pharmaceutical and personal care products, flow into the ocean, contaminating the water, accumulating in the sediment, and ultimately being absorbed by aquatic organisms and, consequently, by humans. These pollutants are highly detrimental to the health of aquatic organisms and humans. The present research aimed to evaluate the presence of inorganic and organic contaminants, namely, heavy metals (PM's), pharmaceutical and personal care products (PPCP's) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's), in three distinct environmental matrices, water, sediment, and '*Perna perna*' mussels naturally found in the coastal area of Santa Catarina. To evaluate the presence of these contaminants, sampling was carried out in eight monitoring points, covering the entire coastline of Santa Catarina, sometimes in the four seasons of the year, and tests were performed using appropriate analytical methods [e.g. inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and Liquid Chromatography with tandem mass spectrometry (LC-MSMS)]. From the data obtained a profile of contamination in water, sediment and mollusk tissues was traced, being observed contamination by PM's, PPCP's and PAH's throughout the coastline of the state of Santa Catarina. In the case of PM's, the contamination is present in the three environmental matrices, in the increasing order of concentration, water, sediment, and aquatic organisms. The presence of PM's in water and marine sediment indicates that there is availability of these pollutants in the environment, and the higher concentration found in mussels suggests that there was bioaccumulation. The evaluation of ecotoxicological risks for aquatic organisms showed the possibility of low to moderate toxic effects, both acute and chronic, in relation to the concentrations of some PPCP's found. The northern, north-central and central regions presented a more significant occurrence of most of the pollutants analyzed with a strong correlated tendency between the contaminants detected and the local anthropogenic activities. Contaminants, PM's, were detected in concentrations above the limits established by Brazilian legislation, of water quality and consumption of aquatic organisms, suggesting risk to human health. In view of the investigated, it is considered of utmost importance the implementation of periodic monitoring, to verify the presence

of these compounds in the marine aquatic environment, in order, to obtain information that can subsidize improvement actions, especially in the sources that emit these pollutants and also awareness actions about the use and destination of products that impact the environment.

Key-words: Brazilian Coastal Zone; Environmental Matrices; Heavy Metals; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; Pharmaceutical and Personal Care Products; Pollution and Risk Assessment.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus filhos Ariel Arthur, Matheus Eduardo e Rafael Henrique, bênçãos de Deus na minha vida.

AGRADECIMENTOS

Gratidão...

À Deus pela vida, por ser proteção, auxílio, paz, amor e luz a iluminar meus caminhos.

À Universidade Fernando Pessoa, representada através do magnífico Reitor, Doutor Salvato Vila Verde Pires Trigo e do Coordenador do Programa de Doutorado em Ecologia e Saúde Ambiental, Doutor Nelson Augusto Cruz de Azevedo Barros, por oportunizar este aprendizado ímpar.

Ao Professor Doutor Alberto Teodorico Rodrigues Moura Correia por orientar, esclarecer e conduzir os trabalhos com profissionalismo, dedicação, paciência e sabedoria. Sincera gratidão.

À Doutora Therezinha Maria Novais de Oliveira, pelo apoio e orientação na pesquisa de campo, fornecimento de equipamentos e troca de experiências, fatores fundamentais para que a amostragem fosse realizada com sucesso.

Ao Centro Interdisciplinar de Investigação Marinha e Ambiental – CIIMAR – Porto, Portugal, pelo apoio e financiamento do projeto (através da FCT – Fundação para Ciência e Tecnologia no âmbito da UIDB / 04423/2020 e UIDP / 044232020).

À Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE – Santa Catarina – Brasil, pelo apoio e empréstimo de equipamentos de campo.

À Mauane Soluções Ambientais Ltda por subsidiar as análises de cromatografia GC–MS para HPA's.

À Luciana Lopes Guimarães e Daniel Temponi Lebre, do Centro de Espectrometria de Massa Aplicada – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CEMSA, IPEN, São Paulo, Brasil) para suporte técnico em relação às análises LC – MS/MS para PPCP's.

À Vinicius Roveri, pela orientação e empenho no recebimento e preparo das amostras para realização das análises e avaliação do risco dos PPCP's e, acima de tudo, por todo o valioso auxílio prestado na revisão dos trabalhos.

À Geanderson Ribeiro pelo total apoio ao realizar conosco todas as amostragens, arriscando-se muitas vezes, a apanhar os mexilhões nas encostas, para que, em nome da ciência, pudessem ser avaliados.

À Alexandre Ribeiro pela ajuda com os ensaios de granulometria.

À toda equipe da Universidade Fernando Pessoa, nas diversas áreas de atendimento, coordenação, administração, secretaria, biblioteca, informática e demais áreas, cuja orientação e hospitalidade somaram grande riqueza ao aprendizado e, em especial, aos professores por compartilharem conosco conhecimentos e experiências inigualáveis.

À Jocyana Luetke pelo auxílio nas técnicas de traduções.

À minha família, em especial aos meus filhos, que foram privados em parte, da minha presença para que este trabalho fosse possível de realizar. Muitas e, muitas vezes foi o pensar no futuro deles que me motivou a continuar e acreditar que, pequenas ações quando unidas a outras em igual sentido, são capazes de promover grandes mudanças, para que eles possam viver num mundo cada vez melhor. Matheus Eduardo, gratidão pela ajuda na tratativa dos dados. Rafael Henrique, gratidão pelo carinho e apoio. Ariel Arthur, gratidão pela companhia sempre presente nas amostragens e nas noites em branco na redação da tese.

À meus pais, Anna e Fidélis (*in memoriam*) por tudo o que me ensinaram e da forma como o fizeram, com carinho e amor, sempre incentivando ao estudo.

À meus irmãos e, em especial, Stella, Nilda e Suely que me deram força extra para prosseguir quando mais precisei, e, Neide e Mirian por todo carinho e incentivo.

À Maria Aparecida de Lourdes Bendassolli Pedreiro (*in memoriam*) por ser a segunda mãe dos meus filhos sempre que precisei.

À Ana Alexandre Pereira Robalo pelo total incentivo.

À Maria Adozinda Moura por toda ajuda durante a estada em Portugal.

Aos meus amigos de doutoramento (Cláudio, Pedro, Lavor, Sandra, Juju...) e, em especial à minha irmã de coração, Ivaní Nadir Carlotto e ao amigo Rogério Cunha, por toda ajuda, incentivo e apoio na elaboração desta Tese.

Aos amigos da casa temporária, Rosemeire, Alex, Patrícia, Ana e Cláudio, que foram família, companhia e auxílio na pesquisa e redação da Tese.

À especiais amigos, do coração, parceiros nesta tão importante jornada...

Gratidão a todos!

INDICE

I – CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1. O estado de Santa Catarina	1
1.2. Hidrografia do estado de Santa Catarina	2
1.3. Costa litoral do estado de Santa Catarina	3
1.4. Qualidade das águas interiores e do litoral de Santa Catarina	7
1.5. Poluentes ambientais e possibilidade de ocorrência no litoral de Santa Catarina	10
1.5.1. Metais pesados (MP's)	10
1.5.2. Produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCP's).....	13
1.5.3. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's)	15
1.5.4. Potenciais fontes de contaminantes na Vertente Atlântica.....	19
1.6. Objetivos da Tese	21
1.6.1. Objetivo Geral	21
1.6.2. Objetivos Específicos	22
1.6.3. Justificativa	23
1.7. Estrutura da Tese.....	23
CAPÍTULO II – AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE METAIS PESADOS EM VÁRIAS MATRIZES AMBIENTAIS DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL	24
2.1 Introdução.....	25
2.2 Material e Métodos	29
2.2.1 Área de estudo	29
2.2.2 Coleta e amostragem.....	31
2.2.3 Preparo das amostras e análise em água, sedimento e mexilhões	34
2.2.3.1 Padrões analíticos.....	34
2.2.3.2 Preparo da amostra para análise de metais.....	34
2.2.3.3 Análise dos metais por ICP-OES.....	36
2.2.4 Análise dos dados	37
2.3 Resultados e Discussão	38
2.3.1 Fatores ambientais de influência e biodisponibilidade dos metais na água e sedimentos	38

2.3.2	Avaliação da contaminação por metais e semimetais na água, sedimento e mexilhão	43
2.3.3	Avaliação da contaminação por região, contaminante e compartimento analisado	54
2.3.3.1	Avaliação da contaminação do compartimento aquático	54
2.3.3.2	Avaliação da contaminação e do risco ecológico dos metais no sedimento marinho	56
2.3.3.3	Perfil da presença de metais e semimetais no sedimento marinho	60
2.3.3.4	Avaliação da contaminação do organismo indicador – mexilhão <i>Perna perna</i>	62
2.3.3.5	Perfil da contaminação do mexilhão <i>Perna perna</i> ao longo do litoral de Santa Catarina.....	66
2.4	Conclusões	68
2.5	Agradecimentos.....	69
2.6	Referências	69
CAPÍTULO III – AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE POLUENTES EMERGENTES EM ÁGUAS COSTEIRAS DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL.....		
3.1	Introdução.....	91
3.2	Material e Métodos	94
3.2.1	Área de estudo	94
3.2.2	Coleta e amostragem.....	95
3.2.3	Preparo da amostra e análise dos compostos orgânicos	97
3.2.3.1	Padrões analíticos	97
3.2.3.2	Preparo da amostra para análise por LC-MS/MS	98
3.2.3.3	Análise dos compostos por LC-MS/MS	98
3.2.4	Avaliação do risco ecológico	99
3.2.5	Análise dos dados	101
3.3	Resultados e Discussão	101
3.3.1	Avaliação da presença de PPCP's em água do mar	102
3.3.2	Distribuição espacial dos PPCP's no litoral de Santa Catarina	107
3.3.3	Avaliação do risco ecológico	109
3.4	Conclusões	116
3.5	Agradecimentos.....	117
3.6	Referências	117
CAPÍTULO IV – AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA's) NO LITORAL DE SANTA CATARINA, BRASIL.....		
4.1	Introdução	137
4.2	Material e Métodos	140

4.2.1 Área de estudo	140
4.2.2 Coleta e amostragem.....	141
4.2.3 Preparo da amostra e análise dos compostos orgânicos	143
4.2.3.1 Padrões analíticos	143
4.2.3.2 Preparo da amostra para cromatografia GC-MS	144
4.2.3.3 Análise dos compostos por Cromatografia Gasosa - GC-MS	144
4.2.4 Análise dos dados	145
4.3 Resultados e Discussão	145
4.3.1 Avaliação da presença de HPA's em sedimento marinho	145
4.3.2 Distribuição espacial dos HPA's no litoral de Santa Catarina	148
4.3.3 Avaliação do risco ecológico	149
4.4 Conclusões	151
4.5 Agradecimentos.....	152
4.6 Referências	152
CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	164
CAPÍTULO VI – REFERÊNCIAS	169

ÍNDICE DE TABELAS

- Tabela 1: Regiões Hidrográficas (RH) e Bacias hidrográficas (BH) pertencentes à Vertente Atlântica, detalhando área aproximada, população de acordo com a estimativa do ano de 2020, realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE e, a listagem dos principais rios que compõem estas bacias. 5
- Tabela 2: Balneabilidade na costa litoral do estado de Santa Catarina. Classificação conforme resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, Resolução nº 274/2000 [base Relatório nº 41 de 29.07.2021 (IMA, 2021b)]. Próprio (P): quando em 80% ou mais de um conjunto de amostras coletadas nas últimas 5 semanas, no mesmo local houver no máximo 800 *Escherichia coli* por mililitros. Impróprio (I): quando em mais de 20% de um conjunto de amostras coletadas nas últimas 5 semanas, no mesmo local houver no máximo 800 *Escherichia coli* por mililitros ou quando, na última coleta, o resultado for superior a 2000 *Escherichia coli* por 100 mililitros. 9
- Tabela 3: Propriedades físico-químicas dos HPA's: Número de anéis (N°); Peso Molecular (PM) em g/mol; Solubilidade em água (S) em mg/L; Pressão de Vapor (PV) em Pa (Pascal); Constante de Henry (H) em Pa m³/mol; Coeficiente de Partição octanol/água (Log K_{ow}); Estrutura Molecular; ND: não determinado. 17
- Tabela 4: Regiões Hidrográficas (RH), fatores de ocupação antropogênica na Vertente Atlântica, detalhando atividades econômicas principais como possível fonte de contaminantes associados. 20
- Tabela 5: Coordenadas, localização e principal contribuição antropogênica para os diferentes pontos de amostragem biológica..... 31
- Tabela 6: Resultados para granulometria, % retido (%R), % Passou (%P), em sedimento marinho, nos oito pontos de monitoramento (P) e nas quatro estações do ano. Escala Wentworth: (A): Areia fina (0,250 mm - 0,125 mm); (B): Areia muito fina (0,125 mm - 0,062 mm); (C): Lama (<0,062 mm). 41
- Tabela 7: Tamanho (T), mínimo e máximo, (cm), dos mexilhões para os oito pontos de amostragem (P) ao longo das quatro estações do ano. Nos pontos sem mínimo e máximo, os mexilhões amostrados apresentaram medidas extremamente próximas. 42
- Tabela 8: Perfil médio da contaminação da água do mar. Concentração em mg/L. (*) Valores expressos como (<) encontraram-se abaixo do Limite de Quantificação – LOQ. 54
- Tabela 9: Valores médios obtidos para água do mar e comparação com valores obtidos em outros estudos na região e com padrões estabelecidos na legislação do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA..... 55

Tabela 10: Valores de referência para sedimento dragado. a. Nível 1- limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota; b. Nível 2 - limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota.	57
Tabela 11: Classificação da qualidade do sedimento marinho de acordo com a significância do impacto causado. Adaptado de <i>Swedish Environmental Protection Agency</i> (WGMS, 2003).	59
Tabela 12: Valores de referência para metais em solo natural e valores obtidos após análise em sedimento costeiro	61
Tabela 13: Valores médios obtidos para metais em mexilhões (em mg/kg) e comparação destes com valores obtidos em outros estudos em Santa Catarina e, comparação com padrões estabelecidos na legislação do Conselho Nacional de Meio Ambiente – (CONAMA); Limite de Quantificação (LOQ); Limite de Detecção (LOD);.....	67
Tabela 14: Coordenadas, localização e principal contribuição antropogênica	97
Tabela 15: Comparação entre concentrações, expressas em ng/L, obtidas no estudo, com outros estudos a nível de Brasil e Mundo.....	105
Tabela 16: Resultados da avaliação do risco ecológico relativos aos fármacos das diferentes classes terapêuticas e drogas ilícitas (cocaína e seu metabólito benzoilecgonina) detectados em águas costeiras do Estado de Santa Catarina, Brasil. A tabela apresenta: (i) nome de cada composto; (ii) concentração ambiental máxima medida no corpo d'água: MEC (do inglês <i>Maximum Environmental Concentration</i>) (expressas em ng/L); (iii) dados de toxicidade aguda e crônica: [(nível trófico, organismo/espécie teste, parâmetro ecotoxicológico (<i>Endpoint</i>) e as concentrações expressas em ng/L)]; (iv) Fator de avaliação (FA); (v) concentrações previsivelmente sem efeitos: PNEC (<i>Predicted No Effect Concentration</i>) (expressas em ng/L) e as respectivas referências, e (vi) o quociente de risco: RQ (<i>Risk Quociente</i>). Os dados laboratoriais de toxicidade foram obtidos de vários trabalhos publicados (Referências). Na ausência de dados laboratoriais, os dados foram estimados a partir do programa ECOSAR. Nota: água doce (1); água do mar (2); EC10 (10% <i>Effective Concentration</i>); EC50 (50% <i>Effective Concentration</i>); LC50 (<i>Lethal Concentration 50%</i>); NOEC (<i>No Observed Effect Concentration</i>); LOEC (<i>Lowest Observed Effect Concentration</i>). Para obter mais detalhes, consulte os Materiais e Métodos.....	111
Tabela 17: Coordenadas, localização e principal contribuição antropogênica dos pontos de amostragem usados neste trabalho.....	143
Tabela 18: Resultados das concentrações de HPA's, expressas em µg/L, obtidas neste estudo, em sedimento marinho, amostrado em 8 pontos de monitoramento (P) ao longo de toda costa litoral do estado de Santa Catarina, Brasil, nos dias 9 e 10 de novembro de 2020. Padrão interno: Naftaleno-d10, Fenantreno-d10, Criseno-d12, Acenafteno-d10, Pirileno-d12. Limite de Detecção (LOD): 0,01 µg/kg; Limite de Quantificação (LOQ): 2,5 µg/kg; Desvio Padrão Relativo (DPR): 10%.....	146
Tabela 19: Valores de referência da concentração de HPA's obtidas em pesquisas realizadas em sedimento marinho, em diversas partes do mundo. *após derramamento de óleo ocorrido em janeiro de 2000 (amostragem em 2002).	149

Tabela 20: Valores de referência para sedimento dragado. a. Nível 1- limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota; b. Nível 2 - limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota. 150

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Mapa do Estado de Santa Catarina, Brasil, com as suas oito regiões administrativas: Litoral, Nordeste, Planalto Norte, Vale do Itajaí, Planalto Serrano, Sul, Extremo Oeste e Meio Oeste. 1

Figura 2: (A) Localização do Estado de Santa Catarina no Brasil; (B) Regiões hidrográficas da Vertente Atlântica: Região Hidrográfica (RH): RH 6 – Baixada Norte, RH 7 – Vale do Itajaí, RH 8 – Litoral Centro, RH 9 – Sul Catarinense e RH 10 – Extremo Sul Catarinense; (C) Principais Bacias Hidrográficas (BH) do Sistema da Vertente Atlântica (SVI): (1) BH Rio Cubatão Norte, (2) BH Rio Itapocú, (3) BH do Rio Itajaí, (4) BH do Rio Camboriú, (5) BH do Rio Tijucas e BH do Rio Biguaçu, (6) BH do Rio Cubatão Sul, (7) BH do Rio da Madre, (8) BH do Rio Tubarão, (9) BH do Rio D’Una, (10) BH do Rio Urussanga e (11) BH do Rio Araranguá e do Rio Mampituba (parcial). 4

Figura 3: Principais vias de contaminação do ambiente aquático por HPA’s a partir de emissões atmosféricas. (A): fontes de emissão de HPA’s; (B): rota de contaminação do ambiente aquático; (C): contaminação do Homem. Adaptado de Meng et al., (2019). 16

Figura 4: Mapa da área de estudo. (A) Brasil, (B) Estado de Santa Catarina, (C) Regiões hidrográficas que compõem o Sistema da Vertente Atlântica (SVI), Santa Catarina, Brasil e identificação dos pontos de amostragem: São Francisco do Sul (P1), Balneário Barra do Sul (P2), Penha (P3), Baía de Zimbros, Porto Belo (P4), Enseada do Brito, Palhoça (P5), Imbituba (P6), Laguna (P7) e Balneário Rincão (P8). Fonte: SDE, 2020, adaptado pelo autor. 30

Figura 5: Locais da amostragem. Regiões hidrográficas que compõem o Sistema da Vertente Atlântica (SVI), Santa Catarina, Brasil, localização e identificação dos pontos de amostragem: São Francisco do Sul (P1), Balneário Barra do Sul (P2), Penha (P3), Baía de Zimbros, Porto Belo (P4), Enseada do Brito, Palhoça (P5), Imbituba (P6), Laguna (P7) e Balneário Rincão (P8). Fonte: SDE, 2020, adaptado pelo autor. 32

Figura 6: Condições ambientais nos pontos de amostragem (P). Média dos valores mensurados nos períodos amostrais, Outono, Inverno, Primavera e Verão: 2017 – 2018. 40

Figura 7: Concentração de arsênio na água do mar (7a), no sedimento (7b) e mexilhão *Perna perna* (7c) para os oito pontos de amostragem (P) ao longo das quatro estações do ano. Nos pontos sem barra as concentrações estavam abaixo dos limites de detecção (<LOD). 45

Figura 8: Concentração de cádmio no sedimento (8a) e mexilhão *Perna perna* (8b) para os oito pontos de amostragem (P) ao longo das quatro estações do ano. Nos pontos sem barra as concentrações estavam abaixo dos limites de detecção (<LOD). 47

Figura 9: Concentração de chumbo no sedimento (9a) e mexilhão *Perna perna* (9b) para os oito pontos de amostragem (P) ao longo das quatro estações do ano. Nos pontos sem barra as concentrações estavam abaixo dos limites de detecção (<LOD). 49

Figura 10: Concentração de cromo no sedimento (10a) e mexilhão *Perna perna* (10b) para os oito pontos de amostragem (P) ao longo das quatro estações do ano. Nos pontos sem barra as concentrações estavam abaixo dos limites de detecção (<LOD). 51

Figura 11: Concentração de mercúrio na água do mar (11a), no sedimento (11b) e mexilhão *Perna perna* (11c) para os oito pontos de amostragem (P) ao longo das quatro estações do ano. Nos pontos sem barra as concentrações estavam abaixo dos limites de detecção (<LOD). 53

Figura 12: Concentração de metais {arsênio (As), cádmio (Cd), cromo (Cr), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb)} no sedimento (mg/kg), para os oito pontos de amostragem (P) ao longo das quatro estações do ano. Nos pontos sem barra as concentrações estavam abaixo dos limites de detecção (<LOD). 58

Figura 13: Perfil da concentração de metais {arsênio (As), cádmio (Cd), cromo (Cr), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb)} no sedimento, para os oito pontos de amostragem ao longo das quatro estações do ano. 60

Figura 14: Concentração de metais {arsênio (As), cádmio (Cd), cromo (Cr), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb)}, no mexilhão *Perna perna* (mg/kg), para os oito pontos de amostragem (P) ao longo das quatro estações do ano. Nos pontos sem barra as concentrações estavam abaixo dos limites de detecção (<LOD). 65

Figura 15: Perfil da Concentração de metais {arsênio (As), cádmio (Cd), cromo (Cr), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb)} no mexilhão, para os oito pontos de amostragem (P) ao longo das quatro estações do ano. 66

Figura 16: Mapa da área de estudo. (A) Brasil, (B) Estado de Santa Catarina, (C) Regiões hidrográficas que compõem o Sistema da Vertente Atlântica (SVI), Santa Catarina, Brasil e identificação dos pontos de amostragem: São Francisco do Sul (P1), Balneário Barra do Sul (P2), Penha (P3), Baía de Zimbros, Porto Belo (P4), Enseada do Brito, Palhoça (P5), Imbituba (P6), Laguna (P7) e Balneário Rincão (P8). Fonte: SDE, 2020, adaptado pelo autor. 95

Figura 17: Concentração dos vários PPCP's (ng/L) em cada ponto de amostragem (P). Células vazias representam valores abaixo do limite de detecção (<LOD). 103

Figura 18: Níveis de concentração ambiental de PPCP's, por classe terapêutica e pontos de amostragem (P), em águas marinhas na região costeira de Santa Catarina, Brasil. 107

Figura 19: Mapa da área de estudo. (A) Brasil, (B) Estado de Santa Catarina, (C) Regiões hidrográficas que compõem o Sistema da Vertente Atlântica (SVI), Santa Catarina, Brasil e identificação dos pontos de amostragem: São Francisco do Sul (P1), Balneário Barra do Sul (P2), Penha (P3), Baía de Zimbros, Porto Belo (P4), Enseada do Brito, Palhoça (P5), Imbituba (P6), Laguna (P7) e Balneário Rincão (P8). Fonte: SDE, 2020, adaptado pelo autor. 141

Figura 20: Compostos que compõem a maior parcela (em torno de 80%) dos HPA's detectados no sedimento marinho na costa litoral do estado de Santa Catarina: dibenzo(ah)antraceno, 2-metilnaftaleno, benzo(ghi)pirileno, Indeno(1,2,3-cd)pireno. A curva indica quais os compostos foram detectados com maior frequência, na ordem de ocorrência. 148

Figura 21: Relação entre a densidade populacional das regiões hidrográficas (RH) e concentrações de PPCP's encontradas nos oito pontos de amostragem (P) ao longo da costa litoral do estado de Santa Catarina. RH06 corresponde aos pontos P1 e P2; RH07: P3; RH08: P4, P5 e P6; RH09: P7; RH10: P8. 166

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS – *Atomic absorption spectrometry*

ANA – Agência Nacional de Águas

APHA – American Public Health Association

BH – Bacia Hidrográfica

CCME – *Canadian Council of Ministers of the Environment*

CE – Conformidade Europeia

CEMSA – Centro de Espectrometria de Massa Aplicada

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CIRAM – Centro de Informações de Recursos Ambientais e de Hidrometeorologia de Santa Catarina

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CPTEC/INPE – Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos/Instituto Nacional de Pesquisas espaciais

CPRM – Serviço Geológico do Brasil

DENATRAN – Departamento Nacional de Trânsito / (atual: SENATRAN – Secretaria Nacional de Trânsito)

DOU – Diário Oficial da União

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EC – *Effective Concentration*

ECOSAR – Programa de Relacionamentos de atividades de Estrutura Ecológica

ECOTOX – Ecotoxicologia

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EPAGRI – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina

EPAGRI/CEPA – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa

Catarina / Centro de Socioeconomia e Planejamento Agrícola

EPAGRI/CIRAM – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa

Catarina /Centro de Informações de Recursos Ambientais e de Hidrometeorologia de Santa Catarina

EPT – Elementos Potencialmente Tóxicos

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuárias

FA – Fator de Avaliação

FDA – *Food and Drug Administration*

FIESC – Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina

GC-MS – Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massa

HPA's – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

INCA – Instituto Nacional de Câncer

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

ICP-MS – Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado

IDH – Índice de Desenvolvimento Humano

IMA – Instituto do Meio Ambiente de Santa Catarina

IQA – Índice de Qualidade da Água

LC-MS/MS – Cromatografia Líquida Acoplada com Espectrometria de Massa em Tandem

LOD – Limite de Detecção

LOQ – Limite de Quantificação

LOEC – *Lowest Observed Effect Concentration*

MEC – *Maximum Environmental Concentration*

MMA – Ministério do Meio Ambiente

MP's – Metais Pesados

MPA – Ministério da Pesca e Aquicultura

NOEC – *No Observed Effect Concentration*

ONU – Organização das Nações Unidas

PA – Padrão Analítico

PERH – Plano Estadual de Recursos Hídricos

PIB – Produto Interno Bruto

PNAD – Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios

PNMEC – *Predicted no Effect Concentration*

PPCP's – Produtos Fármacos e de Cuidado Pessoal

QSAR – *Quantitative Structure-Activity Relation Ship*
RDC – Resolução da Diretoria Colegiada
RH – Região Hidrográfica
RQ – *Risc Quociente*
SDE – Secretaria do Estado do Desenvolvimento Econômico Sustentável
SEBRAE – Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
SENAI-IST – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – Instituto Senai de Tecnologia
SEMA – Secretaria Executiva do Meio Ambiente
SIRHESC – Sistema de Informações de Recursos Hídricos do Estado de Santa Catarina
SMWW – *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*
SVA – Sistema da Vertente Atlântica
SVI – Sistema da Vertente do Interior
UE – União Europeia
UNEP – *United Nations Environment Programme*
USEPA – *United States Environmental Protection Agency*
VRQ – Valores de Referência de Substâncias Químicas
WGMS – *Swedish Environmental Protection Agency*
WHO – *World Health Organization*

I – CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO GERAL

1.1. O estado de Santa Catarina

Santa Catarina é um estado situado no extremo Sul do Brasil, possui 95.730,648 km² de área, é composto por 295 municípios, uma população estimada em 7.252.502 habitantes e densidade demográfica de 65,29 habitantes por quilômetro quadrado (IBGE, 2020). O estado é dividido em oito principais regiões, sendo elas, Litoral, Nordeste, Planalto Norte, Vale do Itajaí, Planalto Serrano, Sul, Meio Oeste e Oeste, como demonstra a Figura 1. As maiores cidades do estado são Joinville, Florianópolis, que é a capital, Blumenau, São José, Chapecó, Itajaí, Criciúma, Jaraguá do Sul, Palhoça, Lages, Balneário Camboriú e Brusque (Santa Catarina, 2020).



Figura 1: Mapa do Estado de Santa Catarina, Brasil, com as suas oito regiões administrativas: Litoral, Nordeste, Planalto Norte, Vale do Itajaí, Planalto Serrano, Sul, Extremo Oeste e Meio Oeste.

A economia do estado é diversificada, com atividades industriais, atividades agropecuárias e turismo. A região litorânea é caracterizada pela existência de atividades industriais do ramo de tecnologia, serviços, pesca e turismo. As regiões Norte e Nordeste

concentram o polo tecnológico, moveleiro e metalmeccânico. Nas regiões Meio Oeste e Extremo Oeste, predominam atividades agropecuárias e indústria moveleira. O Planalto Serrano é caracterizado por atividades ligadas ao beneficiamento da madeira, celulose e papel. Na região Sul predominam atividades da indústria do vestuário, plástico, carbonífera e cerâmica. Na região do Vale do Itajaí destacam-se as atividades industriais dos ramos têxtil, vestuário e tecnologia. Em geral, Santa Catarina é contemplada com a presença constante do turismo, principalmente na região litorânea e Serra Catarinense (Santa Catarina, 2021).

O Produto Interno Bruto (PIB) do estado, computado em 2018, foi de R\$ 298.227 mi, o que corresponde a aproximadamente 4% do PIB nacional (7,4 tri em 2021) e a renda per capita, de R\$ 1.632,00 (IBGE, 2020). Com Índice de Desenvolvimento Humano – IDH de 0,774, Santa Catarina possui o terceiro melhor índice do País (IBGE, 2010). Santa Catarina também é um dos estados com maior índice de alfabetização (96,5%) (IBGE, 2015).

O clima em Santa Catarina é subtropical e úmido (umidade relativa do ar entre 74% a 88%). A temperatura varia, em média, de 8°C a 25°C. Possui regime de chuvas, com precipitação anual variando entre 1.100 mm e 2.900 mm (EPAGRI/CIRAM, 2021).

Em todo o estado, o relevo é bastante acidentado, com grande parte do território formado por montanhas e ondulações (SIRHESC, 2018). Partindo da Serra Geral, de locais com altitudes de até 1.700 m, finalizando com cânions e desfiladeiros próximos ao litoral (IBGE, 2020) onde localizam-se as áreas mais planas (SIRHESC, 2018).

1.2. Hidrografia do estado de Santa Catarina

Os rios que banham o território de Santa Catarina fazem parte de três grandes regiões hidrográficas (RH): RH do Paraná, RH do Uruguai e RH Atlântico Sul. A hidrografia do estado é dividida em dois sistemas independentes de drenagem, cujo divisor de águas é a Serra Geral, sendo um, o Sistema Integrado da Vertente do Interior (SVI), que compreende sete bacias que integram a bacia Paraná-Uruguai interligado à bacia do Prata, e que se expande fora das fronteiras nacionais em território argentino e uruguaio, e o

outro, o Sistema da Vertente Atlântica (SVA), formado por um conjunto de onze bacias isoladas que deságuam no Atlântico (SIRHESC, 2018).

A diversidade do relevo em Santa Catarina, proporciona no fluxo das águas, muitas quedas, e induz à formação de rios com características sazonais de vazão, condicionada ao regime de chuvas, tornando as regiões planas suscetíveis a inundações (SIRHESC, 2018; IBGE, 2020). De acordo com o regime de chuvas, a maioria dos cursos de água apresenta dois períodos de cheias, na primavera e no final do verão (SIRHESC, 2018), sendo a pluviosidade mais acentuada na região litorânea, com média de precipitação anual de 2.673 mm, para o Litoral Norte (Back & Poletto, 2018).

Os principais rios da Vertente Atlântica, que desembocam no litoral catarinense, são: Rio Araranguá, Rio Biguaçu, Rio Camboriú, Rio Cubatão do Norte, Rio Cubatão do Sul, Rio D'Una, Rio Itajaí, Rio Itapocú, Rio da Madre, Rio Mampituba (divisa com Estado do Rio Grande do Sul, que drena águas da Serra Catarinense para o litoral do Rio Grande do Sul), Rio Negro (divisa com o Estado do Paraná, que drena águas do Planalto Norte catarinense para o litoral do Paraná), Rio Tubarão, Rio Tijucas e Rio Urussanga. As bacias hidrográficas das quais estes rios fazem parte, somam ao total 138 municípios envolvidos. Na foz destes rios há a forte influência do regime de marés, onde, na alta das marés, a água salina desloca-se em direção às nascentes (SIRHESC, 2018).

1.3. Costa litoral do estado de Santa Catarina

Banhada pelo Oceano Atlântico, a costa litoral do estado de Santa Catarina possui 561 km de extensão, limitando-se ao Sul com o estado do Rio Grande do Sul, e ao Norte, com o estado do Paraná (IBGE, 2020). Cinco RH, pertencentes à Vertente Atlântica, drenam suas águas para o litoral: Baixada Norte (RH06), Vale do Itajaí (RH07), Litoral Centro (RH08), Sul Catarinense (RH09) e Extremo Sul Catarinense (RH10). A Vertente Atlântica abrange uma área de aproximadamente 36.354 km², correspondente a 38% da área total do estado (SIRHESC, 2018). A região também concentra grande parte da população do estado, em torno de 69%, visto que das doze cidades mais populosas, dez delas se encontram em área litorânea ou próxima dela, sendo estas, as cidades de Joinville (515.288), Florianópolis (421.240), Blumenau (309.011), São José (209.804), Itajaí

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

(183.373), Criciúma (192.308), Jaraguá do Sul (143.123), Palhoça (137.334), Balneário Camboriú (108.089) e Brusque (105.503) (IBGE, 2010).

As cinco RH da Vertente Atlântica, são subdivididas em bacias menores, Sub-Bacias Hidrográficas, com base no escoamento dos principais rios, conforme evidenciado na Tabela 1 e Figura 2.

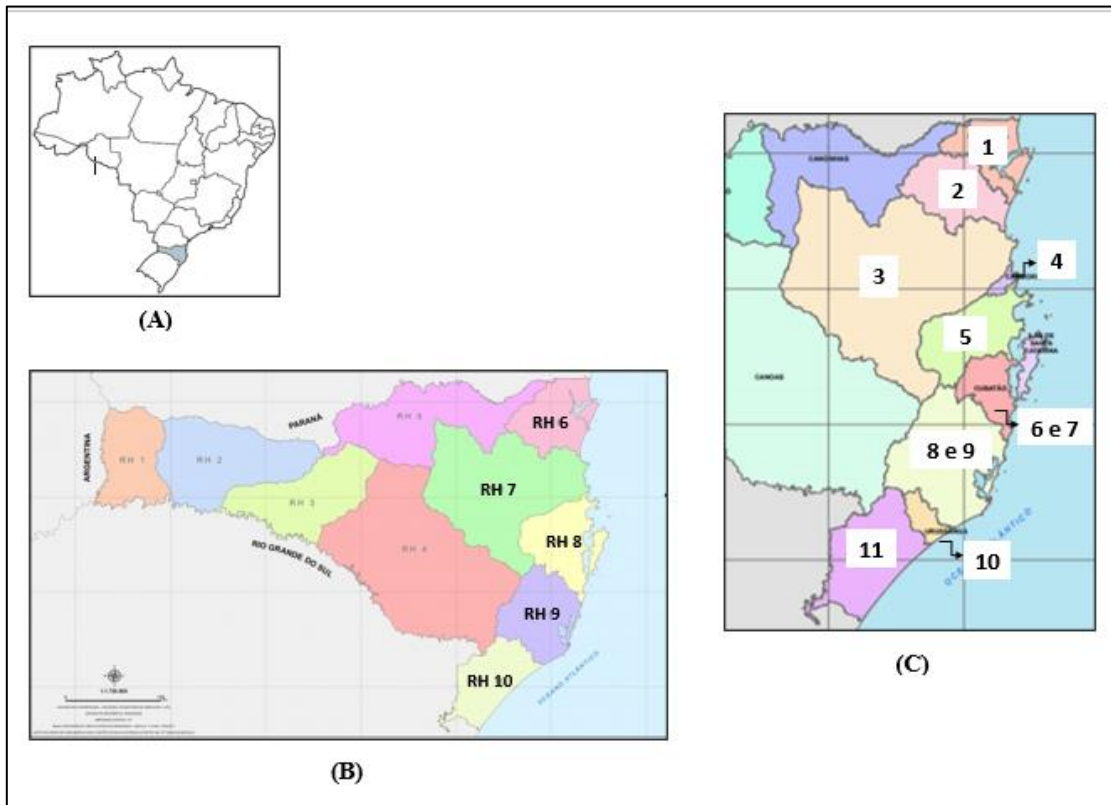


Figura 2: (A) Localização do Estado de Santa Catarina no Brasil; (B) Regiões hidrográficas da Vertente Atlântica: Região Hidrográfica (RH): RH 6 – Baixada Norte, RH 7 – Vale do Itajaí, RH 8 – Litoral Centro, RH 9 – Sul Catarinense e RH 10 – Extremo Sul Catarinense; (C) Principais Bacias Hidrográficas (BH) do Sistema da Vertente Atlântica (SVI): (1) BH Rio Cubatão Norte, (2) BH Rio Itapocú, (3) BH do Rio Itajaí, (4) BH do Rio Camboriú, (5) BH do Rio Tijucas e BH do Rio Biguaçu, (6) BH do Rio Cubatão Sul, (7) BH do Rio da Madre, (8) BH do Rio Tubarão, (9) BH do Rio D’Una, (10) BH do Rio Urussanga e (11) BH do Rio Araranguá e do Rio Mampituba (parcial).

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

Tabela 1: Regiões Hidrográficas (RH) e Bacias hidrográficas (BH) pertencentes à Vertente Atlântica, detalhando área aproximada, população de acordo com a estimativa do ano de 2020, realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE e, a listagem dos principais rios que compõem estas bacias.

RH	BH	Área (km ²)	Municípios abrangidos SC	Nº Habitantes (aproximado)
06	Rio Cubatão Norte Rio Itapocú	4.936	15	1.058.382
07	Rio Itajaí	14.866	50	1.499.784
08	Rio Camboriú Rio Tijucas Rio Cubatão Sul Rio Biguaçu Rio da Madre	5.269	23	1.544.989
09	Rio Tubarão Rio D'uma	5.725	19	302.306
10	Rio Urussanga Rio Araranguá Rio Mampituba	4.908	29	678.761

Fonte: Agência Nacional de Águas - SIRHESC, (2020); IBGE, (2020), editado pelo autor.

A RH Baixada Norte (RH 06) está localizada na parte Norte do estado, abrange uma área de 4.936 km² e possui como principais rios, Rio Cubatão Norte e Rio Itapocú. É constituída por 15 municípios, nomeadamente, Araquari, Balneário Barra do Sul, Barra Velha, Campo Alegre, Corupá, Guaruva, Guaramirim, Itapoá, Jaraguá do Sul, Joinville, Massaranduba, Schroeder, São Bento do Sul, São Francisco do Sul, São João do Itaperiú e parte do município de Blumenau (SIRHESC, 2021). A economia da região baseia-se na indústria e agricultura, sendo os setores industriais predominantes, o metalmeccânico e moveleiro (FIESC, 2020; SEBRAE, 2021) e no setor agrícola, as culturas de arroz e banana (EPAGRI/CEPA, 2021a; EPAGRI/CEPA, 2021b). A região costeira possui dois portos, o Porto de Itapoá, recentemente instalado, em 2011, com aproximadamente 250.000 m² de área terrestre, movimenta 1,2 milhão de contêineres ao ano, e o Porto de São Francisco do Sul, existente há 65 anos que movimenta aproximadamente 30.000.000 toneladas de carga por ano (Porto de Itapoá, 2021; Porto de São Francisco, 2021).

A RH Vale do Itajaí (RH 07), localiza-se no Litoral Centro-Norte e possui área de 14.866 Km², sendo a maior região hidrográfica da Vertente Atlântica. O principal rio da região é o Rio Itajaí-Açu, sendo este também o maior rio da Vertente Atlântica. Outros rios de relevância são Rio Benedito, Rio Itajaí do Norte (Hercílio), Rio Itajaí do Oeste, Rio Itajaí-Mirim e Rio Luiz Alves. A região é composta por 50 municípios, nomeadamente,

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

Agrolândia, Agronômica, Alfredo Wagner, Apiúna, Ascurra, Atalanta, Aurora, Benedito Novo, Blumenau, Botuverá, Braço do Trombudo, Brusque, Chapadão do Lageado, Dona Emma, Doutor Pedrinho, Gaspar, Guabiruba, Ibirama, Ilhota, Imbuia, Indaial, Itaiópolis, Itajaí, Ituporanga, José Boiteux, Laurentino, Lontras, Luís Alves, Mirim Doce, Navegantes, Penha, Petrolândia, Piçarras, Pomerode, Pouso Redondo, Presidente Getúlio, Presidente Nereu, Rio do Campo, Rio do Oeste, Rio do Sul, Rio dos Cedros, Rodeio, Salete, Santa Teresinha, Taió, Timbó, Trombudo Central, Vidal Ramos, Vitor Meireles e Witmarsum (Comitê do Itajaí, 2021). A atividade econômica principal da região é a agricultura e industrialização. A agricultura é diversificada, predominando as culturas de arroz, cebola e tabaco (EPAGRI/CIRAM, 2021). Na indústria, predomina o setor têxtil. A economia da costa litoral é forte na pesca e no escoamento de mercadorias pelo Porto de Itajaí (FIESC, 2020; SEBRAE, 2021). A região costeira possui dois portos, o Porto de Itajaí e o Porto de Navegantes, formando um Complexo Portuário que movimentava em torno de 1,5 milhão de contêineres e 16.650.000 toneladas de carga ao ano (Porto de Itajaí, 2021).

A RH Litoral Centro (RH 08) abrange área de 5.269 Km², tendo como principais rios, Rio Camboriú, Rio Tijucas, Rio Biguaçu, Rio Cubatão do Sul e Rio da Madre. A região é composta por 23 municípios, nomeadamente, Águas Mornas, Angelina, Antônio Carlos, Balneário Camboriú, Biguaçu, Bombinhas, Camboriú, Canelinha, Garopaba, Governador Celso Ramos, Itapema, Leoberto Leal, Major Gercino, Nova Trento, Palhoça, Paulo Lopes (parcial), Porto Belo, Rancho Queimado, Santo Amaro da Imperatriz, São João Batista, São José, São Pedro de Alcântara e Tijucas. A economia desta região é baseada na indústria, turismo, agricultura, principalmente produção de hortaliças e atividade de pesca (SIRHESC, 2021). A região também contempla o município de Florianópolis, que embora esteja na Ilha e não no continente, drena suas águas para a baía e Oceano Atlântico.

A RH Sul Catarinense (RH 09), abrange área de 5.725 Km², sendo composta pelo Complexo Lagunar, lagoas Imaruí e Mirim. Possui como principais rios o Rio Tubarão e Rio D'Una. A região é composta pelos municípios, Anitápolis, Armazém, Braço do Norte, Capivari de Baixo, Grão Pará, Gravatal, Imaruí, Imbituba, Laguna, Lauro Muller, Orleães, Paulo Lopes, Pescaria Brava, Rio Fortuna, Santa Rosa de Lima, São Bonifácio, São Ludgero, São Martinho e Tubarão. Inseridas de modo parcial: Jaguaruna, Treze de

Maio, Sangão e Pedras Grandes. A principal economia da região, por muitos anos desenvolvida, é a mineração de carvão e geração de energia termoelétrica, e também, atividade industrial de produção de artefatos cerâmicos e fécula. Há também a atividade portuária através do Porto de Imbituba (Porto de Imbituba, 2021). Agricultura com produção de arroz irrigado é encontrada nas regiões planas próximas da foz do Rio D'una (SIRHESC, 2021; EPAGRI/CEPA, 2021a; EPAGRI/CEPA, 2021b).

A RH Extremo Sul Catarinense (RH 10) abrange uma área de 4.908 Km². Possui como principais rios o Rio Araranguá, Rio Urussanga e Rio Mampituba, estando este último, situado entre os estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul. É composta por 29 municípios, nomeadamente, pelos municípios, Araranguá, Balneário Arroio do Silva, Balneário Gaivota, Balneário Rincão, Criciúma, Cocal do Sul, Ermo, Forquilha, Içara, Jacinto Machado, Jaguaruna (parcial), Maracajá, Meleiro, Morro Grande, Morro da Fumaça, Nova Veneza, Passo de Torres, Pedras Grandes (parcial), Praia Grande, Sangão (parcial), Santa Rosa do Sul, São João do Sul, Siderópolis, Sombrio, Timbé do Sul, Treviso, Treze de Maio (parcial), Turvo e Urussanga. A economia da região é voltada para a mineração do carvão, geração de energia termoelétrica, indústria química (FIESC, 2020) e atividade agrícola de plantio de arroz irrigado e agropecuária (suínos) (SIRHESC, 2021; EPAGRI/CEPA, 2021a; EPAGRI/CEPA, 2021b).

1.4. Qualidade das águas interiores e do litoral de Santa Catarina

A qualidade das águas doces, águas interiores, da Vertente Litorânea do estado de Santa Catarina (Vertente Atlântica) é monitorada como parte das ações do Plano Estadual de Recursos Hídricos (PERH), cujo objetivo é melhorar a qualidade das águas no estado. De acordo com o boletim Qualiágua SC, divulgado pela Secretaria de Estado do Desenvolvimento Econômico Sustentável (SDE) e Secretaria Executiva do Meio Ambiente (SEMA), o monitoramento iniciou-se em 2019, com 23 pontos de amostragem, passando a 40 pontos em 2020 e objetivando chegar em 105 pontos até o final de 2021. Nestes pontos são monitorados 21 parâmetros, em quatro campanhas ao ano, sendo analisados os parâmetros, condutividade elétrica, temperatura da água e do ar, turbidez, oxigênio dissolvido, pH, sólidos totais dissolvidos, sólidos em suspensão, alcalinidade, cloretos, transparência da água, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), coliformes termotolerantes, clorofila a, fósforo solúvel reativo, fósforo total, nitrato, nitrogênio amoniacal e nitrogênio total (SDE/SEMA, 2021). Com os dados, é calculado o Índice de Qualidade da Água (IQA). De acordo com os resultados calculados para o primeiro trimestre de 2021, dos 40 pontos analisados, 8 apresentaram IQA ruim, 29 apresentaram IQA razoável e somente 3 apresentaram IQA considerado bom. Os parâmetros com IQA razoável e ruim, estão em desacordo com a legislação ambiental para águas, regulamentados pela Resolução Conama n° 357/2005, sendo estes, pH, coliformes termotolerantes, fósforo total e turbidez, estando associados às bacias hidrográficas dos rios Itapocú, Itajaí Açu, Tijucas e Camboriú (Reinehr & Buligon, 2019; Conama, 2005).

As águas costeiras são monitoradas pelo Instituto do Meio Ambiente – IMA, órgão estadual de meio ambiente, que procede ao monitoramento desde 1976, abrangendo 29 municípios da costa litoral catarinense. O foco do monitoramento é a balneabilidade, analisando o parâmetro coliformes (*Escherichia coli*) em 231 pontos ao longo de todo o litoral do estado, em locais suscetíveis à poluição e com maior fluxo de banhistas. Com base nos parâmetros analisados, o IMA classifica as águas litorâneas em próprias ou impróprias para o banho. De acordo com os dados da pesquisa de balneabilidade realizada em julho de 2021, o IMA informou que, dos 231 pontos analisados, 74,50% (172) possuem águas próprias para o banho, conforme demonstra a Tabela 2 (IMA, 2021a; SDE, 2021). As amostragens são realizadas em toda costa litoral, nos municípios de Araranguá, Balneário Arroio do Silva, Balneário Gaivota, Balneário Camboriú, Balneário Barra do Sul, Balneário Rincão, Barra Velha, Biguaçu, Bombinhas, Florianópolis, Garopaba, Governador Celso Ramos, Imbituba, Itajaí, Itapema, Itapoá, Jaguaruna, Joinville, Laguna, Navegantes, Palhoça, Passo de Torres, Penha, Balneário Piçarras, Porto Belo, São Francisco do Sul e São José (IMA, 2021b). O principal fator que torna as águas impróprias para o banho é a presença de coliformes acima do limite permitido pela legislação brasileira para águas salgadas (IMA, 2021a).

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

Tabela 2: Balneabilidade na costa litoral do estado de Santa Catarina. Classificação conforme resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, Resolução nº 274/2000 [base Relatório nº 41 de 29.07.2021 (IMA, 2021b)]. Próprio (P): quando em 80% ou mais de um conjunto de amostras coletadas nas últimas 5 semanas, no mesmo local houver no máximo 800 Escherichia coli por mililitros. Impróprio (I): quando em mais de 20% de um conjunto de amostras coletadas nas últimas 5 semanas, no mesmo local houver no máximo 800 Escherichia coli por mililitros ou quando, na última coleta, o resultado for superior a 2000 Escherichia coli por 100 mililitros.

Local	Própria (P)	Imprópria (I)
Araranguá	1	0
Balneário Arroio do Silva	3	1
Balneário Gaivota	1	1
Balneário Camboriú	14	1
Balneário Barra do Sul	1	2
Balneário Rincão	7	1
Barra Velha	1	3
Biguaçu	1	0
Bombinhas	7	2
Florianópolis	68	19
Garopaba	4	1
Governador Celso Ramos	5	8
Imbituba	8	0
Itajaí	5	0
Itapema	8	1
Itapoá	4	0
Jaguaruna	2	1
Joinville	1	0
Laguna	6	1
Navegantes	2	2
Palhoça	4	3
Passo de Torres	1	1
Penha	6	5
Balneário Piçarras	2	0
Porto Belo	3	3
São Francisco do Sul	7	2
São José	1	1
Total	172	59

1.5. Poluentes ambientais e possibilidade de ocorrência no litoral de Santa Catarina

Grande parte da perda de qualidade da água das zonas costeiras, se deve à descarga de efluentes, como esgotos domésticos, despejos industriais, arrastes e despejos de atividades agrícolas e de depósitos de resíduos (Wang & Yang, 2016; Lu et al. 2017). Estes despejos contêm principalmente matéria orgânica, e nutrientes, nitrogênio e fósforo (Von Sperling, 2005). Contudo, podem conter também outros contaminantes, como metais pesados (MP's), compostos orgânicos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) e produtos de uso farmacêutico e de cuidado pessoal (PPCP's), os quais poluem e impactam o meio ambiente (López-Pacheco, 2019; Mong et al. 2019; Roveri et al. 2020).

A presença de compostos estranhos ao meio, é altamente prejudicial à biota e ao ser humano. Estes compostos, ao interagirem com o organismo, interferem no equilíbrio entre a produção de radicais livres e as defesas antioxidantes, levando a uma situação denominada de estresse oxidativo, a qual ocorre quando há excessiva produção de radicais livres. Esta situação pode causar danos em lipídeos das células, proteínas e até mesmo ao DNA (Ferreira & Abreu, 2007; Pisoschi & Pop, 2015).

1.5.1. Metais pesados (MP's)

Os metais, embora ocorram em condições naturais, no solo, águas termais ou emitidos por atividades vulcânicas, são frequentemente associados à atividade humana (Sall et al. 2020), estando presentes em pesticidas, corantes, ligas metálicas, combustíveis fósseis, resíduos sólidos, entre outros (Turner & Lewis, 2018; Zheng et al. 2018; Ávila-Pérez et al. 2019). Alguns metais, denominados metais pesados ou elementos potencialmente tóxicos (EPT), apresentam características de elevada toxicidade, com destaque para o chumbo, o cádmio, o mercúrio, o cromo e o arsênio, como os principais elementos altamente tóxicos aos ecossistemas e saúde humana (Manzini et al. 2010; Kaur et al. 2019), sendo persistentes no meio ambiente, bioacumulativos e magnificando através da cadeia alimentar (Edelstein & Ben-Hur, 2018; Ali et al. 2019). A principal via de exposição do ser humano, aos metais tóxicos, se dá através da água e alimentos contaminados. No organismo os MP's produzem graves efeitos à saúde, podendo causar

danos ao sistema neurológico, pulmonar, cardiovascular, hematológico, renal e ósseo (Ali et al. 2019).

Um caso histórico e relevante da contaminação por MP's ocorreu na década de 1930, na Baía de Minamata, Japão, onde despejo de resíduos contendo mercúrio, por uma empresa que fabricava acetaldeído, contaminou peixes e, conseqüentemente os moradores locais. Estimou-se que cerca de 200 a 600 toneladas de metilmercúrio foram lançados na baía durante os anos. A contaminação causou problemas no sistema nervoso, provocando dormência nos membros, fraquezas musculares, deficiências visuais, dificuldades de fala, paralisia, deformidades e em muitos casos, levando à morte (Semionov, 2018). O mercúrio é absorvido pela pele, vias respiratórias e por ingestão. Distribui-se no organismo através do sangue e aloja-se em tecidos gordurosos, sendo que somente pequena parte é excretada pela urina e fezes (Trachtenberg et al. 2010).

Mais tarde, na década de 1950, registou-se uma intoxicação por cádmio em Toyama, também no Japão, decorrente de atividade de mineração, que lançou grandes quantidades deste metal no Rio Jinzu, ocasionando a morte de peixes e contaminação dos campos de arroz. O consumo da água e do arroz contaminado promoveu a entrada do cádmio no organismo humano desenvolvendo uma enfermidade, que foi, na época, denominada Itai-Itai, que significa “ai ai”, face às dores causadas. Tal dor ocorre porque no indivíduo contaminado, o cálcio dos ossos é substituído, involuntariamente, pelo cádmio, ocasionando problemas motores graves e dores insuportáveis (Nishijo et al. 2017). O cádmio também ingressa no organismo pelo aparelho respiratório, no caso de inalação de fumaças como as do cigarro, por absorção pela pele e, por ingestão de alimentos e água contaminada. Uma vez no organismo, o cádmio compete com outros metais, considerados essenciais, como o zinco (Zn), o cobre (Cu), o ferro (Fe) e o cálcio (Ca), ligando-se aos eritrócitos e metalotioneína (fígado), formando complexos tóxicos. O cádmio pode ser excretado pela urina e fezes, porém a excreção é lenta (Yabe et al. 2018).

Mundialmente, casos relevantes de intoxicação por metais pesados, modificaram severamente o ambiente e as pessoas, levando à necessidade de alterar a forma de uso de substâncias, produtos e materiais que contêm determinados metais tóxicos. Contudo ainda atualmente há registro frequente de níveis de poluição elevados provocados por metais pesados com danos para a biota aquática e saúde humana. Em Bangladesh a presença de

contaminação em elevados níveis de arsênio, nas águas, está relacionada a quadros de dermatites graves e outras doenças, como diabetes e hipertensão (Yunus et al. 2011; Singh et al. 2015). O arsênio ingressa no organismo por meio do sistema respiratório e gastrointestinal, distribui-se através do sangue e fixa-se em vários tecidos, unhas, cabelos, fígado, rim, coração, pulmão e ossos. É tóxico e inibe o processo enzimático, a formação de proteínas e síntese de ATP (trifosfato de adenosina), essencial à energia vital (Byeon et al. 2021). O arsênio pode sofrer reações formando compostos de toxicidade variável, como no caso da redução do As^{+5} a As^{+3} que leva a um aumento da toxicidade (Tokumoto et al. 2014) e outras transformações, destacando-se aqui a metilação do arsênio, a qual produz compostos de baixa toxicidade, como arsenobetaina (Barra et al. 2000). A eliminação do arsênio no organismo se dá, principalmente, pela urina (Barra et al. 2000), escamação da pele, suor, cabelos e unhas (Chen et al. 2018).

Outro metal altamente contaminante é o cromo. Um fato relevante de contaminação por cromo ocorreu em Hinkley, Califórnia, USA na década de 1990. Uma empresa de geração de energia por gás natural, contaminou o ambiente, solo e água, com cromo hexavalente. O metal era utilizado para evitar a oxidação dos sistemas de resfriamento. A água utilizada no processo era armazenada em lagos artificiais sem impermeabilização, o que permitiu a infiltração do metal tóxico para as águas subterrâneas, contaminando os habitantes que usavam a água de poços artesianos e, desenvolvendo muitos casos de câncer (Izbicki et al. 2012). A inalação de fumaça contendo cromo ou a ingestão de água e alimentos contaminados conduz o cromo para o organismo. O cromo incorpora-se nas células, permanecendo por muito tempo, ligado a proteínas. A toxicidade do cromo depende da especiação. As formas oxidadas, Cr^{+3} e Cr^{+6} , ocorrem no ambiente, sendo a forma Cr^{+6} , nomeadamente cromo hexavalente, a forma mais tóxica (Matos et al. 2008; Vaiopoulou & Gikas, 2020). A excreção se dá pela urina, suor, unhas, cabelos, fezes e leite materno (Wise et al. 2019).

Contaminação grave, por metais é também associada ao chumbo. O envenenamento por chumbo, é denominado saturnismo. Efeitos toxicológicos associados ao chumbo demandam desde a época da renascença quando pintores, expostos ao chumbo contido na tinta utilizada em seus ofícios, desenvolviam a doença apelidada de loucura do pintor (Montes-Santiago, 2013). A exposição do ser humano ao metal se dá por inalação (fumaça de cigarro e outras) e por ingestão de água e alimentos contaminados. No sangue, o

chumbo inibe o transporte de ferro. Além disso, liga-se à hemoglobina e proteína, seguindo para rins, fígado, depositando-se em ossos, dentes e cabelos. A via de excreção é pela urina, suor, unhas, cabelos e fezes. Leite materno também acumula e transfere o metal ao lactante (Yabe et al. 2018).

Na maioria dos eventos relatados anteriormente, a água é um dos principais veículos de ligação entre os contaminantes metálicos e os organismos vivos. Metais decorrentes de fontes naturais ou antropogênicas, dissolvidos na água ou retidos nos sedimentos, são fontes potenciais de contaminação dos organismos aquáticos (Aiman et al. 2016). Quando absorvidos pelos organismos aquáticos, os metais pesados acumulam-se em seus tecidos, contaminando-os e permanecendo por muito tempo (Ali & Khan et al. 2019a). Os efeitos tóxicos causados nos organismos não só desequilibram as funções vitais de cada um, como também provocam um grave efeito em cadeia. Predadores, ao alimentar-se destes organismos contaminados, herdaram o poluente. Assim os metais pesados são magnificados na cadeia trófica, ou seja, têm sua concentração aumentada (Ali et al. 2019).

A presença de metais pesados em ambiente aquático é nociva e pode desenvolver nos organismos, efeitos deletérios como situações de estresse oxidativo. Peixes expostos a concentrações ambientalmente relevantes de chumbo, apresentaram um aumento significativo da defesa antioxidante enzimática (Nunes et al. 2015b). Cádmio testado em peixes, em condições assemelhando-se às condições da presença deste contaminante no meio aquático, causou mudanças significativas na atividade das enzimas avaliadas (Nunes et al. 2015a). Estas avaliações demonstram que o metabolismo dos organismos é alterado significativamente por estes contaminantes e que, portanto, a qualidade do ambiente é essencial para a sobrevivência saudável das espécies (Chowdhury et al. 2016).

1.5.2. Produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCP's)

Além dos metais, outra classe de poluentes tem despertado a atenção de pesquisadores e gestores em controle ambiental. Trata-se dos produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCP's), que por sua diversidade e aplicações estão presentes no ambiente de forma preocupante (Evgenidou et al. 2015). São compostos utilizados diariamente pela população mundial, seja pelo consumo de bebidas como o café, cujo composto principal

é a cafeína, seja pelo uso de produtos farmacêuticos, principalmente os medicamentos (Ebele et al. 2017). Atualmente, há mais de 4.000 produtos farmacêuticos, sendo utilizados em diferentes áreas, como na medicina humana, medicina veterinária e agricultura. Destaca-se entre estes, os analgésicos/anti-inflamatórios, anti-hipertensivos, anti-histamínicos, antiepiléticos, antidepressivos e antibióticos (Gulkowska et al. 2007; Chaturvedi et al. 2021).

O organismo, humano e animal, assimila grande parte dos medicamentos ingeridos, porém, alguns não são totalmente metabolizados, permanecendo um residual não utilizado pelo organismo, o qual é posteriormente eliminado (excretado). O destino dos residuais de PPCP's é normalmente, o esgoto sanitário, sendo este uma das principais vias de contaminação do ambiente por estes compostos (Fernandes et al. 2017). Centros de tratamento, hospitais e clínicas são locais em que o esgotamento sanitário possui relevantes concentrações de PPCP's (Afsa et al. 2020).

O tratamento das águas residuárias é uma das principais formas de impedir que esses compostos atinjam o meio ambiente. Contudo, devido as características físico-químicas, estes compostos não são facilmente removidos das águas residuárias, necessitando de tratamentos mais avançados para a eliminação de forma segura (Yang et al. 2011; Guerra et al. 2014; Wang & Wang, 2016). A maioria das estações de tratamento de águas residuárias (ETAR's) no Brasil, utiliza sistema de tratamento convencional, o qual deixa traços destes poluentes no efluente tratado, que posteriormente são lançados ao compartimento aquático, podendo causar efeitos nocivos à biota e à saúde pública (Hrkal et al. 2018).

No ambiente aquático, os PPCP's causam severos danos aos organismos não-alvo, e podem inclusive causar risco à saúde humana pelo consumo de água e alimentos contaminados (Overturf et al. 2015). Efeitos tóxicos do paracetamol (acetaminofeno), medicamento de uso comum e frequente, em concentrações semelhantes às encontradas no ambiente aquático contaminado, foi testado em microcrustáceos, onde foi observado resposta antioxidante e modificações comportamentais como alteração do tempo e distância de natação (Sousa & Nunes, 2021). O mesmo composto, quando testado em peixes mostrou a ocorrência de efeitos deletérios oxidativos e danos peroxidativos nestes organismos (Ramos et al. 2014). Efeitos de modificações celulares, provocados por

antibióticos, tem dado origem à bactérias resistentes com conseqüências graves para os animais e para o Homem (Shao et al. 2018; Chaturvedi et al. 2021).

1.5.3. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's)

Entre os potenciais poluentes do ambiente, figuram também os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's). HPA's São compostos orgânicos constituídos de dois ou mais anéis benzênicos (Haritash & Kaushik, 2009). Possuem diferentes configurações químicas, formando uma grande família de mais de 100 compostos, desde os menos densos, até 3 anéis aromáticos até os mais densos com mais de 4 anéis aromáticos (Celino & Queiroz, 2006; Kim et al. 2013; Tuncel & Topal, 2015).

A origem dos HPA's está associada, principalmente, à extração e utilização do carvão e de combustíveis fósseis e, também atividades agrícolas, pelo uso de pesticidas (Meyer et al. 2011; Li et al. 2021). Os HPA's dispersam-se no ar, estando presentes na poluição atmosférica, originada principalmente pela queima de combustíveis fósseis e emissões veiculares. No ar, podem aderir à outras partículas dispersas, sendo depositados nas superfícies do solo ou arrastados pela chuva e levados ao ambiente aquático (Buha-Marković et al. 2020).

Grandes centros urbanos são locais onde há grande incidência de contaminação das águas dos rios e lagos, por HPA's, devido a maior movimentação de veículos. Ruas pavimentadas com material betuminoso também contribuem para emissão de HPA's ao meio (Motta et al. 2012; Soltani et al. 2015).

A Presença de HPA's em águas, solos e sedimentos mensurados em diversas partes do mundo revelaram níveis de poluição relativamente altos, pondo em risco a comunidade aquática e, conseqüentemente, o homem (Figura 3) (Botsou & Hatzianestis, 2012; Wang et al. 2016; Sun et al. 2018).

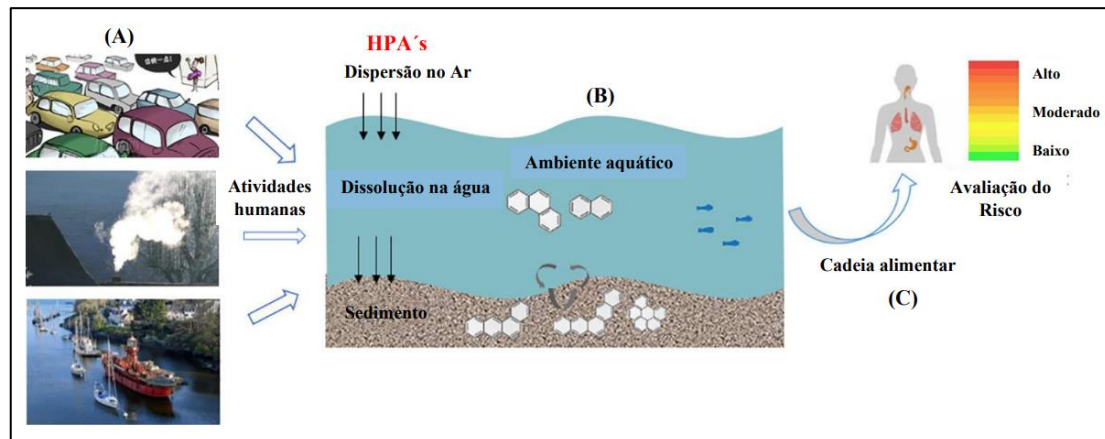


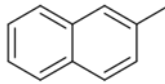
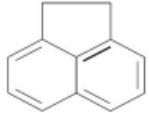
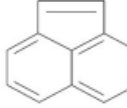
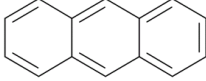
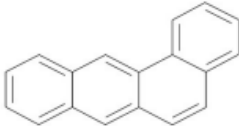
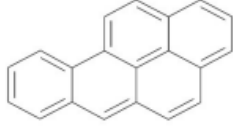
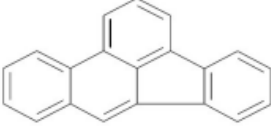

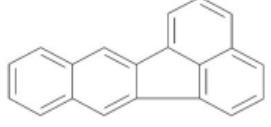
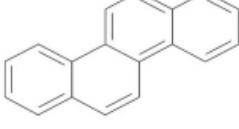
Figura 3: Principais vias de contaminação do ambiente aquático por HPA's a partir de emissões atmosféricas. (A): fontes de emissão de HPA's; (B): rota de contaminação do ambiente aquático; (C): contaminação do Homem. Adaptado de Meng et al., (2019).

Os HPA's são altamente tóxicos e acumulam-se nos tecidos dos seres vivos (Yang et al. 2020). Além disso, são persistentes, podendo demorar anos para degradar completamente no ambiente marinho (Dilkes-Hoffman et al. 2019), onde permanecem distribuídos em ambos os compartimentos, água e sedimento. Em síntese, os HPA's menos densos tendem a permanecer na água e os mais densos depositam-se junto ao sedimento, tornando-os disponíveis aos organismos característicos de cada meio (Meng et al. 2019). Contudo, a maioria dos HPA's possui baixa solubilidade e alto coeficiente de partição octanol/água, características que os aproximam mais do sedimento do que da água. A Tabela 3 mostra a estrutura molecular dos principais compostos HPA's e algumas de suas propriedades físico-químicas (Meire et al. 2007; Carvalho et al. 2020).

A United States Environmental Protection Agency (USEPA), possui uma lista com mais de 100 (cem) poluentes prioritários, para os quais há métodos de identificação e análise desenvolvidos, a qual inclui os 17 HPA's apresentados na Tabela 3, cuja presença e investigação em ambientes naturais é recomendada, devido à toxicidade, persistência ambiental e risco ao ambiente e seres humanos (USEPA, 2014).

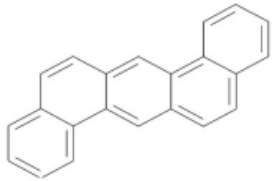

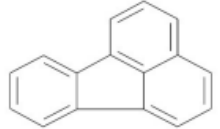

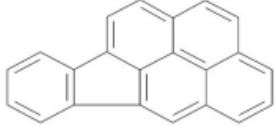
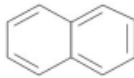

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

Tabela 3: Propriedades físico-químicas dos HPA's: Número de anéis (N°); Peso Molecular (PM) em g/mol; Solubilidade em água (S) em mg/L; Pressão de Vapor (PV) em Pa (Pascal); Constante de Henry (H) em Pa m³/mol; Coeficiente de Partição octanol/água (Log Koa); Estrutura Molecular; ND: não determinado.

HPA	N° anéis	PM (g/mol)	S (mg/L)	PV (Pa)	H (Pa m ³ /mol)	Log Koa	Estrutura molecular
2-metilnaftaleno	2	142	0,03	8	52,48	3,86	
Acenafteno	3	154	3,8	0,3	12,17	3,92	
Acenaftileno	3	150	16,1	0,9	8,4	4,00	
Antraceno	3	178	0,045	0,001	3,96	4,54	
Benzo(a)antraceno	4	228	0,011	2,8E-05	0,581	5,91	
Benzo(a)pireno	5	252	0,0038	7E-07	0,046	6,04	
Benzo(b)fluoranteno	5	252	0,0015	ND	ND	5,80	
Benzo(ghi)pirileno	6	268	0,00026	ND	0,075	6,50	
Benzo(k)fluoranteno	5	252	0,0008	5,2E-08	0,016	6,00	
Criseno	4	228	ND	5,7E-07	0,065	5,86	

...continua...

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

Dibenzo(ah)antraceno	5	278	0,0006	3,7E-10	ND	6,75	
Fenantreno	3	178	1,1	0,02	3,24	4,57	
Fluoranteno	4	202	0,26	0,00123	1,037	5,22	
Fluoreno	3	166	1,9	0,09	7,87	4,18	
Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	278	ND	ND	0,003	ND	
Naftaleno	2	128	31	10,4	43,01	3,37	
Pireno	4	202	0,132	0,0006	0,92	5,18	

Fonte: Meire et al., (2007), editado pelo autor.

Os organismos aquáticos, involuntariamente, absorvem os HPA's presentes na água e no sedimento, acumulando-os em seus tecidos (Girardin et al. 2020). Presença de HPA's em organismos aquáticos tem sido verificada desde a microfauna até animais marinhos maiores como as iguanas, tartarugas marinhas (Ruberg et al. 2021), golfinhos e baleias (Marsili et al. 2001). Efeitos adversos da exposição de organismos aquáticos à HPA's tem sido alvo de pesquisas em âmbito mundial. Alterações no DNA e estresse oxidativo, foi verificado em ostras na costa da Índia (Sarkar et al. 2017). Mexilhões expostos à mistura de HPA's apresentaram alterações significativas como a diminuição de hemócitos e alterações hepáticas (Sun et al. 2021).

Com relação a estudos anteriores, investigando HPA's no litoral de Santa Catarina, existe grande limitação de acesso à informação de credibilidade pois a maioria dos trabalhos são

de tese de graduação que não foram publicados, ou seja, não passaram por um processo de revisão científica pelos pares.

1.5.4. Potenciais fontes de contaminantes na Vertente Atlântica

De forma direta ou indireta, estamos sujeitos diariamente à contaminação por compostos como os descritos anteriormente. O monitoramento destes compostos tóxicos, poluentes em potencial, é de extrema importância para a manutenção da qualidade ambiental e controle da saúde humana. A presença e quantificação de poluentes em matrizes ambientais (e.g. ar, água e solo/sedimento) é realizada por meio de amostragem, preparo das amostras e posterior leitura em equipamentos analíticos apropriados (Santos et al. 2018).

No ambiente aquático, além da verificação da presença dos poluentes nas matrizes, água e sedimento, faz-se avaliação em peixes, crustáceos e moluscos, entre outros, frequentemente utilizados como bioindicadores de contaminação ambiental, sendo estes, organismos receptores primários da contaminação, que para alguns estressores ambientais bioacumulam e biomagnificam (Nguyen et al. 2017).

Em Santa Catarina, a ocupação ao longo dos cursos de água que compõem a Vertente Atlântica, com atividades agropecuárias e industriais e, o adensamento populacional nas cidades litorâneas, associado à deficiência de infraestrutura de coleta e tratamento de esgoto sanitário, proporciona potenciais fontes de contaminantes que podem vir a poluir o meio (Reinehr & Buligon, 2019). Estes contaminantes podem ser utilizados como indicadores de poluição ambiental, auxiliando no monitoramento efetuado pelos órgãos de controle ambiental do estado.

A Tabela 4 resume as principais fontes e poluentes relacionados com a possível contaminação do ambiente aquático do litoral de Santa Catarina. Avaliação realizada pelo comitê de bacias da região hidrográfica Litoral Norte concluiu que as maiores contribuições para a poluição das águas, identificadas na região, foram o arraste de solo e efluentes das lavouras de arroz contendo defensivos agrícolas e a mineração de areia e de cascalho (SIRHESC, 2021).

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

Tabela 4: Regiões Hidrográficas (RH), fatores de ocupação antropogênica na Vertente Atlântica, detalhando atividades econômicas principais como possível fonte de contaminantes associados.

RH	Principais atividades econômicas	Principais Rios	Principais contaminantes Associados
06	Indústria metalmeccânica/metalúrgica Aterro Sanitário/Industrial Agricultura: rizicultura/banicultura Atividade portuária	Rio Cubatão Norte	Metais pesados (cromo, níquel, cádmio, mercúrio, arsênio, chumbo) PPCP's e HPA's
06	Indústria moveleira e metalmeccânica Aterro Sanitário/Industrial Agricultura: rizicultura/banicultura Atividade portuária	Rio Itapocú	Metais pesados (cromo, níquel, cádmio, mercúrio, arsênio, chumbo) PPCP's e HPA's
07	Indústria têxtil Aterro Sanitário/Industrial Agricultura: rizicultura Atividade portuária	Rio Itajaí Açú	Metais pesados (cromo, cádmio, mercúrio, arsênio, chumbo) PPCP's e HPA's
08	Indústria cerâmica Turismo Aterro Sanitário/Industrial	Rio Camboriú Rio Tijucas Rio Biguaçu Rio da Madre	Metais pesados (cromo, cádmio, mercúrio, arsênio, chumbo) PPCP's e HPA's
08	Indústria cerâmica Aterro Sanitário/Industrial Turismo	Rio Cubatão Sul	Metais pesados (cromo, cádmio, mercúrio, arsênio, chumbo) PPCP's e HPA's
09	Indústria cerâmica Aterro Sanitário/Industrial Mineração (carvão) Geração de Energia Termoelétrica Atividade portuária	Rio Tubarão Rio D'uma	Metais pesados (cromo, cádmio, mercúrio, arsênio, chumbo) PPCP's e HPA's
10	Indústria química Aterro Sanitário/Industrial Mineração (carvão) Geração de Energia Termoelétrica	Rio Urussanga	Metais pesados (cromo, cádmio, arsênio, chumbo) PPCP's e HPA's
10	Indústria química Aterro Sanitário/Industrial	Rio Araranguá	Metais pesados (cromo, cádmio, arsênio, chumbo) PPCP's e HPA's

Fonte: Agência Nacional de Águas - ANA, (2020); IBGE, (2020), editado pelo autor.

1.6. Objetivos da Tese

O monitoramento da qualidade das águas no estado de Santa Catarina é efetuado por órgãos governamentais e abrange águas interiores e litorâneas. Neste caso, este monitoramento tem propósitos muito claros (e.g. balneabilidade das águas) e abrange um leque muito reduzido de estressores ambientais (e.g. coliformes fecais) (IMA, 2021a e b). Contudo, os custos monetários e os desafios analíticos colocados à investigação da presença de contaminantes inorgânicos e orgânicos mais específicos, como MP's, HPA's e PPCP's, no compartimento aquático costeiro, faz com que estes estudos ainda sejam limitados no Brasil, e em particular no estado de Santa Catarina.

A ocupação da costa litoral de Santa Catarina, com grande concentração de pessoas, face ao turismo e, a existência de significativa atividade pesqueira, desperta preocupação quanto à qualidade do ambiente aquático para saúde de ambos. Assim, levanta-se alguns questionamentos frente a esta preocupação: Há contaminação antrópica significativa por MP's, PPCP's e HPA's no litoral de Santa Catarina (SC)? Será que a contaminação antrópica é heterogênea ao longo do litoral de SC? Qual será o perfil da contaminação nas diferentes matrizes ambientais? Será que esses níveis de contaminação-poliuição colocam em causa os organismos aquáticos e o homem? Qual será o perfil de contaminação e risco ecológico para organismos encontrados naturalmente no litoral de Santa Catarina? E finalmente qual será o potencial impacto na saúde ambiental e humana?

1.6. 1. Objetivo Geral

Face à problemática apresentada e com base na necessidade de obtenção de informações que possam esclarecer as questões levantadas e auxiliar em futuras decisões técnicas e políticas, para melhoria das condições do meio ambiente local e, assim evitar riscos à saúde humana, estabeleceu-se a seguinte linha de trabalho: pela primeira vez avaliar a ocorrência e quantificar a presença de alguns contaminantes inorgânicos e orgânicos, nomeadamente metais pesados (MP's), produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCP's) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's), em matrizes ambientais distintas (e.g. água, sedimento e moluscos do tipo *Mexilhões Perna perna*), ao longo de toda costa litoral de Santa Catarina em zonas estuarinas com diferentes perfis de contaminação antrópica.

1.6.2 Objetivos Específicos

Para nortear os estudos foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- 1) Identificar as áreas do litoral catarinense sob maior influência da foz dos principais rios, e que pudessem servir de local de amostragem representativa para a avaliação dos contaminantes;
- 2) Elaborar um plano de amostragem temporal e espacial para coletas de água, sedimentos e moluscos bivalves (*Mexilhões Perna perna*);
- 3) Identificar fatores da ocupação antropogênica ao longo dos rios que deságuam no litoral catarinense que possam contribuir para a presença de xenobióticos no ambiente aquático;
- 4) Identificar fatores ambientais (e.g. temperatura, salinidade e pH) que possam interferir na (bio)disponibilidade dos contaminantes em água/ sedimentos e nos organismos indicadores;
- 5) Quantificar um conjunto substâncias alvo: MP's (arsênio, cádmio, chumbo, cromo e mercúrio), PPCP's (cocaína, benzoilecgonina, cafeína, acetaminofeno, atenolol, orfenadrina, diclofenaco, losartan, carbamazepina, ácido acetil salicílico, valsartan, clorfeniramina, propranolol, bromazepam, clonazepam, clopidogrel, citalopram, midazolam, paroxetina, enalapril, loratadina, ciproterona, sildenafil, rosuvastatina, atorvastatina, fluoxetina, ranitidina, clortalidona, furosemida e diazepam) e HPA's (2-metilnaftaleno; acenafteno; acenaftileno; antraceno; benzo(a)antraceno; benzo(a)pireno; benzo(b)fluoranteno; benzo(ghi)pirileno; benzo(k)fluoranteno; criseno; dibenzo(ah)antraceno; fenantreno; fluorantreno; fluoreno; indeno(1,2,3-cd)pireno; naftaleno; pireno);
- 6) Determinar o perfil de contaminação na água (MP's e PPCP's) e nos sedimentos (MP's e HPA's);
- 7) Determinar do perfil de contaminação nos moluscos bivalves (MP's);
- 8) Estabelecer a relação entre os valores obtidos na água, nos sedimentos e nos tecidos biológicos e eventual correlação com variáveis abióticas;
- 9) Avaliar o risco ecológico dos PPCP's para os organismos aquáticos;
- 10) Estabelecer eventual correlação entre os perfis de contaminação da água, sedimentos e moluscos bivalves com a proximidade e natureza das atividades antropogênicas;

1.6.3 Justificativa

O presente estudo se justifica por buscar informações, em caráter inédito, que possam subsidiar ações de gestão sustentável das áreas litorâneas e das atividades desenvolvidas nas bacias hidrográficas que as influenciam. Pretende também avaliar a influência da ocupação humana na qualidade da água que chega ao litoral, no aspecto de concentração de substâncias contaminantes, inorgânicas e orgânicas, em ambiente marinho, que possam causar impactos e ser prejudiciais à biota aquática e ao ser humano. Finalmente, a presente tese reveste-se de relevância, para a sociedade atual e para a vindoura, no propósito de despertar o interesse por uma relação sustentável entre as atividades humanas e a vida aquática, fundamental para a sobrevivência de ambos.

1.7. Estrutura da Tese

A presente tese foi organizada em seis capítulos. A primeira parte, denominada Capítulo I, trata de introdução geral ao tema foco do trabalho, destacando-se uma caracterização da área de estudo de carácter hidrográfico e socioeconômico, problemática da contaminação-poluição dos compartimentos aquáticos e objetivos da tese. O corpo da tese, é constituído pelos capítulos II, III e IV, nos quais se apresenta respectivamente a avaliação da presença de metais pesados (MP's), de produtos de uso farmacêutico e cuidado pessoal (PPCP's) e de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's), em matrizes ambientais distintas (e.g. água, sedimento e mexilhão) ao longo da costa litoral de Santa Catarina, Brasil. O denominado capítulo V, tece uma discussão geral da investigação levada a cabo neste trabalho acadêmico, culminando com uma conclusão final. Finalmente, o capítulo 6 lista as referências usadas nos capítulos I e V desta tese.

CAPÍTULO II – AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE METAIS PESADOS EM VÁRIAS MATRIZES AMBIENTAIS DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

RESUMO

Fruto da atividade antropogênica, o ambiente aquático vem sendo gradativamente contaminado por diversos estressores ambientais, entre eles, os metais pesados. No estado de Santa Catarina, litoral Sul do Brasil, são várias as atividades, industriais, agrícolas, efluentes sanitários e depósitos de resíduos, emissoras de metais aos corpos hídricos. Além disso, nesta região, o consumo de mexilhões, nomeadamente de *Perna perna*, é muito difundido na gastronomia local. Alguns metais e semimetals, como arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr) e mercúrio (Hg), são altamente prejudiciais aos organismos aquáticos, e a ingestão de frutos do mar contaminados pode causar efeitos adversos à saúde humana. Este estudo objetivou avaliar a presença e possível contaminação por metais pesados, em ambiente marinho, no litoral de Santa Catarina. Foram realizadas amostragens durante um ano, entre maio de 2017 e março de 2018, em oito pontos junto aos principais estuários do litoral catarinense, nas diferentes estações do ano (outono, inverno, primavera e verão) e em três matrizes ambientais distintas: água, sedimento e mexilhões. A determinação das concentrações dos diferentes metais (As, Cd, Pb, Cr e Hg) presentes nas amostras, foi obtida com recurso à espectrometria de emissão atômica. Como resultado dos ensaios foram encontradas concentrações de metais na água [As (de 0,01 a 0,02 mg/L), Cd (0,001 mg/L), Pb (<0,01 mg/L), Cr (<0,010 mg/L) e Hg (0,0002 a 0,0009 mg/L)], sedimento [As (de 0,61 a 2,73 mg/kg), Cd (0,050 a 0,61 mg/kg), Pb (0,50 a 15,65 mg/kg), Cr (0,52 a 40,80 mg/kg) e Hg (0,0102 a 0,0312 mg/kg)] e em *Perna perna* [As (de 0,128 a 5,15 mg/kg), Cd (0,050 a 0,203 mg/kg), Pb (0,5 mg/kg), Cr (0,51 a 3,00 mg/kg) e Hg (0,0104 a 0,04260 mg/kg)]. A partir destes dados obteve-se um perfil da contaminação em águas, sedimentos e tecidos dos moluscos, e tentou-se estabelecer uma relação causal entre as concentrações obtidas e as diferentes variáveis abióticas aferidas (condutividade, matéria-orgânica, granulometria, oxigênio dissolvido, pH, salinidade e temperatura). As maiores concentrações de metais foram encontradas do Litoral Norte, em pontos de amostragem nas cidades de São Francisco do Sul (Praia do

Forte) e Balneário Barra do Sul, Litoral Centro-Norte, na cidade de Penha, ao Litoral Centro, em pontos de amostragem nas cidades de Porto Belo (Praia de Zimbros) e Palhoça (Enseada do Brito), para As, Cd e Cr, do outono à primavera. Fontes de As no Litoral Norte podem estar associadas às atividades agrícolas com uso de pesticidas e herbicidas e atividades industriais de fundição e, no Litoral Centro-Norte, à atividades agrícolas e à atividades ligadas ao turismo e concentração de pessoas, como esgoto sanitário e geração de resíduos sólidos. A ocorrência de Cd, no Litoral Norte e Centro-Norte, pode ser advinda do próprio solo ao natural, bem do uso de fertilizantes fosfatados na agricultura. Já as fontes de Cr, em ambos os estuários, podem estar associadas ao processo metalmeccânico e tecnológico. A análise da presença de metais, nas três matrizes ambientais investigadas, mostrou um aumento crescente de concentração dos metais, na seguinte ordem, água<sedimento<tecido-biológico e, valores de metais em mexilhões acima do permitido pela legislação brasileira, para consumo humano. Pontualmente, concentração de arsênio e de mercúrio, em água, excederam aos limites da legislação. Embora, na generalidade, as demais concentrações obtidas estavam dentro dos limites legais de salubridade humana, é importante no futuro fazer uma avaliação do risco sobre os efeitos destes metais na biota aquática.

PALAVRAS CHAVE: Litoral do Brasil; Estuários; Água; Sedimento; Moluscos; Xenobióticos

2.1 Introdução

A contaminação ambiental oriunda de atividade antropogênica vem sendo mundialmente discutida e avaliada, face à necessidade de manter um ambiente saudável, essencial à sobrevivência humana e dos demais organismos vivos (Moraes & Jordão, 2002; Niencheski et al. 2014; Apergis et al. 2020). O manejo do solo, os despejos de efluentes líquidos, descartes de resíduos e emissões atmosféricas, quando realizados de forma inadequada, são fontes de contaminantes que poluem o ar, o solo, a água e os seres vivos (Wang & Yang, 2016; Lu et al. 2017; Sánchez, 2020). Os estuários e zona marinha costeira são locais privilegiados de escoamento de contaminantes, por ser o ponto de convergência das águas interiores e consequente arraste da contaminação do ar, do solo e da água (Nascimento et al. 2006; Oliveira & Marins, 2011; Sun et al. 2012).

Entre os principais contaminantes transportados para os ambientes aquáticos, destaca-se a presença de metais pesados, em particular, os não essenciais à vida, como o arsênio (As), cádmio (Cd), cromo (Cr), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg) (Oga et al. 2014; Yin et al. 2016; Barletta et al. 2019). Estes metais, com exceção do cromo, não desempenham nenhuma função, nutricional ou bioquímica, em organismos vivos, sendo prejudiciais à saúde em qualquer concentração (Mohod & Dhote, 2013; Pirsahab et al. 2016; Ali & Khan, 2018). A maioria dos seres vivos, para sua sobrevivência, necessita de alguns metais, considerados essenciais, porém em baixa dosagem. É o caso do zinco, magnésio e ferro, entre outros. Contudo doses elevadas destes metais também podem tornar-se prejudiciais à saúde ambiental e humana (Marengoni et al. 2013; Ali et al. 2019; Sharafi et al. 2019).

A principal fonte de exposição dos seres humanos aos metais pesados é a água (Rehman et al. 2018). A presença de metais pesados em água potável representa uma séria ameaça à saúde humana (Chowdhury et al. 2016). Estudos recentes, realizados por Kumar V. et al., (2019), avaliaram a situação global da poluição por metais em águas superficiais, com base em dados pré-existentes (1994 – 2019), e observaram que a maior parte dos corpos de água avaliados estão altamente poluídos por metais pesados, o que gera grande preocupação e necessidade de monitoramento e controle. No compartimento aquático, os metais podem sofrer alterações, por fenômenos de dissolução, adsorção e precipitação, entre outros, fazendo com que sejam depositados junto ao sedimento (Millero et al. 2009; Ali et al. 2016; Coulibaly et al. 2016). Metais em sedimento marinho têm sido detectados em diversas partes do mundo, desde áreas isoladas como a Antártida (Arisekar et al. 2021), a locais de intensa atividade antrópica como na China (Liu et al. 2021). A presença dos metais no sedimento é prejudicial à comunidade bentônica e à cadeia trófica (Scudiero et al. 2014; Belal & Dar, 2020; Webb et al. 2020). Os metais presentes na água e sedimentos tornam-se biodisponíveis, dependendo das condições do meio e da forma como quimicamente se apresentam, podendo ser absorvidos pelos organismos aquáticos, diretamente pela água ou pela interação destes com o sedimento (Baird, 2002; Liu J. et al. 2019; Lan et al. 2020).

Os moluscos bivalves, quando expostos à contaminação aquática, filtram e concentram poluentes em seus tecidos. São organismos sésseis, com tempo de vida relativamente longo, encontrados naturalmente e em abundância em grande parte dos ecossistemas

litorais. Ao se alimentarem, filtram grande quantidade de água, no intuito de retirar desta, nutrientes como o fitoplâncton, microrganismos e pequenas partículas suspensas na água. Chegam a filtrar até 5 litros de água por hora e a bioacumular poluentes em concentrações de 1.000 a 10.000 vezes a mais do que as do meio (Anandraj et al. 2002; UNEP, 2004; Wang & Lu, 2017). Estas características fazem com que os moluscos bivalves sejam frequentemente utilizados como organismos sentinela e bioindicadores da contaminação ambiental (UNEP, 2004; Costa et al. 2008; Galvão et al. 2010).

O acúmulo de metais tóxicos, em organismos aquáticos, pode provocar efeitos deletérios aos próprios organismos e até aos seus consumidores, em particular, ao homem (Oga et al. 2014). Na década de 1960, na Baía de Minamata, Japão, a contaminação da água por despejos industriais, contendo metilmercúrio, desencadeou uma epidemia local, posteriormente conhecida como doença de Minamata, onde moradores e gatos domésticos passaram a ter distúrbios neurológicos graves e muitos foram a óbito (Semionov, 2018). Na mesma década, também no Japão, as águas do Rio Jinzu, Toyama, foram contaminadas com cádmio, resultante de atividade industrial, afetando as culturas de arroz e, desenvolvendo nas pessoas expostas, uma enfermidade óssea, então apelidada de “itai itai”, que significa “dói dói”, a qual atinge a massa óssea, causando problemas motores graves e dores insuportáveis (Nishijo et al. 2017). Além destes dois grandes exemplos históricos, ainda existem várias situações contemporâneas de contaminação por metais pesados reportadas com risco para a saúde humana (Montes-Santiago, 2013; Singh et al. 2015; Wise et al. 2019).

No Brasil, o cultivo e consumo de moluscos, principalmente o mexilhão *Perna perna*, é de grande importância para a economia do País (Ferreira et al. 2013). O estado de Santa Catarina é o maior produtor de ostras e mexilhões de cultivo do Brasil, responsável por mais de 90% da produção nacional desses organismos (EPAGRI, 2013; EPAGRI, 2017).

A identificação da presença, concentração e origem da contaminação por metais no ambiente aquático faz-se por meio de amostragens de várias matrizes ambientais, em particular água, sedimentos e organismos (Aiman et al. 2016; Ali et al. 2019; Kumar, S. et al. 2019). Estas amostras são submetidas a ensaios físico-químicos apropriados para a detecção destes elementos. As técnicas mais utilizadas são as multielementares como ICP-OES – espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente, ICP-

MS – espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente e a espectrometria de absorção Atômica - AAS (Assubaie, 2015; Bamanga et al. 2019; Yümün et al. 2019). Pesquisas realizadas em algumas regiões da costa litoral do Brasil, quantificaram metais em água, sedimento e moluscos em níveis acima do permitido na legislação brasileira. Em águas da região costeira de Florianópolis, capital do estado de Santa Catarina, foram quantificados os valores para arsênio (0,0011 mg/L – 0,0024 mg/L), cádmio (0,000010 mg/L – 0,00015 mg/L), cromo (0,0007 mg/L – 0,0037 mg/L) e chumbo (0,0001 mg/L – 0,0007 mg/L) (Curtius et al. 2003). Águas litorâneas da Baía da Babitonga, São Francisco do Sul, investigadas por Tureck et al., (2006), apresentaram valores de metais na ordem de, 0,005 mg/L a 0,007 mg/L para arsênio e de 0,07 mg/L a 0,21 mg/L para cádmio. No Complexo Lagunar, Laguna, Santa Catarina, os metais não essenciais foram detectados para arsênio (0,01 mg/L – 0,22 mg/L), cádmio (de valor abaixo do limite de detecção (LOD): <LOD a 0,01 mg/L), cromo (<LOD – 0,01 mg/L), chumbo (<LOD) e mercúrio (<LOD) (João & Silva, 2019). Em sedimento marinho na Ilha de Vitória, Espírito Santo, avaliação de metais, realizada por Jesus et al., (2004), encontrou valores para cromo (35 mg/kg – 280 mg/kg), chumbo (5 mg/kg – 292 mg/kg) e mercúrio (0,03 mg/kg – 0,082 mg/kg). Organismos aquáticos foram alvo de diversas investigações e, em alguns casos, os valores encontrados, estavam acima do permitido pela legislação brasileira para consumo humano. Em diferentes sítios no Rio de Janeiro, testes efetuados em mexilhão *Perna perna* apresentaram valores de chumbo, em concentração média de $2,0 \pm 0,93$ mg/kg (Maia et al. 2006) e valores de cromo quatro vezes superior ao permitido, com concentração 1,25 mg/kg (Carvalho et al. 2001). No estuário Potengui/Jundiaí, no Rio Grande do Norte, foram encontrados valores de cádmio, chumbo e cromo em concentrações de 0,2 mg/kg, 4,9 mg/kg e 3,0 mg/kg, respectivamente, sendo alguns superiores ao preconizado na legislação, vigente em época, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, Portaria n.º 685, de 27 de agosto de 1998 (atual Resolução da Diretoria Colegiada, RDC n.º 487 de 26 de março de 2021) a qual estabelece os limites máximos de 1,0 mg/kg para cádmio e 2,0 mg/kg para chumbo, em produtos de pescado (Emerenciano et al. 2008). Em Santa Catarina, foi avaliada a exposição de ostras de cultivo, do tipo *Crassostrea gigas*, aos metais arsênio, cádmio, cobre, níquel e zinco, em seis períodos amostrais, obtendo-se em diversos pontos, valores de concentrações que ultrapassaram os limites permitidos para consumo humano, sendo os maiores valores encontrados para o período do verão (Tureck et al. 2006). De qualquer forma, esta

informação ainda é muito limitada no Brasil, em particular no estado de Santa Catarina, objeto de estudo deste trabalho.

O objetivo deste trabalho foi monitorar, pela primeira vez, a presença dos metais arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr) e mercúrio (Hg), em amostras de água, sedimento e mexilhões, ao longo da costa litoral do estado de Santa Catarina, Brasil, nos principais estuários e com perfis de contaminação antrópica distintos. A relevância da pesquisa se dá por sua característica inovadora de contribuir com um banco de dados referentes a influência da ocupação humana sobre qualidade da água, sedimentos e mexilhões de origem natural, em toda a costa litoral do estado, tendo em vista que as informações existentes se referem a locais específicos e, em sua maioria, locais de produção de mexilhões de cultivo. O referido banco de dados poderá servir de base para futuras tomadas de decisão, pelo poder público, quanto à ocupação e gestão de determinadas áreas. Será ainda de equacionar num futuro próximo determinar de que forma as concentrações obtidas a longo prazo colocam em causa a biota aquática e/ou saúde humana.

2.2 Material e Métodos

2.2.1 Área de estudo

O presente estudo foi desenvolvido na região Sul do Brasil, Estado de Santa Catarina, na costa litoral. O Estado de Santa Catarina possui uma área de 95.730,684 km² e uma população de 6.218.436 habitantes de acordo com o último Censo do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2010) estimada em 7.252.502 habitantes (IBGE, 2020). É composto por 295 municípios divididos politicamente em oito regiões (IBGE, 2020). A hidrografia do estado é delimitada por dois sistemas de drenagem, o Sistema Integrado do Interior (SVI) e o Sistema da Vertente Atlântica (SVA), compostos por dez regiões hidrográficas, sendo cinco delas pertencentes ao Sistema da Vertente Atlântica, o qual abrange aproximadamente 36.354 km², ou seja, 38% da área total do estado (Filho, 2003; SDE, 2020). A região também concentra grande parte da população do estado, em torno de 69%, visto que, dez, das doze cidades mais populosas do estado, se encontram em área

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

litorânea ou próxima dela, sendo estas, em ordem decrescente de número de habitantes, as cidades de Joinville (515.288), Florianópolis (421.240), Blumenau (309.011), São José (209.804), Itajaí (183.373), Criciúma (192.308), Jaraguá do Sul (143.123), Palhoça (137.334), Balneário Camboriú (108.089 e Brusque (105.503) (IBGE, 2010). As cinco regiões hidrográficas, pertencentes à Vertente Atlântica, drenam suas águas para o litoral (Figura 4; Tabela 5), o qual possui 561 km de extensão (IBGE, 2020). A presente pesquisa contemplou oito estuários, distribuídos de Norte a Sul, no litoral de Santa Catarina, localizados em regiões que sofrem influência dos principais rios e das maiores cidades do estado.



Figura 4: Mapa da área de estudo. (A) Brasil, (B) Estado de Santa Catarina, (C) Regiões hidrográficas que compõem o Sistema da Vertente Atlântica (SVI), Santa Catarina, Brasil e identificação dos pontos de amostragem: São Francisco do Sul (P1), Balneário Barra do Sul (P2), Penha (P3), Baía de Zimbros, Porto Belo (P4), Enseada do Brito, Palhoça (P5), Imbituba (P6), Laguna (P7) e Balneário Rincão (P8). Fonte: SDE, (2020), adaptado pelo autor.

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

Tabela 5: Coordenadas, localização e principal contribuição antropogênica para os diferentes pontos de amostragem biológica

Ponto	Coordenadas	Localização	Contribuição antropogênica Predominante
1	Lat.: 26° 9'49.34"S Long.: 48°31'58.14"O	Litoral Norte São Francisco do Sul Enseada Costão do Forte Marechal Luz	Indústria metalmeccânica/metalúrgica Aterro Sanitário/Industrial Agricultura: rizicultura/bananicultura Atividade portuária
2	Lat.: 26°27'11.51"S Long.: 48°35'38.05"O	Litoral Norte Balneário Barra do Sul Molhe do Canal do Linguado	Indústria moveleira e metalmeccânica Aterro Sanitário/Industrial Agricultura: rizicultura/bananicultura Atividade portuária
3	Lat.: 26°47'23.01"S Long.: 48°36'24.74"O	Litoral Centro-Norte Penha Rua Inácio F. De Souza – Praia da Armação do Itapocorói	Indústria têxtil Aterro Sanitário/Industrial Agricultura: rizicultura Atividade portuária
4	Lat.: 27°10'59.15"S Long.: 48°32'33.84"O	Litoral Centro-Norte Porto Belo – Baía de Zimbros	Indústria cerâmica Turismo Aterro Sanitário/Industrial
5	Lat.: 27°47'37.78"S Long.: 48°37'52.88"O	Litoral Centro Palhoça – Enseada do Brito	Indústria cerâmica Turismo Aterro Sanitário/Industrial
6	Lat.: 28°11'34.13"S Long.: 48°39'34.18"O	Litoral Centro-Sul Imbituba Praia de Ibiraquera – Ribanceira	Indústria metalúrgica/cerâmica Aterro Sanitário/Industrial Mineração (carvão) Geração de energia termoeletrica Atividade portuária
7	Lat.: 28°29'39.20"S Long.: 48°45'0.38"O	Litoral Centro-Sul Laguna – Molhe	Indústria metalúrgica/cerâmica Aterro Sanitário/Industrial Mineração (carvão) Geração de energia termoeletrica Atividade portuária
8	Lat.: 28°49'31.10"S Long.: 49°12'55.68"O	Litoral Sul Balneário Rincão Plataforma da Pesca	Indústria química Aterro Sanitário/Industrial Mineração (carvão) Geração de energia termoeletrica

Fonte: O autor com base em dados de SEBRAE, (2013); FIESC, (2020); FIESC, (2021).

A pesquisa e identificação do perfil antropogênico foi realizada com base no banco de dados do Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE, 2013) e banco de dados do Observatório FIESC da Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina (FIESC, 2021).

2.2.2 Coleta e amostragem

As coletas foram realizadas em oito pontos do litoral catarinense, distribuídos conforme apresentado na Tabela 5 e Figuras 4 e 5. Os pontos de amostragem foram escolhidos levando-se em conta os locais com influência da foz dos maiores rios das bacias hidrográficas que compõem a área de estudo (SDE, 2020).



Figura 5: Locais da amostragem. Regiões hidrográficas que compõem o Sistema da Vertente Atlântica (SVI), Santa Catarina, Brasil, localização e identificação dos pontos de amostragem: São Francisco do Sul (P1), Balneário Barra do Sul (P2), Penha (P3), Baía de Zimbros, Porto Belo (P4), Enseada do Brito, Palhoça (P5), Imbituba (P6), Laguna (P7) e Balneário Rincão (P8). Fonte: SDE, (2020), adaptado pelo autor.

Nestes pontos, foram coletadas amostras em três matrizes distintas: água, sedimento e mexilhão *Perna perna*. A água foi coletada em tripla amostragem por ponto, realizada em três alturas na coluna de água, 30 cm, 60 cm e 90 cm. Alíquotas de igual volume (500 mL) foram misturadas e homogeneizadas e a mistura final foi reservada para análise. A amostra foi submetida aos ensaios de pH, temperatura e oxigênio dissolvido, efetuados em campo. O pH foi analisado utilizando pHmetro portátil marca INDICAMB, modelo 137591 e o Oxigênio Dissolvido foi analisado com medidor portátil de oxigênio dissolvido, marca HANNA, modelo HI-9146. Após os ensaios de campo, uma parte da amostra foi preservada em ácido nítrico, até pH < 2,0, para posterior análise de metais em laboratório e, a outra parte da amostra foi preservada em gelo para as análises de condutividade e salinidade, mensuradas com auxílio de condutímetro. A amostra de sedimento foi coletada no mesmo local em que foi coletada a água. O sedimento foi coletado em tripla amostragem, em profundidades de até 30 cm, realizado com

amostrador do tipo trado (semelhante ao trado holandês). As três parcelas amostradas, de volume aproximado 1 dm³ cada uma, foram quantitativamente misturadas, homogeneizadas e preservadas conforme definido no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras, para os ensaios de metais, matéria orgânica, salinidade e granulometria (EMBRAPA, 2006; ANA, 2011). Os moluscos bivalves, mexilhão *Perna perna*, foram coletados em bancos naturais em área próxima ao ponto de coleta de água e sedimento. Foram removidos das rochas com auxílio de uma espátula e, manualmente quando foi possível. Em caso da impossibilidade de encontrar mexilhões ao natural, foram coletados mexilhões de cultivo na mesma área. Foram coletados indivíduos em quantidade suficiente para fornecer em torno de 100 g de parte comestível, e preservados em gelo, conforme orientado na Tabela 1 do Manual do Ministério da Pesca e Aquicultura (MPA, 2013). Os mexilhões foram mensurados e foi determinado seu peso e tamanho médio em cada amostragem. Este estudo foi realizado entre 2017 e 2018, durante quatro períodos amostrais: outono, com amostragens realizadas nos dias 29 e 30 de maio de 2017 e no dia 11 junho de 2017; inverno, com amostragens realizadas entre os dias 6 e 9 de setembro de 2017; primavera, com amostragens realizadas nos dias 11 e 12 de dezembro de 2017 e, verão, com amostragens realizadas entre os dias 9 e 12 de março de 2018. A Tabela 5 apresentada anteriormente detalha os locais de amostragem, selecionados ao longo da costa litoral de Santa Catarina e respectivas coordenadas geográficas. Em cada período de amostragem, as amostras foram coletadas durante o dia nos horários de maré vazante. Para análise dos metais e semimetais, arsênio, cádmio, chumbo, cromo e mercúrio, as amostras foram preservadas com 1,0 mL de ácido nítrico concentrado para posterior análise em laboratório. As amostras, preservadas em ácido e em gelo (ANA, 2011), foram enviadas, para a cidade de Blumenau, Estado de Santa Catarina - Brasil, para análise em laboratório do Instituto SENAI de Tecnologia Ambiental.

2.2.3 Preparo das amostras e análise em água, sedimento e mexilhões

2.2.3.1 Padrões analíticos

Foram utilizados reagentes analíticos de alta pureza: água reagente de qualidade alta, ácido Nítrico (HNO_3) concentrado, ácido clorídrico (HCl) concentrado e peróxido de Hidrogênio (H_2O_2).

Soluções Padrão com rastreabilidade: soluções padrão de metais, com certificado de análise e certificado ISO Guia 34: Solução Tuning (5 mg/L Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Pb, Se, Sr, Zn e 50 mg/L K), para calibração do ICP-OES (SENAI, 2020a,b).

2.2.3.2 Preparo da amostra para análise de metais

As vidrarias utilizadas para preparo das amostras de água, sedimento e tecido animal, foram preparadas da seguinte forma: as vidrarias foram previamente limpas com detergente específico e enxaguadas com água da torneira. As marcações foram removidas utilizando álcool etílico. A vidraria foi deixada de molho, por um dia, em uma solução de detergente específico a 2%, cuidando para não deixar bolhas de ar dentro dos recipientes. Em seguida a vidraria foi removida da solução, enxaguada com água corrente e depositada em uma solução de ácido nítrico (5%) e clorídrico (5%), por um dia. Após isto, a vidraria foi enxaguada com água ultrapura e deixada secar em temperatura ambiente, não sendo levada à estufa.

O preparo das amostras de água para análise dos metais cádmio, cromo e chumbo, foi realizado da seguinte forma: a amostra preservada foi homogeneizada e uma alíquota de 100 mL foi transferida para um béquer. Foram adicionados 5 mL de ácido nítrico concentrado e pérolas de vidro, sendo a mistura levada à evaporação em chapa de aquecimento, sem ebulir, até a redução de volume atingir aproximadamente metade do volume inicial. A amostra foi então retirada da chapa de aquecimento e deixada esfriar a temperatura ambiente. Após esfriar, foram adicionados mais 5 mL de ácido nítrico concentrado e o béquer foi coberto com um vidro de relógio, retornando a mistura à chapa de aquecimento. O processo foi conduzido, adicionando-se ácido nítrico concentrado, sempre que necessário, até a digestão se completar, o que é indicado pela obtenção de um líquido límpido. Na sequência, a amostra digerida foi retirada da chapa de aquecimento e

deixada resfriar a temperatura ambiente. Após o resfriamento, as paredes do béquer foram lavadas com água reagente e a amostra foi filtrada com papel filtro (whatman 40), para um balão volumétrico de 100 mL. Durante todo o processo, a temperatura da chapa de aquecimento foi controlada para não ultrapassar 95°C. A verificação da temperatura da chapa de aquecimento foi realizada utilizando um béquer com água reagente, não sendo realizada a verificação da temperatura diretamente nas amostras para evitar contaminação ou perda de concentração. O preparo das amostras de água para análise do metal mercúrio e do semimetal arsênio, foi realizado de acordo com o descrito acima, exceto pela substituindo da adição de ácido nítrico concentrado, na segunda etapa de digestão, por ácido clorídrico concentrado, até se completar a digestão da amostra.

As amostras de sedimento e tecido animal foram preparadas da seguinte forma: num béquer contendo 1 g de amostra seca foram adicionados 10 mL de ácido nítrico concentrado. O béquer foi tampado com vidro de relógio e a mistura foi levada à chapa de aquecimento até temperatura próxima de 95°C, por 15 minutos. A mistura foi retirada da chapa de aquecimento e deixada esfriar. Na sequência foram adicionados mais 5 mL de ácido nítrico e a mistura foi novamente levada à chapa de aquecimento, por 30 minutos. A mistura foi deixada em digestão, repetindo-se a adição de ácido nítrico concentrado até que não houvesse mais desprendimento de fumaça marrom, sempre mantendo o volume mínimo necessário para não secar a amostra. Após não desprender mais fumaça, o recipiente foi destampado e deixado reduzir o volume até aproximadamente 5 mL, por duas horas, sem permitir que ocorresse ebulição. Para manter o volume e não deixar secar a amostra, foram adicionados 5 mL de ácido nítrico concentrado sempre que necessário. Após isto, a mistura foi retirada da chapa de aquecimento e deixada esfriar à temperatura ambiente. À amostra fria foram adicionados 2 mL de água ultrapura e 10 mL de peróxido de hidrogênio (30%), tampado o recipiente e levado à chapa de aquecimento por 6 minutos, cuidando para não ebulir. A amostra permaneceu tampada e novamente aquecendo até o volume reduzir para aproximadamente 5 mL, por 2 horas, sem permitir que ocorresse ebulição. O processo foi assim conduzido até a amostra se encontrar límpida, cuidando sempre para a amostra não secar. Em seguida a amostra foi retirada da chapa de aquecimento, deixada resfriar e, então adicionados 10 mL de ácido clorídrico concentrado. A mistura foi levada à chapa de aquecimento por 15 minutos. Na sequência, a amostra foi retirada da chapa de aquecimento e deixada esfriar. Foi adicionada água à amostra para diluir a acidez e, posteriormente filtrada para remoção das partículas

suspensas. O conteúdo da amostra foi avolumado em balão volumétrico de 100 mL. Após a digestão, as amostras foram encaminhadas para leitura. Os metais foram separados para leitura de acordo com o processo de digestão de cada metal. Para avaliar a contribuição dos reagentes e das etapas da análise (incertezas da medição), foi utilizado uma solução “branco” de análise. O branco foi preparado seguindo o mesmo procedimento e reagentes utilizados no procedimento de digestão, apenas substituindo a amostra, por água reagente, no mesmo volume utilizado para a amostra. Para cada batelada de digestão, foi preparado um padrão de verificação (PVA) de concentração conhecida a partir da solução mãe do PVC. O PVA foi preparado da seguinte forma: em um béquer foi transferido água reagente no mesmo volume utilizado para as amostras e adicionado um volume conhecido da solução mãe de verificação. A esta mistura foram adicionados os mesmos reagentes (ácidos) utilizados para digestão e seguido o mesmo procedimento. Para avaliar a precisão e a recuperação (e exatidão) do método, para cada batelada de digestão, foi realizado, respectivamente, ensaio de uma amostra em duplicata e ensaio de uma amostra fortificada. Preparo da fortificada: em um béquer foi transferida a amostra, adicionado um volume conhecido da solução mãe de verificação e adicionados os mesmos reagentes (ácidos) utilizados para digestão e seguido o mesmo procedimento (SENAI, 2020a,b).

2.2.3.3 Análise dos metais por ICP-OES

A concentração de metais foi determinada por meio de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). A injeção das amostras foi diferenciada para As/Hg e Cd/Pb/Cr. A injeção foi efetuada de acordo com a metodologia definida no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMWW), método SMWW 3112 B, para As e Hg e, método SMWW 3120 B para Cd, Cr e Pb (APHA, 2012). O método SMWW 3112 B é realizado via gerador de hidretos, e contempla método de injeção e consumíveis específicos, e o método SMWW 3120 é realizado utilizando o método multielementar. As amostras foram analisadas em triplicata, por ICP-OES, sendo os limites de quantificação (LOQ) para arsênio (0,01 mg/L), cádmio (0,001 mg/L), cromo (0,01 mg/L), chumbo (0,01 mg/L) e mercúrio (0,0002 mg/L) e limites de detecção (LOD), arsênio (0,001 mg/L), cádmio (0,0001 mg/L), cromo (0,005 mg/L), chumbo (0,005 mg/L) e mercúrio (0,00002 mg/L) (SENAI, 2020b).

2.2.4 Análise dos dados

Os resultados obtidos foram avaliados de modo a verificar a presença e potencial de contaminação. Foi avaliada a presença dos metais nas amostras e as quantidades mensuradas, por matriz (água, sedimento e mexilhão), nas quatro estações do ano. Para identificar a possível ocorrência de contaminação, os resultados das análises foram comparados à valores preconizados na legislação vigente. As concentrações de metais encontradas na água foram comparadas à legislação estabelecida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, através das Resoluções n° 357, de 17 de março de 2005 e n° 430, de 13 de maio de 2011. No caso dos sedimentos marinhos os valores obtidos foram comparados à legislação estabelecida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, através das Resoluções n° 420, de 28 de dezembro de 2009, n° 454, de 01 de novembro de 2012 e n° 460, de 30 de dezembro de 2013 e Portaria n° 45, de 24 de março de 2021, do Instituto do Meio Ambiente de Santa Catarina – IMA. Os resultados das análises efetuadas nos mexilhões foram comparados com parâmetros estabelecidos na legislação para consumo humano, estabelecida pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), através da Instrução Normativa n° 88, de 26 de março de 2021 (ANVISA, 2021) e Resolução da Diretoria Colegiada RDC n° 487, de 26 de março de 2021 (ANVISA, 2021). Além disso, foi realizada avaliação sazonal e por ponto de amostragem dos valores obtidos, nas diferentes matrizes e, a possível ocorrência de acumulação e bioacumulação. Foi avaliada a relação das concentrações com a variação dos fatores abióticos, verificando fatores ambientais que influenciam na biodisponibilidade dos metais no meio aquático. Foi realizada avaliação da contaminação por região, por contaminante e compartimento analisado, verificado a correlação entre os perfis de contaminação da água e sedimento, em cada estuário, sob a influência dos principais rios e proximidade e natureza das atividades antropogênicas.

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Fatores ambientais de influência e biodisponibilidade dos metais na água e sedimentos

Foram avaliados fatores ambientais que podem influenciar na biodisponibilidade dos metais e semimetais no ambiente aquático. A Figura 6 apresenta, sob a forma de perfis, os valores lidos em cada ponto e diferentes períodos de amostragem, cuja variação é descrita a seguir.

2.3.1.1 Temperatura

A temperatura da água do mar variou, nos oito pontos de amostragem, numa escala de valores entre 17,5°C a 26,0°C, com valores menores na latitude sul e maiores na latitude norte, estando, contudo, muito próximos entre si nas quatro estações do ano. A variação da temperatura influencia na concentração de oxigênio dissolvido na água do mar (Huang, 2014), uma vez que existe uma relação inversa entre as duas variáveis (Harvey et al. 2011; Dawoud, 2012). A variação da temperatura em água também está correlacionada com a concentração de alguns metais (Wang et al. 2014).

2.3.1.2 Oxigênio dissolvido (O₂)

O oxigênio dissolvido apresentou variação de valores entre 8,37 mg/L a 9,89 mg/L. As maiores taxas de oxigênio dissolvido foram mensuradas durante o inverno. Fato relacionado com a diminuição da temperatura. Águas frias retêm mais oxigênio (Silva et al. 2017). Todos os valores de oxigênio dissolvido mantiveram-se acima do limite mínimo estabelecido pela legislação brasileira para águas salgadas, que é de 6,0 mg/L O₂, conforme determinado na Resolução Conama n° 357, de 17 de março de 2005 (CONAMA, 2005). O oxigênio na água do mar, sofre variações em decorrência da temperatura, salinidade e pressão atmosférica. A concentração de oxigênio em água é

inversamente proporcional à temperatura e salinidade, enquanto, pressão é diretamente proporcional (Harvey et al. 2011; Silva et al. 2017; Song et al. 2019).

2.3.1.3 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH da água marinha permaneceu entre 7,1 e 8,5 ao longo do período amostral. As maiores variações ocorreram no ponto de amostragem 2, o qual sofre influência direta do Canal do Linguado (água doce). Os valores de pH para água salgada devem estar entre 6,5 e 8,5 conforme determinado na Resolução Conama n° 357, de 17 de março de 2005 (CONAMA, 2005). O pH interfere diretamente na disponibilidade de metais no ambiente marinho. A acidificação da água do mar e consequente diminuição do pH, altera a especiação orgânica e inorgânica de muitos metais e aumenta a biodisponibilidade destes compostos aos organismos aquáticos (Millero et al. 2009). Os metais cádmio, cromo, chumbo e mercúrio, em situação de oxidação, tem sua solubilidade diminuída com o aumento do pH, porém com o arsênio ocorre de forma diversa, sendo este solúvel em meio ácido e mais solúvel a pH mais elevado, dependendo da especiação (Barra et al. 2000; Tabelin et al. 2014).

2.3.1.4 Salinidade

A salinidade apresentou valores entre 17,0 e 36,6 com maior estabilidade no inverno e com variações nas demais estações. A salinidade influencia na mobilidade dos metais, tanto no meio aquático como no sedimento, porém depende do tipo de metal. A disponibilidade de alguns metais como o chumbo, aumenta com a salinidade (Hatje et al. 2003; Acosta et al. 2011). A salinidade também está relacionada com as concentrações de oxigênio dissolvido na água e com a temperatura. O aumento da salinidade promove uma diminuição na concentração de oxigênio dissolvido (Metcalf & Eddy, 2003; Silva et al. 2017; Leidonald et al. 2019). A salinidade também é afetada pelo regime de chuvas e tende a diminuir em regiões de maior índice pluviométrico (Souza et al. 2017). Nos pontos P2 e P8, no período de outono, a baixa salinidade identificada (17,68 e 17,00) pode ter sido influenciada pelo intenso período de chuvas em maio de 2017 e por proximidade do ponto de amostragem com canal de drenagem de água doce (CPTEC/INPE, 2021).

2.3.1.5 Condutividade

A condutividade variou entre 34.300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 53.100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ com valores mais elevados na primavera e verão. O oxigênio dissolvido e o pH interferem na quantidade de sólidos dissolvidos e conseqüente condutividade, que, no caso da água do mar é praticamente composta (>85%) de íons de cloreto e sódio (Silva et al. 2017).

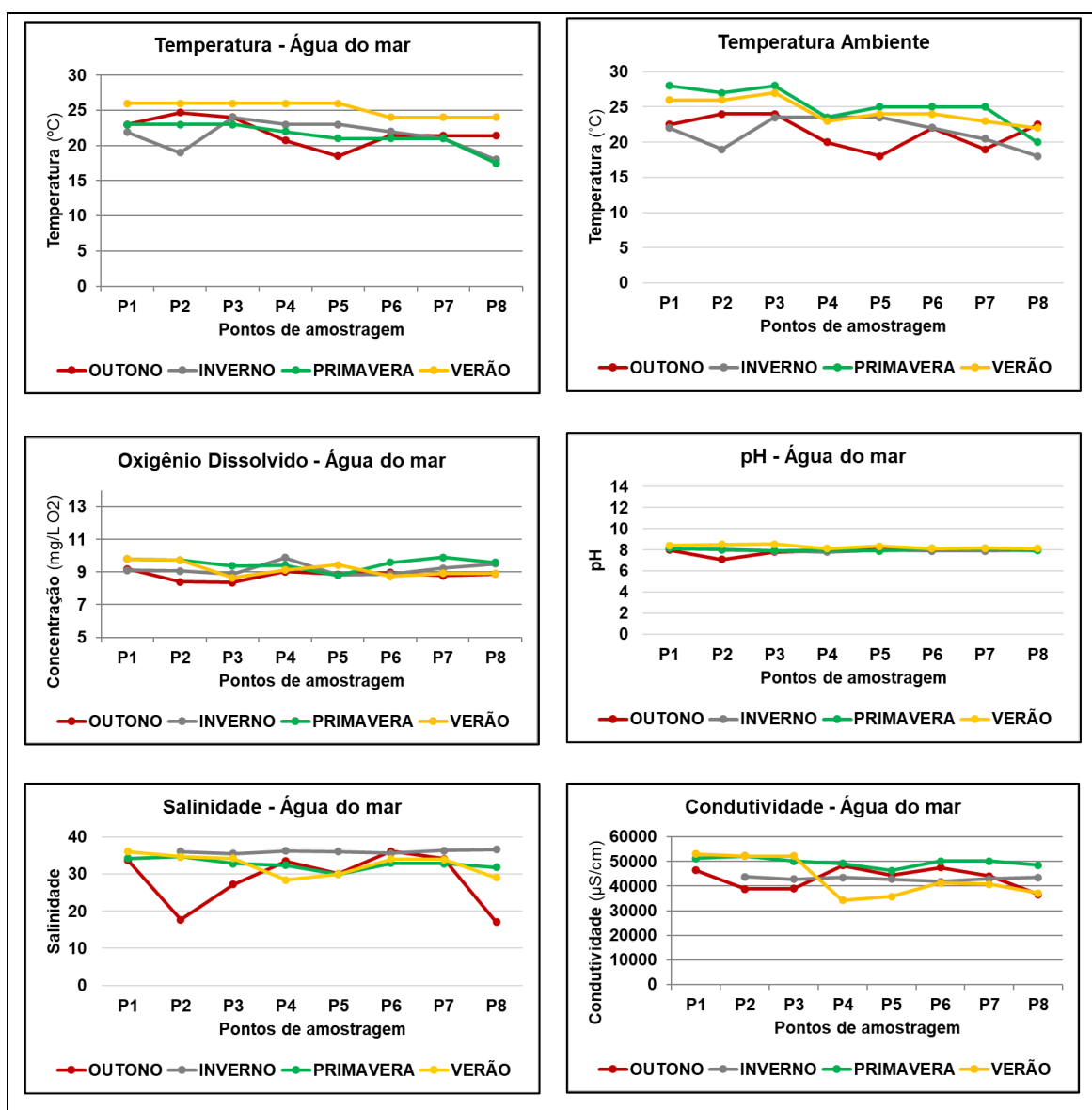


Figura 6: Condições ambientais nos pontos de amostragem (P). Média dos valores mensurados nos períodos amostrais, Outono, Inverno, Primavera e Verão: 2017 – 2018.

2.3.1.6 Outros parâmetros avaliados

Além das condições ambientais anteriormente descritas, foram realizados ensaios de granulometria e matéria orgânica nos sedimentos. A granulometria do sedimento influencia na disponibilidade dos metais no meio. Sedimentos finos, por ter uma maior superfície de contato, absorvem mais os metais tornando-os mais ligados ao sedimento e dependendo das condições do meio, tornam-se biodisponíveis (Zaaboub et al. 2014; Souza & Wassermann, 2015). A granulometria foi analisada pela passagem do sedimento, previamente seco ao sol, por peneiras de malhas diferenciadas e comparada à Escala Wentworth (Scofield et al. 2017), conforme demonstrado na Tabela 6.

A presença de matéria orgânica em sedimentos e o contato das substâncias húmicas nela existentes, com a água do mar, promovem no sedimento, a capacidade de absorver, complexar e quelar metais (Botero et al. 2014; Souza & Wassermann, 2015). Os teores de matéria orgânica nos sedimentos analisados apresentaram valores de 64 mg/LO₂ para o ponto P3, em Penha e 54 mg/LO₂ para o ponto P6 em Imbituba, estando os demais, abaixo de 40 mg/LO₂.

Os sedimentos analisados no estudo apresentaram granulometria de 0,075 mm a 0,18 mm e uma pequena porcentagem de finos em alguns pontos, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados para granulometria, % retido (%R), % Passou (%P), em sedimento marinho, nos oito pontos de monitoramento (P) e nas quatro estações do ano. Escala Wentworth: (A): Areia fina (0,250 mm - 0,125 mm); (B): Areia muito fina (0,125 mm - 0,062 mm); (C): Lama (<0,062 mm).

	Outono			Inverno			Primavera			Verão		
	A (%)	B (%)	C (%)	A (%)	B (%)	C (%)	A (%)	B (%)	C (%)	A (%)	B (%)	C (%)
P1	91,1	8,9	0	81,1	18,9	0	64,3	35,7	0	65,4	34,6	0
P2	73,4	26,1	0,5	98,3	1,7	0	91,1	8,9	0	96	4	0
P3	57,5	41,8	0,7	12,8	83,9	3,3	96,1	3,9	0	32,2	66,1	1,7
P4	82,9	17	0,1	74,9	24,3	0,8	77,7	22,2	0,1	59,2	40,8	0
P5	85,7	11,5	2,8	98,5	1,4	0,1	84,5	12,9	2,6	97,9	2	0,1
P6	38,7	61,2	0,1	42,3	57,7	0	36,3	63,4	0,3	40,9	59,1	0
P7	81,9	18	0,1	80,4	19,5	0,1	80,5	19,3	0,2	80,2	19,4	0,4
P8	79	21	0	68,8	31,1	0,1	76,4	23,6	0	79,1	20,9	0

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

Em todas as amostragens, os mexilhões foram mensurados. A Tabela 7 apresenta os valores mínimos e máximos dos mexilhões colhidos ao longo da costa.

Tabela 7: Tamanho (T), mínimo e máximo, (cm), dos mexilhões para os oito pontos de amostragem (P) ao longo das quatro estações do ano. Nos pontos sem mínimo e máximo, os mexilhões amostrados apresentaram medidas extremamente próximas.

Ponto	Outono	Inverno	Primavera	Verão
	T	T	T	T
P1	2,5 - 5,0	3,0 - 4,0	2,0 - 2,5	4,0
P2	3,0 - 4,0	3,0 - 4,0	3,5 - 4,5	4,0 - 5,0
P3	6,5 - 9,0	6,5 - 7,0	7,5 - 8,5	7,0
P4	6,0 - 9,0	7,5 - 8,0	7,5 - 8,5	3,5
P5	5,0 - 10,0	10,0 - 11,0	10,0 - 11,0	9,0
P6	4,0 - 7,0	5,0 - 6,0	4,5 - 5,5	4,0
P7	3,0 - 7,5	5,0 - 6,0	4,5 - 5,0	4,5
P8	2,5 - 3,0	3,5 - 4,0	2,5 - 3,5	3,0

Os mexilhões amostrados em toda a costa catarinense foram de origem natural, porém, dependendo da disponibilidade nos pontos de amostragem.

Os mexilhões colhidos nas amostragens dos pontos P2 e P7 foram retirados de molhes, e do ponto P8, foram retirados dos pilares da plataforma da pesca. Os demais foram amostrados em rochedos que compõem a costa litoral. Como estão alocados nestas estruturas, só podem ser alcançados em maré baixa, o que possibilita a amostragem de organismos maiores. Contudo, em alguns locais não foi possível proceder ao acompanhamento de organismos de idade mais avançada, os quais poderiam apresentar maiores quantidades de metais bioacumulados, visto que é cultural dos brasileiros apanhar os mariscos nos rochedos não permitindo que cresçam. Organismos maiores foram encontrados somente em zonas de difícil acesso.

2.3.2 Avaliação da contaminação por metais e semimetais na água, sedimento e mexilhão

Foram avaliados metais e semimetais em três compartimentos: água do mar, sedimento e mexilhão *Perna perna*.

2.3.2.1 Arsênio (As)

Arsênio no compartimento aquático foi detectado num único ponto, sendo este o ponto de amostragem P2, no período de inverno, cuja concentração foi de 0,02 mg/L, conforme demonstra o gráfico da Figura 7a. Nos demais pontos analisados os resultados apresentaram valores abaixo de 0,01 mg/L. O limite máximo de concentração de arsênio em águas salgadas onde haja cultivo de organismos para consumo humano é de 0,00014 mg/L conforme determinado na Resolução Conama n° 357, de 17 de março de 2005 – Tabela V (CONAMA, 2005). Os resultados obtidos são semelhantes a valores, encontrados no litoral catarinense, por João & Silva, (2019) na Lagoa do Imaruí, Laguna, (0,01 mg/L a 0,22 mg/L), localizada próximo ao ponto de amostragem P7 deste estudo. Valores de menor ordem de grandeza (0,001 mg/L a 0,007 mg/L) foram detectados em outras áreas do litoral, nomeadamente, Florianópolis (0,0011 mg/L a 0,0024 mg/L) (Curtius et al. 2003) e São Francisco do Sul (0,005 mg/L a 0,007 mg/L) (Tureck et al. 2006), localizados próximos aos pontos de amostragem P5 e P1, deste estudo, respectivamente. Os valores mencionados encontram-se acima do permitido na legislação brasileira.

As amostras de sedimento apresentaram concentrações de arsênio com valores entre 0,61 a 2,73 mg/L, conforme demonstra o gráfico da Figura 7b, caracterizando a disponibilidade do contaminante no leito marinho.

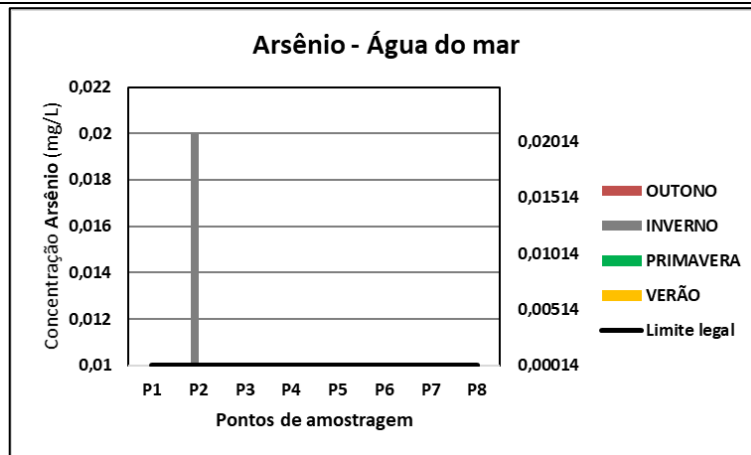
A concentração de arsênio presente nas amostras de tecido do mexilhão *Perna perna* analisado, variou entre 0,128 mg/kg a 5,15 mg/kg. O valor estabelecido como limite máximo permitido em moluscos bivalves como fonte de alimento é de 1,0 mg/kg, de acordo com o preconizado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA na Resolução RDC n° 487, de 26 de março de 2021 (ANVISA, 2021). Dos valores

encontrados, 46,87% estão acima do permitido, conforme demonstra o gráfico da Figura 7c. Valores acima do permitido também haviam sido encontrados anteriormente, por Curtius et al., (2003), em mexilhão *Perna perna* (14,2 mg/kg) e por Tureck et al., (2006), em ostras do tipo *Crassostrea gigas* (0,02 mg/kg a 2,58 mg/kg), ambos no litoral de Santa Catarina. O consumo de alimentos contaminados com arsênio pode causar sérios danos à saúde humana, afetando principalmente os sistemas endócrino, hepático, nervoso, renal e a pele, induzindo a doenças graves como o câncer (Mohammed et al. 2015).

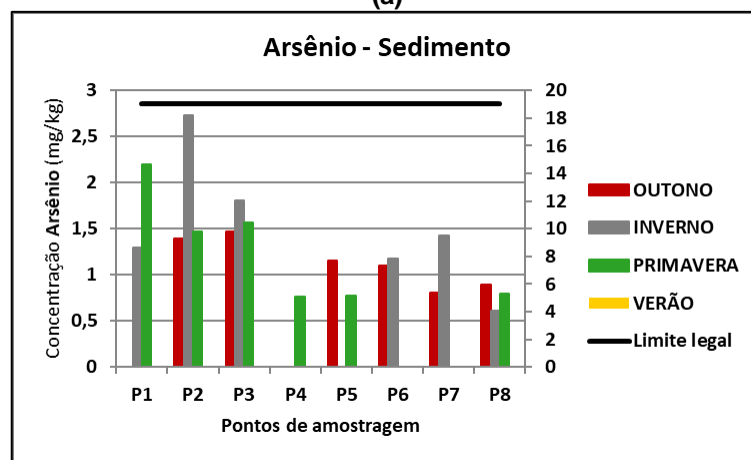
As concentrações de arsênio encontradas em água, sedimento e mexilhão, determinadas neste estudo, aumentaram em quase todas as amostras, na sequência, água<sedimento<mexilhão, sugerindo que houve bioacumulação (Wang et al. 2005; Galvão et al. 2010; Khan et al. 2018).

Em ambas as matrizes ambientais, água, sedimento e tecido animal, os maiores valores encontrados estão associados aos pontos de amostragem P1, P2 e P3, pertencentes ao Litoral Norte e Centro-Norte, conforme apresentado na Figuras 7b e 7c, sendo mais expressivos no período de inverno. O regime de chuvas acentuado no final do outono e no inverno, pode ter sido a causa do aumento da concentração do contaminante na água. De acordo com dados do Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos e Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – CPTEC/INPE, a precipitação pluviométrica na região litorânea de Santa Catarina, foi mais intensa nos meses de maio (200 mm a 350 mm), junho (100 mm a 200 mm) e agosto (50 mm a 150 mm), sendo mais amena no mês de julho (2 mm a 25 mm). A precipitação média anual é maior no litoral Norte (2.673 mm) de Santa Catarina do que no litoral Sul (1.480 mm) e, também os processos erosivos ocorrem com maior intensidade no Litoral Norte (Back & Poletto, 2018), o que promove o arraste de contaminantes para as águas. A presença do arsênio nas águas, sedimentos e mexilhões, dos pontos P1, P2 e P3, pode estar correlacionada com as atividades desenvolvidas nas bacias hidrográficas pertencentes ao Litoral Norte e Centro-Norte. Arsênio é encontrado em atividades agrícolas, pelo uso de herbicidas, inseticidas, fungicidas e, em atividades industriais como fabricação de vidros, tintas, esmaltes, couros e tecidos (Gontijo & Bittencourt, 2005), sendo estas, atividades características destes locais (SEBRAE, 2013).

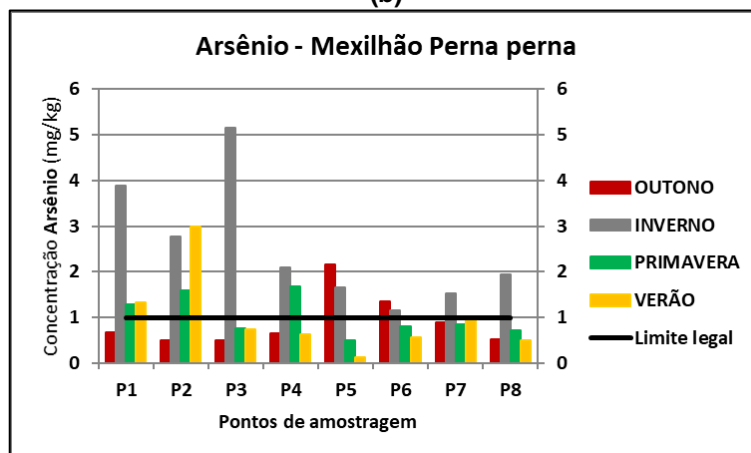
MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL



(a)



(b)



(c)

Figura 7: Concentração de arsênio na água do mar (7a), no sedimento (7b) e mexilhão *Perna perna* (7c) para os oito pontos de amostragem (P) ao longo das quatro estações do ano. Nos pontos sem barra as concentrações estavam abaixo dos limites de detecção (<LOD).

2.3.2.2 Cádmió (Cd)

No compartimento aquático foi detectada concentração de cádmio (0,001 mg/L) num único ponto, P3, no verão. Os demais resultados apresentaram valores abaixo de 0,001 mg/L. O limite máximo de concentração de cádmio em águas salgadas é de 0,005 mg/L (CONAMA, 2005). Avaliações anteriores realizadas por Curtius et al., (2003), Tureck et al., (2006) e João & Silva, (2019), detectaram a presença de cádmio em águas nas cidades litorâneas de Florianópolis (0,000010 mg/L e 0,00015 mg/L), São Francisco do Sul (0,07 mg/L – 0,21 mg/L) e Laguna (0,010 mg/L), respectivamente.

As amostras de sedimento apresentaram concentrações de cádmio com valores entre 0,05 mg/kg e 0,61 mg/kg caracterizando a presença do contaminante no meio, conforme demonstra a Figura 8a.

A concentração de cádmio presente nas amostras de tecido do mexilhão *Perna perna* analisado, apresentou valores variando entre 0,050 mg/kg a 0,203 mg/kg. O valor estabelecido como limite máximo permitido em moluscos bivalves como fonte de alimento é de 2,0 mg/kg, de acordo com o preconizado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA na Resolução RDC n° 487, de 26 de março de 2021 (ANVISA, 2021). Todos os valores lidos estão abaixo do limite máximo permitido, conforme demonstra o gráfico da Figura 8b.

Em investigação similar realizada na Ilha Santana, em Macaé, no Estado do Rio de Janeiro, 0,38 mg/kg de cádmio foi detectado em tecido de mexilhão *Perna perna* (Carvalho et al. 2001) e em Florianópolis-SC, também em mexilhão *Perna perna*, foi encontrado valor de 0,9 mg/kg de cádmio (Curtius et al. 2003).

A exposição humana ao cádmio se dá principalmente através da água e consumo de alimentos contaminados (Vieira et al. 2011; Storelli, 2013; Angeletti et al. 2014). Cádmio é nocivo à saúde, estando vinculado à efeitos como perturbações no sistema de defesa antioxidante e disfunções renais (Gibb et al. 2019; Suhani et al. 2021; Wang X. et al. 2021).

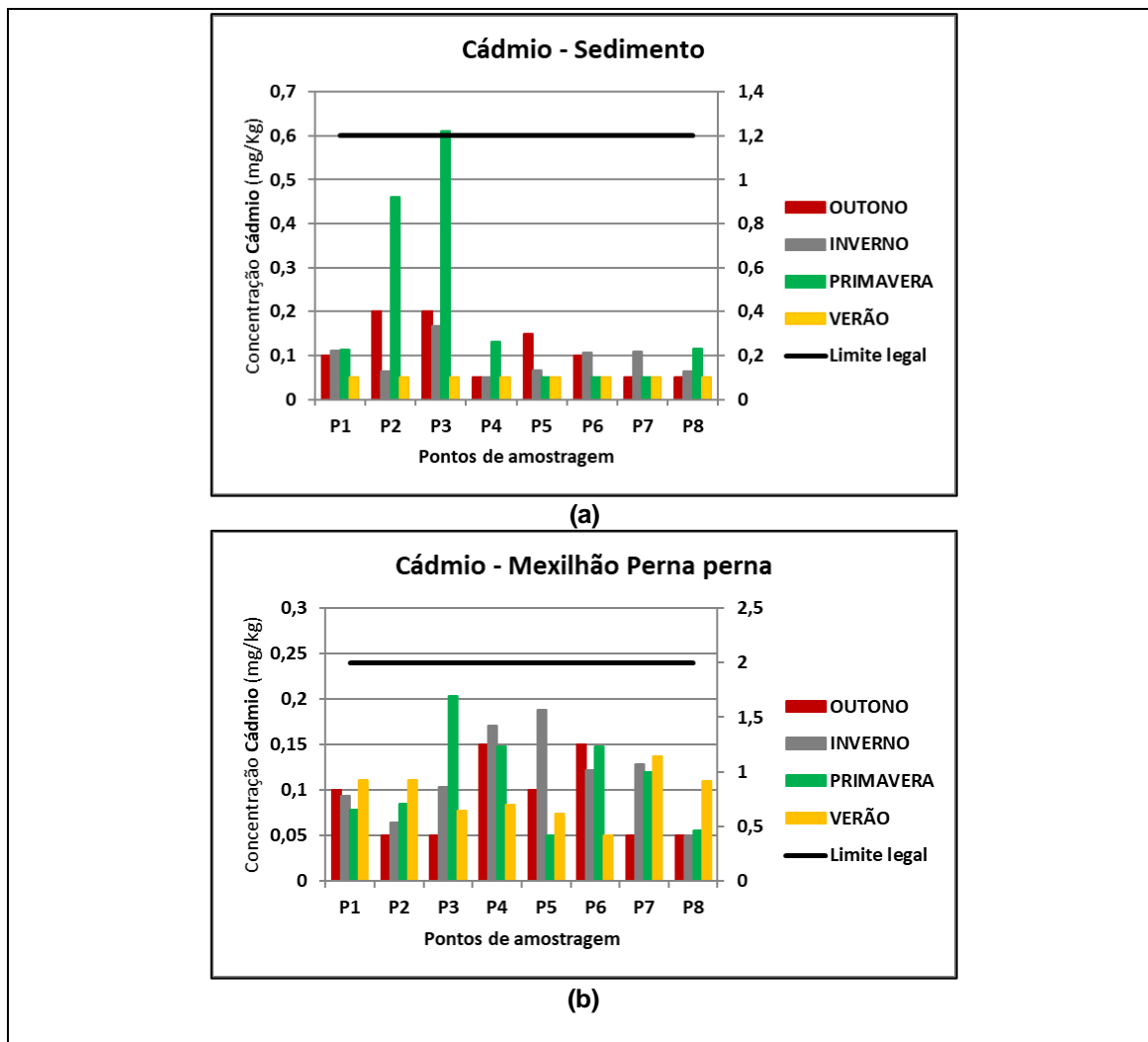


Figura 8: Concentração de cádmio no sedimento (8a) e mexilhão *Perna perna* (8b) para os oito pontos de amostragem (P) ao longo das quatro estações do ano. Nos pontos sem barra as concentrações estavam abaixo dos limites de detecção (<LOD).

2.3.2.3 Chumbo (Pb)

No compartimento aquático não foi detectada concentração de chumbo. Os resultados apresentaram valores abaixo de 0,01 mg/L. O limite máximo de concentração de chumbo em águas salgadas é de 0,01 mg/L (CONAMA, 2005). Em estudo anterior, chumbo foi detectado por Curtius et al., (2003) no litoral de Florianópolis, na proporção de 0,0001 mg/L a 0,0007 mg/L.

As amostras de sedimento apresentaram concentrações de chumbo com valores entre 0,5 mg/kg a 15,65 mg/kg, sendo o maior valor, encontrado no Ponto 3, Litoral Centro-Norte, no período da primavera (Figura 9a). A concentração de chumbo nas amostras de tecido

do mexilhão *Perna perna* analisado, apresentou valores abaixo de 0,5 mg/kg, conforme demonstra o gráfico da Figura 9b. O valor estabelecido como limite máximo permitido em moluscos bivalves como fonte de alimento é de 1,5 mg/kg (ANVISA, 2021). Todos os valores lidos estão abaixo do limite máximo permitido. Concentração de metais em mexilhão *Perna perna*, com valores para chumbo, acima do obtido neste estudo, foram mensurados por Carvalho et al., (2001) (1,8 mg/kg) no litoral do Rio de Janeiro-RJ, por Curtius et al., (2003) (0,6 mg/kg) no litoral de Florianópolis-SC e, por Emerenciano et al., (2008) (4,9 mg/kg) no Estado do Rio Grande do Norte.

Contaminação por chumbo geralmente é decorrente de atividades industriais de fundição de metais e mineração (Gontijo & Bittencourt, 2005). As vias de contaminação do homem são a inalação e ingestão de água e alimentos contaminados. Chumbo é altamente tóxico e afeta principalmente o sistema nervoso, mas também outros sistemas como o endócrino, sanguíneo, renal, cardiovascular e reprodutivo (Moreira & Moreira, 2004).

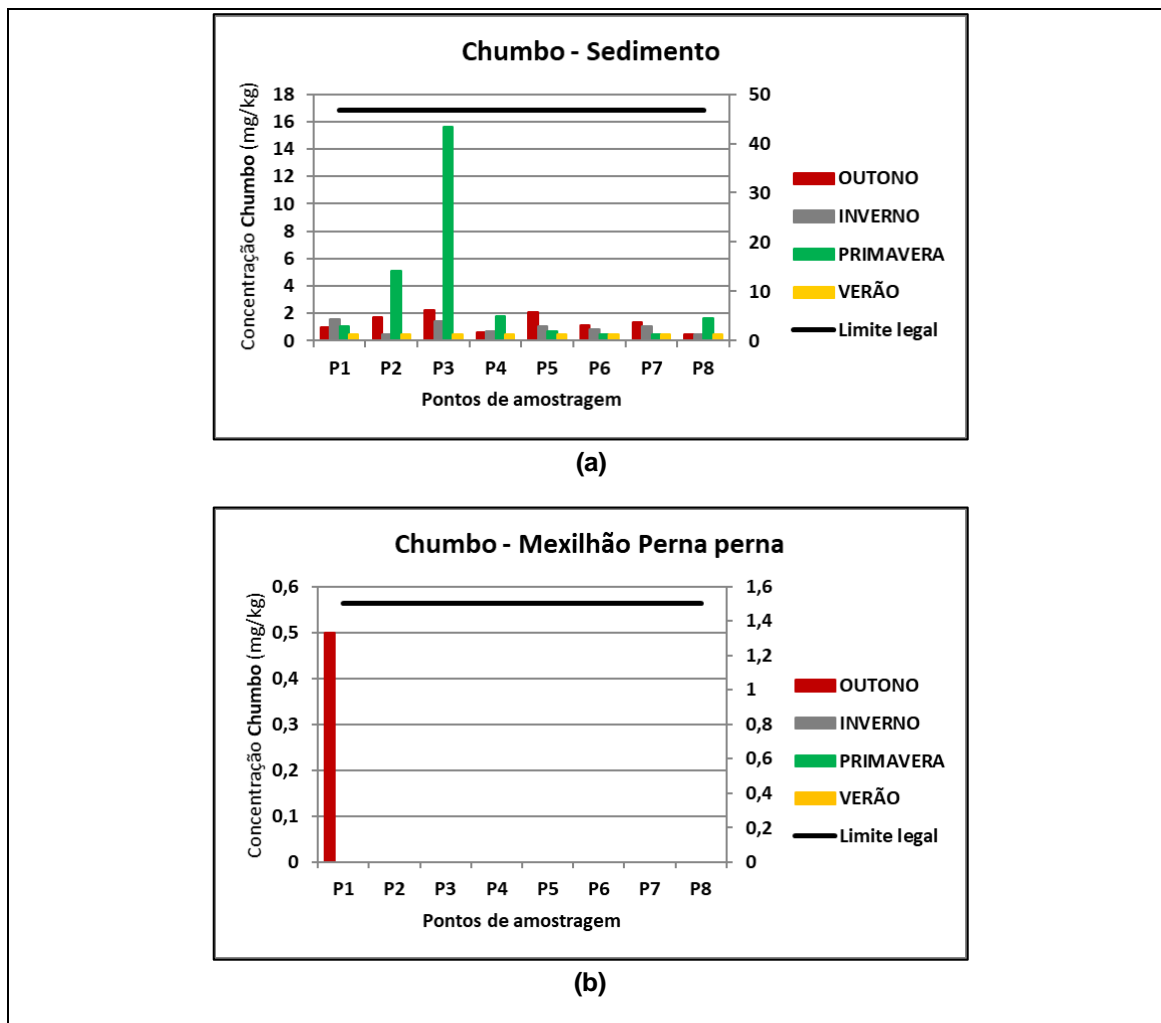


Figura 9: Concentração de chumbo no sedimento (9a) e mexilhão *Perna perna* (9b) para os oito pontos de amostragem (P) ao longo das quatro estações do ano. Nos pontos sem barra as concentrações estavam abaixo dos limites de detecção (<LOD).

2.3.2.4 Cromo (Cr)

No compartimento aquático não foi detectada concentração de cromo. Os resultados apresentaram valores abaixo de 0,01 mg/L. O limite máximo de concentração de cromo em águas salgadas é de 0,05 mg/L (CONAMA, 2005). Em outros estudos no litoral de Santa Catarina, foram detectados valores de cromo (0,0007 mg/L – 0,0037 mg/L) em Florianópolis (Curtius et al. 2003) e em Laguna, com valores de até 0,01 mg/L (João & Silva, 2019), em pontos situados próximos aos pontos P5 e P7 deste estudo.

As amostras de sedimento apresentaram concentrações de cromo com valores entre 0,52 a 40,80 mg/kg, caracterizando a presença do contaminante no meio, sendo o maior valor, encontrado no ponto P3, Litoral Centro-Norte, no período da primavera (Figura 10a).

Valor similar de cromo (35 mg/kg – 280 mg/kg) em sedimento foi detectado por Jesus et al., (2004) no estuário Ilha de Vitória, Espírito Santo.

A concentração de cromo presente nas amostras de tecido do mexilhão *Perna perna* analisado, apresentou valores variando entre 0,51 mg/kg a 3,0 mg/kg. A legislação brasileira ainda não prevê valor para limite máximo permitido em moluscos bivalves como fonte de alimento. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA solicitou em 2014, revisão da Resolução RDC n° 42, de 29 de agosto de 2013 e inclusão nesta, do limite para o metal cromo. O tema esteve em discussão até o início de 2019, quando publicado no Diário Oficial da União (D.O.U) a opção pelo arquivamento do processo e envio para discussão em outro âmbito (DOU, 2019). Em março de 2021 foi implementada a Resolução RDC n° 487 e Instrução Normativa n° 88, ambas de 26 de março de 2021, revogando a Resolução RDC n° 42 e inserido substâncias na lista de controle, porém, não estabelecendo limite para o metal cromo em moluscos bivalves.

Embora não esteja elencado como contaminante limitado em moluscos, cromo em mexilhões vem sendo analisado em águas costeiras do Brasil, face à relevância do risco potencial. Concentrações de cromo em mexilhões foram detectadas por Carvalho et al., (2001) na razão de 1,25 mg/kg na Ilha de Santana, Macaé, Estado do Rio de Janeiro e, por Emerenciano et al., (2008) na razão de 3,0 mg/kg no estuário Potengui, Estado do Rio Grande do Norte. Em Santa Catarina, na cidade de Florianópolis, valores de cromo em média de 2,4 mg/kg foram mensurados por Curtius et al., (2003).

A contaminação por cromo provém, principalmente, de atividades industriais, como a metalmeccânica com tratamento de superfície, indústrias de curtimento de couro e de pigmentos (Gracepavithra et al. 2019; Nduka et al. 2019; Xu et al. 2020). A principal via de contaminação por cromo é a ingestão de alimentos e água contaminada. Porém, o cromo é um metal ambíguo, ora visto como essencial à saúde, ora como extremamente tóxico, e seus efeitos na saúde humana, dependem da sua especiação (Hamilton et al. 2018; Rhaman e Singh, 2019; Vaiopoulou & Gikas, 2020).

Os valores de cromo, mensurados neste estudo, estão distribuídos, espacial e temporalmente, conforme demonstra o gráfico da Figura 10b.

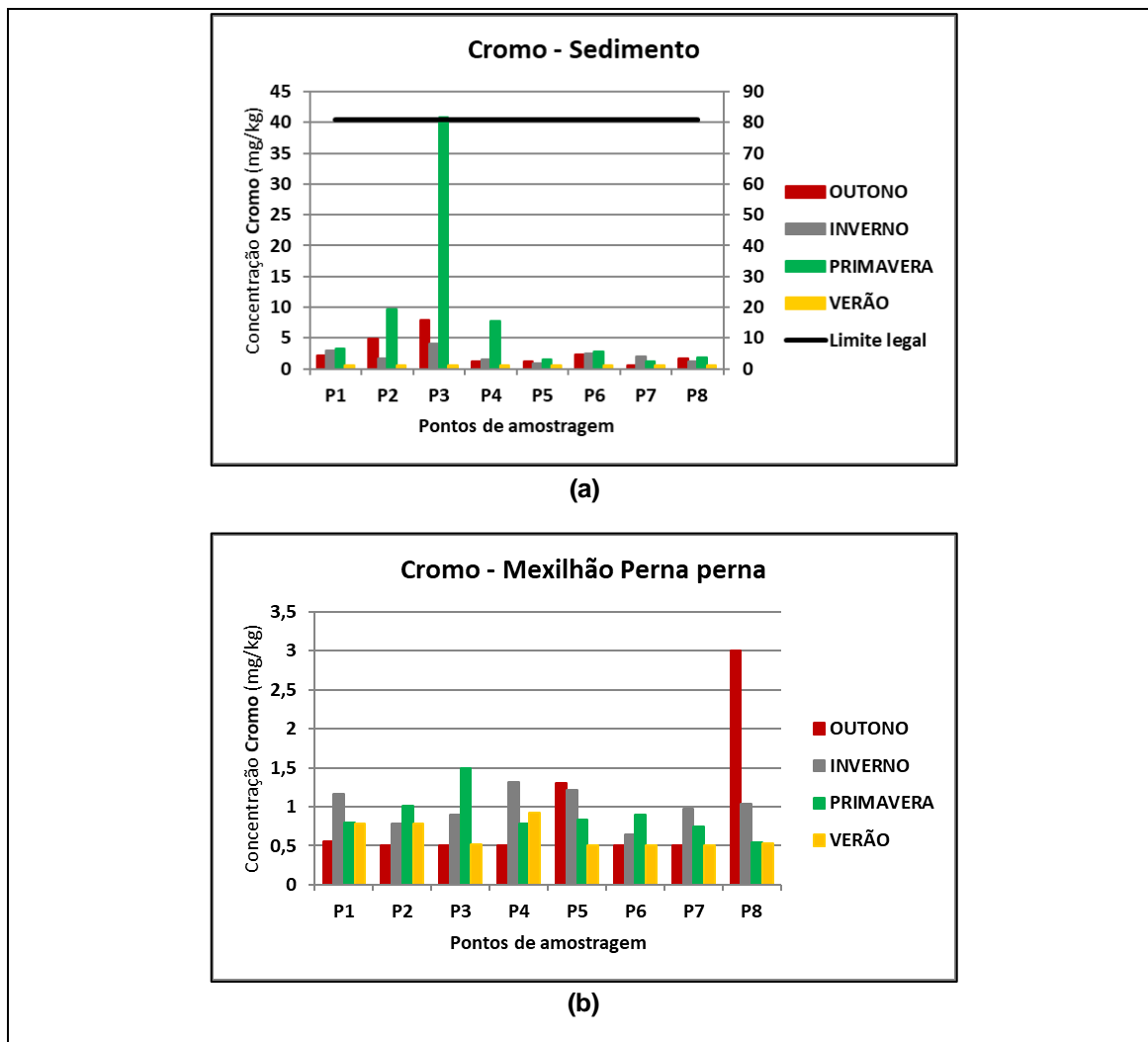


Figura 10: Concentração de cromo no sedimento (10a) e mexilhão *Perna perna* (10b) para os oito pontos de amostragem (P) ao longo das quatro estações do ano. Nos pontos sem barra as concentrações estavam abaixo dos limites de detecção (<LOD).

2.3.2.5 Mercúrio (Hg)

No compartimento aquático foi detectada concentração de mercúrio entre 0,0002 mg/L e 0,0009 mg/L, em 25% das amostras. Os valores mensurados foram 0,0009 mg/L, no ponto P1, no outono, 0,0003 mg/L nos pontos P1 e P2 no verão, 0,0002 mg/L nos pontos P3, P6, P7 e P8 no verão. Os demais resultados apresentaram valores abaixo de 0,0002 mg/L, conforme demonstra o gráfico da Figura 11a. O limite máximo de concentração de mercúrio em águas salgadas é de 0,0002 mg/L (CONAMA, 2005).

As amostras de sedimento apresentaram concentrações de mercúrio com valores entre 0,0102 a 0,0312 mg/kg caracterizando a presença do contaminante no meio (Figura 11b).

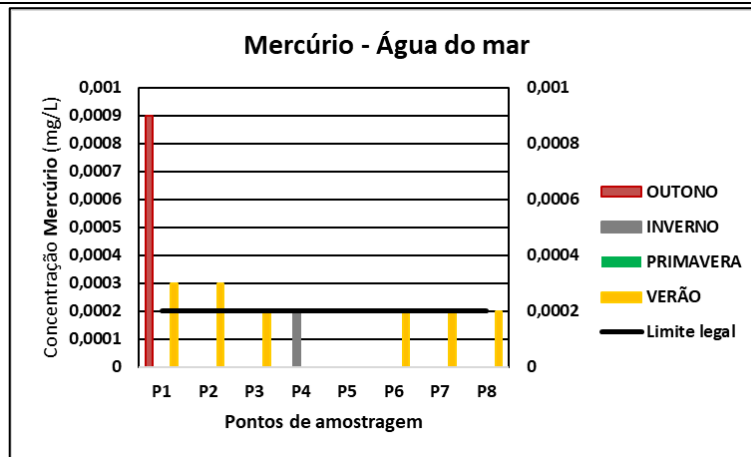
Valor semelhante foi encontrado em avaliação feita por Jesus et al., (2004), com valores entre 0,03 mg/kg a 0,82 mg/kg, para sedimento amostrado no litoral do Estado do Espírito Santo.

A concentração de mercúrio presente nas amostras de tecido do mexilhão *Perna perna* analisado, apresentou valores variando entre 0,0104 mg/kg a 0,0426 mg/kg. O valor estabelecido como limite máximo permitido em moluscos bivalves como fonte de alimento é de 0,50 mg/kg (ANVISA, 2021). Todos os valores lidos estão abaixo do limite máximo permitido, conforme demonstra o gráfico da Figura 11c.

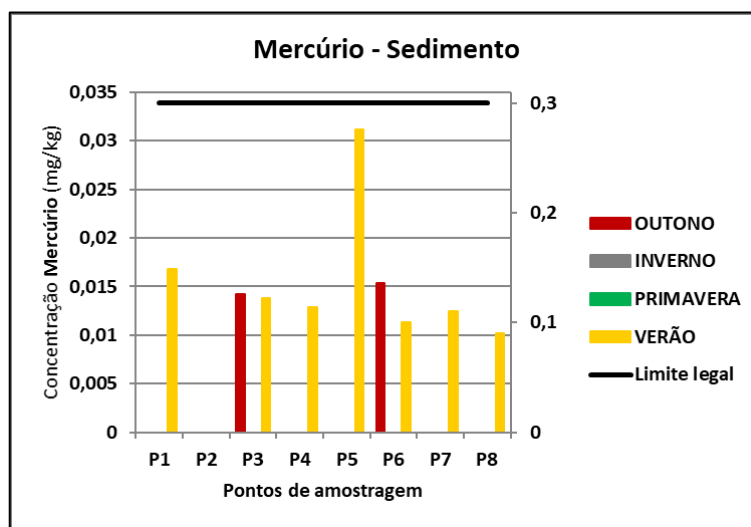
As concentrações de mercúrio encontradas neste estudo são semelhantes às concentrações verificadas em amostras de mexilhão *Perna perna* na Baía da Guanabara, Rio de Janeiro, por Costa et al., (2000) (0,0173 mg/kg – 0,0741 mg/kg), Curtius et al., (2003) (0,16 mg/kg) e concentrações obtidas por Kerhin et al., (2011) (0,0288 mg/kg).

O mercúrio é altamente tóxico e afeta principalmente o sistema neurológico. É bioacumulativo e suas concentrações magnificam na cadeia trófica (Sonke & Dommergue, 2013; Duan et al. 2020; Mao et al. 2021)

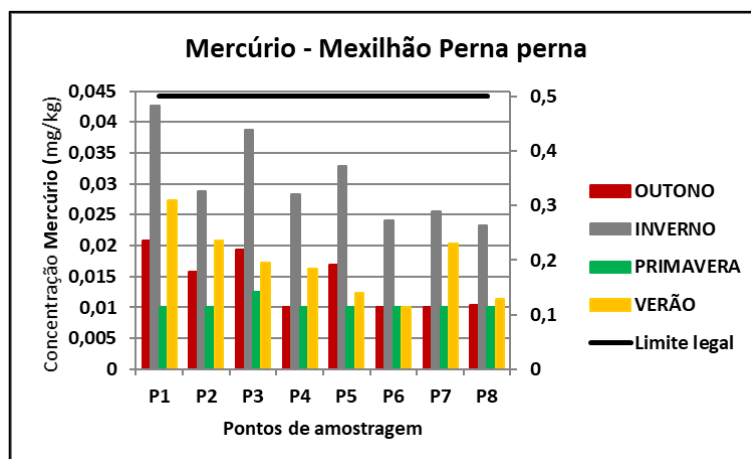
MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL



(a)



(b)



(c)

Figura 11: Concentração de mercúrio na água do mar (11a), no sedimento (11b) e mexilhão *Perna perna* (11c) para os oito pontos de amostragem (P) ao longo das quatro estações do ano. Nos pontos sem barra as concentrações estavam abaixo dos limites de detecção (<LOD).

2.3.3 Avaliação da contaminação por região, contaminante e compartimento analisado

2.3.3.1 Avaliação da contaminação do compartimento aquático

No compartimento aquático não foi possível obter um perfil completo da contaminação. Metais e semimetais foram detectados pontualmente, obtendo valores de concentração para alguns metais, em estações específicas, conforme apresentado na Tabela 8, estando os demais valores, abaixo de LOQ.

Tabela 8: Perfil médio da contaminação da água do mar. Concentração em mg/L. (*) Valores expressos como (<) encontraram-se abaixo do Limite de Quantificação – LOQ.

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Arsênio	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cádmio	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Cromo	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Mercúrio	0,0006	0,0003	0,0002	<0,0002	<0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
Chumbo	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Embora não tenham sido detectados e quantificados em todas as amostras, os componentes metálicos avaliados neste estudo, estão presentes no meio aquático. Pesquisas anteriores, realizadas nas proximidades dos locais de amostragem, demonstram a existência desses metais em águas, em concentrações semelhantes às encontradas neste estudo. A concentração dos metais cádmio, cromo, chumbo, mercúrio e semimetal arsênio, foi avaliada por João & Silva, (2019), em águas na Lagoa do Imaruí, no período de novembro de 2017 a abril de 2018, e os resultados encontrados para Cd, Cr, Pb e Hg, estiveram todos abaixo dos limites especificados na legislação para água, sendo 85 % dos resultados como ND (Não detectado), contudo, valores para o semimetal arsênio foram detectados em todos os pontos de amostragem.

Quando comparados ao preconizado na legislação do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, alguns valores encontrados para arsênio e mercúrio, excederam os limites estabelecidos para qualidade da água salgada, conforme pode ser observado na Tabela 9 a seguir.

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

Tabela 9: Valores médios obtidos para água do mar e comparação com valores obtidos em outros estudos na região e com padrões estabelecidos na legislação do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA.

Metal	CONAMA: Resolução n° 375/2005 - Tabela IV - Águas salinas Classe 1 e Tabela V - Padrões para águas salinas onde haja cultivo de organismos para fins de consumo intensivo (mg/L)	Curtius et al. 2003 Florianópolis-SC [1999 - 2000] ICP-MS (mg/L)	Tureck et al. 2006 Baía Babitonga-SC [2000 - 2001] AAS (mg/L)	João & Silva, 2019 Complexo Lagunar-SC [2017-2018] AAS (mg/L)	Este estudo (mg/L)
As	0,00014	0,0011 - 0,0024	0,005 - 0,007	0,01 - 0,22	0,02
Cd	0,005	0,00001 - 0,00015	0,07 - 0,21	0,01	0,001
Pb	0,01	0,0001 - 0,0007		<LOQ	<LOQ
Cr	0,05	0,0007 - 0,0037		0,01	<LOQ
Hg	0,0002			<LOQ	0,0002 - 0,0009

Fonte: Curtius et al., (2003); CONAMA, (2005); Tureck et al., (2006); João & Silva, (2019), editado pelo autor.

Um fator de incidência destes metais no meio aquático é o despejo de efluente sanitário. De acordo com observação da Empresa de Pesquisa Agropecuária de Extensão Rural de Santa Catarina – EPAGRI, (2017) um dos principais impactos ambientais, causados por influência antrópica, em águas do litoral são os despejos de efluente sanitário não tratado. Limites típicos de descarga diária para constituintes tóxicos encontrados em efluentes sanitários, são descritos por Metcalf & Eddy, (2003), com concentrações médias de arsênio (0,02 mg/L), cádmio (0,0011 mg/L) cromo (0,011 mg/L), chumbo (0,0056 mg/L) e mercúrio (0,0021 mg/L). Os limites de concentração de efeito inibitório em organismos heterotróficos são: arsênio (0,05 mg/L), cádmio (1,0 mg/L), cromo total (10 mg/L), chumbo (0,1 mg/L), mercúrio (0,1 mg/L) (Metcalf & Eddy, 2003).

O litoral de Santa Catarina, especialmente a região Centro-Norte e Centro, é região turística, e de significativa concentração de pessoas e, conseqüente concentração de efluente sanitário e descarte de resíduos sólidos, fontes contribuintes para a presença de metais no ambiente (SANTA CATARINA, 2012). No estado de Santa Catarina, 52 % da matéria orgânica do esgoto gerado, não é removida, seja por ausência de tratamento ou por limitação da tecnologia utilizada (ANA, 2017). Parte da carga não removida, agrega metais. Metais comumente presentes no esgoto sanitário são, em ordem decrescente de porcentagem, o arsênio, o cádmio, o cromo e, em menor escala, o chumbo e o mercúrio (Jenkins & Russel, 1994).

Arsênio, cádmio e mercúrio foram os únicos metais quantificados nas águas litorâneas neste estudo, porém, analisando a composição de metais no esgoto, apresentada por Jenkis & Russel, (1994) e, dados de carência de saneamento na região (ANA, 2017), pressupõe-se a presença, em águas do litoral, dos metais, chumbo e cromo também.

Arsênio foi detectado em ponto situado no Litoral Norte do estado (P2). A ocorrência deste metal em águas pode estar correlacionada à atividade agrícola (Barra et al. 2000), principalmente de cultivo de arroz irrigado. De acordo com dados da EPAGRI (2020), Santa Catarina é o segundo maior produtor de arroz do País, com aproximadamente 143.000 hectares de área produtora, atividade presente de forma significativa na região hidrográfica que contribui com águas para o Litoral Norte e Centro-Norte. Arsênio, chumbo, cádmio e cromo, estão presentes em atividades de fundição de metais (Gontijo & Bittencourt, 2005) e aterros sanitários (Nascimento & Ribeiro, 2006; Dregulo & Bobylev, 2021). Arsênio também pode ser decorrente do solo natural. Amostras de solos das cidades de Imbituba, Içara, Araranguá e Lauro Muller, no litoral Sul e Extremo Sul, apresentaram teor de arsênio em torno de 0,48 mg/kg (Souza et al. 2016).

A presença de mercúrio em águas, sedimentos e mexilhões, pode estar associada ao uso em atividades hospitalares, clínicas, laboratórios e fabricação de lâmpadas (CETESB, 2014).

2.3.3.2 Avaliação da contaminação e do risco ecológico dos metais no sedimento marinho

A presença de metais no sedimento marinho foi amplamente identificada em todos os pontos de amostragem, com resultados para cromo em 69 % das amostras, cádmio e chumbo em 65% das amostras, arsênio em 56 % das amostras e mercúrio em 28 % das amostras, conforme apresentado na Figura 12. Não há limites estabelecidos na legislação brasileira, para a presença destas substâncias em sedimentos marinhos e, portanto, não há base de referência de contaminação para comparação dos valores obtidos. Como norteador dos resultados, utilizou-se, à título de comparação, os valores apresentados na Tabela III, da Resolução CONAMA n° 420/2009 e CONAMA n° 454/2012, que estabelece, entre outros, os valores de concentrações de substâncias químicas que

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

forneem orientação sobre a qualidade e, as alterações dos sedimentos de material dragado, em águas sob jurisdição nacional, em níveis de probabilidade de efeitos adversos à saúde, conforme apresentado na Tabela 10 a seguir.

Tabela 10: Valores de referência para sedimento dragado. a. Nível 1- limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota; b. Nível 2 - limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota.

Substância (metais e semimetais)	Concentração (mg/kg) Água salina /Água salobra (em unidade de material seco)	
	Nível 1	Nível 2
Arsênio (As)	19	70
Cádmio (Cd)	1,2	7,2
Chumbo (Pb)	46,7	218
Cromo (Cr)	81	370
Mercúrio (Hg)	0,3	1,0

Fonte: O autor, adaptado de Tabela III – Resolução CONAMA n° 420/2009 e n° 454/2012.

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

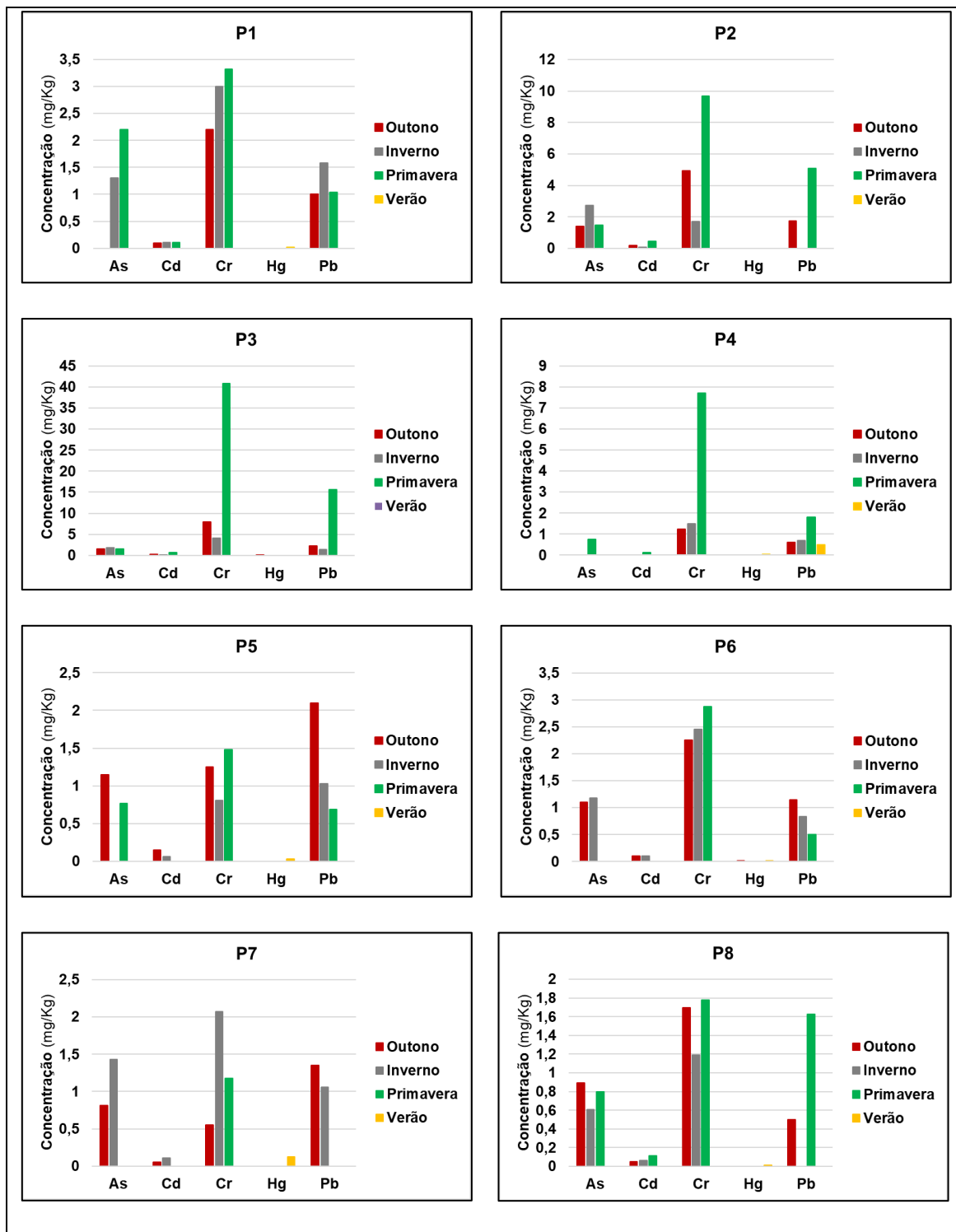


Figura 12: Concentração de metais {arsênio (As), cádmio (Cd), cromo (Cr), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb)} no sedimento (mg/kg), para os oito pontos de amostragem (P) ao longo das quatro estações do ano. Nos pontos sem barra as concentrações estavam abaixo dos limites de detecção (<LOD).

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

De acordo com os limites orientados na tabela 10, nenhum dos resultados obtidos apresentou valores de concentração superiores aos Valores de Prevenção (Nível 1) e/ou entre estes e os Valores de Investigação Industrial (Nível 2), o que indica que há menor probabilidade de efeitos adversos à biota. Porém estas concentrações, embora abaixo do especificado para sedimentos de dragagem, podem ser bioacumuladas por organismos aquáticos.

Em outros países, como na Suécia, há padrões para qualidade do sedimento marinho, sendo esta, dividida em classes de acordo com a significância do impacto causado. A Tabela 11 mostra a classificação adotada naquele País.

Tabela 11: Classificação da qualidade do sedimento marinho de acordo com a significância do impacto causado. Adaptado de *Swedish Environmental Protection Agency* (WGMS, 2003).

	Classes e concentrações em mg/kg				
	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4	Classe 5
Metal	Pouco ou nada significativa	Ligeiramente significativa	Significante	Altamente significativa	Extremamente significativa
Cd	< 0,2	0,2 - 0,5	0,5 - 1,2	1,2 - 3,0	> 3,0
Pb	< 31	31 - 47	47 - 68	68 - 102	>102
Hg	< 0,04	0,04 - 0,10	0,10 - 0,27	0,27 - 0,72	> 0,72

De acordo com esta classificação, os resultados obtidos no presente estudo, para os metais cádmio, chumbo e mercúrio, enquadram-se na classe 1, pouco ou nada significativa, com exceção do cádmio para os pontos P2 e P3, em duas ocorrências, outono [Cd (P2: 0,2 mg/kg; P3: 0,2 mg/kg) e primavera (Cd [P2: 0,46 mg/kg), cuja significância enquadra-se na classe 2, ligeiramente significativa e, também na primavera, [Cd (P3: 0,61 mg/kg)], enquadrando-se como significativa, classe 3. O critério utilizado na Suécia é mais conservador do que o orientado no Brasil, por tratar-se de legislação específica.

2.3.3.3 Perfil da presença de metais e semimetais no sedimento marinho

Com base nos resultados obtidos, traçou-se um perfil da presença de metais e semimetais avaliados, em sedimento marinho, ao longo da costa litoral catarinense (Figura 13).

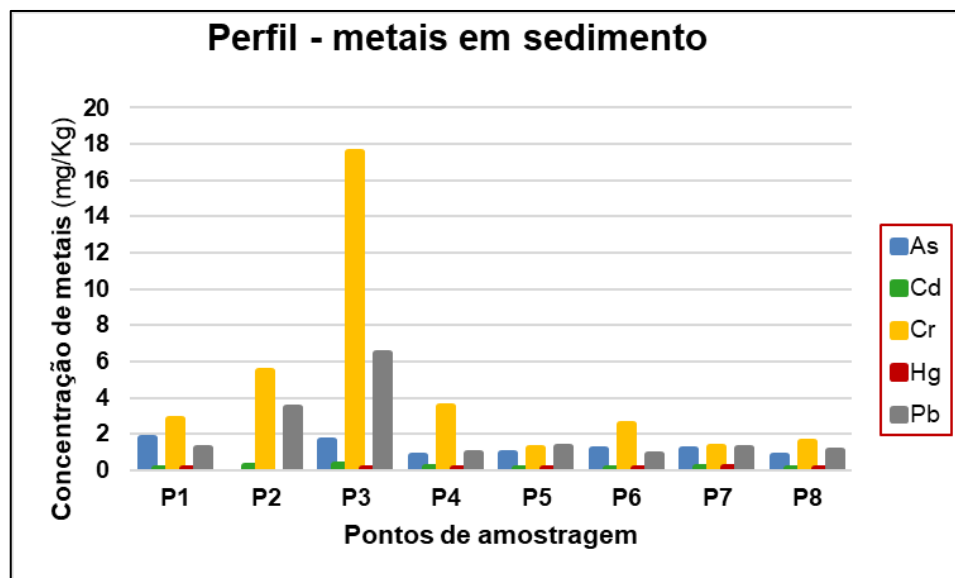


Figura 13: Perfil da concentração de metais {arsênio (As), cádmio (Cd), cromo (Cr), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb)} no sedimento, para os oito pontos de amostragem ao longo das quatro estações do ano.

Observando os valores médios obtidos, nota-se que os maiores valores de concentração de metais em sedimentos foram encontrados no ponto de amostragem P3, localizado em Penha, com valores elevados para o metal cromo (17,57 mg/kg) e chumbo (6,44 mg/kg), seguido do ponto P2, localizado em Barra do Sul, com valores significativos para o metal cromo (5,45 mg/kg) e chumbo (3,42 mg/kg) e, dos pontos P4, localizado em Porto Belo, com valores de cromo (3,48 mg/kg), ponto P6, localizado em Imbituba, com valores de cromo (2,52 mg/kg) e ponto P8, localizado em Balneário Rincão, com valores para os metais, cromo (1,55 mg/kg) e chumbo (1,06 mg/kg).

Para uma avaliação significativa destas concentrações, há de se considerar a ocorrência natural de metais no solo. Os valores de referência de substâncias químicas naturalmente presentes em solo (VRQ's) foram estabelecidos pelo Instituto do Meio Ambiente de Santa Catarina – IMA, através da Portaria n° 45 (IMA, 2021).

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

De acordo com a classificação feita por Filho, (2003), a geologia da região costeira de Santa Catarina é composta por duas diferenciadas formas, Escudo Catarinense (litotipos cristalinos e sedimentares), que se estende em quase toda a Costa e, Província Costeira (rochas graníticas, metamórficas, sedimentares e basálticas e depósitos sedimentares), com pequena presença no Norte e sendo mais significativa ao Sul. Avaliação de metais em sedimentos do Rio Sangão, no Sul do estado, realizada por Alexandre et. al., (2017), determinou valores expressivos de arsênio (110 mg/kg), cromo (44,5 mg/kg) e chumbo (22,8 mg/kg), e, em menor quantidade para cádmio (0,31 mg/kg) e mercúrio (0,08 mg/kg). A ocorrência de arsênio em solo catarinense foi mensurada por Souza et al., (2016), do Planalto Sul ao Litoral Sul, obtendo valores entre 0,48 mg/kg e 6,79 mg/kg.

Comparando-se os valores obtidos nos estudos feitos por Alexandre et al., (2017) e Souza et al., (2016), com os valores de VRQ's estabelecidos na legislação do Rio Grande do Sul (estado vizinho) e Santa Catarina, nota-se que há similaridade para a maioria dos parâmetros analisados, podendo servir de base de comparação, com os VRQ's elencados.

Analisando por meio deste critério, os valores médios obtidos neste estudo para concentração de metais e semimetais em sedimentos, nas amostragens realizadas na costa litoral de Santa Catarina, verifica-se que os mesmos, estão em concordância com os valores de metais em solo natural, conforme representado na Tabela 12.

Tabela 12: Valores de referência para metais em solo natural e valores obtidos após análise em sedimento costeiro

Metal	Portaria FEPAM n° 085 2014 (mg/kg)	IMA-SC Portaria n° 45/2021 Qualidade / Prevenção (mg/kg)	CONAMA: Resoluções n° 420/2009, n° 454/2012, n° 460/2013 Sedimentos de dragagem Valores de Intervenção (mg/kg)	Alexandre et al (2017) sedimento Rio Sangão (Criciúma-SC) (mg/kg)	Souza et al (2016) em solo natural (Litoral Sul-SC) (mg/kg)	Este estudo (mg/kg)
As			19	110	0,48 a 6,79	0,61 a 2,73
Cd	0,36	0,11 / 1,3	1,2	0,31		0,05 a 0,61
Cr	27	47,68 / 75	81	44,5		0,55 a 40,80
Hg	0,105		0,3	0,08		0,0102 a 0,0312
Pb	27	16,08 / 72	46,7	22,8		0,5 a 15,65

Fonte: CONAMA, (2009, 2012, 2013); FEPAN, (2014); Souza et al., (2016), Alexandre et al., (2017); editado pelo autor.

Os locais de amostragem devido à proximidade com a Foz dos principais rios, sofrem influência direta de fatores antrópicos como a industrialização, a agricultura e o turismo, na qualidade de suas águas. De acordo com os resultados obtidos, há indícios de contaminação por arsênio, cádmio e cromo, na região do Litoral Norte e Centro-Norte, podendo estar associada às atividades locais, como indústria metalmeccânica, agricultura com base na rizicultura e à concentração de pessoas e conseqüente geração de efluentes sanitários, contribuintes destes metais para o meio ou, à processos erosivos do solo. As características regionais do solo marinho (Souza et al. 2016; Alexandre et al. 2017) demonstram existir concentrações de metais no sedimento, em quantidade suficiente para a absorção e acumulação pelos moluscos, similares às concentrações encontradas no estudo.

2.3.3.4 Avaliação da contaminação do organismo indicador – mexilhão *Perna perna*

Litoral Norte

No Litoral Norte, representado pelos pontos de amostragem P1 e P2, foi constatada presença dos metais cromo, chumbo, cádmio e mercúrio e do semimetal arsênio, em mexilhões em quantidades conforme apresentado na Figura 14. Dos valores encontrados, apenas as quantidades detectadas para arsênio ultrapassaram o limite especificado pela legislação, que é de 1,0 mg/kg (ANVISA, 2021). As concentrações de arsênio variaram de 0,67 mg/kg a 3,89 mg/kg no ponto P1 e de 1,60 mg/kg a 2,98 mg/kg no ponto P2. Para o metal cromo, foram encontrados valores expressivos, sendo estes, de 0,55 mg/kg a 1,16 mg/kg no ponto P1 e de 0,78 mg/kg a 1,01 mg/kg no ponto P2. Porém não há limite definido na legislação brasileira para este metal em moluscos.

A Região Norte de Santa Catarina é irrigada pelas águas provenientes dos corpos hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio Cubatão Norte e da Bacia Hidrográfica do Rio Itapocú (ANA, 2015). É caracterizada pela industrialização, principalmente do ramo de indústria metalmeccânica e moveleira e, por atividades agrícolas, predominando nestas, a rizicultura (SANTA CATARINA, 2012). Fontes de arsênio podem estar associadas às atividades agrícolas com uso de herbicidas e pesticidas e atividades industriais de fundição (Souza

et al. 2014) e fontes de cromo podem estar associadas ao processo metalmeccânico (Braille & Cavalcante, 1993).

Litoral Centro-Norte e Centro

No Litoral Centro-Norte e Centro, representado pelos pontos de amostragem P3 (Centro-Norte), P4 e P5 (Centro), as concentrações predominantes foram arsênio, cromo, cádmio e mercúrio em mexilhões, conforme demonstrado na Figura 14. Dentre estes, destaca-se a concentração de arsênio em mexilhões, no período de inverno, com valores de até 400% acima do limite estabelecido pela legislação brasileira para consumo humano, regida pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, na Resolução RDC n° 487, de 23 de março de 2021 (ANVISA, 2021). As concentrações de arsênio variaram de 0,73 mg/kg a 5,15 mg/kg no ponto P3, de 0,65 mg/L a 2,09 mg/L no ponto P4 e de 0,128 mg/kg a 2,16 mg/kg no ponto P5. Os teores de cromo, variaram de 0,52 mg/kg a 1,50 mg/kg no ponto P3, de 0,79 mg/L a 1,32 mg/L no ponto P4 e de 0,84 mg/kg a 1,30 mg/kg no ponto P5, não tendo limite definido na legislação brasileira para este metal em moluscos.

A Região Centro-Norte de Santa Catarina é irrigada pelas águas provenientes dos corpos hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio Itajaí e a região Centro é irrigada pelas águas provenientes dos corpos hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio Camboriú, Bacia Hidrográfica do Rio Tijucas e Bacia Hidrográfica do Rio Cubatão Sul (SDE, 2020). A região Centro-Norte é caracterizada pela industrialização, principalmente do ramo de indústria têxtil e cerâmico e, por atividades agrícolas, predominando nestas, a rizicultura. A região Centro é caracterizada pela industrialização, principalmente do ramo tecnológico e atividade de turismo (SANTA CATARINA, 2012). O arraste de arsênio do Centro-Norte ao Litoral pode estar associado à atividade de produção de arroz irrigado e no Centro, às atividades ligadas ao turismo e concentração de pessoas, como esgoto sanitário e geração de resíduos sólidos. Estudo realizado por Silva et al., (2018) demonstram que a presença de arsênio em organismos aquáticos é maior em sítios próximos à local de depósito de resíduos em solo.

Litoral Sul

No Litoral Sul, nos Pontos de amostragem P6, P7 e P8, foram identificados valores para arsênio, cromo, cádmio e mercúrio, em tecido animal, Figura 14, embora no compartimento aquático não tenha sido identificada presença significativa destes metais. Porém, em análise similar, para águas da região do Complexo Lagunar, situado entre os Pontos P6 e P7, João & Silva, (2019), encontraram valores de Cd (0,01 mg/L), Pb [Não Detectado (ND)], Cr (0,01 mg/L), Hg (ND), As (0,01 mg/L a 0,22 mg/L), o que demonstra que há a disponibilidade destes metais também no meio aquático mesmo que em limites abaixo do preconizado na legislação vigente. As concentrações de arsênio variaram de 0,81 mg/kg a 1,35 mg/kg no ponto P6, de 0,84 mg/kg a 1,53 mg/kg no ponto P7 e, de 0,53 mg/kg a 1,94 mg/kg no ponto P8. Os teores de cromo, variaram de 0,64 mg/kg a 0,90 mg/kg no ponto P6, de 0,51 mg/kg a 0,98 mg/kg no ponto P7 e de 0,53 mg/kg a 3,00 mg/kg no ponto P8, não tendo limite definido na legislação brasileira para este metal em moluscos.

A Região Sul de Santa Catarina é irrigada pelas águas provenientes dos corpos hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio Tubarão, Bacia Hidrográfica do Rio Urussanga e Bacia Hidrográfica do Rio Araranguá (ANA, 2015). É caracterizada pela industrialização, principalmente do ramo tecnológico, cerâmico e geração de energia (extração de carvão) (SANTA CATARINA, 2012). A presença de arsênio nesta região, pode estar associada à atividade de extração de carvão (Alexandre et al. 2017).

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

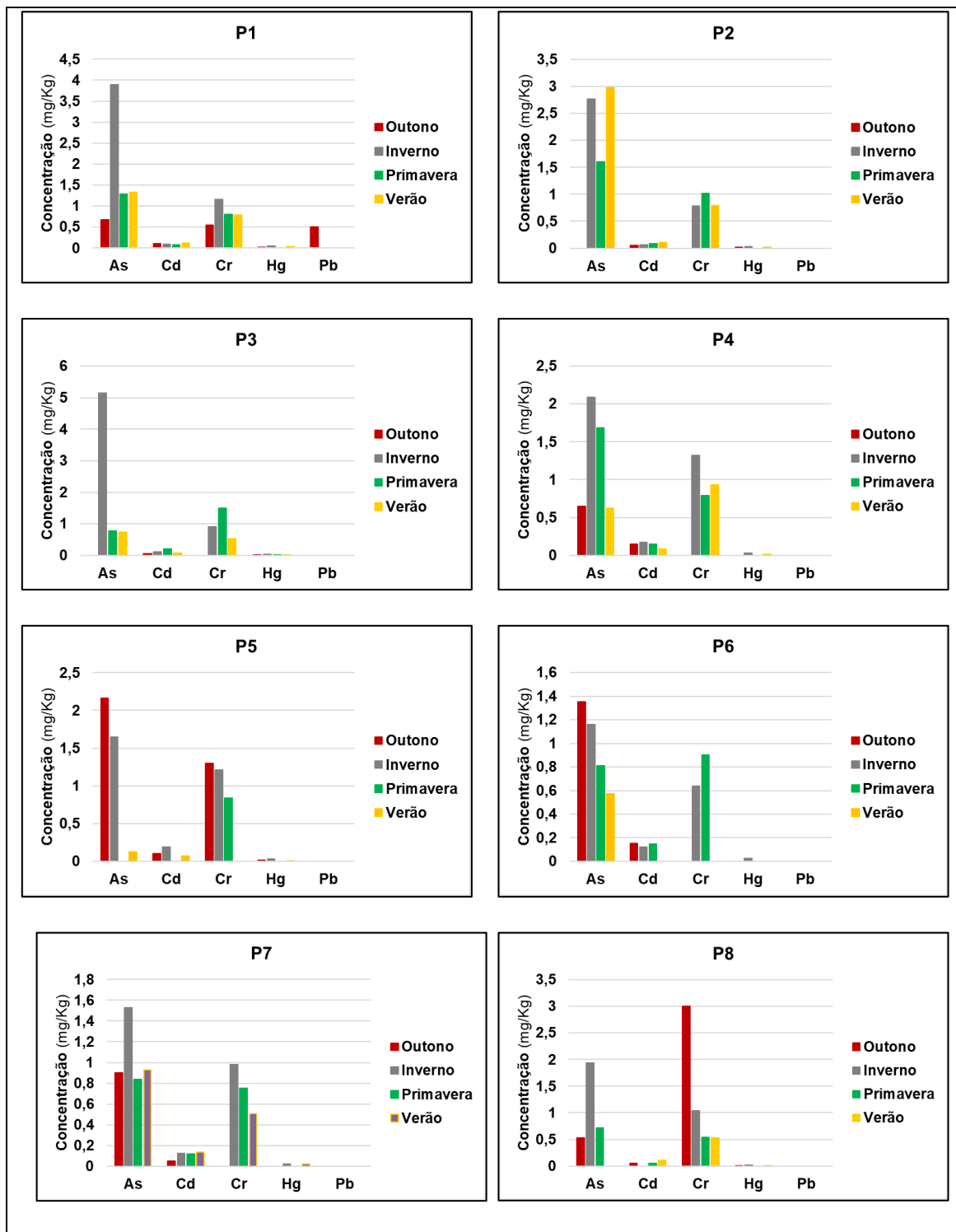


Figura 14: Concentração de metais {arsênio (As), cádmio (Cd), cromo (Cr), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb)}, no mexilhão *Perna perna* (mg/kg), para os oito pontos de amostragem (P) ao longo das quatro estações do ano. Nos pontos sem barra as concentrações estavam abaixo dos limites de detecção (<LOD).

2.3.3.5 Perfil da contaminação do mexilhão *Perna perna* ao longo do litoral de Santa Catarina

Com base nos resultados e média dos valores obtidos, traçou-se um perfil da presença dos metais e semimetais avaliados, no tecido do mexilhão *Perna perna*. A Figura 15 apresenta os perfis de cada elemento avaliado nas amostragens realizadas ao longo do litoral catarinense. A concentração é expressa em mg/kg.

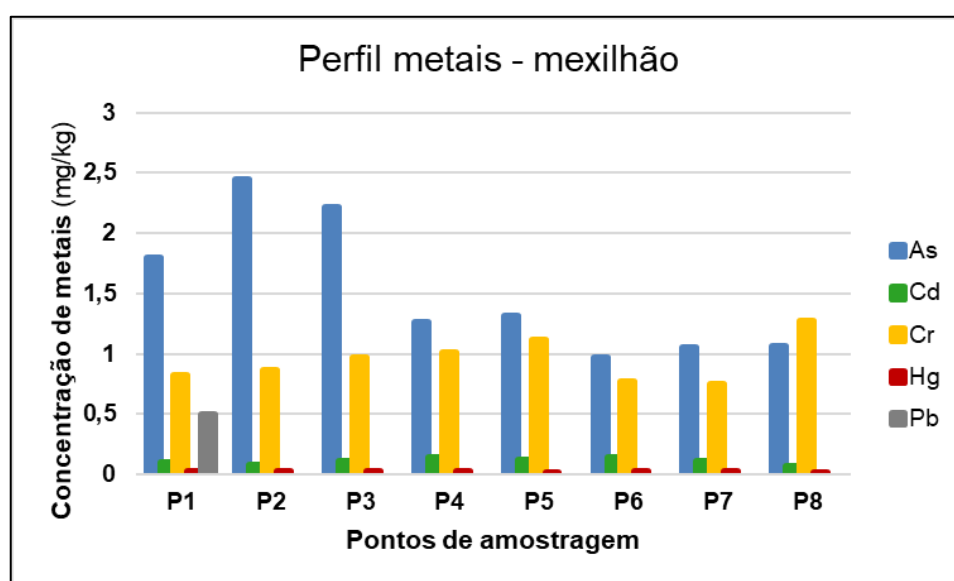


Figura 15: Perfil da Concentração de metais {arsênio (As), cádmio (Cd), cromo (Cr), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb)} no mexilhão, para os oito pontos de amostragem (P) ao longo das quatro estações do ano.

Observando os valores médios obtidos para todos os parâmetros analisados ao longo do período amostral, nota-se que há uma certa regularidade, com exceção de uma elevação dos valores observada para no Litoral Norte e Centro-Norte, e, de um modo geral, destacando-se as concentrações de arsênio e cromo ao longo dos pontos de amostragem na costa litoral catarinense.

A Tabela 13 apresenta os valores médios dos resultados obtidos neste estudo para metais em mexilhões, comparando-os com valores obtidos em outros estudos e com o preconizado na legislação vigente, demonstrando similaridade entre os resultados de

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

ambos os estudos e, para o metal arsênio, valor acima do limite estabelecido para consumo humano.

Tabela 13: Valores médios obtidos para metais em mexilhões (em mg/kg) e comparação destes com valores obtidos em outros estudos em Santa Catarina e, comparação com padrões estabelecidos na legislação do Conselho Nacional de Meio Ambiente – (CONAMA); Limite de Quantificação (LOQ); Limite de Detecção (LOD);

Metal	ANVISA: RDC n° 487/2021 IN n° 88/2021 (mg/kg)	Curtius et al, 2003 [1999 - 2000] ICP-MS (mg/kg)	Tureck et al, 2006 [2000 - 2001] AAS (mg/kg)	Este estudo (mg/kg)	LOQ (mg/kg)	LD (mg/kg)
As	1,0	14,2	0,02 - 2,58*	0,128 - 5,15	0,5	0,005
Cd	2,0	0,9	0,24 - 3,08*	0,05 - 0,203	0,05	0,0001
Pb	1,5	0,6		0,5	0,5	0,005
Cr		2,4		0,51 - 3,0	0,5	0,005
Hg	0,5	0,16		0,0104 - 0,0426	0,01	0,00001

Fonte: Curtius et al., (2003); CONAMA, (2005); Tureck et al., (2006); ANVISA, (2021), editado pelo autor.

Os altos teores de arsênio encontrados em mexilhões e a presença deste semimetal também em sedimentos, superando, em diversos pontos avaliados, os limites estabelecidos na legislação vigente, sugerem que há contaminação de origem antrópica. Porém, vale ressaltar, que este elemento foi mensurado sob a forma de arsênio total, o que envolve desde as formas menos tóxicas, as quais são eliminadas pelo organismo de forma inalterada, até a forma mais tóxica de arsênio, encontrada em alimentos, apresentada sob a forma de As^{+3} , não avaliada neste estudo (Souza et al. 2015).

No entanto, atualmente, os ensaios em organismos aquáticos marinhos, são geralmente realizados para determinação de arsênio total, pois a legislação estabelece limites com base na expressão de arsênio total, o que leva a nortear a avaliação da contaminação por este prisma.

Para uma avaliação mais aprofundada da contaminação por arsênio e do risco a ele associado, torna-se necessário a determinação das concentrações das espécies químicas de como este elemento se apresenta nas diversas matrizes ambientais. A toxicidade, o transporte e a biodisponibilidade do elemento dependem da especiação (Barra et al.

2000). Arsênio apresenta-se no ambiente, na forma inorgânica, como arsênio trivalente (As^{+3} ou, As III) e arsênio penta valente (As^{+5} ou, As V), sendo estas as formas mais tóxicas. Apresenta-se também, na forma orgânica, como arsenobetaína (AsB), constantemente presente em frutos do mar, resultante da transformação do arsênio inorgânico por processo de metilação, sendo esta, de baixa toxicidade e considerada inócua aos seres humanos (Barra et al. 2000; Huamaní-Azorza et al. 2020; Luvonga et al. 2020).

Estudo recente realizado por Hackethal et al., (2021), na Alemanha, avaliou a presença de arsênio em alimentos, mensurando níveis de arsênio, como arsênio total (As), arsênio inorgânico (iAs) e especiações de arsênio sob a forma arsenobetaína, ácido dimetilarisínico (DMA), ácido monometilarisínico (MMA), obtendo resultados que demonstraram que aproximadamente 91% do arsênio total encontrado nos moluscos avaliados, se deve ao somatório das formas orgânicas e, uma pequena parcela (< 1,0%) se deve ao arsênio inorgânico. O estudo traz à tona a necessidade de se mensurar, avaliar e estabelecer regulamentações para as especiações de arsênio, além da forma total.

2.4 Conclusões

A investigação realizada objetivou verificar a presença de metais e semimetais, não essenciais à vida, em ambiente aquático marinho no litoral de Santa Catarina, Brasil. Foi realizada amostragem espacial e temporal, com monitoramento de oito estuários, situados entre os extremos Norte e Sul do litoral, em três matrizes distintas, água, sedimento e moluscos do tipo mexilhão *Perna perna*, de ocorrência natural, nas quatro estações do ano, durante um ano entre maio de 2017 a março de 2018. De acordo com os resultados obtidos, foi possível identificar a presença de metais e semimetais, considerados não essenciais à vida, em todos os pontos de amostragem localizados na costa litoral catarinense. Os perfis das concentrações de metais e semimetais nos compartimentos analisados, água e sedimento, indicam a biodisponibilidade destes contaminantes no ambiente. Pontualmente, concentrações de arsênio e de mercúrio, em água, excederam aos limites da legislação. Os valores encontrados nos moluscos, demonstraram que há assimilação destas substâncias pelos organismos vivos ao longo de tempo, mesmo quando expostos a concentrações sub-letais. Em alguns casos, os valores bioacumulados,

excederam o recomendado na legislação brasileira específica para consumo humano, colocando em risco a saúde pública. Durante todo o período amostral, nos mexilhões, somente a concentração de arsênio ultrapassou os limites permitidos para o consumo humano, preconizados pela legislação brasileira. Independentemente de ser o acúmulo desta substância, de origem natural ou antrópica, dependendo da especiação, pode ser prejudicial à saúde humana e deve ser alvo de monitoramento continuado. Há correlação entre as atividades desenvolvidas nas bacias hidrográficas, contribuintes de cada estuário, com a concentração de metais no ambiente aquático marinho. Sugere-se dar continuidade a esta investigação determinando metais-traço em mexilhões, sedimento, água e solo natural, verificando as formas mais tóxicas dos metais cromo e semimetal arsênio, ao invés da forma total, bem como avaliar os possíveis efeitos tóxicos destes poluentes no organismo do animal por meio do uso de biomarcadores.

2.5 Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro Interdisciplinar de Investigação Marinha e Ambiental – CIIMAR – Porto, Portugal, pelo apoio e financiamento do projeto (através da FCT – Fundação para Ciência e Tecnologia no âmbito da UIDB / 04423/2020 e UIDP / 044232020), à Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE – Santa Catarina – Brasil, pelo apoio e empréstimo de equipamentos de campo e ao Instituto Senai de Tecnologia Ambiental – Santa Catarina – Brasil (em especial ao técnico Wendell), pelo carinho e profissionalismo no preparo do material para a amostragem.

2.6 Referências

Acosta, J. A., Jansen, B., Kalbitz, K., Faz, A., & Martínez-Martínez, S. (2011). Salinity increases mobility of heavy metals in soils. *Chemosphere*, 85(8), 1318–1324. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.046>

Aiman, U., Mahmood, A., Waheed, S., & Malik, R. N. (2016). Enrichment, geo-accumulation and risk surveillance of toxic metals for different environmental

compartments from Mehmood Booti dumping site, Lahore city, Pakistan. *Chemosphere*, 144, 2229–2237. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.077>

Alexandre, N., Galatto, S., Pereira, J., Pereira, J., & Back, Á. (2017). Qualidade da água e do sedimento do rio Sangão. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.19925.52968>

Ali, H., & Khan, E. (2018). Bioaccumulation of non-essential hazardous heavy metals and metalloids in freshwater fish. Risk to human health. *Environmental Chemistry Letters*, 16(3), 903–917. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0734-7>

Ali, H., Khan, E., & Ilahi, I. (2019). Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, 2019, e6730305. <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>

Ali, M. M., Ali, M. L., Islam, Md. S., & Rahman, Md. Z. (2016). Preliminary assessment of heavy metals in water and sediment of Karnaphuli River, Bangladesh. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 5, 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2016.01.002>

ANA – Agência Nacional de Águas (Brasil), 2017. Atlas esgotos: despoluição de bacias hidrográficas / Agência Nacional de Águas, Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. - Brasília: ANA, 2017. Em linha: Disponível em: < SNIS - Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos - 2019. Em linha: Disponível em: <<http://atlasesgotos.ana.gov.br/>>. Acesso em 2021.

ANA – Agência Nacional de Águas (Brasil), 2011. Ministério do Meio Ambiente. Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos, p. 327, 2011. Cetesb, São Paulo, SP, Brasil. Em linha: Disponível em: <<https://capacitacao.ana.gov.br/conhecerh/handle/ana/2211>>. Acesso em 2017.

Anandraj, A., Marshall, D. J., Gregory, M. A., & McClurg, T. P. (2002). Metal accumulation, filtration and O₂ uptake rates in the mussel *Perna perna* (Mollusca: Bivalvia) exposed to Hg²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 132(3), 355–363. [https://doi.org/10.1016/S1532-0456\(02\)00081-9](https://doi.org/10.1016/S1532-0456(02)00081-9)

Angeletti, R., Binato, G., Guidotti, M., Morelli, S., Pastorelli, A. A., Sagratella, E., Ciardullo, S., & Stacchini, P. (2014). Cadmium bioaccumulation in Mediterranean spider crab (*Maya squinado*): Human consumption and health implications for exposure in Italian population. *Chemosphere*, *100*, 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.056>

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 1998. Portaria n° 685/1998. Aprova o Regulamento Técnico: "Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos" e seu Anexo: "Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos". Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa. DOU.28.08.1998. Em linha: Disponível em <PORTARIA+N+2%BA+685%2C+DE+27+DE+AGOSTO+DE+1998.pdf - cosmetovigilancia - Anvisa>. Acesso em 2021.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2013. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC n° 42/2013. Regulamento técnico Mercosul sobre limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Anvisa. DOU.168.30.08.2013. 2013. Em linha: Disponível em <4dbd197d-00cb-4a97-b5ff-0216e1e172d7 (anvisa.gov.br)>. Acesso em 2021.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2021. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC n° 487/2021. Dispõe sobre os limites máximos tolerados (LMT) de contaminantes em alimentos, os princípios gerais para o seu estabelecimento e os métodos de análise para fins de avaliação de conformidade. Em Linha: Disponível em <bc2a64ea-2426-4f82-9a07-8031ce13f4df (anvisa.gov.br)>. Acesso julho de 2021.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2021. Instrução Normativa n° 88/2021. Estabelece os limites máximos tolerados (LMT) de contaminantes em alimentos. Em Linha: Disponível em <www.in.gov.br/en/web/dou/-/instrucao-normativa-in-n-88-de-26-de-marco-de-2021-311655598. Acesso julho de 2021.

Apergis, N., Bhattacharya, M., & Hadhri, W. (2020). Health care expenditure and environmental pollution: A cross-country comparison across different income groups. *Environmental Science and Pollution Research*, *27*(8), 8142–8156. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07457-0>

APHA – American Public Health Association, 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22st Edition, 2012. Método 1060 B e C.

Arisekar, U., Shakila, R. J., Shalini, R., Sivaraman, B., Jeyasekaran, G., & Asha Hema Malini, N. (2021). Heavy metal concentration in reef-associated surface sediments, Hare Island, Gulf of Mannar Marine Biosphere Reserve (southeast coast of India): The first report on pollution load and biological hazard assessment using geochemical normalization factors and hazard indices. *Marine Pollution Bulletin*, 162, 111838. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111838>

Assubaie, F. N. (2015). Assessment of the levels of some heavy metals in water in Alahsa Oasis farms, Saudi Arabia, with analysis by atomic absorption spectrophotometry. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(2), 240–245. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.08.018>

Back, Á. J., & Poletto, C. (2018). Distribuição espacial e temporal da Erosividade das chuvas no estado de Santa Catarina, Brasil. *Revista Brasileira de Climatologia*, 22. <https://doi.org/10.5380/abclima.v22i0.56914>

Baird, C; Química ambiental. Tradução: Maria Angeles Lobo Recio; Luiz Carlos Carrera – 2.ed. – Porto Alegre: Bookmann, 2002. 622p (Capítulo 7 – p. 403-404).

Bamanga, A., Amaeze, N. H., & Al-Anzi, B. (2019). Comparative Investigation of Total, Recoverable and Bioavailable Fractions of Sediment Metals and Metalloids in the Lagos Harbour and Lagoon System. *Sustainability*, 11(16), 4339. <https://doi.org/10.3390/su11164339>

Barra, C. M., Santelli, R. E., Abrão, J. J., & Guardia, M. de la. (2000). Especificação de Arsênio—Uma revisão. *Química Nova*, 23(1), 58–70. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000100012>

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, 1199–1218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.276>

Belal, A. A. M., & Dar, M. A. (2020). Distribution and biodiversity of macro-benthic fauna in relation to some heavy metals at the Great Bitter Lakes, Suez Canal, Egypt. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 46(1), 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2020.02.005>

Botero, W. G., Souza, S. de O., Santos, O. S., Oliveira, L. C. de, & Amarante, C. B. do. (2014). Influence of sediment humic substances on the bioavailability of metals in the aquatic system. *Química Nova*. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140164>

Braile, P.M.; Cavalcante, J.E.W.A. Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, São Paulo, 1993.

Carvalho, C., Cavalcante, M., Paes Gomes, M., Faria, V., & Rezende, C. (2001). Distribuição de Metais Pesados em Mexilhões (Perna perna, L.) da Ilha de Santana, Macaé, SE, Brasil. *Ecotoxicology and Environmental Restoration*, 4, 1–5. Acesso em 2020.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2014. Contaminação por mercúrio no estado de São Paulo. (2014). Em linha: Disponível em: <relatorio-contaminacao-mercurio-estado-sp-2014.pdf (cetesb.sp.gov.br)>. Acesso em 2018.

Chowdhury, S., Mazumder, M. A. J., Al-Attas, O., & Husain, T. (2016). Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries. *Science of The Total Environment*, 569–570, 476–488. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.166>

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2005. Ministério de Meio Ambiente. Resolução n° 357/2005 – Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Em linha: Disponível em < Resolução CONAMA n° 357/2005 - "Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências." (mma.gov.br)>. Acesso em 2021.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2009. Ministério de Meio Ambiente. Resolução n° 420/2009 – critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Em linha: Disponível em: < Resolução CONAMA n° 420/2009 - "Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas." (mma.gov.br)>. Acesso em 2021.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2011. Ministério de Meio Ambiente. Resolução n° 430/2011 – Complementa e altera a Resolução n° 357/2005. Em linha: Disponível em: < Resolução CONAMA n° 430/2011 - "Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA." (mma.gov.br)>. Acesso em 2021.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2012. Ministério de Meio Ambiente. Resolução n° 454/2012 – Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Em linha: Disponível em: <Resolução CONAMA n° 454/2012 - "Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional." (mma.gov.br)>. Acesso em 2021.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2013. Ministério de Meio Ambiente. Resolução n° 460/2013 – Altera a Resolução CONAMA n° 420, de 28 de dezembro de 2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e dá outras providências. Em linha: Disponível em: < Resolução CONAMA n° 460/2013 - "Altera a Resolução CONAMA n° 420, de 28 de dezembro de 2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e dá outras providências. " (mma.gov.br)>. Acesso em 2021.

Costa, C. R., Olivi, P., Botta, C. M. R., & Espindola, E. L. G. (2008). A toxicidade em ambientes aquáticos: Discussão e métodos de avaliação. *Química Nova*, 31, 1820–1830.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000700038>. Em linha: Disponível em: <<https://www.scielo.br/pdf/qn/v31n7/v31n7a38.pdf>>. Acesso em: 2020.

Costa, M., Paiva, E., & Moreira, I. (2000). Total mercury in Perna perna mussels from Guanabara Bay—10 years later. *Science of The Total Environment*, 261(1), 69–73. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00596-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00596-9)

Coulibaly, M., Bamba, D., Yao, N. A., Zoro, E. G., & El Rhazi, M. (2016). Some aspects of speciation and reactivity of mercury in various matrices. *Comptes Rendus Chimie*, 19(7), 832–840. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.02.005>

CPTEC/INPE – Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos/Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2021. Banco de dados, índice pluviométrico Santa Catarina. Em linha: Disponível em <<http://bancodedados.cpetc.inpe.br>>. Acesso em 2021.

Curtius, A. J., Seibert, E. L., Fiedler, H. D., Ferreira, J. F., & Vieira, P. H. F. (2003). Avaliando a contaminação por elementos traço em atividades de maricultura: Resultados parciais de um estudo de caso realizado na ilha de Santa Catarina, Brasil. *Química Nova*, 26, 44–52. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000100010>

Dawoud, M. A. (2012). Environmental Impacts of Seawater Desalination: Arabian Gulf Case Study. *International Journal of Environment and Sustainability*, 1(3), Article 3. <https://doi.org/10.24102/ijes.v1i3.96>

Dregulo, A. M., & Bobylev, N. G. (2020). Heavy Metals and Arsenic Soil Contamination Resulting from Wastewater Sludge Urban Landfill Disposal. *Polish Journal of Environmental Studies*, 30(1), 81–89. <https://doi.org/10.15244/pjoes/121989>

Duan, P., Khan, S., Ali, N., Shereen, M. A., Siddique, R., Ali, B., Iqbal, H. M. N., Nabi, G., Sajjad, W., & Bilal, M. (2020). Biotransformation fate and sustainable mitigation of a potentially toxic element of mercury from environmental matrices. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(9), 6949–6965. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.041>

Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2006. Manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental: solo, água e sedimentos. Parte IV – Sedimentos. Embrapa. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006. Em linha: Disponível em:

<<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/129660/1/2006OL-008.pdf>>.

Acesso em: 2017.

Emerenciano, D. P., Silva, H. F. O., Carvalho, G. C., Cruz, A. M. F., & Moura, M. F. V. (2008). Análise da ocorrência de metais: Bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo, estanho, níquel e zinco, em mexilhão (*Anomalocardia brasiliana*) coletados no Estuário Potengi/Jundiaí - RN. *Revista Pública*, 4(2), Article 2. <https://periodicos.ufrn.br/publica/article/view/92>. Em linha: Disponível em: <https://periodicos.ufrn.br/publica/article/view/92>. Acesso em: 2020.

EPAGRI – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina, 2017. Secretaria de Estado da Agricultura e Pesca. Santos, A.A; Della Giustina, E.G. Síntese Informativa da Maricultura 2017. Epagri, 2013. Em linha: Disponível em <http://docweb.epagri.sc.gov.br/website_epagri/Cedap/Estatistica-Sintese/Sintese-informativa-da-maricultura-2017.pdf>. Acesso em 2020.

EPAGRI – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina, 2013. Secretaria de Estado da Agricultura e Pesca. Souza, R.V; Petcov, H.F.D. Comércio legal de moluscos bivalves. Epagri: Boletim didático n.95, 2013. Em linha: Disponível em <http://docweb.epagri.sc.gov.br/website_epagri/Cedap/Publicacao-Seriada/5-Publicacao-seriada-maricultura-mexilhao-processamento-transporte.pdf>. Acesso em 2020.

EPAGRI – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina, 2014. Secretaria de Estado da Agricultura e Pesca. Souza, R.V. de; Rupp, G.S.; Campos, C.J.A. de; LEE, R. *Moluscos bivalves*: medidas de controle microbiológico para atender às exigências da União Europeia. Florianópolis: Epagri, 2014, 48p. (Epagri. Documentos, 247). Molusco bivalve; Controle biológico. ISSN 0100-8986. Em linha: Disponível em: <http://docweb.epagri.sc.gov.br/website_epagri/Cedap/Publicacao-Seriada/6-Publicacao-seriada-maricultura-ostra-higienico-sanitario-sanidade-gestao.pdf>. Acesso em: 2020.

EPAGRI – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina, 2020. Arroz catarinense tem preço, produtividade e exportações em alta, avalia Epagri/Cepa.

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

Em linha: Disponível em: <Arroz catarinense tem preço, produtividade e exportações em alta, avalia Epagri/Cepa – Epagri>. Acesso em julho, 2021.

FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental, 2014. Portaria n° 085/2014. Dispõe sobre o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) dos solos para 09 (nove) elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul. Em linha: Disponível em < Portaria_085_2014_e_anexos (fepam.rs.gov.br)>. Acesso em 2021.

Ferreira, M. da S., Mársico, E. T., Conte Junior, C. A., Marques Júnior, A. N., Mano, S. B., & Clemente, S. C. de S. (2013). Contaminação por metais traço em mexilhões Perna perna da costa brasileira. *Ciência Rural*, 43, 1012–1020. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782013005000062>. Em linha: Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-84782013000600011&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em 01 jun. 2020.

FIESC – Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina, 2020. Observatório. Economia de Santa Catarina. Em linha: Disponível em: < <https://www.observatoriofiesc.com.br/resumo-executivo>>. Acesso em 2020.

FIESC – Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina, 2021. Observatório. Economia de Santa Catarina. Em linha: Disponível em: <SC em Dados | Observatório FIESC>. Acesso em 2021.

Filho, N. H. H. (2003). Setorização da Província Costeira de Santa Catarina em base aos aspectos geológicos, geomorfológicos e geográficos. *Geosul*, 18(35), 71–98. Em linha: Disponível em <Setorização da Província Costeira de Santa Catarina em base aos aspectos geológicos, geomorfológicos e geográficos | Geosul (ufsc.br)>. Acesso em 2021.

Galvão, P. M. A., Rebelo, M. de F., Torres, J. P. M., Guimarães, J. R. D., & Malm, O. (2010). Bioacumulação de metais pesados em moluscos bivalves: Aspectos evolutivos e ecológicos a serem considerados para a biomonitoração de ambientes marinhos. *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*. <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=DJ2012060298>. Em linha: Disponível em: <<http://https://siaiap32.univali.br/seer/index.php/bjast/article/view/1359/1518>>. Acesso em: 2020.

Gibb, H. J., Barchowsky, A., Bellinger, D., Bolger, P. M., Carrington, C., Havelaar, A. H., Oberoi, S., Zang, Y., O'Leary, K., & Devleeschauwer, B. (2019). Estimates of the 2015 global and regional disease burden from four foodborne metals – arsenic, cadmium, lead and methylmercury. *Environmental Research*, 174, 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.12.062>

Gontijo, B., & Bittencourt, F. (2005). Arsênio: Uma revisão histórica. *Anais Brasileiros de Dermatologia*, 80, 91–95. <https://doi.org/10.1590/S0365-05962005000100014>

GracePavithra, K., Jaikumar, V., Kumar, P. S., & SundarRajan, P. (2019). A review on cleaner strategies for chromium industrial wastewater: Present research and future perspective. *Journal of Cleaner Production*, 228, 580–593. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.117>

Hackethal, C., Kopp, J. F., Sarvan, I., Schwerdtle, T., & Lindtner, O. (2021). Total arsenic and water-soluble arsenic species in foods of the first German total diet study (BfR MEAL Study). *Food Chemistry*, 346, 128913. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128913>

Hamilton, E. M., Young, S. D., Bailey, E. H., & Watts, M. J. (2018). Chromium speciation in foodstuffs: A review. *Food Chemistry*, 250, 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.01.016>

Harvey, R., Lye, L., Khan, A., & Paterson, R. (2011). The Influence of Air Temperature on Water Temperature and the Concentration of Dissolved Oxygen in Newfoundland Rivers. *Canadian Water Resources Journal / Revue canadienne des ressources hydriques*, 36(2), 171–192. <https://doi.org/10.4296/cwrj3602849>

Hatje, V., Payne, T. E., Hill, D. M., McOrist, G., Birch, G. F., & Szymczak, R. (2003). Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: Effects of pH, salinity, and particle loading. *Environment International*, 29(5), 619–629. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00049-7](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00049-7)

Huamaní Pacsi, C., Huamaní Azorza, J. A., Huamolle Barreto, A. O., & Villa Gonzales, G. F. (2020). Consideraciones en la estimación de la exposición humana al arsénico. *Instituto Nacional de Salud*. <https://repositorio.ins.gob.pe/handle/INS/1195>

Huang, Y., & Schmitt, F. G. (2014). Time dependent intrinsic correlation analysis of temperature and dissolved oxygen time series using empirical mode decomposition. *Journal of Marine Systems*, 130, 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2013.06.007>

Ibge – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2010. Estatísticas. Censo Demográfico 2010. Em Linha: Disponível em: <<https://censo2010.ibge.gov.br>>. Acesso em 2018.

Ibge – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2020. Cidades e Estados: Santa Catarina. Em linha: Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/sc/>>. Acesso em 2020.

IMA – Instituto do Meio Ambiente de Santa Catarina, 2021. Portarias. Em linha: Disponível em: <<https://intranet.ima.sc.gov.br/web/portarias/2021>>. Acesso em 2021.

Jenkins, D., & Russell, L. (1994). Heavy Metals Contribution of Household Washing Products to Municipal Wastewater. *Water Environment Research*, 66(6), 805-813. Em linha: Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/25044485>>. Acesso em 3 de março de 2021.

Jesus, H. C. de, Costa, E. de A., Mendonça, A. S. F., & Zandonade, E. (2004). Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. *Química Nova*, 27(3), 378–386. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000300004>

Joao, J. J., & Silva, C. S. da. (2019). Avaliação do grau de contaminação por metais tóxicos e a determinação qualidade das águas da Lagoa Imaruí do complexo Lagunar/ Evaluation of toxic metal contamination and determination of Lagoa Imaruí water quality of the Lagunar complex. *Brazilian Journal of Development*, 5(12), 29909–29924. <https://doi.org/10.34117/bjdv5n12-130>

Kehrig, H. A., Malm, O., Palermo, E. F. A., Seixas, T. G., Baêta, A. P., & Moreira, I. (2011). Bioconcentração e biomagnificação de metilmercúrio na baía de Guanabara, Rio de Janeiro. *Química Nova*, 34(3), 377–384. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000300003>

Khan, M. I., Khisroon, M., Khan, A., Gulfam, N., Siraj, M., Zaidi, F., Ahmadullah, Abidullah, Fatima, S. H., Noreen, S., Hamidullah, Shah, Z. A., & Qadir, F. (2018).

Bioaccumulation of Heavy Metals in Water, Sediments, and Tissues and Their Histopathological Effects on *Anodonta cygnea* (Linea, 1876) in Kabul River, Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. *BioMed Research International*, 2018, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2018/1910274>

Kumar, S., Karmoker, J., Pal, B. K., Luo, C., & Zhao, M. (2019). Trace metals contamination in different compartments of the Sundarbans mangrove: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 148, 47–60. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.063>

Kumar, V., Parihar, R. D., Sharma, A., Bakshi, P., Singh Sidhu, G. P., Bali, A. S., Karaouzas, I., Bhardwaj, R., Thukral, A. K., Gyasi-Agyei, Y., & Rodrigo-Comino, J. (2019). Global evaluation of heavy metal content in surface waterbodies: A meta-analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses. *Chemosphere*, 236, 124364. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124364>

Lan, W.-R., Huang, X.-G., Lin, L., Li, S.-X., & Liu, F.-J. (2020). Thermal discharge influences the bioaccumulation and bioavailability of metals in oysters: Implications of ocean warming. *Environmental Pollution*, 259, 113821. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113821>

Leidonald, R., Muhtadi, A., Lesmana, I., Harahap, Z. A., & Rahmadya, A. (2019). Profiles of temperature, salinity, dissolved oxygen, and pH in Tidal Lakes. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 260, 012075. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/260/1/012075>

Liu, J.-J., Diao, Z.-H., Xu, X.-R., & Xie, Q. (2019). Effects of dissolved oxygen, salinity, nitrogen and phosphorus on the release of heavy metals from coastal sediments. *Science of The Total Environment*, 666, 894–901. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.288>

Liu, R., Guo, L., Men, C., Wang, Q., Miao, Y., & Shen, Z. (2019). Spatial-temporal variation of heavy metals' sources in the surface sediments of the Yangtze River Estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 138, 526–533. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.12.010>

Liu, R., Jiang, W., Li, F., Pan, Y., Wang, C., & Tian, H. (2021). Occurrence, partition, and risk of seven heavy metals in sediments, seawater, and organisms from the eastern

sea area of Shandong Peninsula, Yellow Sea, China. *Journal of Environmental Management*, 279, 111771. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111771>

Lu, Z.-N., Chen, H., Hao, Y., Wang, J., Song, X., & Mok, T. M. (2017). The dynamic relationship between environmental pollution, economic development and public health: Evidence from China. *Journal of Cleaner Production*, 166, 134–147. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.010>

Luvonga, C., Rimmer, C. A., Yu, L. L., & Lee, S. B. (2020). Organoarsenicals in Seafood: Occurrence, Dietary Exposure, Toxicity, and Risk Assessment Considerations – A Review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 68(4), 943–960. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b07532>

Maia, C., Almeida, A., & Moreira, F. (2006). Avaliação do Teor de Chumbo em Mexilhões da Espécie *Perna perna* na Região Metropolitana da Cidade do Rio de Janeiro. *Journal of The Brazilian Society of Ecotoxicology*, 1, 195–198. <https://doi.org/10.5132/jbse.2006.02.020>. Em linha: Disponível em <https://ecotoxbrasil.org.br/upload/7d6c67701bdf37ce593fc6f45cc628e5-avalia_c_eo%20do%20teor%20de%20chumbo%20em%20mexilh_ies.pdf>. Acesso em 2020.

Mao, L., Liu, X., Wang, Z., Wang, B., Lin, C., Xin, M., Zhang, B.-T., Wu, T., He, M., & Ouyang, W. (2021). Trophic transfer and dietary exposure risk of mercury in aquatic organisms from urbanized coastal ecosystems. *Chemosphere*, 281, 130836. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130836>

Marengoni, N. G., Klosowski, E. S., Oliveira, K. P. de, Chambo, A. P. S., & Gonçalves Junior, A. C. (2013). Bioacumulação de metais pesados e nutrientes no mexilhão dourado do reservatório da Usina Hidrelétrica de Itaipu Binacional. *Química Nova*, 36, 359–363. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000300002>

Metcalf & Eddy. Wastewater Engineering Treatment and Reuse. 4th ed. McGraw-Hill. Boston, USA, 2003.p.77-80; p.1745.

Millero, F. J., Woosley, R., Ditrolio, B., & Waters, J. (2009). Effect of Ocean Acidification on the Speciation of Metals in Seawater. *Oceanography*, 22(4), 72–85. Em linha: Disponível em <www.jstor.org/stable/24861025>. Acesso em 3 Mar. 2021.

Mohammed Abdul, K. S., Jayasinghe, S. S., Chandana, E. P. S., Jayasumana, C., & De Silva, P. M. C. S. (2015). Arsenic and human health effects: A review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 40(3), 828–846. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.09.016>

Mohod, C., & Dhote, J. (2013). Review of heavy metals in drinking water and their effect on human health. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 2, 2992–2996.

Montes-Santiago, J. (2013). Chapter 9 - The lead-poisoned genius: Saturnism in famous artists across five centuries. In S. Finger, D. W. Zaidel, F. Boller, & J. Bogousslavsky (Orgs.), *Progress in Brain Research* (Vol. 203, p. 223–240). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62730-8.00009-8>

Moraes, D. S. de L., & Jordão, B. Q. (2002). Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. *Revista de Saúde Pública*, 36(3), 370–374. <https://doi.org/10.1590/S0034-89102002000300018>. Em linha: Disponível em: <<https://www.scielo.br/pdf/rsp/v36n3/10502.pdf>>. Acesso em 2020.

Moreira, F. R., & Moreira, J. C. (2004). Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. *Revista Panamericana de Salud Pública*, 15(2), 119–129. <https://doi.org/10.1590/S1020-49892004000200007>

MPA – Ministério da Pesca e Aquicultura, 2013. Manual do MPA para o Programa Nacional de Controle Higiênico-Sanitário de Moluscos Bivalves – PNCMB. CGSAP/DEMOC/SEMOC/MPA, 2013. Em linha: Disponível em: http://www.cidasc.sc.gov.br/defesasaniaanimal/files/2012/09/Manual-do-MPA-para-o-PNCMB-_vers%C3%A3o-final-25.04.2013_LB.pdf. Acesso em 2020.

Nascimento, S. C., Hypolito, R., & Ribeiro, A. A. (2006). Disponibilidade de metais pesados em aterro de indústria siderúrgica. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 11(3),

196–202. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522006000300002>. Em linha: Disponível em: <<https://www.scielo.br/pdf/esa/v11n3/a02v11n3.pdf>>. Acesso em 2020.

Nduka, J. K., Kelle, H. I., & Amuka, J. O. (2019). Health risk assessment of cadmium, chromium and nickel from car paint dust from used automobiles at auto-panel workshops in Nigeria. *Toxicology Reports*, 6, 449–456. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2019.05.007>

Niencheski, L. F.; Machado, E. C.; Silveira, I. M. O.; Flores Montes, M. J. Metais traço em peixes e filtradores em quatro estuários da costa brasileira (2014). *Tropical Oceanography*, Recife, 42(1), 94-106. Em linha: Disponível em: <<http://riut.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/4641>>. Acesso em 2020.

Nishijo, M., Nakagawa, H., Suwazono, Y., Nogawa, K., & Kido, T. (2017). Causes of death in patients with Itai-itai disease suffering from severe chronic cadmium poisoning: A nested case–control analysis of a follow-up study in Japan. *BMJ Open*, 7(7), e015694. <https://doi.org/10.1136/bmjopen-2016-015694>. Em Linha: Disponível em: <Causes of death in patients with Itai-itai disease suffering from severe chronic cadmium poisoning: a nested case–control analysis of a follow-up study in Japan | *BMJ Open*>. Acesso em junho de 2021.

Oga, Seizi.; CAMARGO, Márcia Maria de A.; Batistuzzo, José Antônio de O. Fundamentos de Toxicologia. 4 ed. São Paulo: Atheneu, 2014.

Oliveira, R. C. B. de, & Marins, R. V. (2011). *Trace Metals Dynamics in Soil and Estuarine Sediment as a Major Factor Controlling Contaminants Contribution to the Aquatic Environment: Review [Dinâmica de Metais-Traço em Solo e Ambiente Sedimentar Estuarino como um Fator Determinante no Aporte desses Contaminantes para o Ambiente Aquático: Revisão]*. <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=AV2012083879>. Em lonha: Disponível em: <<http://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/171>>. Acesso em: 2020.

Pirsaheb, M., Fattahi, N., Sharafi, K., Khamotian, R., & Atafar, Z. (2016). Essential and toxic heavy metals in cereals and agricultural products marketed in Kermanshah, Iran, and human health risk assessment. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 9(1), 15–20. <https://doi.org/10.1080/19393210.2015.1099570>

Rahman, Z., & Singh, V. P. (2019). The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: An overview. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(7), 419. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7528-7>

Rehman, K., Fatima, F., Waheed, I., & Akash, M. S. H. (2018). Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences. *Journal of Cellular Biochemistry*, 119(1), 157–184. <https://doi.org/10.1002/jcb.26234>

Sánchez, L.E. Avaliação de impacto ambiental: Conceitos e Métodos. 3.ed. São Paulo, 2020.

SANTA CATARINA, 2012. Perfil econômico, financeiro e social. Boletim informativo 1º semestre de 2012. Secretaria de Estado da Fazenda. Consultoria de Assuntos Econômicos. Em Linha. Disponível em <boletim1semestre-2012-121220143100-phpapp02.pdf> Acesso em 2021.

Scofield, A.L., Wagener, A.L.R., Campos, R.C., Godoy, J.M.O., Farias, C.O., Suzuki, M.S., Rezende, C.E., Paranhos, R., Carreira, R.S., 2017. Determinação de parâmetros químicos em amostras de água e sedimento (incluindo granulometria). In: Falcão, A.P.C., Wagener, A.L.R., Carreira, R.S., editores. Química ambiental: caracterização ambiental regional da Bacia de Campos, Atlântico Sudoeste. Rio de Janeiro: Elsevier. Habitats, v. 6. p. 32-64. In A. P. da Costa Falcão, A. R. Wagener, & R. da Silva Carreira (Orgs.), *Química Ambiental* (p. 33–64). Campus. <https://doi.org/10.1016/B978-85-352-7563-6.50010-7>

Scudiero, R., Cretì, P., Trinchella, F., & Grazia Esposito, M. (2014). Evaluation of cadmium, lead and metallothionein contents in the tissues of mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from the Campania coast (Italy): Levels and seasonal trends. *Comptes Rendus Biologies*, 337(7), 451–458. <https://doi.org/10.1016/j.crv.2014.05.003>

SDE – Secretaria do Estado do Desenvolvimento Econômico Sustentável, 2020. Recursos hídricos de Santa Catarina. Em linha: Disponível em: <http://www.aguas.sc.gov.br/jsmallfib_top/DHRI/bacias_hidrograficas/bacias_hidrograficas_sc.pdf>. Acesso em 2020.

SEBRAE – Santa Catarina em números, 2013. Em linha: Disponível em <DIAGNÓSTICO (sebrae.com.br)>. Acesso em fevereiro de 2021.

Sharafi, K., Yunesian, M., Mahvi, A. H., Pirsahab, M., Nazmara, S., & Nabizadeh Nodehi, R. (2019). Advantages and disadvantages of different pre-cooking and cooking methods in removal of essential and toxic metals from various rice types- human health risk assessment in Tehran households, Iran. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 175, 128–137. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.03.056>

Semionov, A. (2018). *Minamata Disease – Review*. World Journal of Neuroscience, 8, 178-184. doi: 10.4236/wjns.2018.82016. Em Linha: Disponível em <Minamata Disease—Review (scirp.org)>. Acesso em junho de 2021.

SENAI – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, 2020a. Tratamento Preliminar de Amostras para Análises de Metais. 2020.

SENAI – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, 2020b. Instituto Senai de Tecnologia Ambiental. Método de Análise: Determinação de Metais por ICP - OES (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado). 2020.

Silva, L. A., de Andrade, J. B., Lopes, W. A., Carvalho, L. S., & Pereira, P. A. P. (2017). Solubilidade e reatividade de gases. *Química Nova*. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170034>

Da Silva, B.C.P., Lima, M.D.O., De Figueiredo, L.G., De Oliveira, A.M., Pereira, H., Almeida, M.J.T.D.O., Costa, B.N.S. (2018). Painel 256- XV Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia. Arsênio em *Macrobrachium amazonicum* (Crustacea, Decapoda) de rios próximos ao lixão do Aurá, Região Metropolitana de Belém, Estado do Pará. 1ª edição, p.139. Em linha: Disponível em: < Sublethal-effects-of-caffeine-in-Daphnia-magna-life-cycle-using-a-new-term-endpoint.pdf (researchgate.net)>

Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V. P., & Prasad, S. M. (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 112, 247–270. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.10.009>

Song, H., Wignall, P. B., Song, H., Dai, X., & Chu, D. (2019). Seawater Temperature and Dissolved Oxygen over the Past 500 Million Years. *Journal of Earth Science*, 30(2), 236–243.

Sonke, J. E., Heimbürger, L.-E., & Dommergue, A. (2013). Mercury biogeochemistry: Paradigm shifts, outstanding issues and research needs. *Comptes Rendus Geoscience*, 345(5), 213–224. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2013.05.002>

Souza, J. M. O., Carneiro, M. F. H., Paulelli, A. C. C., Grotto, D., Magalhães Júnior, A. M., Barbosa Júnior, F., & Batista, B. L. (2015). ARSÊNIO E ARROZ: TOXICIDADE, METABOLISMO E SEGURANÇA ALIMENTAR. *Química Nova*, 38, 118–127. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140279>

Souza, L. C. de, Campos, M. L., Reichert, G., & Moura, C. N. de. (2016). Teores de Arsênio em solos de três regiões do estado de Santa Catarina. *Revista Ambiente & Água*, 11, 135–144. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1746>

Souza, R. V. de, Novaes, A. L. T., Garbossa, L. H. P., & Rupp, G. S. (2017). Variações de salinidade nas Baías Norte e Sul da Ilha de Santa Catarina: implicações para o cultivo de moluscos bivalves. *Agropecuária Catarinense*, 29(3), 45-48. Recuperado de <https://publicacoes.epagri.sc.gov.br/RAC/article/view/147>

Souza, V. A., & Wasserman, J. C. (2015). Distribution of heavy metals in sediments of a tropical reservoir in Brazil: Sources and fate. *Journal of South American Earth Sciences*, 63, 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2015.07.014>

SMWW – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2018a. Em linha: Disponível em: <3500-As ARSENIC, 3500-Cr CHROMIUM, 3500-Cd CADMIUM, 3500-Hg MERCURY. 3010 INTRODUCTION - Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater>. Acesso em 2018.

SMWW – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2018b. Em linha: Disponível em: <3112 METALS BY COLD-VAPOR ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY - Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater>. Acesso em 2018.

SMWW – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2018c. Em linha: Disponível em: <3120 METALS BY PLASMA EMISSION SPECTROSCOPY - Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater>. Acesso em 2018.

Storelli, M. M. (2013). Cadmium Exposure from Seafood Intake ☆. In *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.02048-0>

Suhani, I., Sahab, S., Srivastava, V., & Singh, R. P. (2021). Impact of cadmium pollution on food safety and human health. *Current Opinion in Toxicology*, 27, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cotox.2021.04.004>

Sun, J., Wang, M.-H., & Ho, Y.-S. (2012). A historical review and bibliometric analysis of research on estuary pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 64(1), 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.10.034>

Tabelin, C. B., Hashimoto, A., Igarashi, T., & Yoneda, T. (2014). Leaching of boron, arsenic and selenium from sedimentary rocks: II. pH dependence, speciation and mechanisms of release. *Science of The Total Environment*, 473–474, 244–253. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.029>

Tureck, C. R., Oliveira, T. M. N. de, Cremer, M. J., & Bassfeld, J. C. (2006). Avaliação da concentração de metais pesados em tecido de ostras *Crassostrea gigas* (Molusca, Bivalve) cultivadas na Baía de Babitonga, litoral norte de Santa Catarina. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, 16(0), Article 0. <https://doi.org/10.5380/pes.v16i0.7479>. Em linha: Disponível em: <<https://revistas.ufpr.br/pesticidas/article/view/7479>>. Acesso em 2020.

UNEP – United Nations Environment Programme, 2004. Guidance for a Global Monitoring Programme for Persistent Organic Polluants. Inter Organization Programme for the Sound Management of Chemicals. Geneva, Swizerland, 2004. p.45. Em linha: Disponível em <Microsoft Word - Guidance Document June 16.doc (bppt.go.id)>. Acesso em junho de 2021.

Vaiopoulou, E., & Gikas, P. (2020). Regulations for chromium emissions to the aquatic environment in Europe and elsewhere. *Chemosphere*, 254, 126876. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126876>

Vieira, C., Morais, S., Ramos, S., Delerue-Matos, C., & Oliveira, M. B. P. P. (2011). Mercury, cadmium, lead and arsenic levels in three pelagic fish species from the Atlantic Ocean: Intra- and inter-specific variability and human health risks for consumption. *Food and Chemical Toxicology*, 49(4), 923–932. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.12.016>

Xu, T., Nan, F., Jiang, X., Tang, Y., Zeng, Y., Zhang, W., & Shi, B. (2020). Effect of soil pH on the transport, fractionation, and oxidation of chromium(III). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 195, 110459. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110459>

Wang, Q., & Yang, Z. (2016). Industrial water pollution, water environment treatment, and health risks in China. *Environmental Pollution*, 218, 358–365. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.011>

Wang, W.-X., & Lu, G. (2017). Chapter 21—Heavy Metals in Bivalve Mollusks. In D. Schrenk & A. Cartus (Orgs.), *Chemical Contaminants and Residues in Food (Second Edition)* (p. 553–594). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100674-0.00021-7>

Wang, Y., Liang, L., Shi, J., & Jiang, G. (2005). Study on the contamination of heavy metals and their correlations in mollusks collected from coastal sites along the Chinese Bohai Sea. *Environment International*, 31(8), 1103–1113. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.02.005>

Wang, X., Cui, W., Wang, M., Liang, Y., Zhu, G., Jin, T., & Chen, X. (2021). The association between life-time dietary cadmium intake from rice and chronic kidney disease. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 211, 111933. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.111933>

Wang, Z., Kwok, K. W. H., Lui, G. C. S., Zhou, G.-J., Lee, J.-S., Lam, M. H. W., & Leung, K. M. Y. (2014). The difference between temperate and tropical saltwater species' acute sensitivity to chemicals is relatively small. *Chemosphere*, 105, 31–43. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.066>

Webb, A. L., Hughes, K. A., Grand, M. M., Lohan, M. C., & Peck, L. S. (2020). Sources of elevated heavy metal concentrations in sediments and benthic marine invertebrates of the western Antarctic Peninsula. *Science of The Total Environment*, 698, 134268. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134268>

WGMS – Swedish Environmental Protection Agency, 2003. Report of the working group on marine sediments in relation to pollution. ICESCM2003/E:04

Wise, J. T. F., Shi, X., & Zhang, Z. (2019). Toxicology of Chromium(VI). In J. Nriagu (Org.), *Encyclopedia of Environmental Health (Second Edition)* (p. 1–8). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11455-1>

Yin, S., Wu, Y., Xu, W., Li, Y., Shen, Z., & Feng, C. (2016). Contribution of the upper river, the estuarine region, and the adjacent sea to the heavy metal pollution in the Yangtze Estuary. *Chemosphere*, 155, 564–572. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.095>

Yümün, Z. Ü., Kam, E., & Önce, M. (2019). Analysis of Toxic Element with Icp-Oes and Libs Methods in Marine Sediments Around the Sea of Marmara in Kapıdağ Peninsula. *Journal of Engineering Technology and Applied Sciences*, 4(1), 43–50. <https://doi.org/10.30931/jetas.567378>

Zaaboub, N., Oueslati, W., Amine Helali, M., Abdeljaouad, S., Javier Huertas, F., & Lopez Galindo, A. (2014). Trace elements in different marine sediment fractions of the Gulf of Tunis (Central Mediterranean Sea). *Chemical Speciation & Bioavailability*, 26(1), 1–12. <https://doi.org/10.3184/095422914X13884279095945>

CAPÍTULO III – AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE POLUENTES EMERGENTES EM ÁGUAS COSTEIRAS DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

RESUMO

Produtos de uso farmacêutico e de cuidado pessoal (PPCP's) possuem em sua composição substâncias orgânicas que podem persistir no ambiente após o uso e posterior eliminação. A presença destes compostos em compartimentos ambientais é motivo de pesquisas em todo o mundo, sendo considerados poluentes emergentes, face aos desafios impostos pela grande variedade de compostos, elevada persistência ambiental e efeitos deletérios na biota. O objetivo deste estudo foi avaliar a presença de trinta PPCP's, na zona litoral de Santa Catarina, Brasil. Foram realizadas amostragens em oito pontos (P) situados ao longo do litoral catarinense, abrangendo toda a sua extensão geográfica. As amostras de água foram coletadas no mês de novembro de 2020, nos períodos de maré baixa. As amostragens foram realizadas em triplicata e em diferentes profundidades da coluna de água. Os compostos foram detectados por meio de cromatografia líquida acoplada com espectrometria de massa em tandem (LC-MS/MS). Como resultado, dos trinta compostos pesquisados pode-se quantificar nove compostos (acima do limite de quantificação, LOQ) e detectar outros três (acima do limite de detecção, LOD, mas abaixo do LOQ). A cafeína (12,58-119,80 ng/L), diclofenaco (1,398-7,920 ng/L), losartan (0,432-3,200 ng/L), cocaína (0,0248-0,1686 ng/L) e benzoilecgonina (0,0146-1,094 ng/L) foram quantificados em 100% das amostras. A carbamazepina (0,0242-0,2720 ng/L) quantificada em 75% das amostras. O acetaminofeno (0,212-10,040 ng/L) foi quantificado em 60% das amostras. O atenolol (1,13-2,50 ng/L) e orfenadrina (0,073-0,0886 ng/L) foram quantificados em 25% das amostras. O ácido acetilsalicílico (positivo em 100% das amostras), valsartan (positivo em 60% das amostras) e clorfeniramina (positivo em 25% das amostras) foram apenas detectados nas amostras, estando os demais compostos, abaixo do LOD. A maior ocorrência dos compostos foi detectada no Litoral Centro-Norte e Centro de Santa Catarina, nomeadamente em Penha (P3) e Palhoça (P5). Nestes pontos também foram constatadas as maiores concentrações dos compostos analisados (67% dos maiores valores mensurados). Fontes destes compostos no Litoral Centro-Norte e Centro, podem estar associadas a atividades ligadas ao turismo e à elevada concentração de pessoas, como a geração de esgoto sanitário e de resíduos sólidos. A

análise de risco destas substâncias no meio aquático demonstrou que 67% e 77% dos compostos apresentaram, respectivamente, ausência de risco ecotoxicológico, agudo e crônico, mas 44% dos compostos apresentaram riscos, baixo a moderado, para efeitos agudo e crônico nos três níveis tróficos avaliados. A presença destes compostos pode assim implicar efeitos deletérios na saúde ambiental e humana.

PALAVRAS CHAVE: Litoral do Brasil; Água do mar; PPCP's; Avaliação do risco

3.1 Introdução

O uso de produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCP's) tem despertado o olhar da ciência para as consequências advindas da contaminação destes produtos no ambiente e na saúde humana (Lolić et al. 2015; Peña-Guzmán, 2019; Roveri et al. 2020a). Estes compostos são derivados, principalmente, da ocupação antrópica, pelo uso pessoal de medicamentos e produtos de higiene, da produção industrial destes compostos, e de atividades agropecuárias, por aplicação de produtos sanitizantes e de medicina veterinária, sendo detectados como contaminantes ambientais emergentes (Narvaez & Jimenez, 2012; Bartrons & Peñuelas, 2017; Ebele et al. 2017). Os fármacos prescritos a humanos e animais, são parcialmente metabolizados e, posteriormente eliminados por meio da excreção urinária e das fezes, sob a forma do produto original ou de seu metabólito sendo descartados ao meio, através do esgoto (Sirbu et al. 2006; Costa Junior et al. 2014; Ekpeghere et al. 2018). Práticas de consumo como a automedicação, o uso excessivo e indiscriminado de produtos fármacos e a livre comercialização, justificam as taxas de transferência destes compostos ao meio (Ortiz de García et al. 2013; Pereira et al. 2017; Freitas & Radis-Baptista, 2021). A organização das Nações Unidas (ONU), propôs o uso racional de medicamentos, para que estes sejam ministrados em doses que atendam às necessidades individuais e por um período adequado, reduzindo custos (WHO, 2021) e, conseqüentemente, impactos nefastos ao meio ambiente (Daughton, 2007).

A ausência de tratamento (Del Rosário et al. 2014; Wang & Wang, 2016; Ng et al. 2021) ou ineficácia da maioria dos sistemas de tratamento de águas residuárias (ETAR), na

remoção dos PPCP's, faz com que estes compostos sejam, parcial ou integralmente, descartados nas águas receptoras, podendo causar efeitos nocivos ao meio e em organismos não-alvo (Baena-Nogueras et al. 2017; Diamanti et al. 2019; Fontes et al. 2019). Estudos realizados em ETAR, na Finlândia (Vieno et al. 2007), Ilhas Faroé, Islândia e Groenlândia (Huber et al. 2016) e, em outras partes do mundo (Kim et al. 2012; Kosma et al. 2014; Kumar et al. 2019), demonstraram que alguns compostos não são totalmente eliminados no tratamento convencional e que teores residuais ainda permanecem no efluente tratado (Vieno et al. 2007; Gurke et al. 2015; Zhou et al. 2019). De outro lado, parte da parcela de PPCP's que é removida dos efluentes, concentra-se nas partículas sedimentadas e pode retornar ao ambiente caso o destino do lodo seja inadequado (Alvarez-Ruiz et al. 2015; Sun et al. 2016; Ebele et al. 2017). Em águas costeiras de locais remotos e teoricamente prístinos, como o oceano Ártico e a Antártica, também foi detectada a presença de PPCP's associada a emissões de esgoto sanitário e descarte de resíduos sólidos (Emnet et al. 2015; Balakrishna et al. 2018; Kallenborn et al. 2018).

Na agricultura, o uso de águas superficiais receptoras de esgotos sanitários ou águas residuais tratadas, para irrigação, bem como uso de biossólidos como fonte de nutrientes (fertilização) promove a inserção de PPCP's no solo e a consequente absorção destes contaminantes pelas plantas (Karnjanapiboonwong et al. 2011; Wu et al. 2015; Bartrons & Peñuelas, 2017; Madikizela et al. 2018) podendo causar riscos à saúde humana por exposição a alimentos contaminados (Goldstein et al. 2014; Al-Farsi et al. 2017; Keerthanan et al. 2021), além de permitir o transporte por arraste destas substâncias aos corpos hídricos (Sui et al. 2015; Ebele et al. 2017; Wilkinson et al. 2017). Os efeitos adversos e prejudiciais dos produtos farmacêuticos no meio ambiente variam desde a disseminação da resistência antimicrobiana e sobrevivência das espécies até a interferência na reprodução dos organismos aquáticos e aumento da incidência de câncer em humanos (Overturf et al. 2015; Freitas & Radis-Baptista 2021; Wang et al. 2021).

Diversos são os caminhos que conduzem os PPCP's ao meio ambiente (Ebele et al. 2017) e o conhecimento de suas fontes e origens fornece subsídios para estabelecer estratégias de minimização e controle (Daughton, 2007). A movimentação destes contaminantes por meio de escoamento para o meio aquático promove o acúmulo destas substâncias em sedimentos das águas interiores e, posteriormente para o ambiente estuarino e costeiro

(Stewart et al. 2014). Uma vez no meio aquático, os PPCP's podem sofrer transformações, bióticas e abióticas, gerando subprodutos e efeitos aditivos e sinérgicos com outras drogas em misturas complexas (Evgenidou et al. 2014; Yuan et al. 2020; Hamid et al. 2021).

No Brasil, a maioria das ETAR existentes, operam com processos de tratamento convencional (ANA, 2021), não sendo, portanto, adequados para a remoção total dos PPCP's (Behera et al. 2011; Wang & Wang, 2016; Kumar et al. 2019) a qual necessita de sistemas mais avançados para obter a eficiência desejável (Yang et al. 2017; Tarpani & Azapagic, 2018; Rigueto et al. 2020). Além disso, não há regulamentação que estabeleça limites específicos destes compostos em efluentes e parâmetros de controle em águas doces, salgadas ou salobras (Chiavelli et al. 2019; ANA, 2021; MMA, 2021). O estado de Santa Catarina possui índice de atendimento médio muito baixo em relação à coleta e tratamento de esgoto (ANA, 2021; Heinz et al. 2021). Há poucos estudos sobre a presença de PPCP's em águas brasileiras. Em 2014, na Baía de Todos os Santos, Bahia, investigação realizada por Beretta et al., (2014), avaliou a presença de alguns medicamentos de uso comum. Recentemente um estudo realizado por Roveri et al., (2020a), na cidade de Guarujá, região litorânea de São Paulo, detectou 16 compostos PPCP's, em canal de drenagem urbana que deságuam para águas balneares e, outro estudo também realizado por Roveri et al., 2020b, na cidade de Guarujá, São Paulo, monitorou a saída dos difusores dos emissários submarinos, onde 10 compostos de PPCP's, incluído drogas ilícitas, foram detectados. Também recentemente, Fontes et al., (2021) avaliou a presença dos compostos PPCP's, cocaína e benzoilecgonina, em água do mar, sedimentos e mexilhões na região costeira da Baía de Todos os Santos, São Paulo, porém nenhum estudo, que se tenha conhecimento, no litoral de Santa Catarina. A existência de atividades agrícolas de prática veterinária, atividades industriais e outras fontes potencialmente geradoras de PPCP's, além da grande densidade populacional na região litorânea de Santa Catarina, e, principalmente, a inexistência de dados para avaliação do risco ecológico desses poluentes no meio aquático, fortalecem a necessidade de pesquisa para obtenção de informações.

O objetivo deste estudo foi avaliar, pela primeira vez, a presença dos compostos orgânicos de uso farmacêutico e de cuidado pessoal ao longo da costa litoral do estado de Santa Catarina, Brasil, em amostras de água coletadas na influência dos principais estuários. Simultaneamente fez-se uma avaliação ecotoxicológica de risco das concentrações

observadas dos diferentes PPCP's na biota aquática. A relevância da pesquisa se dá por sua característica inovadora de contribuir com um banco de dados referentes a influência da ocupação humana sobre qualidade do ambiente marinho, em toda a costa litoral do estado, tendo em vista a escassez de informações sobre a presença de PPCP's nestes locais. As informações obtidas poderão servir de base para futuras tomadas de decisão, pelo poder público, quanto a ocupação e gestão destas áreas costeiras, nomeadamente em zonas com intensa ocupação humana

3.2 Material e Métodos

3.2.1 Área de estudo

O presente estudo foi desenvolvido na região Sul do Brasil, Estado de Santa Catarina (SC), na costa litoral. SC possui uma área de 95.730,684 km² e 6.218.436 habitantes de acordo com o último censo do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2010). SC é composto por 295 municípios divididos politicamente em oito regiões (IBGE, 2020). A hidrografia do estado é delimitada por dois sistemas de drenagem, o Sistema Integrado da Vertente do Interior (SVI) e o Sistema da Vertente Atlântica (SVA), compostos por dez regiões hidrográficas, sendo cinco delas pertencentes ao SVA, o qual abrange aproximadamente 36.354 km², ou seja, 38% da área total do estado (ANA, 2021; Filho, 2003; SDE, 2020). As cinco regiões hidrográficas que compõem o SVA, também concentram grande parte da população do estado, em torno de 69%, visto que, dez, das doze cidades mais populosas do estado, se encontram em área litorânea ou próxima dela, sendo estas, em ordem decrescente de número de habitantes, as cidades de Joinville (515.288), Florianópolis (421.240), Blumenau (309.011), São José (209.804), Itajaí (183.373), Criciúma (192.308), Jaraguá do Sul (143.123), Palhoça (137.334), Balneário Camboriú (108.089) e Brusque (105.503) (IBGE, 2010). As cinco regiões hidrográficas (RH), Baixada Norte (RH6), Vale do Itajaí (RH7), Litoral Centro (RH8), Sul Catarinense (RH9) e Extremo Sul Catarinense (RH10), pertencentes à SVA, drenam suas águas para o litoral (Figura 16), o qual possui 561 km de extensão (IBGE, 2020). A presente pesquisa contemplou oito estuários, distribuídos de Norte a Sul, no litoral de SC, localizados em regiões que sofrem influência dos principais rios e das maiores cidades do estado, e com

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

diferentes perfis de contaminação antrópica (Tabela 14). A pesquisa e identificação do perfil antropogênico foi realizada com base no banco de dados do Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE, 2013) e banco de dados do Observatório da Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina (FIESC) (FIESC, 2021).



Figura 16: Mapa da área de estudo. (A) Brasil, (B) Estado de Santa Catarina, (C) Regiões hidrográficas que compõem o Sistema da Vertente Atlântica (SVI), Santa Catarina, Brasil e identificação dos pontos de amostragem: São Francisco do Sul (P1), Balneário Barra do Sul (P2), Penha (P3), Baía de Zimbros, Porto Belo (P4), Enseada do Brito, Palhoça (P5), Imbituba (P6), Laguna (P7) e Balneário Rincão (P8). Fonte: SDE, (2020), adaptado pelo autor.

3.2.2 Coleta e amostragem

As coletas foram realizadas em oito pontos do litoral catarinense, distribuídos conforme apresentado na Tabela 14 e Figura 16. Os pontos de amostragem foram escolhidos levando-se em conta os locais com influência da foz dos maiores rios das bacias

hidrográficas que compõem a área de estudo (SDE, 2020). A água foi coletada em tripla amostragem por ponto, realizada em três alturas diferenciadas, 30 cm, 60 cm e 90 cm da superfície. Alíquotas de igual volume (500 mL) foram misturadas e homogeneizadas. Da mistura final foi retirada uma alíquota de 1 L, preservada em gelo para posterior análise laboratorial de PPCP's. Para acondicionamento das amostras, foram utilizados frascos âmbar, previamente limpos com água e detergente, enxaguados com bastante água corrente, finalizando com aplicação solvente, metanol e, enxague final com água destilada para eliminação de qualquer traço de possíveis contaminantes. Este estudo foi realizado em 2020, durante a primavera, com amostragens realizadas nos dias 09 e 10 de novembro. A Tabela 14 a seguir apresenta os locais selecionados ao longo da costa litoral de Santa Catarina, as características do meio influente e respectivas coordenadas geográficas. As amostras foram coletadas durante o dia nos horários de maré vazante. As amostras, preservadas em gelo (ANA, 2011), foram enviadas, por via aérea, para a cidade de São Paulo, Estado de São Paulo - Brasil, para análise em laboratório do Centro de Espectrometria de Massa Aplicada – CEMSA.

Tendo em vista o consumo anual, a toxicidade esperada e a persistência ambiental, um total de trinta compostos químicos, nomeadamente produtos farmacêuticos e drogas ilícitas, foram analisados nas amostras de água (Cmed, 2021). A concentração destes compostos orgânicos foi determinada por meio de cromatografia líquida acoplada com espectrometria de massa em tandem (LC-MS/MS). Os trinta compostos avaliados foram: cocaína, benzoilecgonina, cafeína, acetaminofeno, atenolol, orfenadrina, diclofenaco, losartan, carbamazepina, ácido acetil salicílico, valsartan, clorfeniramina, propranolol, bromazepam, clonazepam, clopidogrel, citalopram, midazolam, paroxetina, enalapril, loratadina, ciproterona, sildenafil, rosuvastatina, atorvastatina, fluoxetina, ranitidina, clortalidona, furosemda e diazepam.

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

Tabela 14: Coordenadas, localização e principal contribuição antropogênica

Ponto	Coordenadas	Localização	Contribuição antropogênica Predominante
1	Lat.: 26° 9'49.34"S Long.: 48°31'58.14"O	Litoral Norte São Francisco do Sul Enseada Costão do Forte Marechal Luz	Indústria metalmeccânica/metalúrgica Aterro Sanitário/Industrial Agricultura: rizicultura/bananicultura Atividade portuária
2	Lat.: 26°27'11.51"S Long.: 48°35'38.05"O	Litoral Norte Balneário Barra do Sul Molhe do Canal do Linguado	Indústria moveleira e metalmeccânica Aterro Sanitário/Industrial Agricultura: rizicultura/bananicultura Atividade portuária
3	Lat.: 26°47'23.01"S Long.: 48°36'24.74"O	Litoral Centro-Norte Penha Rua Inácio F. De Souza – Praia da Armação do Itapocorói	Indústria têxtil Aterro Sanitário/Industrial Agricultura: rizicultura Atividade portuária
4	Lat.: 27°10'59.15"S Long.: 48°32'33.84"O	Litoral Centro-Norte Porto Belo – Baía de Zimbros	Indústria cerâmica Turismo Aterro Sanitário/Industrial
5	Lat.: 27°47'37.78"S Long.: 48°37'52.88"O	Litoral Centro Palhoça – Enseada do Brito	Indústria cerâmica Turismo Aterro Sanitário/Industrial
6	Lat.: 28°11'34.13"S Long.: 48°39'34.18"O	Litoral Centro-Sul Imbituba Praia de Ibiraquera – Ribanceira	Indústria metalúrgica/cerâmica Aterro Sanitário/Industrial Mineração (carvão) Geração de energia termoeletrica Atividade portuária
7	Lat.: 28°29'39.20"S Long.: 48°45'0.38"O	Litoral Centro-Sul Laguna – Molhe	Indústria metalúrgica/cerâmica Aterro Sanitário/Industrial Mineração (carvão) Geração de energia termoeletrica Atividade portuária
8	Lat.: 28°49'31.10"S Long.: 49°12'55.68"O	Litoral Sul Balneário Rincão Plataforma da Pesca	Indústria química Aterro Sanitário/Industrial Mineração (carvão) Geração de energia termoeletrica

Fonte: O autor com base em dados de SEBRAE, (2013); FIESC, (2020); FIESC, (2021).

3.2.3 Preparo da amostra e análise dos compostos orgânicos

3.2.3.1 Padrões analíticos

Foram utilizados reagentes analíticos de alta pureza (grau de pureza superior a 98%). Ácido nítrico e ácido sulfúrico, adquiridos da Merck. Solventes orgânicos de HPLC ou Grau LCMS, incluindo acetonitrila, metanol e isopropanol, adquiridos da Sigma-Aldrich. Aditivos de fase – ácido fórmico de grau LC-MS e acetato de amônio, adquiridos da Sigma-Aldrich e Merck, respectivamente. Padrões analíticos de acetaminofeno, atenolol, bromazepam, cafeína, carbamazepina, ciproterona, clonazepam, clopidogrel, diclofenaco, enalapril, loratadina, losartan, midazolam orfenadrina, propranolol,

sildenafil e valsartan, adquiridos da Sigma-Aldrich. Cocaína e benzoilecgonina, adquiridos da Cerillant. Outros produtos farmacêuticos direcionados, adquiridos de vários pro-vendedores: citalopram (Alcytam®, Torrent by Brazil Limited), clortalidona (Higroton®, Novartis), rosuvastatina (Crestor®, AstraZeneca) e medicamento genérico paroxetina (Medley).

3.2.3.2 Preparo da amostra para análise por LC-MS/MS

Para o preparo da amostra foi utilizada técnica de extração, adaptada de Wille et al., (2010). O pH das amostras foi ajustado para 7,0, com adição de solução de ácido clorídrico. Na sequência as amostras foram filtradas. Utilizou-se 1 L de amostra, passando por papel de filtro Whatman® (retenção de partículas GF/C 1,2 µm, diâmetro 47 mm; Merck KGaA, Darmstadt, Alemanha). Para evitar a perda dos compostos de interesse, os filtros foram lavados com 2 mL de metanol (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA). O extrato de metanol coletado foi então combinado com a amostra filtrada. Posteriormente, o procedimento de SPE (Extração em Fase Sólida) usando resina esférica, de poliestireno-divinilbenzeno para cartuchos SPE (Chromabond® HR-X, 200 mg, 3 mL, Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren, Alemanha) foi realizado como descrito por Wille et al., (2010) e Ghoshdastidar et al., (2015). Os cartuchos foram pré-condicionados com metanol (CH₃OH) (5 mL) e água ultrapura (5 mL) (Milli-Q®-Merck KGaA). Os cartuchos foram carregados com 1 L da amostra filtrada e foram enxaguados duas vezes com 5 mL de água ultrapura. Após isto, os cartuchos foram então secos sob vácuo durante 30 min. A eluição foi realizada usando 2 x 5 mL de metanol e 5 mL de acetona. Antes da análise, o eluato concentrado foi evaporado até a secura sob um fluxo de nitrogênio (a 50°C), resuspenso em 1 mL com uma solução de água / acetonitrila (C₂H₃N) (95:5, V/V) e, em seguida, filtrado através de membrana com poro de 0,45 µm (Merck Millipore).

3.2.3.3 Análise dos compostos por LC-MS/MS

Os compostos foram analisados usando cromatografia líquida acoplada com espectrometria de massa em tandem (LC-MS/MS). A metodologia LC-MS/MS foi descrita e validada por Shihomatzu, (2015). A validação foi realizada usando parâmetros de seletividade, efeito de matriz, faixa dinâmica, linearidade, limite de detecção (LOD),

limite de quantificação (LOQ), precisão (% desvio padrão relativo), exatidão (% coeficiente de variação), recuperação e robustez. Uma alíquota (10 µL) de cada amostra foi analisada usando HPLC Agilent 1260 Infinity (AgilentTM, Alemanha) combinado com um híbrido triplo quádruplo/instrumento LIT (íon linear 3200QTRAP[®] trap) espectrômetro de massa (ABSciex, Ontário, Canadá). As condições usadas para a separação por cromatografia líquida (LC) foram as seguintes: um volume de injeção de 10 µL de cada amostra foi carregado em uma coluna Agilent Zorbax Eclipse XDB C18 (50 x 4,6 mm ID, coluna de 1,8 µm a 25 °C). A taxa de fluxo do eluente foi de 0,7 mL/min, e a fase móvel para a análise de modo positivo foi 0,1% de ácido fórmico (Sigma-Aldrich; Grau LC-MS) em solvente A [água (H₂O) e solvente B (acetonitrila (C₂H₃N))] (J.T. Baker, Philipsburg, NJ, EUA). Para análise de modo negativo, a fase móvel foi uma solução tampão 5 mM de acetato de amônio (Sigma-Aldrich) com um pH de 4,6 (solvente A) e acetonitrila (solvente B). Para ambos os modos de ionização (negativo e positivo), um gradiente linear de 0,7 mL/min foi usado, começando com uma mistura de solvente A (95%) e solvente B (5%). A percentagem de solvente A foi diminuída linearmente de 95% a 5% ao longo de 5 min, e essa condição foi mantida por 1 min. Ao longo de 2 min, a mistura foi então retornando às condições iniciais. Usando ionização por electrospray (ESI: modos positivo e negativo) e múltiplo monitoramento de reação (modo MRM), os analitos foram detectados e quantificados. Este procedimento foi realizado com a seleção de um íon precursor e dois produtos de íons para quantificar e qualificar cada composto. Os parâmetros MRM para os modos positivo e negativo para cada composto químico, LOD e LOQ são mostrados na Tabela 15. Foi empregada uma curva de calibração externa compatível com a matriz de água do mar, conforme descrito por Shihomatzu, (2015). Os valores de LOD e LOQ foram determinados usando amostras de matriz enriquecidas e obtidas a partir de sete medições da menor concentração detectável das curvas de calibração (com relação sinal-ruído de pelo menos 10), de acordo com os procedimentos do Instituto Brasileiro de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO, 2011). O branco do laboratório estava abaixo do LOD.

3.2.4 Avaliação do risco ecológico

A avaliação do risco ecológico foi realizada por meio de um quociente de risco (do inglês *Risk Quociente*: RQ), para três níveis tróficos distintos (algas, crustáceos e peixes). Esse

quociente foi obtido através da equação $RQ = MEC/PNEC$, sendo que MEC (*Maximum Environmental Concentration*) é a máxima concentração ambiental medidas na área de estudo, e PNEC (*Predicted No Effect Concentration*) as concentrações que não provocam efeitos observáveis em determinado organismo (ou seja, algas, crustáceos ou peixes). Ambas as concentrações foram expressas em ng/L.

Os valores de PNEC foram obtidos a partir de dados de ecotoxicidade de: (i) curto prazo [concentração média letal - LC50 (*Lethal Concentration 50%*) ou concentração efetiva de 50%: EC50 (*50% Effective Concentration*)], e (ii) longo prazo [concentração sem efeito observado - NOEC (*No Observed Effect Concentration*)]. Na ausência do NOEC, utilizou-se a menor concentração de efeito observado - LOEC (*Lowest Observed Effect Concentration*) ou, em alternativa, a concentração efetiva de 10% - EC10.

Devido ao fato de que os oito estuários localizados no litoral de Santa Catarina, desembocam as suas águas diretamente no Oceano Atlântico, foi decidido medir o RQ através da seleção de espécies marinhas. De acordo com os estudos existentes e as práticas atuais de avaliação do risco marinho, existe uma correlação razoável entre as respostas ecotoxicológicas da biota de água doce e salgada, pelo menos para os táxons aquáticos usuais (ou seja, toxicidade aguda e crônica para algas, crustáceos e peixes) (EMA, 2006; Li et al. 2012; Thomaidi et al. 2015). Neste contexto, foi feita uma tentativa de compilar dados de PNEC específicos para espécies marinhas costeiras. Quando esses dados não estavam disponíveis, foram usados dados de comunidades de água doce. Para obter os dados laboratoriais de ecotoxicidade, uma extensa pesquisa foi realizada no Banco de Dados de Ecotoxicologia (ECOTOX) da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2019), bem como em outras fontes de literatura usando o banco de dados PubMed. Quando os dados laboratoriais não estavam disponíveis, parâmetros toxicológicos de curta [L(E)C50] e longa exposição [ChV (*Chronic Values*), média geométrica de NOEC e LOEC, representada pela equação: $ChV = 10^{([\log(NOEC \times LOEC)]/2)}$] foram estimados usando o Programa de Relacionamentos de Atividades de Estrutura Ecológica (ECOSAR, v 2.0) (USEPA, 2017). Os valores de PNEC para os dados de toxicidade aguda e crônica foram depois calculados dividindo cada valor individual por um fator de avaliação (FA). Para ambientes de água salgada, um FA de 10.000 e 100 devem ser considerados para exposições de curto e longo prazo, respectivamente. Os dados de toxicidade são mostrados na Tabela 16. Finalmente, o RQ

foi categorizado em quatro níveis: ausência de risco ($RQ < 0,01$), baixo risco ($0,01 \leq RQ < 0,1$), moderado risco ($0,1 \leq RQ < 1,0$) e alto risco ($RQ \geq 1,0$) para os organismos aquáticos (Hernando et al. 2006).

3.2.5 Análise dos dados

Os resultados de análises, obtidos para água foram tabulados e graficados. Os resultados da avaliação do risco foram discutidos face aos potenciais efeitos publicados, há data, de cada classe terapêutica sobre a biota aquática e saúde humana.

3.3 Resultados e Discussão

Este estudo detectou pela primeira vez, a ocorrência de PPCP's, em toda a extensão da costa litoral do estado de SC, Brasil. A economia do estado caracteriza-se por atividades relacionadas ao turismo, atividades agropecuárias e atividades industriais, predominando os ramos têxtil, cerâmico e metalmeccânico. O estado é rico em recursos hídricos e boa parte deles desemboca no Oceano Atlântico na faixa compreendida pelo território do estado. A presença de PPCP's foi avaliada em oito pontos situados de Norte a Sul da costa litoral em locais sob a influência da foz dos principais rios. Estes recursos hídricos drenam águas que banham cinco regiões hidrográficas, as quais contemplam as cidades mais populosas e concentram a maior parte do parque fabril do estado (SEBRAE, 2013; IBGE, 2020). Foram investigados trinta PPCP's, cuja escolha foi baseada nas quantidades anuais consumidas, toxicidade, e persistência ambiental (Cemed, 2021). Uma revisão recente, realizada por Chaves et al., (2021), com base na ocorrência e risco ecológico de PPCP's, mensurados no Brasil nos últimos 10 anos, identificou os PPCP's de maior relevância para estudos e monitoramento ambiental. A possibilidade de ocorrência destes compostos na região do estudo está associada à movimentação destes, de seus pontos de origem, em águas residuárias, por descargas de efluentes industriais e domésticos e, ao arraste destes de áreas agricultáveis biofertilizadas, até atingir o oceano (Krogh et al. 2017; Asfa et al. 2020; Shahriar et al. 2021).

3.3.1 Avaliação da presença de PPCP's em água do mar

Dos trinta compostos avaliados, foi possível identificar de forma quantitativa ($>LOQ$) nove compostos e, de forma qualitativa ($LOD < PPCP's < LOQ$) outros três compostos. Os outros dezoito compostos não foram sequer detectados ($<LOD$). Para os compostos mensurados quantitativamente, obteve-se frequência de identificação em 100% das amostras para cafeína (12,58-119,80 ng/L), diclofenaco (1,398-7,920 ng/L), losartan (0,432-3,200 ng/L), cocaína (0,0248-0,1686 ng/L) e benzoilecgonina (0,0146-1,094 ng/L), frequência de identificação em 75% das amostras para carbamazepina (0,0242-0,2720 ng/L), frequência de identificação em 60% das amostras, para acetaminofeno (0,212-10,040 ng/L) e, frequência de identificação em 25% das amostras para atenolol (1,13-2,50 ng/L) e orfenadrina (0,073-0,0886 ng/L). Foram identificados qualitativamente os compostos ácido acetilsalicílico (positivo em 100% das amostras), valsartan (positivo em 60% das amostras) e clorfeniramina (positivo em 25% das amostras), estando os demais compostos, abaixo do LOD. A Figura 17 apresenta o perfil de ocorrência de cada composto que pôde ser quantificado, revelando incidências similares dos compostos cocaína, cafeína, diclofenaco e losartan, tendo maior quantidade apontada no Litoral Norte e Litoral Centro-Norte.

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

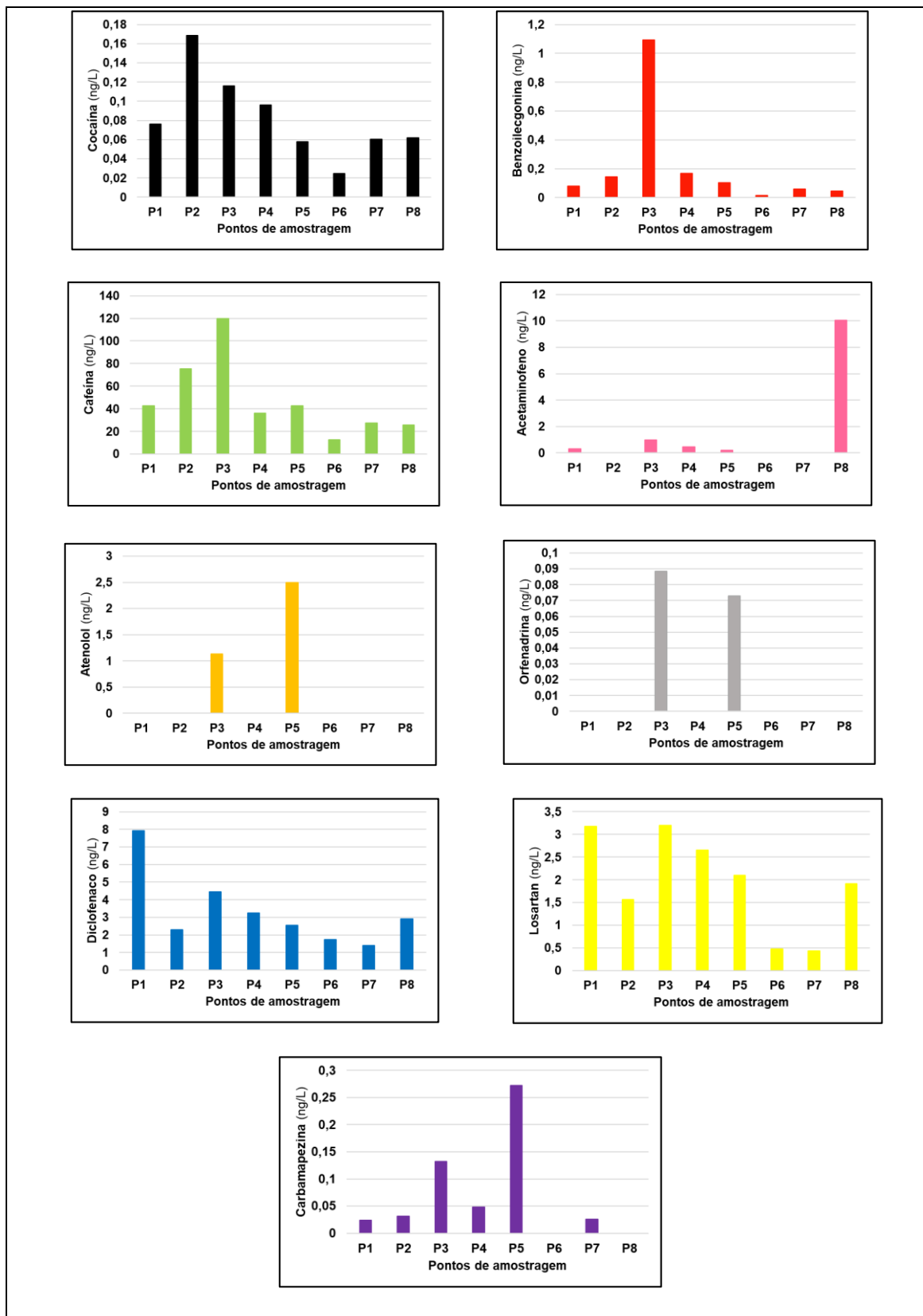


Figura 17: Concentração dos vários PPCP's (ng/L) em cada ponto de amostragem (P). Células vazias representam valores abaixo do limite de detecção (<LOD).

As máximas concentrações medidas de PPCP's detectadas foram de 119,8 ng/L (cafeína), 10,040 ng/L (acetaminofeno), 7,920 ng/L (diclofenaco), 3,2 ng/L (losartan), 2,5 ng/L (atenolol), 1,094 ng/L (benzoilecgonina), 0,272 ng/L (carbamazepina) e 0,169 ng/L (cocaína). Os produtos detectados e concentrações determinadas assemelham-se a valores encontrados para as mesmas substâncias em outras partes do mundo, inclusive no Brasil. Em águas costeiras do Mar Vermelho na Arábia Saudita detectaram-se valores de 62 ng/L – 3000 ng/L para cafeína à saída de esgotos (Ali et al. 2017). Na China, na Baía de Xiamen, foram mensuradas concentrações de acetaminofeno na faixa de 0,137 ng/L – 5,483 ng/L (Chen et al. 2021). No Brasil, no litoral da cidade Santos, São Paulo, foi detectada a presença de cafeína (33,5 ng/L – 6550,0 ng/L), valsartan (19,8 ng/L – 798 ng/L), losartan (3,6 ng/L – 548 ng/L), acetaminofeno (17,5 ng/L – 391,0 ng/L), benzoilecgonina (0,9 ng/L – 278,0 ng/L), atenolol (0,1 ng/L – 140,0 ng/L), diclofenaco (0,9 ng/L – 79,8 ng/L), entre outros (Roveri et al. 2020a). Também na cidade de Santos, Cortez et al., (2018), identificaram a presença de losartan (0,2 ng/L – 8,6 ng/L) em águas costeiras.

A Tabela 15 apresenta uma comparação entre as concentrações de PPCP's obtidas como resultado deste estudo e concentrações avaliadas em outras pesquisas.

Nos estudos levantados, os compostos identificados com maior frequência são cafeína, acetaminofeno, atenolol, orfenadrina, diclofenaco, losartan, carbamazepina, valsartan e propanolol. Estudo feito por Chaves et al., (2021), avaliou a presença e risco de PPCP's em investigações realizados no Brasil, mostrando que o acetaminofeno, a cafeína e o diclofenaco, representam as maiores ameaças ao meio ambiente, corroborando com os valores levantados neste estudo.

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

Tabela 15: Comparação entre concentrações, expressas em ng/L, obtidas no estudo, com outros estudos a nível de Brasil e Mundo

PPCP	Brasil-Santa Catarina este estudo	LOD	LOQ	Brasil-Guarujá-SP Roveri et al. 2020a	Brasil – Baía Santos – SP Roveri et al. 2020b	China Yang et al. 2020	Coreia do Sul Yang et al. 2020	Outros
Cocaína (ng/L)	0,0248 - 0,1686	0,003	0,012	0,2 -30,3	<0,003 – 0,6			
Benzoilecgonina (ng/L)	0,0146 - 1,0940	0,0012	0,0077	0,9 - 278,0	0,0012 – 1,7			
Cafeína (ng/L)	12,58 - 119,80	0,0001	0,0085	33,5 - 6550,0	<0,0001 – 141	<LOD - 977,45	3,77 - 420,81	62 – 3000 Arábia Saudita Mar Vermelho (Ali et al. 2017)
Acetaminofeno (ng/L)	0,212 - 10,040	0,0014	0,0084	<1,4 - 391,0	<0,0014 – 1,4			<LOQ - 2379 Arábia Saudita Mar Vermelho (Ali et al. 2017)
Atenolol (ng/L)	1,13 - 2,50	0,0016	0,0069	0,1 - 140,0	<0,0069 – 0,3	<LOD - 0,49	<LOD - 4,35	
Orfenadrina (ng/L)	0,0730 - 0,0886	0,0009	0,0034	0,1- 1,5	<0,0034 – 3,0			
Diclofenaco (ng/L)	1,398 - 7,920	0,001	0,0074	0,9 - 79,8	<0,001 – 85,70			3,70 – 4,18 Cidade do Cabo África do Sul (Ojemaye e Petrik, 2021)
Losartan (ng/L)	0,432 - 3,200	0,0007	0,0061	<0,7 - 548,0	<0,0061 – 3,40			0,2 – 8,6 Santos – SP (Cortez et al. 2018)
Carbamazepina (ng/L)	0,0242 - 0,2720	0,03	0,01	<0,01 - 8,0	0,01 – 0,1	<LOD - 38,26	0,47 - 22,21	
Ácido AcetilSalicílico (ng/L)	Positivo							
Valsartan (ng/L)	Positivo	0,0014	0,0077	19,8 - 798,0	<0,0014 – 14,3			
Clorfeniramina (ng/L)	Positivo							
Propranolol (ng/L)	<LOD	0,0013	0,0072	<LOD - 0,9		<LOD - 1,11	<LOD - 1,43	
Bromazepam (ng/L)	<LOD	0,005	0,0281					
Clonazepam (ng/L)	<LOD	0,0013	0,01					

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

Clopidogrel (ng/L)	<LOD	0,00004	0,0003	0,1 - 0,2
Citalopram (ng/L)	<LOD	0,0006	0,0059	0,2 - 0,4
Midazolam (ng/L)	<LOD	0,0006	0,0059	

3.3.2 Distribuição espacial dos PPCP's no litoral de Santa Catarina

A distribuição espacial da presença dos PPCP's em águas costeiras de SC é mostrada na Figura 18 e destaca os pontos de maior e menor ocorrência dos compostos identificados, bem como as concentrações correspondentes.

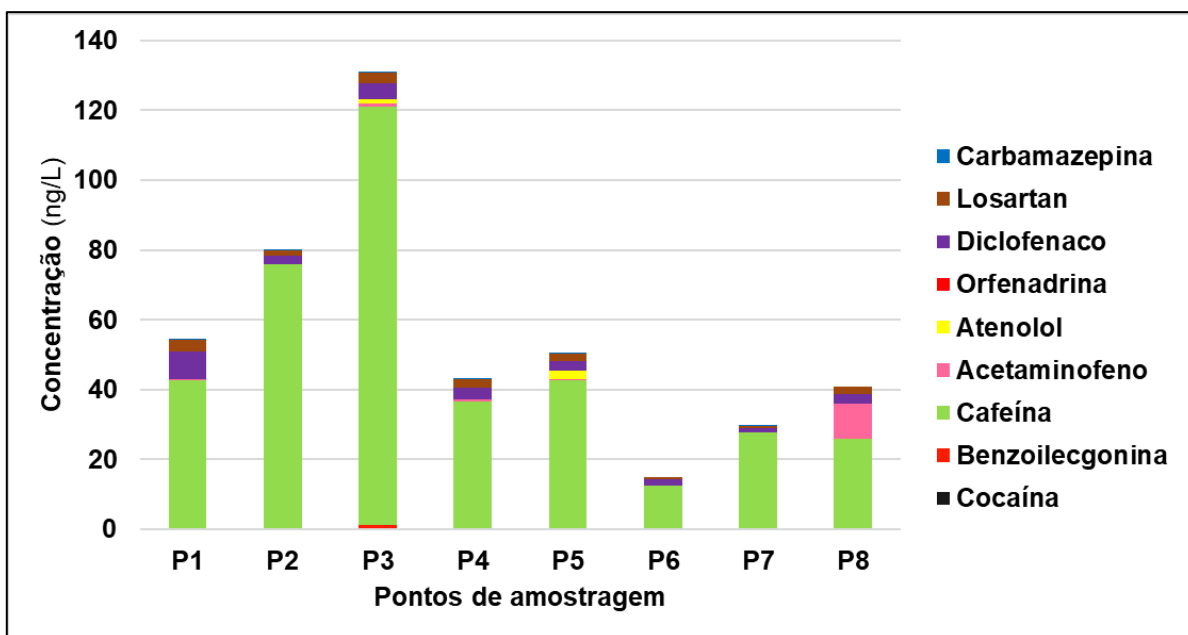


Figura 18: Níveis de concentração ambiental de PPCP's, por classe terapêutica e pontos de amostragem (P), em águas marinhas na região costeira de Santa Catarina, Brasil.

O maior número de compostos foi detectado nos pontos P3 e P5, pertencentes ao Litoral Centro-Norte e Centro, respectivamente. Nestes pontos também foram constatadas as maiores concentrações de PPCP's (67% dos valores mais elevados).

No ponto P3 foi constatada a maior ocorrência PPCP's, com um total de 12 compostos identificados. Neste ponto também foi encontrada a maior concentração de cafeína (119,80 ng/L). No ponto P5, foram identificados 10 compostos. Neste ponto também foi encontrada a maior concentração de atenolol (2,50 ng/L), quando comparada ao obtido nos demais pontos de amostragem.

A cafeína foi detectada em todos os pontos de amostragem ao longo do litoral de Santa Catarina. Este fator pode ser um forte indicador da contaminação das águas por esgoto não tratado adequadamente (Li et al. 2020). Teores elevados de cafeína associados à presença de

efluente sanitário, foram encontrados em águas interiores e costeiras do Brasil e em diversas partes do mundo, sendo sugerido pelos autores, que a cafeína possa vir a ser utilizada como um dos indicadores da atividade antrópica (Li et al. 2020; Rigueto et al. 2020; Roveri et al. 2020a). Dados da Agência Nacional de Águas – ANA, apresentados no Atlas Esgotos, mostram que o estado de Santa Catarina possui um índice de cobertura de tratamento de esgotos, com apenas 24% da população atendida (ANA, 2021). A presença da cafeína em quantidades significativas no ambiente aquático, pode estar associada ao consumo de café e de chá, bebidas largamente apreciadas em todo o Brasil (Souza et al. 2013). Embora as concentrações detectadas neste estudo tenham sido baixas em decorrência da dispersão estuariana e, na ausência de informações adicionais para avaliar com segurança a real influência deste composto no meio aquático, gera-se uma preocupação com as consequências do aumento da concentração de cafeína para a biota (Korekar et al. 2020).

As concentrações de acetaminofeno (0,212 ng/L – 10,040 ng/L) e diclofenaco (1,398 ng/L – 7,920 ng/L) encontradas neste estudo são similares às concentrações encontradas em outras áreas de estudos [e.g. Roveri et al. 2020b (0,0014 ng/L a 1,4000 ng/L); Ojemaye & Petrick, 2021 (3,7 ng/L a 4,18 ng/L)].

As demais drogas identificadas, losartan, atenolol, orfenadrina, carbamazepina, valsartan e propranolol, apresentaram valores menores, considerados baixos quando comparados aos valores obtidos em outros estudos (Cortez et al. 2018; Roveri et al. 2020a; Roveri et al. 2020b; Yang et al. 2020). Porém o fato de terem sido quantificados, demonstra que possuem significância na análise ambiental. Baixos valores obtidos em ambiente marinho podem ser reflexo de diluição ou processos de degradação, que necessitam ser levados em consideração na avaliação efetuada (Biel-Maeso et al. 2018).

Ainda neste sentido, outros fatores como a bioacumulação e a mistura de compostos no meio aquoso, gerando outros metabólitos, pode magnificar os efeitos destes poluentes sobre o ambiente, devendo então ser alvo de preocupação e monitoramento frequente (Cizmas et al. 2015; Yin et al. 2017; Brew et al. 2020). No Sul do Brasil, águas residuárias hospitalares foram investigadas por Wielens Becker et al., (2020), identificando 43 PPCP's e 31 metabólicos, mostrando a dinâmica da transformação destes compostos no meio e, por meio do uso de modelagem in silico QSAR (*quantitative structure-activity relationship*),

prevendo o efeito de ambos, compostos e metabólicos, em razão da degradabilidade, como potenciais compostos bioacumuladores e tóxicos ao meio ambiente e à saúde humana.

Em quase todos os pontos de amostragem, os compostos detectados com maior frequência e, em maior quantidade foram a cafeína, o diclofenaco e o losartan, tendo sido detectados os valores máximos nos pontos de amostragem localizados no Litoral Norte (P1 e P2) e Centro-Norte (P3). Estes pontos de amostragem sofrem influência de grandes rios e da maior bacia hidrográfica do SVA, a Bacia Hidrográfica do Itajaí e de duas das maiores cidades do estado, nomeadamente Blumenau (309.011 habitantes) e Joinville (515.288 habitantes) (IBGE, 2010). Os valores obtidos, associados a maior concentração de pessoas nestes locais, permite sugerir, que a presença dos PPCP's em águas costeiras de Santa Catarina, se deve, principalmente, pela contribuição de esgotos domésticos descartados para o oceano através de emissários ou por deságue de águas doces interiores (Dafouz et al. 2018), sendo esta, a principal via de contaminação do ambiente aquático por estes potenciais poluentes (Biel-Maeso et al. 2018; Li et al. 2020; Rigueto et al. 2020).

3.3.3 Avaliação do risco ecológico

A Tabela 16 apresenta os valores de RQ para os 9 PPCP's que foram detectados e quantificados. Os resultados mostram a seguinte tendência: (I) em relação à toxicidade aguda, nove dos compostos, mostraram nenhuma toxicidade para algas, crustáceos e peixes, enquanto três deles (e.g. cafeína, diclofenaco e losartan), apresentaram toxicidade de baixa a moderada. A cafeína apresentou toxicidade baixa para crustáceos e, junto com diclofenaco, apresentou toxicidade baixa para peixes. Losartan apresentou toxicidade moderada para crustáceos; (II) em relação à toxicidade crônica, sete dos compostos mostraram nenhuma toxicidade para algas, crustáceos e peixes, enquanto dois deles (e.g. cafeína e acetaminofeno) apresentaram toxicidade baixa e moderada para algas e peixes. A cafeína apresentou toxicidade baixa para algas, enquanto o acetaminofeno apresentou toxicidade moderada para peixes.

Estes compostos podem causar efeitos deletérios no ambiente aquático. A cafeína em concentrações ambientalmente relevantes promove efeitos como a letalidade, estresse oxidativo e peroxidação lipídica (Li et al. 2020). Diclofenaco testado em embriões de

mexilhão (*Mitylus galloprivincialis*) afetou processos enzimáticos de transcrição do gene e promoveu a má formação da estrutura física da concha (Balbi et al. 2018). Losartan está presente na urina em concentrações significativas, em torno de 35% (Guateque-Londoño et al. 2020). Não sendo totalmente removido em ETARs (Gurke et al. 2015), provoca efeitos citotóxicos em organismos aquáticos (Cortez et al. 2018).

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

Tabela 16: Resultados da avaliação do risco ecológico relativos aos fármacos das diferentes classes terapêuticas e drogas ilícitas (cocaína e seu metabólito benzoilecgonina) detectados em águas costeiras do Estado de Santa Catarina, Brasil. A tabela apresenta: (i) nome de cada composto; (ii) concentração ambiental máxima medida no corpo d'água: MEC (do inglês *Maximum Environmental Concentration*) (expressas em ng/L); (iii) dados de toxicidade aguda e crônica: [(nível trófico, organismo/espécie teste, parâmetro ecotoxicológico (*Endpoint*) e as concentrações expressas em ng/L)]; (iv) Fator de avaliação (FA); (v) concentrações previsivelmente sem efeitos: PNEC (*Predicted No Effect Concentration*) (expressas em ng/L) e as respectivas referências, e (vi) o quociente de risco: RQ (*Risk Quociente*). Os dados laboratoriais de toxicidade foram obtidos de vários trabalhos publicados (Referências). Na ausência de dados laboratoriais, os dados foram estimados a partir do programa ECOSAR. Nota: água doce (1); água do mar (2); EC10 (10% *Effective Concentration*); EC50 (50% *Effective Concentration*); LC50 (*Lethal Concentration 50%*); NOEC (*No Observed Effect Concentration*); LOEC (*Lowest Observed Effect Concentration*). Para obter mais detalhes, consulte os Materiais e Métodos.

Dados de Toxicidade										
Composto	MEC	Nível trófico	Organismos/espécies	Endpoint	Concentrações (ng/L)	FA	PNEC	Referências	RQ	
	(ng/L)						(ng/L)			
Carbamazepina	0,27	Agudo	Algas	<i>Skeletonema marinoi</i> ⁽²⁾	72h EC50	1,00E+08	10000	1,00E+04	Minguez et al. 2014	<0,01
			Crustáceos	<i>Artemia salina</i> ⁽²⁾	48h EC50	1,00E+08		1,00E+04	Minguez et al. 2014	<0,01
			Peixes	<i>Oryzias latipes</i> ⁽¹⁾	48h EC50	3,52E+07		3,52E+02	Kim et al. 2009	<0,01
		Crônico	Algas	<i>Lemna gibba</i> ⁽¹⁾	LOEC/2	5,00E+05	100	5,00E+03	Brain et al. 2004	<0,01
			Crustáceos	<i>Ceriodaphnia dubia</i> ⁽¹⁾	NOEC	2,50E+04		2,50E+02	Ferrari et al. 2003	<0,01
			Peixes	<i>Danio rerio</i> ⁽¹⁾	NOEC	2,50E+07		2,50E+05	Ferrari et al. 2003	<0,01
Cafeína	119,80	Agudo	Algas	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> ⁽¹⁾	72h LC50	3,39E+08	10000	3,39E+05	Blaise et al. 2006	<0,01
			Crustáceos	<i>Daphnia dubia</i> ⁽¹⁾	48h LC50	5,00E+07		5,00E+03	Moore et al. 2008	0,02
			Peixes	<i>Pimephales promelas</i> ⁽¹⁾	48h LC50	8,00E+07		8,00E+03	Moore et al. 2008	0,01
		Crônico	Algas	<i>Lemna gibba</i> ⁽¹⁾	LOEC/2	5,00E+05	100	5,00E+03	Brain et al. 2004	0,02
			Crustáceos	<i>Ceriodaphnia dubia</i> ⁽¹⁾	NOEC	2,00E+07		2,00E+05	Brain et al. 2004	<0,01
			Peixes	<i>Pimephales promelas</i> ⁽¹⁾	NOEC	3,00E+07		3,00E+05	Brain et al. 2004	<0,01
Cocaína	0,17	Agudo	Algas	Alga verde ⁽¹⁾	96h EC50	4,35E+06	10000	4,35E+02	ECOSAR	<0,01
			Crustáceos	Dáfnia ⁽¹⁾	48h LC50	5,48E+06		5,48E+02	ECOSAR	<0,01

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

		Peixes	Peixe ⁽²⁾	96h LC50	4,86E+07		4,86E+03	ECOSAR	<0,01
		Algas	Alga verde ⁽¹⁾		1,46E+06		1,46E+04	ECOSAR	<0,01
		Crônico Crustáceos	Mysida ⁽²⁾	$10^{([\log(\text{LOEC} \times \text{NOEC})]/2)}$	2,29E+09	100	2,29E+07	ECOSAR	<0,01
		Peixes	Peixe ⁽²⁾		7,18E+06		7,18E+04	ECOSAR	<0,01
Benzoilecgonina	1,09	Algas	Alga verde ⁽¹⁾	96h EC50	1,20E+10		1,20E+06	ECOSAR	<0,01
		Agudo Crustáceos	Mysida ⁽²⁾	96h LC50	3,14E+12	10000	3,14E+08	ECOSAR	<0,01
		Peixes	Peixe ⁽²⁾	96h LC50	6,24E+11		6,24E+07	ECOSAR	<0,01
		Algas	Alga verde ⁽¹⁾		3,03E+09		3,03E+05	ECOSAR	<0,01
		Crônico Crustáceos	Mysida ⁽²⁾	$10^{([\log(\text{LOEC} \times \text{NOEC})]/2)}$	2,00E+13	100	2,00E+11	ECOSAR	<0,01
		Peixes	Peixe ⁽¹⁾		4,92E+09		4,92E+05	ECOSAR	<0,01
Acetaminofeno	10,04	Algas	<i>Phaeodactylum tricornutum</i> ⁽²⁾	72h EC50	2,39E+08		2,39E+04	Claessens et al. 2011)	<0,01
		Agudo Crustáceos	<i>Artemia salina</i> ⁽²⁾	48h EC50	1,00E+08	10000	1,00E+04	Minguez et al. 2014	<0,01
		Peixes	<i>Oryzias latipes</i> ⁽¹⁾	48h EC50	2,66E+08		2,66E+04	Kim et al. 2007	<0,01
		Algas	<i>Phaeodactylum tricornutum</i> ⁽²⁾	72h EC10	7,21E+07		7,21E+05	Claessens et al. 2013	<0,01
		Crônico Crustáceos	<i>Daphnia magna</i> ⁽¹⁾	NOEC	4,03E+05	100	4,03E+03	Kim et al. 2009	<0,01
		Peixes	<i>Danio rerio</i> ⁽¹⁾	LOEC/2	5,00E+03		5,00E+01	Galus et al. 2013	0,20
Diclofenaco	7,92	Algas	<i>Dunaliella tertiolecta</i> ⁽²⁾	96h EC50	1,86E+08		1,86E+04	DeLorenzo e Fleming, 2007	<0,01
		Agudo Crustáceos	<i>Artemia salina</i> ⁽²⁾	48h EC50	1,00E+08	10000	1,00E+04	Minguez et al. 2014	<0,01
		Peixes	<i>Danio rerio</i> ⁽¹⁾	72h LC50	7,80E+06		7,80E+02	Van den Brandhof e Montforts 2010	0,01
		Algas	<i>Lemna minor</i> ⁽¹⁾	NOEC	3,75E+06		3,75E+04	Cleuvers, 2003	<0,01
		Crônico Crustáceos	<i>Ceriodaphnia dubia</i> ⁽¹⁾	NOEC	1,00E+06	100	1,00E+04	Ferrari et al. 2003	<0,01
		Peixes	<i>Danio rerio</i> ⁽¹⁾	NOEC	4,00E+06		4,00E+04	Ferrari et al. 2003	<0,01
Orfenadrina	0,09	Algas	<i>Lemna minor</i> ⁽¹⁾	168h EC50	1,20E+07		1,20E+03	Kaza et al. 2009	<0,01
		Agudo Crustáceos	<i>Artemia salina</i> ⁽²⁾	24h EC50	4,50E+07	10000	4,50E+03	Calleja et al. 1994	<0,01
		Peixes	Peixe ⁽¹⁾	96h LC50	4,24E+07		4,24E+03	ECOSAR	<0,01

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

		Algas	Alga verde ⁽¹⁾		1,32E+05		1,32E+03	ECOSAR	<0,01
		Crônico Crustáceos	Dáfnia ⁽¹⁾	$10^{([\log(\text{LOEC} \times \text{NOEC})]/2)}$	6,10E+04	100	6,10E+02	ECOSAR	<0,01
		Peixes	Peixe ⁽¹⁾		1,37E+05		1,37E+03	ECOSAR	<0,01
Atenolol	2,50	Algas	<i>Phaeodactylum tricornutum</i> ⁽²⁾	72h EC50	2,62E+08		2,62E+04	Claessens et al. 2013	<0,01
		Agudo Crustáceos	<i>Artemia salina</i> ⁽²⁾	48h EC50	1,00E+08	10000	1,00E+04	Minguez et al. 2014	<0,01
		Peixes	<i>Oryzias latipes</i> ⁽¹⁾	96h LC50	1,00E+08		1,00E+04	Kim et al. 2009	<0,01
	Crônico Crustáceos	Algas	<i>Phaeodactylum tricornutum</i> ⁽²⁾	72h EC10	3,30E+06		3,30E+04	Claessens et al. 2013	<0,01
		Crustáceos	<i>Daphnia magna</i> ⁽¹⁾	NOEC	1,48E+06	100	1,48E+04	Küster et al. 2010	<0,01
		Peixes	<i>Pimephales promelas</i> ⁽¹⁾	NOEC	1,00E+06		1,00E+04	Winter et al. 2008	<0,01
Losartan	3,20	Algas	<i>Lemna minor</i> ⁽¹⁾	96h EC50	6,46E+07		6,46E+03	Godoy et al. 2015	<0,01
		Agudo Crustáceos	<i>Daphnia magna</i> ⁽¹⁾	48h LC50	331000	10000	3,31E+01	FDA, 2012	0,10
		Peixes	<i>Pimephales promelas</i> ⁽¹⁾	48h LC50	1,00E+09		1,00E+06	FDA, 2012	<0,01
	Crônico Crustáceos	Algas	Alga verde ⁽¹⁾		1,64E+06		1,64E+04	ECOSAR	<0,01
		Crustáceos	Dáfnia ⁽¹⁾	$10^{([\log(\text{LOEC} \times \text{NOEC})]/2)}$	5,55E+05	100	5,55E+03	ECOSAR	<0,01
		Peixes	Peixe ⁽¹⁾		2,94E+05		2,94E+03	ECOSAR	<0,01

De acordo com a literatura consultada, os valores de cafeína encontrados neste estudo, em geral, não afetam de modo agudo o meio aquático (Gray et al. 2021). Porém, o fato de ter sido detectada com frequências e em todos os pontos de amostragem, e sua ligação direta com a atividade humana, sugere o uso da cafeína como um potencial indicador da presença de contaminação por descargas de efluentes sanitários (Henderson, 2020; Riguetto et al. 2020; Li et al. 2020). A bioacumulação é outro fator importante a ser levando em consideração pois representa a probabilidade de efeito crônico adverso sobre os organismos aquáticos, face ao aumento da concentração do composto na cadeia trófica. Investigações realizadas nos últimos anos avaliaram a presença da cafeína em tecidos de organismos, como peixes, moluscos, algas e comunidade perifítica, sugerindo bioacumulação (Li et al. 2020; Sousa et al. 2021). Estudos realizados por Dafouz et al., (2018) constataram que, a presença de cafeína em quantidades significativas, resultando num alto quociente de risco de exposição crônica, indicam alta probabilidade de efeitos adversos no ambiente aquático (Pires et al. 2016; Santos-Silva et al. 2018; Godoi et al. 2020).

A presença e concentração reportada de acetaminofeno sugere um risco considerado moderado para peixes. A toxicidade causada pelo acetaminofeno é geralmente mediada por espécies reativas de oxigênio e pode resultar em múltiplos efeitos, que vão desde a desnaturação de proteínas até a peroxidação lipídica e danos no DNA (Antunes et al. 2013), podendo desencadear como tal efeitos de stress oxidativo nestes organismos (Nunes et al. 2014). Um estudo em indivíduos da espécie gastrópode *Phorcus lineatus*, mostrou que, níveis relativamente baixos desse composto, podem exercer mudanças adaptativas com consequências imprevisíveis (Almeida & Nunes, 2019).

O diclofenaco apresentou risco baixo para peixes. Porém, avaliações existentes, sobre o efeito potencial deste fármaco no ambiente sugerem que a presença do diclofenaco e seus metabólitos, podem representar um alto risco devido às interações sinérgicas deste, com os contaminantes existentes no meio (Sathishkumar et al. 2019). Efeitos toxicológicos testados em cadeia trófica, para peixes do tipo *Solea senegalensis*, alimentados com vermes (*Hediste diversicolor*), expostos ao diclofenaco, acusaram diminuição significativa nas atividades das enzimas, catalase e acetilcolinesterase, sugerindo que a exposição ao diclofenaco, pode causar modificações fisiológicas significativas em organismos aquáticos (Nunes et al. 2020). Exposição de embriões e larvas de peixe

(*Danio rerio*) ao diclofenaco, foi avaliada por Bio & Nunes, (2020), mostrando que houve estresse oxidativo. A biotransformação do diclofenaco em organismos aquáticos (e.g. *Gammarus pulex* e *Hyalella azteca*), foi avaliada por Fu et al., (2020) e mostrou que produz metabólitos metilados, mais bioacumulativos e tóxicos, nestes organismos, em peixes e em humanos.

Losartan mostrou risco moderado de toxicidade aguda para crustáceos. Efeito biológico de losartan em moluscos do tipo mexilhão *Perna perna*, foi avaliado na Baía de Santos, São Paulo, Brasil, tendo encontrado efeitos citotóxicos nas brânquias e hemócitos em indivíduos expostos a concentrações de até 300 ng/L (Cortez et al. 2018), ou seja, superiores aos valores detectados neste estudo (0,432 ng/L a 3,200 ng/L). Estudo realizado por Roveri et al., (2020a) na cidade de Guarujá, São Paulo, Brasil, detectou significativa quantidade de losartan (3,6 ng/L – 548,0 ng/L) mostrando que o composto pode apresentar riscos moderados a graves para algas, crustáceos e peixes. Efeito de Losartan foi avaliado em teste de inibição com a bactéria (*Aliivibrio fischeri*) (Turek et al. 2020) e, de inibição de crescimento de pequenas plantas aquáticas (*Lemna minor*) (Godoy et al. 2015), não sendo verificado efeito tóxico significativo. Entretanto, a concentração e a toxicidade do Losartan, e de outros PPCP's, mostrou estar correlacionada com a densidade populacional e atividades agropecuárias, das bacias hidrográficas, dos locais contribuintes destes potenciais poluentes ao meio aquático, sendo, portanto, potencial risco para o ecossistema local (Osório et al. 2016).

Carbamazepina, cocaína, benzoilecgonina, orfenadrina e atenolol, não apresentam risco (RQ < 0,01) para todos os níveis tróficos testados, o que não desperta preocupação imediata em reação ao efeito tóxico destas substâncias no meio. Porém, a mistura destes compostos, entre si e, com outras substâncias presentes na água, por via de efeitos aditivos ou sinérgicos, podem causar efeitos deletérios superiores ao causado pelo composto de forma individual (Fernández et al. 2013; Di Nica et al. 2016). Exposição crônica à mistura de PPCP's, em peixes-zebra (*Danio rerio*), alterou seu metabolismo, causando uma redução significativa no índice hepatossomático, nas relações de peso intestinal e alterações histológicas no fígado e nos tecidos intestinais, além de outros efeitos observados (Hamid et al. 2021). De forma similar, mistura de PPCP's foi testada por Geiger et al., (2016) em algas de água doce (*Chlorella vulgaris*) observando que os efeitos tóxicos da mistura foram maiores do que os efeitos de cada substância individualmente.

Testes em algas (*Pseudokirchneriella subcapitata*), daphnias (*Ceriodaphia dubia*) e peixe-zebra (*Danio rerio*), utilizando 10 PPCP's, em concentração relevante, de forma independente e em mistura, mostraram que a toxicidade foi 6,5 vezes, 100 vezes e 15.000 vezes, maior do que as concentrações dos compostos individuais, para algas, daphnias e peixes, respectivamente (Watanabe et al. 2016). Outros efeitos da presença e, de misturas de PPCP's em águas, também foram observados e geram preocupação, como o aumento de bactérias e genes resistentes a antibióticos (Cizmas et al. 2015) e a formação de subcompostos mais tóxicos, como os trihalometanos, a partir dos PPCP's presentes na água tratada, na fase de cloração, em sistemas convencionais de tratamento (Ding et al. 2018).

3.4 Conclusões

A investigação realizada pretendeu avaliar, pela primeira vez, a presença e risco ecológico, de PPCP's no ambiente marinho no litoral de Santa Catarina, Brasil. Foi realizada amostragem de água do mar, em oito pontos estuarinos, situados entre os extremos Norte e Sul do litoral, em novembro de 2020 e, avaliada a presença de trinta compostos de uso farmacêutico e pessoal. A investigação detectou a presença de nove compostos, nomeadamente cafeína, acetaminofeno, diclofenaco, losartan, atenolol, benzoilecgonina, carbamazepina, cocaína e orfenadrina. A distribuição, frequência de detecção e quantidades mensuradas, para cafeína, diclofenaco, losartan, benzoilecgonina, carbamazepina e cocaína, sugerem que estes compostos são de presença constante no litoral de Santa Catarina. A avaliação do risco ecológico mostrou que cafeína, diclofenaco, losartan e acetaminofeno, apresentam riscos baixo a moderado, para os organismos aquáticos na cadeia trófica avaliada, sendo este sinal da iminência de poluição por PPCP's no litoral. Santa Catarina é um estado cujo turismo é constante, principalmente na região litorânea. A baixa taxa de coleta e tratamento de esgotos do estado de Santa Catarina, associada às tecnologias tradicionais de tratamento, permitem que poluentes emergentes como os PPCP's, sejam descartados em águas receptoras quase que integralmente, contaminando o ambiente aquático marinho. Desta forma, recomenda-se ampliar e melhorar a infraestrutura de saneamento básico, optando por tecnologias avançadas para remoção de PPCP's em águas residuárias. O estabelecimento de monitoramento periódico para os compostos PPCP's, associando-os à qualidade das águas balneares, é indicado. Além disto, ações de conscientização sobre o uso, controle e

descarte adequado de medicamentos e produtos de higiene, são de extrema importância para minimizar na fonte a descarga destes compostos para o ambiente.

3.5 Agradecimentos

Os autores são gratos a Daniel Temponi Lebre do Centro de Espectrometria de Massa Aplicada – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CEMSA, IPEN, São Paulo, Brasil) para suporte técnico em relação às análises LC – MS/MS. Correia AT foi suportado por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e Tecnologia no âmbito do projeto plurianual (UIDB/04423/2020 e UIDP/04423/2020).

3.6 Referências

- Afsa, S., Hamden, K., Lara Martin, P. A., & Mansour, H. B. (2020). Occurrence of 40 pharmaceutically active compounds in hospital and urban wastewaters and their contribution to Mahdia coastal seawater contamination. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(2), 1941–1955. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06866-5>
- Al-Farsi, R. S., Ahmed, M., Al-Busaidi, A., & Choudri, B. S. (2017). Translocation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) into plant tissues: A review. *Emerging Contaminants*, 3(4), 132–137. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2018.02.001>
- Ali, A. M., Rønning, H. T., Alarif, W., Kallenborn, R., & Al-Lihaibi, S. S. (2017). Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in effluent-dominated Saudi Arabian coastal waters of the Red Sea. *Chemosphere*, 175, 505–513. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.095>
- Almeida, F., & Nunes, B. (2019). Effects of acetaminophen in oxidative stress and neurotoxicity biomarkers of the gastropod *Phorcus lineatus*. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(10), 9823–9831. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04349-1>
- Álvarez-Ruiz, R., Andrés-Costa, M. J., Andreu, V., & Picó, Y. (2015). Simultaneous determination of traditional and emerging illicit drugs in sediments, sludges and

particulate matter. *Journal of Chromatography A*, 1405, 103–115. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.05.062>

ANA – Agência Nacional de Águas (Brasil), 2019. Atlas esgotos: despoluição de bacias hidrográficas / Agência Nacional de Águas, Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. -- Brasília: ANA, 2017. Em linha: Disponível em: < SNIS - Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos - 2019. Acesso em 2021. <ATLASESGOTOSDespoluicaoodeBaciasHidrograficas-ResumoExecutivo_livro.pdf (ana.gov.br)>

ANA – Agência Nacional de Águas (Brasil), 2011. Ministério do Meio Ambiente. Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos, p. 327, 2011. Cetesb, São Paulo, SP, Brasil. Em linha: Disponível em: <<http://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2012/GuiaNacionalDeColeta.pdf>>. Acesso em 2017

Antunes, S. C., Freitas, R., Figueira, E., Gonçalves, F., & Nunes, B. (2013). Biochemical effects of acetaminophen in aquatic species: Edible clams *Venerupis decussata* and *Venerupis philippinarum*. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(9), 6658–6666. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1784-9>

APHA – American Public Health Association, 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMWW), 22st Edition, 2012. Método 1060 B e C.

Baena-Nogueras, R. M., González-Mazo, E., & Lara-Martín, P. A. (2017). Degradation kinetics of pharmaceuticals and personal care products in surface waters: Photolysis vs biodegradation. *Science of The Total Environment*, 590–591, 643–654. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.015>

Balakrishna, K., Vijayasathy, S., Praveenkumarreddy, Y., Gopal, C., Eaglesham, G., Jiang, H., & Bhat, K. (2018). *First report of pharmaceuticals and personal care products in the sea-ice of Larsemann Hills, Eastern Antarctica*. Dioxin 2018, Krakow, Poland. <https://eprints.manipal.edu/152968/>

Balbi, T., Montagna, M., Fabbri, R., Carbone, C., Franzellitti, S., Fabbri, E., & Canesi, L. (2018). Diclofenac affects early embryo development in the marine bivalve *Mytilus galloprovincialis*. *Science of The Total Environment*, 642, 601–609. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.125>

Bartrons, M., & Peñuelas, J. (2017). Pharmaceuticals and Personal-Care Products in Plants. *Trends in Plant Science*, 22(3), 194–203. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2016.12.010>

Behera, S. K., Kim, H. W., Oh, J.-E., & Park, H.-S. (2011). Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of The Total Environment*, 409(20), 4351–4360. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.015>

Beretta, M., Britto, V., Tavares, T. M., da 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>

Biel-Maeso, M., Baena-Nogueras, R. M., Corada-Fernández, C., & Lara-Martín, P. A. (2018). Occurrence, distribution and environmental risk of pharmaceutically active compounds (PhACs) in coastal and ocean waters from the Gulf of Cadiz (SW Spain). *Science of The Total Environment*, 612, 649–659. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.279>

Bio, S., & Nunes, B. (2020). Acute effects of diclofenac on zebrafish: Indications of oxidative effects and damages at environmentally realistic levels of exposure. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 78, 103394. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2020.103394>

Blaise, C., Gagné, F., Eullaffroy, P., & Férard, J.-F. (2006). Ecotoxicity of selected pharmaceuticals of urban origin discharged to the Saint-Lawrence river (Québec, Canada): A review. Ecotoxicity of selected pharmaceuticals of urban origin discharged to the Saint-Lawrence river (Québec, Canada): a review. *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*. <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=DJ2012060278>

Brain, R. A., Johnson, D. J., Richards, S. M., Hanson, M. L., Sanderson, H., Lam, M. W., Young, C., Mabury, S. A., Sibley, P. K., & Solomon, K. R. (2004). Microcosm evaluation of the effects of an eight pharmaceutical mixture to the aquatic macrophytes *Lemna gibba* and *Myriophyllum sibiricum*. *Aquatic Toxicology*, 70(1), 23–40. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2004.06.011>

Brew, D. W., Black, M. C., Santos, M., Rodgers, J., & Henderson, W. M. (2020). Metabolomic Investigations of the Temporal Effects of Exposure to Pharmaceuticals and Personal Care Products and Their Mixture in the Eastern Oyster (*Crassostrea virginica*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 39(2), 419–436. <https://doi.org/10.1002/etc.4627>

Calleja, M. C., Persoone, G., & Geladi, P. (1994). Comparative acute toxicity of the first 50 Multicentre Evaluation of In Vitro Cytotoxicity chemicals to aquatic non-vertebrates. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 26(1), 69–78. <https://doi.org/10.1007/BF00212796>

Chaves, M. de J. S., Barbosa, S. C., & Primel, E. G. (2021). Emerging contaminants in Brazilian aquatic environment: Identifying targets of potential concern based on occurrence and ecological risk. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15245-y>

Chen, H., Chen, W., Guo, H., Lin, H., & Zhang, Y. (2021). Pharmaceuticals and personal care products in the seawater around a typical subtropical tourist city of China and associated ecological risk. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(18), 22716–22728. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12335-1>

Chiavelli, H. G. R., Torrecilhas, A. R., Sella, M. R., Cardoso, M. A. P., & Martin, D. R. ([s.d.]). *Remoção de fármacos por adsorção em carvão ativado granular e pulverizado em águas de abastecimento*. 12. IX Congresso Brasileiro de Engenharia de Produção. Ponta Grossa, PR, Brasil, 2019. <10212019_141054_5dadea9a06738.pdf (aprepro.org.br)>

Cizmas, L., Sharma, V. K., Gray, C. M., & McDonald, T. J. (2015). Pharmaceuticals and personal care products in waters: Occurrence, toxicity, and risk. *Environmental Chemistry Letters*, 13(4), 381–394. <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0524-4>

Claessens, M., Vanhaecke, L., Wille, K., & Janssen, C. R. (2013). Emerging contaminants in Belgian marine waters: Single toxicant and mixture risks of pharmaceuticals. *Marine Pollution Bulletin*, 71(1), 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.03.039>

Cleuvers, M. (2003). Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicology Letters*, 142(3), 185–194. [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(03\)00068-7](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(03)00068-7)

CMED – Câmara de Regulação do Mercado de Medicamentos, 2021. Anuário Estatístico do Mercado Farmacêutico. ANVISA, Brasília. Em linha: Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/>>. CMED publica o Anuário Estatístico do Mercado Farmacêutico – Edição Comemorativa 2019/2020 — Português (Brasil) (www.gov.br). Acesso em Julho de 2021.

Cortez, F. S., Souza, L. da S., Guimarães, L. L., Almeida, J. E., Pusceddu, F. H., Maranhão, L. A., Mota, L. G., Nobre, C. R., Moreno, B. B., Abessa, D. M. de S., Cesar, A., Santos, A. R., & Pereira, C. D. S. (2018). Ecotoxicological effects of losartan on the brown mussel *Perna perna* and its occurrence in seawater from Santos Bay (Brazil). *Science of The Total Environment*, 637–638, 1363–1371. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.069>

Costa Junior, I. L., Pletsch, A. L., & Torres, Y. R. (2014). Occurrence of Antidepressant Drugs in the Environment—A Review. *Revista Virtual de Química*, 6(5). <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140092>

Dafouz, R., Cáceres, N., Rodríguez-Gil, J. L., Mastroianni, N., López de Alda, M., Barceló, D., de Miguel, Á. G., & Valcárcel, Y. (2018). Does the presence of caffeine in the marine environment represent an environmental risk? A regional and global study. *Science of The Total Environment*, 615, 632–642. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.155>

Daughton, C. G. (2007). Chapter 1 Pharmaceuticals in the environment: Sources and their management. In M. Petrović & D. Barceló (Orgs.), *Comprehensive Analytical Chemistry* (Vol. 50, p. 1–58). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(07\)50001-2](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(07)50001-2)

de Sousa, M. L., dos Santos, D. Y. A. C., Chow, F., & Pompêo, M. L. M. (2021). Caffeine as a contaminant of periphyton: Ecological changes and impacts on primary producers. *Ecotoxicology*, 30(4), 599–609. <https://doi.org/10.1007/s10646-021-02381-x>

Del Rosario, K. L., Mitra, S., Humphrey, C. P., & O'Driscoll, M. A. (2014). Detection of pharmaceuticals and other personal care products in ground water beneath and adjacent to onsite wastewater treatment systems in a coastal plain shallow aquifer. *Science of The Total Environment*, 487, 216–223. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.135>

DeLorenzo, M. E., & Fleming, J. (2008). Individual and Mixture Effects of Selected Pharmaceuticals and Personal Care Products on the Marine Phytoplankton Species *Dunaliella tertiolecta*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 54(2), 203–210. <https://doi.org/10.1007/s00244-007-9032-2>

Di Nica V, Villa S, Finizio A (2016) Toxicity of individual pharmaceuticals and their mixtures to *Aliivibrio fischeri*: experimental results for single compounds and considerations of their mechanisms of action and potential acute effects on aquatic organisms. *Environ Toxicol Chem* 36(3):807–814. <https://doi.org/10.1002/etc.3568>

Diamanti, K., Aalizadeh, R., Alygizakis, N., Galani, A., Mardal, M., & Thomaidis, N. S. (2019). Wide-scope target and suspect screening methodologies to investigate the occurrence of new psychoactive substances in influent wastewater from Athens. *Science of The Total Environment*, 685, 1058–1065. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.173>

Ding, S., Chu, W., Bond, T., Wang, Q., Gao, N., Xu, B., & Du, E. (2018). Formation and estimated toxicity of trihalomethanes, haloacetonitriles, and haloacetamides from the chlor(am)ination of acetaminophen. *Journal of Hazardous Materials*, 341, 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.049>

Ebele, A. J., Abou-Elwafa Abdallah, M., & Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*, 3(1), 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>

Ekpeghere, K. I., Sim, W.-J., Lee, H.-J., & Oh, J.-E. (2018). Occurrence and distribution of carbamazepine, nicotine, estrogenic compounds, and their transformation products in

wastewater from various treatment plants and the aquatic environment. *Science of The Total Environment*, 640–641, 1015–1023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.218>

EMA - European Medicines Agency, Committee for Medicinal Products for Human use (CHMP), 2006. Guideline on the Environmental Risk Assessment of Medicinal Products for Human use. Doc. Ref.: EMEA/CHMP/SWP/4447/00 corr 1, London, UK.

Emnet, P., Gaw, S., Northcott, G., Storey, B., & Graham, L. (2015). Personal care products and steroid hormones in the Antarctic coastal environment associated with two Antarctic research stations, McMurdo Station and Scott Base. *Environmental Research*, 136, 331–342. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.10.019>

Evgenidou, E. N., Konstantinou, I. K., & Lambropoulou, D. A. (2015). Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review. *Science of The Total Environment*, 505, 905–926. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.021>

FDA – U.S. Food and Drug Administration, 2012. Center for drug evaluation and research. Approach Package for: Application number 20-386/S-019 and 029. Environment Assesment/ Fonsi. p.8.

Fernández, C., Carbonell, G., & Babín, M. (2013). Effects of individual and a mixture of pharmaceuticals and personal-care products on cytotoxicity, EROD activity and ROS production in a rainbow trout gonadal cell line (RTG-2). *Journal of Applied Toxicology*, 33(11), 1203–1212. <https://doi.org/10.1002/jat.2752>

Ferrari, B., Paxéus, N., Giudice, R. L., Pollio, A., & Garric, J. (2003). Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: Study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 55(3), 359–370. [https://doi.org/10.1016/S0147-6513\(02\)00082-9](https://doi.org/10.1016/S0147-6513(02)00082-9)

FIESC – Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina, 2020. Observatório. Economia de Santa Catarina. Em linha: Disponível em: < <https://www.observatoriofiesc.com.br/resumo-executivo>>. Acesso em: 2020.

FIESC – Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina, 2021. Observatório. Economia de Santa Catarina. Em linha: Disponível em: <SC em Dados | Observatório FIESC>. Acesso em: 2021.

Filho, N. H. H. (2003). Setorização da Província Costeira de Santa Catarina em base aos aspectos geológicos, geomorfológicos e geográficos. *Geosul*, 18(35), 71–98. Em linha: Disponível em <Setorização da Província Costeira de Santa Catarina em base aos aspectos geológicos, geomorfológicos e geográficos | Geosul (ufsc.br)>. Acesso em 2021.

Fontes, M. K., de Campos, B. G., Cortez, F. S., Pusceddu, F. H., Moreno, B. B., Maranhão, L. A., Lebre, D. T., Guimarães, L. L., & Pereira, C. D. S. (2019). Seasonal monitoring of cocaine and benzoylecgonine in a subtropical coastal zone (Santos Bay, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 149, 110545. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110545>

Freitas, L. de A. A., & Radis-Baptista, G. (2021). Pharmaceutical Pollution and Disposal of Expired, Unused, and Unwanted Medicines in the Brazilian Context. *Journal of Xenobiotics*, 11(2), 61–76. <https://doi.org/10.3390/jox11020005>

Fu, Q., Fedrizzi, D., Kosfeld, V., Schlechtriem, C., Ganz, V., Derrer, S., Rentsch, D., & Hollender, J. (2020). Biotransformation Changes Bioaccumulation and Toxicity of Diclofenac in Aquatic Organisms. *Environmental Science & Technology*, 54(7), 4400–4408. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07127>

Galus, M., Kirischian, N., Higgins, S., Purdy, J., Chow, J., Rangaranjan, S., Li, H., Metcalfe, C., & Wilson, J. Y. (2013). Chronic, low concentration exposure to pharmaceuticals impacts multiple organ systems in zebrafish. *Aquatic Toxicology*, 132–133, 200–211. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2012.12.021>

Geiger, E., Hornek-Gausterer, R., & Saçan, M. T. (2016). Single and mixture toxicity of pharmaceuticals and chlorophenols to freshwater algae *Chlorella vulgaris*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 129, 189–198. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.03.032>

Ghoshdastidar AJ, Fox S, Tong AZ (2015) The presence of the top pre- 973 scribed pharmaceuticals in treated sewage effluents and receiving 974 waters in Southwest Nova Scotia, Canada. *Environ Sci Pollut Res* 22(1):689–700. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3400-z>

Godoi, F. G. A., Muñoz-Peñuela, M., Gomes, A. D. O., Tolussi, C. E., Brambila-Souza, G., Branco, G. S., Lo Nostro, F. L., & Moreira, R. G. (2020). Endocrine disruptive action of diclofenac and caffeine on *Astyanax altiparanae* males (Teleostei: Characiformes: Characidae). *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 231, 108720. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2020.108720>

Godoy, A. A., Kummrow, F., & Pamplin, P. A. Z. (2015). Ecotoxicological evaluation of propranolol hydrochloride and losartan potassium to *Lemna minor* L. (1753) individually and in binary mixtures. *Ecotoxicology*, 24(5), 1112–1123. <https://doi.org/10.1007/s10646-015-1455-3>

Goldstein, M., Shenker, M., & Chefetz, B. (2014, abril 30). *Insights into the Uptake Processes of Wastewater-Borne Pharmaceuticals by Vegetables* (world) [Research-article]. American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/es5008615>

Gray, I., Green-Gavrielidis, L. A., & Thornber, C. (2021). Effect of caffeine on the growth and photosynthetic efficiency of marine macroalgae. *Botanica Marina*, 64(1), 13–18. <https://doi.org/10.1515/bot-2020-0055>

Guateque-Londoño, J. F., Serna-Galvis, E. A., Ávila-Torres, Y., & Torres-Palma, R. A. (2020). Degradation of Losartan in Fresh Urine by Sonochemical and Photochemical Advanced Oxidation Processes. *Water*, 12(12), 3398. <https://doi.org/10.3390/w12123398>

Gurke, R., Röbber, M., Marx, C., Diamond, S., Schubert, S., Oertel, R., & Fauler, J. (2015). Occurrence and removal of frequently prescribed pharmaceuticals and corresponding metabolites in wastewater of a sewage treatment plant. *Science of The Total Environment*, 532, 762–770. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.067>

Hamid, N., Junaid, M., Wang, Y., Pu, S.-Y., Jia, P.-P., & Pei, D.-S. (2021). Chronic exposure to PPCPs mixture at environmentally relevant concentrations (ERCs) altered carbohydrate and lipid metabolism through gut and liver toxicity in zebrafish. *Environmental Pollution*, 273, 116494. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116494>

Heinz, D., Moreno, G. C. de L., & Hein, N. (2020). O saneamento básico nos municípios de Santa Catarina: Uma análise cluster. *COLÓQUIO - Revista do Desenvolvimento Regional*, 18(1), 1–15. <https://doi.org/10.26767/coloquio.v18i1.1888>

Henderson, A., Ng, B., Landeweer, S., Quinete, N., & Gardinali, P. (2020). Assessment of Sucralose, Caffeine and Acetaminophen as Anthropogenic Tracers in Aquatic Systems Across Florida. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 105(3), 351–357. <https://doi.org/10.1007/s00128-020-02942-6>

Hernando, M. D., Mezcua, M., Fernández-Alba, A. R., & Barceló, D. (2006). Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 69(2), 334–342. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.09.037>

Huber, S., Remberger, M., Kaj, L., Schlabach, M., Jörundsdóttir, H. Ó., Vester, J., Arnórsson, M., Mortensen, I., Schwartzon, R., & Dam, M. (2016). A first screening and risk assessment of pharmaceuticals and additives in personal care products in waste water, sludge, recipient water and sediment from Faroe Islands, Iceland and Greenland. *Science of The Total Environment*, 562, 13–25. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.063>

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2010. Censo Ibge, 2010. Em linha: Disponível em: < <https://censo2010.ibge.gov.br>>. Acesso em 2017.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2020. Cidades e Estados: Santa Catarina. Em linha: Disponível em: < <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/sc/>>. Acesso em 2020.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, 2011. Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. Rio de Janeiro, Brasil. DOQ-CGCRE-008.

Kallenborn, R., Brorström-Lundén, E., Reiersen, L.-O., & Wilson, S. (2018). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Arctic environments: Indicator contaminants for assessing local and remote anthropogenic sources in a pristine ecosystem in change. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(33), 33001–33013. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9726-6>

Karnjanapiboonwong, A., Suski, J. G., Shah, A. A., Cai, Q., Morse, A. N., & Anderson, T. A. (2011). Occurrence of PPCPs at a Wastewater Treatment Plant and in Soil and

Groundwater at a Land Application Site. *Water, Air, & Soil Pollution*, 216(1), 257–273. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0532-8>

Kaza, M., Nalecz-Jawecki, G., Sawicki, J. (2007). The Toxicity Of Selected Pharmaceuticals To The Aquatic Plant *Lemna Minor*. *Fresenius Environmental Bulletin* 16(5):524-531

Keerthanan, S., Jayasinghe, C., Biswas, J. K., & Vithanage, M. (2021). Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) in the environment: Plant uptake, translocation, bioaccumulation, and human health risks. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51(12), 1221–1258. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1753634>

Kim, J. W., Yoon, S. M., Lee, S. J., Narumiya, M., Nakada, N., Han, I. S., & Tanaka, H. (2012). *Occurrence and Fate of PPCPs Wastewater Treatment Plants in Korea*. 5. Em linha: Disponível em:< 012-ICEII2012-E029.pdf (ipcbee.com)> Acesso em 2020.

Kim, J.-W., Ishibashi, H., Yamauchi, R., Ichikawa, N., Takao, Y., Hirano, M., Arizono, K. (2009). *Acute toxicity of pharmaceutical and personal care products on freshwater crustacean (Thamnocephalus platyurus) and fish (Oryzias latipes)*. *The Journal of Toxicological Sciences*, 34(2), 227–232. doi:10.2131/jts.34.227

Kim, Y., Choi, K., Jung, J., Park, S., Kim, P.-G., & Park, J. (2007). Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. *Environment International*, 33(3), 370–375. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.11.017>

Korekar, G., Kumar, A., & Ugale, C. (2020). Occurrence, fate, persistence and remediation of caffeine: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(28), 34715–34733. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06998-8>

Kosma, C. I., Lambropoulou, D. A., & Albanis, T. A. (2014). Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment. *Science of The Total Environment*, 466–467, 421–438. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.044>

Krogh, J., Lyons, S., & Lowe, C. J. (2017). Pharmaceuticals and Personal Care Products in Municipal Wastewater and the Marine Receiving Environment Near Victoria Canada. *Frontiers in Marine Science*, 0. <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00415>

Kumar, R., Sarmah, A. K., & Padhye, L. P. (2019). Fate of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant with parallel secondary wastewater treatment train. *Journal of Environmental Management*, 233, 649–659. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.062>

Küster, A., Alder, A. C., Escher, B. I., Duis, K., Fenner, K., Garric, J., Hutchinson, T. H., Lapen, D. R., Péry, A., Römbke, J., Snape, J., Ternes, T., Topp, E., Wehrhan, A., & Knacker, T. (2010). Environmental risk assessment of human pharmaceuticals in the European Union: A case study with the β -blocker atenolol. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 6(S1), 514–523. https://doi.org/10.1897/IEAM_2009-050.1

Li, S., He, B., Wang, J., Liu, J., & Hu, X. (2020). Risks of caffeine residues in the environment: Necessity for a targeted ecopharmacovigilance program. *Chemosphere*, 243, 125343. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125343>

Li, Y., Zhang, X., Li, W., Lu, X., Liu, B., Wang, J. (2012). The residues and environmental risks of multiple veterinary antibiotics in animal faeces. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(3), 2211–2220. doi:10.1007/s10661-012-2702-1

Liu, X., Liang, C., Liu, X., Zhao, F., & Han, C. (2020). Occurrence and human health risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in real agricultural systems with long-term reclaimed wastewater irrigation in Beijing, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 190, 110022. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.110022>

Lolić, A., Paíga, P., Santos, L. H. M. L. M., Ramos, S., Correia, M., & Delerue-Matos, C. (2015). Assessment of non-steroidal anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in seawaters of North of Portugal: Occurrence and environmental risk. *Science of The Total Environment*, 508, 240–250. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.11.097>

Madikizela, L. M., Ncube, S., & Chimuka, L. (2018). Uptake of pharmaceuticals by plants grown under hydroponic conditions and natural occurring plant species: A review.

Science of The Total Environment, 636, 477–486.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.297>

Minguez, L., Pedelucq, J., Farcy, E., Ballandonne, C., Budzinski, H., & Halm-Lemeille, M.-P. (2016). Toxicities of 48 pharmaceuticals and their freshwater and marine environmental assessment in northwestern France. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(6), 4992–5001. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3662-5>

MMA – Ministério do Meio Ambiente, 2021. Resoluções Conama. Em linha: Disponível em: < www2.mma.gov.br/port/conama/>. Acesso em 2021.

Moore, M. T., Greenway, S. L., Farris, J. L., & Guerra, B. (2008). Assessing Caffeine as an Emerging Environmental Concern Using Conventional Approaches. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 54(1), 31–35.
<https://doi.org/10.1007/s00244-007-9059-4>

Narvaez V., J.F; Jimenez, C. (2012). Pharmaceutical Product in the environment: sources, effects and risks. *Vitae* [online]. 2012, vol.19, n.1, pp.93-108. ISSN 0121-4004. (<http://www.scielo.org.co/pdf/vitae/v19n1/v19n1a10.pdf>)

Ng, B., Quinete, N., Maldonado, S., Lugo, K., Purrinos, J., Briceño, H., & Gardinali, P. (2021). Understanding the occurrence and distribution of emerging pollutants and endocrine disruptors in sensitive coastal South Florida Ecosystems. *Science of The Total Environment*, 757, 143720. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143720>

Nunes, B., Antunes, S. C., Santos, J., Martins, L., & Castro, B. B. (2014). Toxic potential of paracetamol to freshwater organisms: A headache to environmental regulators? *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 107, 178–185.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.05.027>

Nunes, B., Daniel, D., Canelas, G. G., Barros, J., & Correia, A. T. (2020). Toxic effects of environmentally realistic concentrations of diclofenac in organisms from two distinct trophic levels, *Hediste diversicolor* and *Solea senegalensis*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 231, 108722.
<https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2020.108722>

Ojemaye, C. Y., & Petrik, L. ([s.d.]). Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Marine Environment Around False Bay, Cape Town, South Africa: Occurrence and Risk-Assessment Study. *Environmental Toxicology and Chemistry*, n/a(n/a). <https://doi.org/10.1002/etc.5053>

Ortiz de García, S., Pinto Pinto, G., García Encina, P., & Irusta Mata, R. (2013). Consumption and occurrence of pharmaceutical and personal care products in the aquatic environment in Spain. *Science of The Total Environment*, 444, 451–465. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.057>

Osorio, V., Larrañaga, A., Aceña, J., Pérez, S., & Barceló, D. (2016). Concentration and risk of pharmaceuticals in freshwater systems are related to the population density and the livestock units in Iberian Rivers. *Science of The Total Environment*, 540, 267–277. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.143>

Overturf MD, Anderson JC, Pandelides Z, Beyger L, Holdway DA. (2015). Pharmaceuticals and personal care products: A critical review of the impacts on fish reproduction. *Crit Rev Toxicol*. 2015 Jul;45(6):469-91. doi: 10.3109/10408444.2015.1038499. Epub 2015 May 6. PMID: 25945515. Em linha: Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.3109/10408444.2015.1038499>>

Peña-Guzmán, C., Ulloa-Sánchez, S., Mora, K., Helena-Bustos, R., Lopez-Barrera, E., Alvarez, J., & Rodriguez-Pinzón, M. (2019). Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. *Journal of Environmental Management*, 237, 408–423. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.100>

Pereira, A.L., de Vasconcelos Barros, R.T. & Pereira, S.R. (2017). Pharmacopollution and Household Waste Medicine (HWM): how reverse logistics is environmentally important to Brazil. *Environ Sci Pollut Res* 24, 24061–24075. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0097-9>

Pires A, Almeida Â, Correia J, Calisto V, Schneider RJ, Esteves VI, Freitas R (2016) Long-term exposure to caffeine and carbamazepine: impacts on the regenerative capacity of the polychaete *Diopatra neapolitana*. *Chemosphere* 146:565–573. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.035>

Rigueto, C. V. T., Nazari, M. T., De Souza, C. F., Cadore, J. S., Brião, V. B., & Piccin, J. S. (2020). Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: An overview of opportunities and challenges. *Journal of Water Process Engineering*, *35*, 101231. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101231>

Roveri, V., Guimarães, L. L., & Correia, A. T. (2020b). Temporal and spatial variation of benthic macroinvertebrates on the shoreline of Guarujá, São Paulo, Brazil, under the influence of urban surface runoff. *Regional Studies in Marine Science*, *36*, 101289. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101289>

Roveri, V., Guimarães, L. L., Toma, W., & Correia, A. T. (2020a). Occurrence and ecological risk assessment of pharmaceuticals and cocaine in a beach area of Guarujá, São Paulo State, Brazil, under the influence of urban surface runoff. *Environmental Science and Pollution Research*, *27*(36), 45063–45075. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10316-y>

Roveri, V., Guimarães, L. L., Toma, W., & Correia, A. T. (2021). Occurrence and risk assessment of pharmaceuticals and cocaine around the coastal submarine sewage outfall in Guarujá, São Paulo State, Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, *28*(9), 11384–11400. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11320-y>

Santos-Silva, T. G., Montagner, C. C., & Martinez, C. B. R. (2018). Evaluation of caffeine effects on biochemical and genotoxic biomarkers in the neotropical freshwater teleost *Prochilodus lineatus*. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, *58*, 237–242. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2018.02.002>

Sathishkumar, P., Meena, R. A. A., Palanisami, T., Ashokkumar, V., Palvannan, T., & Gu, F. L. (2020). Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota—A review. *Science of The Total Environment*, *698*, 134057. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134057>

SDE – Secretaria do Estado do Desenvolvimento Econômico Sustentável, 2020. Recursos hídricos de Santa Catarina. Em linha: Disponível em: <http://www.aguas.sc.gov.br/jsmallfib_top/DHRI/bacias_hidrograficas/bacias_hidrograficas_sc.pdf>. Acesso em 2020.

SEBRAE – Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas, 2013. Santa Catarina em números. Florianópolis, 2013. Em linha: Disponível em <DIAGNÓSTICO (sebrae.com.br)>. Acesso em fevereiro de 2021.

Shahriar, A., Tan, J., Sharma, P., Hanigan, D., Verburg, P., Pagilla, K., & Yang, Y. (2021). Modeling the fate and human health impacts of pharmaceuticals and personal care products in reclaimed wastewater irrigation for agriculture. *Environmental Pollution*, 276, 116532. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116532>

Shihomatzu, H. M. (2015). Desenvolvimento e Validação de Metodologia SPE-LC-MS/MS para determinação de Fármacos e Droga de Abuso nas Águas da Represa Guarapiranga, São Paulo/SP, Brasil. IPEN/USP. <https://doi.org/10.11606/T.85.2015.tde-28042015-095207>

Sirbu, D. M., Curseu, D., Popa, M., Cadariu, A. A., & Moldovan, Z. ([s.d.]). *Environmental Risks of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water*. Tenth International Water Technology Conference, IWTC10 2006, Alexandria, Egypt 1151.

Souza, A. de M., Pereira, R. A., Yokoo, E. M., Levy, R. B., & Sichieri, R. (2013). Alimentos mais consumidos no Brasil: Inquérito Nacional de Alimentação 2008-2009. *Revista de Saúde Pública*, 47, 190s–199s. <https://doi.org/10.1590/S0034-89102013000700005>

Stewart, M., Olsen, G., Hickey, C. W., Ferreira, B., Jelić, A., Petrović, M., & Barcelo, D. (2014). A survey of emerging contaminants in the estuarine receiving environment around Auckland, New Zealand. *Science of The Total Environment*, 468–469, 202–210. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.039>

Sui, Q., Cao, X., Lu, S., Zhao, W., Qiu, Z., & Yu, G. (2015). Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review. *Emerging Contaminants*, 1(1), 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2015.07.001>

Sun, Q., Li, M., Ma, C., Chen, X., Xie, X., & Yu, C.-P. (2016). Seasonal and spatial variations of PPCP occurrence, removal and mass loading in three wastewater treatment plants located in different urbanization areas in Xiamen, China. *Environmental Pollution*, 208, 371–381. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.10.003>

Tarpani, Raphael Ricardo Zepon; Azapagic, Adisa. (2018). Life cycle environmental impacts of advanced wastewater treatment techniques for removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), *Journal of Environmental Management*, Volume 215, 2018, Pages 258-272, ISSN 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.047>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479718302743>)

Thomaidi, V. S., Stasinakis, A. S., Borova, V. L., & Thomaidis, N. S. (2015). Is there a risk for the aquatic environment due to the existence of emerging organic contaminants in treated domestic wastewater? Greece as a case-study. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 740–747. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.023>

Turek, M., Różycka-Sokołowska, E., Owsianik, K., Marciniak, B., & Bałczewski, P. (2020). Modification of the Microtox® Basic Solid Phase Test: A new application for the ecotoxicological studies on poorly soluble antihypertensive drugs. *Journal of Hazardous Materials*, 399, 122839. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122839>

USEPA - United States Environmental Protection Agency, 2017. Ecological Structure-Activity Relationship Model (ECOSAR) Class Program. MS-Windows Version 2.0. . Em linha: Disponível em: <<https://www.epa.gov/tsca732/screening-tools/ecological-structure-activity-relationships-ecosarc-predictive-model>>. Acesso em 2021.

USEPA - United States Environmental Protection Agency, 2019. ECOTOX User Guide: Ecotoxicology Database System, Version 4.0. Em linha: Disponível em: <<http://www.epa.gov/ecotox/>>. Acesso em 2021.

van den Brandhof, E.-J., & Montforts, M. (2010). Fish embryo toxicity of carbamazepine, diclofenac and metoprolol. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73(8), 1862–1866. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.08.031>

Vieno, N., Tuhkanen, T., & Kronberg, L. (2007). Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. *Water Research*, 41(5), 1001–1012. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.12.017>

Wang, H., Xi, H., Xu, L., Jin, M., Zhao, W., & Liu, H. (2021). Ecotoxicological effects, environmental fate and risks of pharmaceutical and personal care products in the water

environment: A review. *Science of The Total Environment*, 788, 147819. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147819>

Wang, J., & Wang, S. (2016). Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. *Journal of Environmental Management*, 182, 620–640. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>

Watanabe, H., Tamura, I., Abe, R., Takanobu, H., Nakamura, A., Suzuki, T., Hirose, A., Nishimura, T., & Tatarazako, N. (2016). Chronic toxicity of an environmentally relevant mixture of pharmaceuticals to three aquatic organisms (alga, daphnid, and fish). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(4), 996–1006. <https://doi.org/10.1002/etc.3285>

WHO – World Health Organization, 2021. Promoting rational use of medicines. Em linha: Disponível em: <<https://www.who.int/aditives/promoting-rational-use-of-medicines>> (who.int). Acesso em 2021.

Wielens Becker, R., Ibáñez, M., Cuervo Lumbaque, E., Wilde, M. L., Flores da Rosa, T., Hernández, F., & Sirtori, C. (2020). Investigation of pharmaceuticals and their metabolites in Brazilian hospital wastewater by LC-QTOF MS screening combined with a preliminary exposure and in silico risk assessment. *Science of The Total Environment*, 699, 134218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134218>

Wilkinson, J., Hooda, P. S., Barker, J., Barton, S., & Swinden, J. (2017). Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environmental Pollution*, 231, 954–970. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.032>

Wille K, Kiebooms JAL, Claessens M, Rappé K, Vanden Bussche J, Noppe H, Vanhaecke L (2011) Development of analytical strategies using U-HPLC-MS/MS and LC-ToF-MS for the quantification of micropollutants in marine organisms. *Anal Bioanal Chem* 400(5): 1459–1472. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-4878-6>

Winter, M. J., Lillicrap, A. D., Caunter, J. E., Schaffner, C., Alder, A. C., Ramil, M., Ternes, T. A., Giltrow, E., Sumpter, J. P., & Hutchinson, T. H. (2008). Defining the chronic impacts of atenolol on embryo-larval development and reproduction in the

fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Aquatic Toxicology*, 86(3), 361–369. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2007.11.017>

Wu, X., Dodgen, L. K., Conkle, J. L., & Gan, J. (2015). Plant uptake of pharmaceutical and personal care products from recycled water and biosolids: A review. *Science of The Total Environment*, 536, 655–666. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.129>

Yang, L., Zhou, Y., Shi, B., Meng, J., He, B., Yang, H., Yoon, S. J., Kim, T., Kwon, B.-O., Khim, J. S., & Wang, T. (2020). Anthropogenic impacts on the contamination of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the coastal environments of the Yellow and Bohai seas. *Environment International*, 135, 105306. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105306>

Yang, X., Flowers, R. C., Weinberg, H. S., & Singer, P. C. (2011). Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant. *Water Research*, 45(16), 5218–5228. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.07.026>

Yang, Y., Ok, Y. S., Kim, K.-H., Kwon, E. E., & Tsang, Y. F. (2017). Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of The Total Environment*, 596–597, 303–320. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>

Yin, L., Wang, B., Yuan, H., Deng, S., Huang, J., Wang, Y., & Yu, G. (2017). Pay special attention to the transformation products of PPCPs in environment. *Emerging Contaminants*, 3(2), 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2017.04.001>

Yuan, X., Hu, J., Li, S., & Yu, M. (2020). Occurrence, fate, and mass balance of selected pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in an urbanized river. *Environmental Pollution*, 266, 115340. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115340>

Zhou, Y., Meng, J., Zhang, M., Chen, S., He, B., Zhao, H., Li, Q., Zhang, S., & Wang, T. (2019). Which type of pollutants need to be controlled with priority in wastewater treatment plants: Traditional or emerging pollutants? *Environment International*, 131, 104982. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104982>

CAPÍTULO IV – AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA's) NO LITORAL DE SANTA CATARINA, BRASIL

RESUMO

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) são compostos orgânicos formados por dois ou mais anéis de benzeno acoplados. A principal fonte de emissão destes poluentes é a queima de combustíveis fósseis. Uma vez emitidos, distribuem-se no ambiente por meio do transporte pelo ar, sendo depositados no solo e arrastados pela água da chuva, até os rios e oceanos. Por estarem dispersos em grande escala no ambiente, estes compostos contaminam alimentos frescos, como vegetais e carnes preparados por defumação, fritura ou cozimento. São altamente prejudiciais à saúde ambiental e humana. Organismos aquáticos são alvo constante da contaminação por HPA's, visto ser o compartimento aquático o receptor das águas interiores e de transição que os transportam ao oceano. Os HPA's dispersos nas águas oceânicas são facilmente absorvidos pelos peixes, moluscos e outros organismos aquáticos, bioacumulando-se em seus tecidos e contaminando-os. A exposição a frutos do mar contaminados com HPA's pode aumentar a ocorrência de doenças respiratórias, cardiovasculares e imunológicas no homem. Além disso, HPA's são compostos carcinogênicos e mutagênicos e, portanto, devem ser frequentemente monitorados, para avaliar os potenciais riscos para o ambiente e saúde pública. O objetivo deste estudo foi avaliar a presença de 17 HPA's, considerados prioritários pela USEPA (United States Environmental Protection Agency), em sedimento marinho, na zona litoral de Santa Catarina, Brasil. Foram realizadas amostragens em oito pontos situados ao longo do litoral catarinense, abrangendo toda a sua extensão geográfica. As amostras de sedimento foram coletadas no mês de novembro de 2020, nos períodos de maré baixa. Foi realizada amostragem em triplicata e em profundidades até 30 centímetros. Os compostos foram detectados por meio de cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS). Os resultados obtidos apresentaram valores abaixo dos limites de quantificação (LOQ), para todos os compostos analisados, contudo, dez dos dezessete compostos analisados foram sempre detectados (100%) para todos os pontos de amostragem, e dois compostos detectados em até 50%,

sugerindo que há presença constante de HPA's no ambiente aquático marinho. Devido ao fato de as concentrações obtidas estarem abaixo dos limites de quantificação, porém acima do limite de detecção ($LOD < HPA's < LOQ$), supõe-se que o sedimento marinho no litoral do estado de Santa Catarina possua um perfil de baixa contaminação por HPA's. Entretanto, exposição continuada dos organismos marinhos a concentrações vestigiais pode ter efeito pernicioso na biota, e requer uma monitorização constante.

PALAVRAS CHAVE: Costa do Brasil; hidrocarbonetos; monitoramento

4.1 Introdução

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) são compostos orgânicos constituídos por dois ou mais anéis de benzeno acoplados (Kim et al. 2013; Rengarajan et al. 2015; Abd Manan et al. 2019). Estão presentes naturalmente no carvão e petróleo (Tsibart & Gennadiev, 2013; Abdel-Shafy & Mansour, 2016; Li et al. 2021), e têm sua principal origem associada à combustão incompleta de materiais orgânicos, como os combustíveis fósseis e resíduos sólidos (Huang et al. 2012; Kim et al. 2013; Kwon & Choi, 2014). De modo geral, os compostos HPA's, individualmente possuem poucas aplicações, porém figuram como componentes em materiais de largo uso como os corantes, plásticos e agrotóxicos (Gu et al. 2003; Srivastava et al. 2018; León et al. 2019). Emissões atmosféricas contendo HPA's são frequentes em grandes centros urbanos cuja frota veicular é abastecida por combustíveis à base de petróleo (Jamhari et al. 2014; Soltani et al. 2015; Wang et al. 2017). Uma vez emitidos, os HPA's, aderem às partículas em suspensão no ar, vindo a depositar-se na vegetação e no solo (Liu et al. 2010; Peng et al. 2011; Bortey-Sam et al. 2014) e, posteriormente sendo transportados para o ambiente aquático, por meio de arraste juntamente com a água das chuvas ou até mesmo, água resultante de degelo (Meyer et al. 2011; Wu et al. 2011; Ligaray et al. 2016).

São vários os estudos publicados que avaliaram níveis de exposição a HPA's em águas e sedimentos por todo o mundo. Na América do Sul, Argentina, HPA's, avaliados em sedimentos costeiros, apresentaram concentrações significativas, sendo as maiores concentrações mensuradas nos canais internos do estuário (Arias et al. 2008). Em

Portugal, águas e sedimentos avaliados no estuário do Rio Douro, demonstraram que as concentrações de HPA's encontradas, oferecem possibilidade de efeitos negativos sobre os organismos aquáticos (Rocha et al. 2017). As altas concentrações recentemente medidas em lagos da China sugerem que a biota aquática pode estar exposta a riscos potenciais de moderados a severos (Meng et al. 2019).

Os HPA's aderem ao sedimento marinho, contaminando o ambiente de forma significativa e, portanto, necessitam ser monitorados como parte do controle da qualidade ambiental (Botsou & Hatzianestis, 2012; Wang et al. 2016; Sun et al. 2018). No ambiente, uma parcela dos HPA's é degradada, por meio de processos naturais físicos, químicos e biológicos, porém, parte ainda permanece disponível, contaminando o meio ambiente e, conseqüentemente, o homem (Haritash & Kaushik, 2009; Baboshin & Golovleva, 2012; Ghosal et al. 2016).

Há diversas rotas de contaminação por HPA's as quais podem colocar em risco a saúde humana. A exposição do homem aos HPA's é frequente, e se dá, principalmente, via inalação das emissões ou pelo consumo de alimentos contaminados (Gungormus et al. 2014; Zhuo et al. 2017; Niu et al. 2019). O contato direto das emissões com HPA's nos alimentos, como é o caso de peixes defumados, carnes grelhadas e alimentos assados, cozidos ou, fritos a altas temperaturas, pode acumular quantidades expressivas de HPA's com risco carcinogênico (Xia et al. 2010; Bobeda et al. 2013; Tongo et al. 2017). Pessoas expostas constantemente a HPA's podem desenvolver doenças graves. Uma avaliação realizada em ambientes de manutenção veicular, na Arábia Saudita, detectou a presença de HPA's na poeira, em níveis elevados, expondo os trabalhadores a grave risco de saúde (Ali et al. 2017). Doenças ocupacionais, crônicas como o câncer de pulmão, pele, bexiga, entre outros, podem ser desenvolvidas por trabalhadores de segmentos da indústria e serviços, que manipulam produtos à base de petróleo e carvão, como produção de coque e pavimentação asfáltica (INCA, 2018; Sandaka et al. 2018; Roy et al. 2019). Os HPA's são carcinogênicos e mutagênicos e, portanto, altamente prejudiciais à saúde humana, podendo causar graves doenças e aumentar a ocorrência de outras, como doenças respiratórias, cardiovasculares e imunológicas, entre outras (Kim et al. 2013; Rengarajan et al. 2015; Agudelo-Castañeda et al. 2017). Por ultrapassarem a barreira placentária, estes compostos, provocam também efeitos nocivos aos fetos em desenvolvimento (Drwal et al. 2019).

Em sedimento marinho, os HPA's estão presentes, como substâncias aderidas às partículas do sedimento ou, como parte da composição de outros materiais fragmentados pela ação do ambiente, como por exemplo, finos grãos de materiais plásticos, que também chegam a depositar-se nos oceanos (Fisner et al. 2013; Araghi et al. 2014; Tang et al. 2018). Os organismos aquáticos, ao alimentar-se, absorvem os contaminantes contidos na água e no sedimento. Os HPA's acumulam-se nos tecidos dos organismos provocando alterações significativas em seus sistemas vitais, como alterações enzimáticas e danos na membrana celular, modificando o seu funcionamento e estrutura (Sarkar et al. 2017). Gastrópodes, animais de pleno contato com sedimento marinho, submetidos a concentrações distintas do composto benzo(k)fluoranteno, responderam com alterações de atividade oxidante e enzimática. A observação mostrou que houve indução ao estresse oxidativo, causando danos genotóxicos (Bhagat et al. 2017). Em outra investigação, misturas de HPA's testadas em mexilhões, promoveram danos oxidativos, com alterações no DNA e peroxidação lipídica (Li et al. 2020).

O ambiente aquático marinho é ponto de convergência de contaminantes de várias classes, com potenciais efeitos sinérgicos ou aditivos. A mistura de compostos contaminantes pode causar efeitos ecotoxicológicos ainda maiores na biota. Organismos aquáticos testados em sedimento marinho, contaminado simultaneamente, com metais pesados (MP's) e HPA's, apresentaram diversas alterações, indicando condição de estresse oxidativo (Ghribi et al. 2019), o que demonstra a importância de monitorar as causas e efeitos dos compostos tóxicos no meio ambiente.

Recentemente uma mistura de MP's e HPA's, foi testada em moluscos bivalves, de forma individual e simultânea, mostrando impactos adversos graves, devido ao efeito sinérgico significativo nos organismos testados (Sun et al. 2021).

O objetivo deste estudo foi avaliar, pela primeira vez, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's), em amostras de sedimento, coletadas ao longo da costa litoral do estado de Santa Catarina, Brasil, na zona costeira sob influência dos principais estuários. A relevância da pesquisa se dá por sua característica inovadora de contribuir com um banco de dados referente a presença destes compostos em ambiente aquático marinho, em toda a costa litoral do estado, tendo em vista a escassez de informações sobre a

presença de HPA's nestes locais e o grave risco que representam ao ecossistema marinho e à população humana.

4.2 Material e Métodos

4.2.1 Área de estudo

O presente estudo foi desenvolvido na região Sul do Brasil, Estado de Santa Catarina (SC), na costa litoral. O Estado de Santa Catarina possui uma área de 95.730,684 km² e uma população de 6.218.436 habitantes de acordo com o último Censo do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2010). SC é composto por 295 municípios divididos politicamente em oito regiões (IBGE, 2020). A hidrografia do estado é delimitada por dois sistemas de drenagem, o Sistema Integrado do Interior e o Sistema da Vertente Atlântica, compostos por dez regiões hidrográficas, sendo cinco delas pertencentes ao Sistema da Vertente Atlântica, o qual abrange aproximadamente 36.354 km², ou seja, 38% da área total do estado (Filho, 2003; SDE, 2020). A região também concentra grande parte da população do estado, em torno de 69%, visto que, dez, das doze cidades mais populosas do estado, se encontram em área litorânea ou próxima dela, sendo estas, em ordem decrescente de número de habitantes, as cidades de Joinville (515.288), Florianópolis (421.240), Blumenau (309.011), São José (209.804), Itajaí (183.373), Criciúma (192.308), Jaraguá do Sul (143.123), Palhoça (137.334), Balneário Camboriú (108.089) e Brusque (105.503) (IBGE, 2010). As cinco regiões hidrográficas (RH), Baixada Norte (RH6), Vale do Itajaí (RH7), Litoral Centro (RH8), Sul Catarinense (RH9) e Extremo Sul Catarinense (RH10), pertencentes à Vertente Atlântica, drenam suas águas para o litoral (Figura 19), o qual possui 561 km de extensão (IBGE, 2020). A presente pesquisa contemplou oito estuários, distribuídos de Norte a Sul, no litoral de Santa Catarina, localizados em regiões que sofrem influência dos principais rios e das maiores cidades do estado.



Figura 19: Mapa da área de estudo. (A) Brasil, (B) Estado de Santa Catarina, (C) Regiões hidrográficas que compõem o Sistema da Vertente Atlântica (SVI), Santa Catarina, Brasil e identificação dos pontos de amostragem: São Francisco do Sul (P1), Balneário Barra do Sul (P2), Penha (P3), Baía de Zimbros, Porto Belo (P4), Enseada do Brito, Palhoça (P5), Imbituba (P6), Laguna (P7) e Balneário Rincão (P8). Fonte: SDE, (2020), adaptado pelo autor.

4.2.2 Coleta e amostragem

As coletas foram realizadas em oito pontos do litoral catarinense, distribuídos conforme apresentado na Tabela 17 e Figura 19. Os pontos de amostragem (P) foram escolhidos levando-se em conta os locais com influência da foz dos maiores rios das bacias hidrográficas que compõem a área de estudo (SDE, 2020).

O sedimento foi coletado em tripla amostragem, em profundidades até 30 cm da superfície, realizado com amostrador do tipo trado (semelhante ao trado holandês). As três parcelas amostradas, de volume aproximado 1 dm³ cada uma, foram

quantitativamente misturadas, homogeneizadas e preservadas conforme definido no Guia Nacional de coleta e preservação de amostras, para os ensaios de HPA's (EMBRAPA, 2006; ANA, 2011).

Este estudo foi realizado em 2020, durante a primavera, com amostragens realizadas nos dias 09 e 10 de novembro. A Tabela 17 a seguir apresenta os locais selecionados ao longo da costa litoral de Santa Catarina, as características do meio e respectivas coordenadas geográficas. As amostras foram coletadas durante o dia nos horários de maré vazante. As amostras, preservadas em gelo, foram encaminhadas ao laboratório do Instituto de Tecnologia SENAI, Blumenau-SC, para análise por cromatografia.

Com base na listagem de USEPA (*United States Environmental Protection Agency*), que avalia a toxicidade, a persistência ambiental e o risco ao ambiente e seres humanos, um total de 17 compostos químicos, nomeadamente hidrocarbonetos policíclicos aromáticos foram analisados. A concentração destes compostos orgânicos foi determinada por meio de cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS). Os 17 compostos avaliados foram: 2-metilnaftaleno; acenafteno; acenaftileno; antraceno; benzo(a)antraceno; benzo(a)pireno; benzo(b)fluoranteno; benzo(ghi)pirileno; benzo(k)fluoranteno; criseno; dibenzo(ah)antraceno; fenantreno; fluorantreno; fluoreno; indeno(1,2,3-cd)pireno; naftaleno e pireno.

A pesquisa e identificação do perfil antropogênico foi realizada com base no banco de dados do Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE, 2013) e banco de dados do Observatório FIESC da Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina (FIESC, 2021).

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

Tabela 17: Coordenadas, localização e principal contribuição antropogênica dos pontos de amostragem usados neste trabalho.

Ponto	Coordenadas	Localização	Contribuição antropogênica Predominante
1	Lat.: 26° 9'49.34"S Long.: 48°31'58.14"O	Litoral Norte São Francisco do Sul Enseada Costão do Forte Marechal Luz	Indústria metalmeccânica/metalúrgica Aterro Sanitário/Industrial Agricultura: rizicultura/banicultura Atividade portuária
2	Lat.: 26°27'11.51"S Long.: 48°35'38.05"O	Litoral Norte Balneário Barra do Sul Molhe do Canal do Linguado	Indústria moveleira e metalmeccânica Aterro Sanitário/Industrial Agricultura: rizicultura/banicultura Atividade portuária
3	Lat.: 26°47'23.01"S Long.: 48°36'24.74"O	Litoral Centro-Norte Penha Rua Inácio F. De Souza – Praia da Armação do Itapocorói	Indústria têxtil Aterro Sanitário/Industrial Agricultura: rizicultura Atividade portuária
4	Lat.: 27°10'59.15"S Long.: 48°32'33.84"O	Litoral Centro-Norte Porto Belo – Baía de Zimbros	Indústria cerâmica Turismo Aterro Sanitário/Industrial
5	Lat.: 27°47'37.78"S Long.: 48°37'52.88"O	Litoral Centro Palhoça – Enseada do Brito	Indústria cerâmica Turismo Aterro Sanitário/Industrial
6	Lat.: 28°11'34.13"S Long.: 48°39'34.18"O	Litoral Centro-Sul Imbituba Praia de Ibiraquera – Ribanceira	Indústria metalúrgica/cerâmica Aterro Sanitário/Industrial Mineração (carvão) Geração de energia termoeletrica Atividade portuária
7	Lat.: 28°29'39.20"S Long.: 48°45'0.38"O	Litoral Centro-Sul Laguna – Molhe	Indústria metalúrgica/cerâmica Aterro Sanitário/Industrial Mineração (carvão) Geração de energia termoeletrica Atividade portuária
8	Lat.: 28°49'31.10"S Long.: 49°12'55.68"O	Litoral Sul Balneário Rincão Plataforma da Pesca	Indústria química Aterro Sanitário/Industrial Mineração (carvão) Geração de energia termoeletrica

Fonte: O autor com base em dados de SEBRAE, (2013); FIESC, (2020); FIESC, (2021).

4.2.3 Preparo da amostra e análise dos compostos orgânicos

4.2.3.1 Padrões analíticos

Foram utilizados reagentes e padrões analíticos de alta pureza, com pureza acima de 99,8%.

4.2.3.2 Preparo da amostra para cromatografia GC-MS

As amostras foram preparadas de acordo com a metodologia EPA 3510C. Para o preparo da amostra foi utilizada técnica de extração líquido-líquido em pH neutro. 500 mL de amostra foram levados à pH neutro e receberam, surrogate e diclorometado (CH_2Cl_2). Os controles de qualidade utilizados foram, amostra em branco, padrão analítico (PA), fortificada e duplicata. O extrato foi filtrado em papel de filtro faixa preta, com sulfato de sódio (Na_2SO_4). A amostra resultante foi concentrada até volume próximo de 1 mL e, na sequência foi avolumada para 1 mL com a adição de CH_2Cl_2 . Transferida para um vial de 2 mL e levada para leitura no GCMS 5977A (Agilent). A vidraria utilizada no preparo das amostras, foi previamente lavada com detergente, enxaguada com água corrente em abundância e, imersa em solução de detergente neutro a 2%, por 2 h no mínimo. Após isto, foi enxaguada com água ultrapura, rinsada com acetona e seca em temperatura ambiente (SENAI, 2020c).

4.2.3.3 Análise dos compostos por Cromatografia Gasosa - GC-MS

Os compostos foram analisados usando cromatografia gasosa-espectrometria de massa (CG-MS) em equipamento CG-MS 5977A, da Agilent. A metodologia utilizada para a determinação dos HPA's foi 8270_SVOC_SIM.M. O padrão interno utilizado foi padrão de HPA (AccuStandard). O branco do método foi utilizado para verificar possíveis contaminações na corrida analítica e o branco da extração foi usado para verificar possíveis contaminações na etapa de extração das amostras. Padrão de validação da curva (PVC) foi utilizado para verificar a validação da curva analítica. Padrão analítico (PA) foi usado para verificar o processo analítico desde o preparo até a leitura. A cada 20 amostras, uma amostra em duplicata foi usada para avaliar a precisão e uma fortificada para avaliar a exatidão do método. O limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ) e precisão (% desvio padrão relativo) estão apresentados na Tabela 18 (SENA, 2020d).

4.2.4 Análise dos dados

Os resultados de análises, obtidos para água foram tabulados e comparados à resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), n° 420/2009 de 30 de dezembro de 2009 e n° 454/2012 de 1 de novembro de 2012 (CONAMA, 2012).

4.3 Resultados e Discussão

Este estudo verificou pela primeira vez, a ocorrência de HPA's, em toda a extensão da costa litoral do estado de Santa Catarina, Brasil. Foram investigados 17 HPA's, cuja escolha foi baseada na toxicidade, persistência ambiental e risco que representam ao ecossistema litoral e saúde humana (Sun et al. 2018). A possibilidade de ocorrência destes compostos na região do estudo está associada à emissão atmosférica por fontes antropogênicas, móveis e fixas, como emissões veiculares e emissões de indústrias, principalmente as que utilizam carvão e derivados de petróleo como combustível em equipamentos fixos. Também associada à atividade de agricultura com o uso de pesticidas e, às fontes naturais, como a extração de carvão mineral, bem como aos mecanismos de movimentação destes, de seus pontos de origem, por arraste, dos centros urbanos, áreas industriais e áreas agricultáveis, até atingirem o oceano (Satyaprakash et al. 2017).

4.3.1 Avaliação da presença de HPA's em sedimento marinho

Os 17 HPA's avaliados, não foram quantificados em nenhum ponto de amostragem. As concentrações desses compostos encontravam-se todas abaixo do LOQ (< 2,5 µg/kg). Porém, foram encontrados sinais detectados [$>$ LOD (0,01 µg/kg) <LOQ] de 10 dos 17 HPA's investigados, conforme apresentado na Tabela 18.

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

Tabela 18: Resultados das concentrações de HPA's, expressas em µg/L, obtidas neste estudo, em sedimento marinho, amostrado em 8 pontos de monitoramento (P) ao longo de toda costa litoral do estado de Santa Catarina, Brasil, nos dias 9 e 10 de novembro de 2020. Padrão interno: Naftaleno-d10, Fenantreno-d10, Criseno-d12, Acenafteno-d10, Pirileno-d12. Limite de Detecção (LOD): 0,01 µg/kg; Limite de Quantificação (LOQ): 2,5 µg/kg; Desvio Padrão Relativo (DPR): 10%.

HPA	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
2-metilnaftaleno	1,222	1,227	1,22	1,228	1,266	1,205	1,209	1,195
Acenafteno	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Acenaftileno	0,182	0,179	0,177	0,18	0,182	0,176	0,175	0,176
Antraceno	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Benzo(a)antraceno	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Benzo(a)pireno	0,353	0,351	0,254	0,273	0,265	0,275	0,231	0,291
Benzo(b)fluoranteno	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Benzo(ghi)pirileno	0,643	0,713	0,762	0,631	0,689	0,646	0,624	0,675
Benzo(k)fluoranteno	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Criseno	0,27	0,257	0,256	0,269	0,285	0,269	0,253	0,254
Dibenzo(ah)antraceno	1,496	1,393	1,397	1,155	1,012	1,046	0,918	0,941
Fenantreno	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Fluoranteno	0,135	0,137	0,153	0,16	0,179	0,158	0,131	0,154
Fluoreno	0,328	0,327	0,351	0,349	0,35	0,335	0,328	0,338
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,557	0,556	0,441	0,47	0,468	0,38	0,417	0,38
Naftaleno	0,068	0,139	0,125	0,17	0,172	0,108	0,11	0,14
Pireno	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Os compostos, acenaftileno, benzo(a)pireno, benzo(ghi)pirileno, dibenzo(ah)antraceno, criseno, fluoreno, fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno, 2-metilnaftaleno e naftaleno, foram detectados em todos os pontos de amostragem (frequência de ocorrência de 100%). Pireno apresentou sinais de detecção em 4 pontos de amostragem (frequência de ocorrência de 50%). Acenafteno apresentou sinais de detecção em 3 pontos de amostragem (frequência de ocorrência de 37,5%). Antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e fenantreno, estiveram abaixo do LOD em todos os pontos de amostragem.

Naftaleno está presente, em diferentes combinações químicas, na composição de óleos minerais, pesticidas, solventes e resinas (Mason, 2002). Os naftalenos policlorados são tóxicos e persistentes (Falandysz & Fernandes, 2020) e foram encontrados em

concentrações entre 0,17 ng/kg a 3,27 ng/kg (Castells et al. 2008) e 0,35 ng/kg e 5,0 ng/kg, em sedimento marinho na área costeira de Barcelona, Espanha (Ayala-Cabrera et al. 2021). Embora não tenham sido quantificados neste estudo, os compostos naftalênicos, naftaleno, 2-metilnaftaleno, acenaftileno, com exceção do acenafteno, mostraram-se presentes, sendo detectados, em todos os pontos avaliados da costa litoral de Santa Catarina. Estes compostos podem causar efeitos nocivos ao meio. Possibilidade de ocorrência de efeitos adversos à biota por compostos naftalênicos, em sedimento marinho foi constatada em análise de risco realizada na Baía de Gorgan, Mar Cáspio (Araghi et al. 2014).

Criseno, fluoreno e fluoranteno também foram detectados em 100% dos locais monitorados e pireno apresentou sinais de detecção em 50% dos locais. Estes compostos quando presentes, representam potencial ameaça à biota e aos seres humanos. Em sedimento do Rio Yamura, em Delhi, na Índia, 96% das concentrações obtidas, eram devido ao criseno, fluoranteno e pireno (Kumar et al. 2020).

Uma comparação entre os valores de detecção dos compostos avaliados neste estudo, mostram que, a maior parcela dos compostos detectados está associada a presença de dibenzo(ah)antraceno, 2-metilnaftaleno, benzo(ghi)pirileno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, como pode ser observado no diagrama da Figura 20.

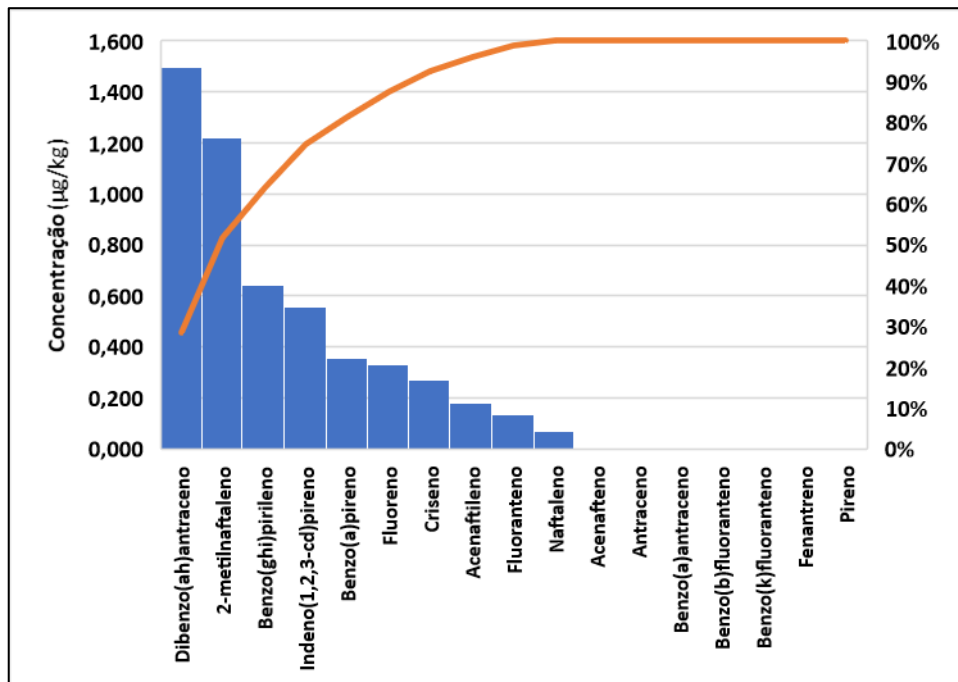


Figura 20: Compostos que compõem a maior parcela (em torno de 80%) dos HPA's detectados no sedimento marinho na costa litoral do estado de Santa Catarina: dibenzo(ah)antraceno, 2-metilnaftaleno, benzo(ghi)pirileno, Indeno(1,2,3-cd)pireno. A curva indica quais os compostos foram detectados com maior frequência, na ordem de ocorrência.

4.3.2 Distribuição espacial dos HPA's no litoral de Santa Catarina

A análise da distribuição dos compostos detectados mostrou não haver variação espacial relevante, ao longo da costa litoral do estado de Santa Catarina, estando os compostos distribuídos de maneira uniforme em todos os pontos de amostragem.

As concentrações obtidas na presente investigação foram relativamente baixas quando comparadas a estudos em outros locais. Informações a cerca de pesquisas de HPA's em sedimento marinho, em regiões costeiras ao redor do mundo, foram levantadas com o propósito de comparar com os resultados deste estudo e são apresentadas na Tabela 19.

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

Tabela 19: Valores de referência da concentração de HPA's obtidas em pesquisas realizadas em sedimento marinho, em diversas partes do mundo. *após derramamento de óleo ocorrido em janeiro de 2000 (amostragem em 2002).

Ano	Local	Valores mínimos de HPA's ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Valores máximos de HPA's ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Referência
2021	Costa Litoral Santa Catarina, Brasil	<LOD	1,496	Este estudo
2018	Porto Zhanjiang, China	151	453	Sun et al. 2018
2018	Estuário Rio Jaguaripe Bahia, Brasil	3,38	189,02	Araújo et al. 2018
2016	Bohai Bay, China	37,2	206,6	Quian et al. 2016
2016	Yangtze River Estuary adjacent costal zone, China	27,2	621,6	Wang et al. 2017
2014	Caspen Sea – Gorgan Bay Iran	107,87	516,18	Araghi et al. 2014
2012	Mar Amarelo, China	27	224	Liu et al. 2012
2008	Bahia Blanca, Argentina	15	10,260	Arias et al. 2008
2007	Baia de Guanabara, Rio de Janeiro, Brasil	77	7751	Silva et al. 2007*

Os estudos objetivando avaliar HPA's em sedimento marinho são escassos a nível mundial, em particular no Brasil. Contudo, os valores verificados neste estudo em relação aos anteriores e relatados na Tabela 19, são particularmente baixos. Porém a constatação da presença de 10 dos 17 compostos avaliados, em 100% dos pontos de monitoramento, e mais dois compostos com sinais detectados em até 50% dos pontos monitorados, sugere que há contaminação vestigial por HPA's em toda a costa litoral do estado de Santa Catarina.

4.3.3 Avaliação do risco ecológico

Em relação ao risco potencial de efeitos adversos à biota, os HPA's identificados neste estudo foram comparados ao que preconiza a legislação brasileira, estando abaixo dos limites onde há menor probabilidade de ocorrência de efeitos adversos significativos. No Brasil, as concentrações dos HPA's em sedimentos, são comparadas ao disposto nas resoluções CONAMA, n° 420/2009 e n° 454/2012 (CONAMA, 2009; CONAMA, 2012), que estabelece, entre outros, os valores de concentrações de substâncias químicas que

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

forneem orientação sobre a qualidade e, as alterações dos sedimentos de material dragado, em águas sob jurisdição nacional, em níveis de probabilidade de efeitos adversos à biota, conforme apresentado na Tabela 20 a seguir.

Tabela 20: Valores de referência para sedimento dragado. a. Nível 1 - limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota; b. Nível 2 - limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota.

Grupo	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's)	Concentração (µg/kg)	
		Água salina / salobra	
		Nível 1	Nível 2
A	Benzo(a)antraceno	280	690
	Benzo(a)pireno	230	760
	Criseno	300	850
	Dibenzo(ah)antraceno	43	140
B	Acenafteno	16	500
	Acenaftileno	44	640
	Antraceno	85,3	1100
	Fenantreno	240	1500
	Fluoranteno	600	5100
	Fluoreno	19	540
	2-metilnftaleno	70	670
	Naftaleno	160	2100
	Pireno	665	2600
SOMA	soma (HPA's), inclui também: Benzo(b)fluoranteno; Benzo(ghi)pirileno; Benzo(k)fluoranteno; Indeno(1,2,3-cd)pireno	4000	

Fonte: O autor, adaptado de Tabela III – Resolução CONAMA n° 420/2009 e n° 454/2012.

As resoluções acima mencionadas, têm como base, estudos realizados em sedimentos marinhos, onde foi analisada a incidência de efeitos adversos em organismos aquáticos e, foram definidas, por meio de modelagem matemática, as faixas de concentração, de acordo com a intensidade do efeito observado. Esta orientação foi adotada para verificação da qualidade do sedimento marinho no Canadá (Long et al. 1995; Choueri et al. 2009; CCME, 2021).

Pese embora os HPA's avaliados neste estudo possam apresentar-se muito dispersos em águas oceânicas e conseqüente acúmulo no sedimento em baixas concentrações, os valores à montante tendem a ser mais significativos. Concentrações de HPA's em maior quantidade são constatadas em sedimentos de águas interiores, localizadas próximas de áreas urbanizadas onde o fluxo de veículos é intenso, sendo esta uma das principais fontes de emissão destes compostos ao meio (Kumar et al. 2020). A frota veicular de Santa Catarina é de aproximadamente 5.583.126 veículos, de acordo com dados do Departamento Nacional de Trânsito – DENATRAN (DENATRAN, 2020). Além disto, há na região costeira, cinco estações portuárias (Itapoá, São Francisco do Sul, Complexo Portuário Itajaí-Navegantes e Imbituba) e três reservatórios de combustíveis da empresa Petróleo Brasileiro S/A - Petrobrás (São Francisco do Sul, Itajaí e Porto Belo). Em Portugal, no estuário do Rio Douro e proximidades da costa Atlântica, locais com grande movimentação de transporte marítimo e presença de refinaria de petróleo, os sedimentos analisados apresentaram concentrações médias de HPA's de 52 µg/g, classificando a área como altamente poluída, com possibilidade de alterações nos organismos aquáticos e humanos (Rocha et al. 2017).

Um importante item a ser levado em consideração é o fato de que os HPA's não ocorrem isoladamente no ambiente aquático e que a mistura, dos HPA's entre si e com outros contaminantes do meio, pode ser mais perigosa do que cada composto por si, devido ao efeito sinérgico (Sun et al. 2021).

Contudo a presença de fontes potenciais de emissão de HPA's para o compartimento aquático, e a detecção de HPA's em toda a faixa litorânea do estado de Santa Catarina, sugere que estes compostos devam ser alvo de monitoramento e acompanhamento contínuo em contextos espaço-temporais mais abrangentes.

4.4 Conclusões

A investigação realizada objetivou avaliar, pela primeira vez, a presença de HPA's, em sedimento marinho no litoral de Santa Catarina, Brasil. Foi realizada amostragem de sedimento do mar, em oito pontos, situados entre os extremos Norte e Sul do litoral, em novembro de 2020 e, avaliada a presença de dezessete compostos HPA's. Todos os ensaios realizados para determinação de HPA's, apresentaram valores abaixo do limite

de quantificação. A partir disto, pressupõe-se que, o sedimento marinho no litoral do estado de Santa Catarina possui um perfil de baixa contaminação por HPA's. Contudo, dez dos dezessete HPA's foram detectados com frequência de 100% em todos os pontos de amostragem, o que sugere que há presença constante de HPA's em toda a costa litoral. Os compostos detectados apresentaram concentração com baixo potencial de risco à biota aquática, de acordo com limites estabelecidos na legislação brasileira para sedimentos. Entretanto, a exposição continuada dos organismos aquáticos a estas concentrações vestigiais, poderá ter impacto deletério. Como esse tipo de monitoramento ainda é insipiente no estado de Santa Catarina, e na maior parte do Brasil também, aconselha-se a realização de mais investigações tanto no ambiente aquático marinho como em águas de transição e em águas interiores.

4.5 Agradecimentos

Os autores são gratos a Mauane Soluções Ambientais Ltda pelo subsídio financeiro para a realização das análises de cromatografia GC-MS, ao Centro Interdisciplinar de Investigação Marinha e Ambiental – CIIMAR – Porto, Portugal, pelo apoio e financiamento do projeto (através da FCT – Fundação para Ciência e Tecnologia no âmbito da UIDB / 04423/2020 e UIDP / 044232020) e à Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE – Santa Catarina – Brasil, pelo apoio e empréstimo de equipamentos de campo.

4.6 Referências

- Abd Manan, T. S. B., Beddu, S., Khan, T., Wan Mohtar, W. H. M., Sarwono, A., Jusoh, H., Mohd Kamal, N. L., Sivapalan, S., & Ghanim, A. A. J. (2019). Step by step procedures: Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in potable water using photo-Fenton oxidation process. *MethodsX*, 6, 1701–1705. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.07.011>
- Abdel-Shafy, H. I., & Mansour, M. S. M. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation.

Egyptian Journal of Petroleum, 25(1), 107–123.
<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>

Agudelo-Castañeda, D. M., Teixeira, E. C., Schneider, I. L., Lara, S. R., & Silva, L. F. O. (2017). Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric PM1.0 of urban environments: Carcinogenic and mutagenic respiratory health risk by age groups. *Environmental Pollution*, 224, 158–170. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.075>

Ali, N., Ismail, I. M. I., Khoder, M., Shamy, M., Alghamdi, M., Al Khalaf, A., & Costa, M. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the settled dust of automobile workshops, health and carcinogenic risk evaluation. *Science of The Total Environment*, 601–602, 478–484. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.110>

ANA – Agência Nacional de Águas (Brasil), 2011. Ministério do Meio Ambiente. Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos, p. 327, 2011. Cetesb, São Paulo, SP, Brasil. Em linha: Disponível em: <https://capacitacao.ana.gov.br/conhecerh/handle/ana/2211>

Araghi, P. E., Bastami, K. D., & Rahmanpoor, S. (2014). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of Gorgan Bay, Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 89(1), 494–498. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.12.001>

Araújo, L. S. de, Mafalda Jr., P. O., & Moreira, Í. T. A. (2018). Avaliação de HPAs nos manguezais dos Estuários dos Rios São Paulo e Jaguaripe, Bahia de Todos os Santos, Bahia. *Revista Brasileira de Gestao Ambiental e Sustentabilidade*, 5(10), 599–606. <https://doi.org/10.21438/rbgas.051014>

Arias, A. H., Vazquez-Botello, A., Tombesi, N., Ponce-Vélez, G., Freije, H., & Marcovecchio, J. (2008). Presence, distribution, and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Bahía Blanca estuary, Argentina. *Environmental Monitoring and Assessment*, 160(1), 301. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0696-5>

Ayala-Cabrera, J. F., Lipok, C., Moyano, E., Schmitz, O. J., & Santos, F. J. (2021). Atmospheric pressure ionization for gas chromatography-high resolution mass

spectrometry determination of polychlorinated naphthalenes in marine sediments. *Chemosphere*, 263, 127963. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127963>

Baboshin, M. A., & Golovleva, L. A. (2012). Aerobic bacterial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and its kinetic aspects. *Microbiology*, 81(6), 639–650. <https://doi.org/10.1134/S0026261712060021>

Bhagat, J., Ingole, B. S., & Shyama, S. K. (2017). Effects of benzo(k)fluoranthene, a polycyclic aromatic hydrocarbon on DNA damage, lipid peroxidation and oxidative stress in marine gastropod *Morula granulata*. *Chemistry and Ecology*, 33(9), 869–882. <https://doi.org/10.1080/02757540.2017.1384470>

Bobeda, C. R. R., Borguini, R. G., & Torquillo, H. de S. (2013). Avaliação da presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em amostras de mexilhões importados do Chile. 218, 5. VI Congresso LatinoAmericano e XII Congresso Brasileiro de Higienistas de Alimentos.

Bortey-Sam, N., Ikenaka, Y., Nakayama, S. M. M., Akoto, O., Yohannes, Y. B., Baidoo, E., Mizukawa, H., & Ishizuka, M. (2014). Occurrence, distribution, sources and toxic potential of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils from the Kumasi Metropolis, Ghana. *Science of The Total Environment*, 496, 471–478. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.071>

Botsou, F., & Hatzianestis, I. (2012). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in marine sediments of the Hellenic coastal zone, eastern Mediterranean: Levels, sources and toxicological significance. *Journal of Soils and Sediments*, 12(2), 265–277. <https://doi.org/10.1007/s11368-011-0453-1>

Castells, P., Parera, J., Santos, F. J., & Galceran, M. T. (2008). Occurrence of polychlorinated naphthalenes, polychlorinated biphenyls and short-chain chlorinated paraffins in marine sediments from Barcelona (Spain). *Chemosphere*, 70(9), 1552–1562. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.08.034>

CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment, 2021. | Le Conseil canadien des ministres de l'environnement. ([s.d.]). Recuperado 11 de agosto de 2021, de <https://ccme.ca/en/results/61,63,62,9,124,131,20/ch/1,2,3,4,5>

Choueri, R. B., Cesar, A., Abessa, D. M. S., Torres, R. J., Morais, R. D., Riba, I., Pereira, C. D. S., Nascimento, M. R. L., Mozeto, A. A., & DelValls, T. A. (2009). Development of site-specific sediment quality guidelines for North and South Atlantic littoral zones: Comparison against national and international sediment quality benchmarks. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 320–331. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.093>

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente, 2009. Resolução n° 420/2009 – critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Em linha: Disponível em: <Resolução CONAMA n° 420/2009 - "Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas." (mma.gov.br)>. Acesso em 2021.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente, 2011. Resolução n° 430/2011 – Complementa e altera a Resolução n° 357/2005. Em linha: Disponível em: <Resolução CONAMA n° 430/2011 - "Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA." (mma.gov.br)>. Acesso em 2021.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente, 2012. Resolução n° 454/2012 – Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Em linha: Disponível em: <Resolução CONAMA N°454/2012 - "Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional." (mma.gov.br)>. Acesso em 2021.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente, 2013. Resolução n° 460/2013 – Altera a Resolução CONAMA n° 420, de 28 de dezembro de 2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e dá outras providências. Em linha: Disponível em: < Resolução CONAMA n° 460/2013 - "Altera a Resolução CONAMA n° 420, de 28 de dezembro de 2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e dá outras providências. " (mma.gov.br)>. Acesso em 2021.

DENATRAN (SENATRAN) – Departamento Nacional de Trânsito (Atual Secretaria Nacional de Trânsito, 2020). Veículos em Circulação em Santa Catarina. Em linha: Disponível em: < <https://www.detran.sc.gov.br/estatisticas/veiculos>>. Acesso em 2020.

Drwal, E., Rak, A., & Gregoraszcuk, E. L. (2019). Review: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)—Action on placental function and health risks in future life of newborns. *Toxicology*, 411, 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2018.10.003>

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2017. Manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental: solo, água e sedimentos. Parte IV – Sedimentos. Embrapa. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006. Em linha: Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/129660/1/2006OL-008.pdf>>. Acesso em: 2017.

Falandysz, J., & Fernandes, A. R. (2020). Compositional profiles, persistency and toxicity of polychlorinated naphthalene (PCN) congeners in edible cod liver products from 1972 to 2017. *Environmental Pollution*, 260, 114035. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114035>

FIESC – Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina, 2020. Observatório. Economia de Santa Catarina. Em linha: Disponível em: < <https://www.observatoriofiesc.com.br/resumo-executivo>>. Acesso em: 2020.

FIESC – Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina. Observatório, 2021. Economia de Santa Catarina. Em linha: Disponível em: <SC em Dados | Observatório FIESC>. Acesso em: 2021.

Filho, N. H. H. (2003). Setorização da Província Costeira de Santa Catarina em base aos aspectos geológicos, geomorfológicos e geográficos. *Geosul*, 18(35), 71–98. Em linha: Disponível em <Setorização da Província Costeira de Santa Catarina em base aos aspectos geológicos, geomorfológicos e geográficos | Geosul (ufsc.br)>. Acesso em 2021.

Fisner, M., Taniguchi, S., Majer, A. P., Bicego, M. C., & Turra, A. (2013). Concentration and composition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in plastic pellets:

Implications for small-scale diagnostic and environmental monitoring. *Marine Pollution Bulletin*, 76(1), 349–354. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.09.045>

Ghribi, R., Correia, A. T., Elleuch, B., & Nunes, B. (2019). Testing the impact of contaminated sediments from the southeast marine coast of Tunisia on biota: A multibiomarker approach using the flatfish *Solea senegalensis*. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(29), 29704–29721. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05872-x>

Ghosal, D., Ghosh, S., Dutta, T. K., & Ahn, Y. (2016). Current State of Knowledge in Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A Review. *Frontiers in Microbiology*, 0. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01369>

Gu, S.-H., Kralovec, A. C., Christensen, E. R., & Van Camp, R. P. (2003). Source apportionment of PAHs in dated sediments from the Black River, Ohio. *Water Research*, 37(9), 2149–2161. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00584-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00584-5)

Gungormus, E., Tuncel, S., Hakan Tecer, L., & Sofuoglu, S. C. (2014). Inhalation and dermal exposure to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and associated carcinogenic risks in a relatively small city. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 108, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.06.015>

Haritash, A. K., & Kaushik, C. P. (2009). Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1), 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.137>

Huang, W., Wang, Z., & Yan, W. (2012). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Zhanjiang Bay and Leizhou Bay, South China. *Marine Pollution Bulletin*, 64(9), 1962–1969. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.05.023>

INCA – Instituto Nacional do Câncer, 2018. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPAs. Em linha: Disponível em:<Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - HPA | INCA - Instituto Nacional de Câncer>. Acesso em novembro de 2020.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2010. Censo Ibge 2010. Em linha: Disponível em:< <https://censo2010.ibge.gov.br>>. Acesso em 2017.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2020. Cidades e Estados: Santa Catarina. Em linha: Disponível em: < <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/sc/>>. Acesso em 2020.

Jamhari, A. A., Sahani, M., Latif, M. T., Chan, K. M., Tan, H. S., Khan, M. F., & Mohd Tahir, N. (2014). Concentration and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in PM10 of urban, industrial and semi-urban areas in Malaysia. *Atmospheric Environment*, 86, 16–27. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.12.019>.

Kim, K.-H., Jahan, S. A., Kabir, E., & Brown, R. J. C. (2013). A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International*, 60, 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019>

Kumar, B., Verma, V. K., Kumar, S., Sharma, C. S., & Akolkar, A. B. (2020). Benzo(a)Pyrene Equivalency and Source Identification of Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments from Yamuna River. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 40(2), 396–411. <https://doi.org/10.1080/10406638.2018.1441878>

Kwon, H.-O., & Choi, S.-D. (2014). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils from a multi-industrial city, South Korea. *Science of The Total Environment*, 470–471, 1494–1501. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.031>

León, V. M., García-Agüera, I., Moltó, V., Fernández-González, V., Llorca-Pérez, L., Andrade, J. M., Muniategui-Lorenzo, S., & Campillo, J. A. (2019). PAHs, pesticides, personal care products and plastic additives in plastic debris from Spanish Mediterranean beaches. *Science of The Total Environment*, 670, 672–684. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.216>

Li, D., Liu, T., Pan, L., Hu, F., & Jin, Q. (2020). Bioaccumulation and oxidative damage of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in Manila clam *Ruditapes philippinarum*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 197, 110558. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110558>

Li, H., Lai, Z., Zeng, Y., Gao, Y., Yang, W., Mai, Y., & Wang, C. (2021). Occurrence, source identification, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons

in sediments of the Pearl River Delta, China. *Marine Pollution Bulletin*, 170, 112666. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112666>

Ligaray, M., Baek, S. S., Kwon, H.-O., Choi, S.-D., & Cho, K. H. (2016). Watershed-scale modeling on the fate and transport of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials*, 320, 442–457. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.063>.

Liu, L.-Y., Wang, J.-Z., Wei, G.-L., Guan, Y.-F., & Zeng, E. Y. (2012). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in continental shelf sediment of China: Implications for anthropogenic influences on coastal marine environment. *Environmental Pollution*, 167, 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.03.038>

Liu, Y., Chen, L., Zhao, J., Wei, Y., Pan, Z., Meng, X.-Z., Huang, Q., & Li, W. (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soil of Shanghai, China: Concentrations, distribution and sources. *Organic Geochemistry*, 41(4), 355–362. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.12.009>

Long, E. R., Macdonald, D. D., Smith, S. L., & Calder, F. D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 19(1), 81–97. <https://doi.org/10.1007/BF02472006>

Mason, R. T. (2002). Naphthalene. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. American Cancer Society. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1401160813011915.a01.pub2>

Meng, Y., Liu, X., Lu, S., Zhang, T., Jin, B., Wang, Q., Tang, Z., Liu, Y., Guo, X., Zhou, J., & Xi, B. (2019). A review on occurrence and risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lakes of China. *Science of The Total Environment*, 651, 2497–2506. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.162>

Meyer, T., Lei, Y. D., & Wania, F. (2011). Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides during snowmelt within an urban watershed. *Water Research*, 45(3), 1147–1156. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.004>

Niu, L., Xu, C., Zhou, Y., & Liu, W. (2019). Tree bark as a biomonitor for assessing the atmospheric pollution and associated human inhalation exposure risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in rural China. *Environmental Pollution*, 246, 398–407. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.12.019>

Peng, C., Chen, W., Liao, X., Wang, M., Ouyang, Z., Jiao, W., & Bai, Y. (2011). Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of Beijing: Status, sources, distribution and potential risk. *Environmental Pollution*, 159(3), 802–808. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.11.003>

Qian, X., Liang, B., Fu, W., Liu, X., & Cui, B. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from the intertidal zone of Bohai Bay, Northeast China: Spatial distribution, composition, sources and ecological risk assessment. *Marine Pollution Bulletin*, 112(1), 349–358. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.07.040>

Rengarajan, T., Rajendran, P., Nandakumar, N., Lokeshkumar, B., Rajendran, P., & Nishigaki, I. (2015). Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons with special focus on cancer. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 5(3), 182–189. [https://doi.org/10.1016/S2221-1691\(15\)30003-4](https://doi.org/10.1016/S2221-1691(15)30003-4)

Rocha, M. J., Dorez-Sousa, J. L., Cruzeiro, C., & Rocha, E. (2017). PAHs in water and surface sediments from Douro River estuary and Porto Atlantic coast (Portugal)—Impacts on human health. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189(8), 425. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6137-6>

Roy, D., Seo, Y.-C., Sinha, S., Bhattacharya, A., Singh, G., & Biswas, P. Kr. (2019). Human health risk exposure with respect to particulate-bound polycyclic aromatic hydrocarbons at mine fire-affected coal mining complex. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(19), 19119–19135. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9202-3>

Sandaka, G., Gouveia, L. T., & Senger, L. J. (2018). Emissões do asfalto e seus efeitos na saúde humana. *Transportes*, 26(2), 167–179. <https://doi.org/10.14295/transportes.v26i2.1613>

Sarkar, A., Bhagat, J., Saha Sarker, M., Gaitonde, D. C. S., & Sarker, S. (2017). Evaluation of the impact of bioaccumulation of PAH from the marine environment on

DNA integrity and oxidative stress in marine rock oyster (*Saccostrea cucullata*) along the Arabian sea coast. *Ecotoxicology*, 26(8), 1105–1116. <https://doi.org/10.1007/s10646-017-1837-9>

SDE – Secretaria do Estado do Desenvolvimento Econômico Sustentável, 2020. Recursos hídricos de Santa Catarina. Em linha: Disponível em: <http://www.aguas.sc.gov.br/jsmallfib_top/DHRI/bacias_hidrograficas/bacias_hidrograficas_sc.pdf>. Acesso em 2020.

SEBRAE – Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas, 2013. Santa Catarina em números. Florianópolis, 2013. Em linha: Disponível em <[DIAGNÓSTICO \(sebrae.com.br\)](http://sebrae.com.br)>. Acesso em fevereiro de 2021.

SENAI – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, 2020c. Instituto Senai de Tecnologia Ambiental. Método de Análise: Tratamento de amostras de águas e efluentes para cromatografia.

SENAI – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, 2020d. Instituto Senai de Tecnologia Ambiental. Método de Análise: Determinação de Compostos Orgânicos por GCMS.

Soltani, N., Keshavarzi, B., Moore, F., Tavakol, T., Lahijanzadeh, A. R., Jaafarzadeh, N., & Kermani, M. (2015). Ecological and human health hazards of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Isfahan metropolis, Iran. *Science of The Total Environment*, 505, 712–723. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.097>

Srivastava, P., Sreekrishnan, T. R., & Nema, A. K. (2018). Polyaromatic Hydrocarbons: Review of a Global Environmental Issue. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 22(3), 04018004. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HZ.2153-5515.0000391](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000391)

Satyaprakash, M., Sadhana, S., & Padal, S. (2017). A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Their Transport, Fate and Biodegradation in the Environment. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 6, 1627–1639. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2017.604.199>

Silva, T. F. da, Azevedo, D. de A., & Aquino Neto, F. R. de. (2007). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18(3), 628–637. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532007000300021>

Sun, R., Sun, Y., Li, Q. X., Zheng, X., Luo, X., & Mai, B. (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and marine organisms: Implications of anthropogenic effects on the coastal environment. *Science of The Total Environment*, 640–641, 264–272. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.320>

Sun, S., Shi, W., Tang, Y., Han, Y., Du, X., Zhou, W., Zhang, W., Sun, C., & Liu, G. (2021). The toxic impacts of microplastics (MPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on haematic parameters in a marine bivalve species and their potential mechanisms of action. *Science of The Total Environment*, 783, 147003. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147003>

Tang, G., Liu, M., Zhou, Q., He, H., Chen, K., Zhang, H., Hu, J., Huang, Q., Luo, Y., Ke, H., Chen, B., Xu, X., & Cai, M. (2018). Microplastics and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Xiamen coastal areas: Implications for anthropogenic impacts. *Science of The Total Environment*, 634, 811–820. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.336>

Tongo, I., Ogbeide, O., & Ezemonye, L. (2017). Human health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in smoked fish species from markets in Southern Nigeria. *Toxicology Reports*, 4, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2016.12.006>

Tsibart, A. S., & Gennadiev, A. N. (2013). Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils: Sources, behavior, and indication significance (a review). *Eurasian Soil Science*, 46(7), 728–741. <https://doi.org/10.1134/S1064229313070090>

USEPA – United States Environmental Protection Agency, 1996. EPA Method 3510C. Em linha: Disponível em: < SW-846 Test Method 3510C: Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction | US EPA >. Acesso em 2021.

Wang, C., Wu, S., Zhou, S., Shi, Y., & Song, J. (2017). Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Soils: A Review. *Pedosphere*, 27(1), 17–26. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60293-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60293-5)

Wang, C., Zou, X., Gao, J., Zhao, Y., Yu, W., Li, Y., & Song, Q. (2016). Pollution status of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from the Yangtze River Estuary and its adjacent coastal zone. *Chemosphere*, 162, 80–90. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.075>

Wu, Y.-L., Wang, X.-H., Li, Y.-Y., & Hong, H.-S. (2011). Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater from the Western Taiwan Strait, China. *Marine Pollution Bulletin*, 63(5), 459–463. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.03.008>

Xia, Z., Duan, X., Qiu, W., Liu, D., Wang, B., Tao, S., Jiang, Q., Lu, B., Song, Y., & Hu, X. (2010). Health risk assessment on dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Taiyuan, China. *Science of The Total Environment*, 408(22), 5331–5337. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.008>

Zhuo, S., Shen, G., Zhu, Y., Du, W., Pan, X., Li, T., Han, Y., Li, B., Liu, J., Cheng, H., Xing, B., & Tao, S. (2017). Source-oriented risk assessment of inhalation exposure to ambient polycyclic aromatic hydrocarbons and contributions of non-priority isomers in urban Nanjing, a megacity located in Yangtze River Delta, China. *Environmental Pollution*, 224, 796–809. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.039>

CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS

A investigação realizada neste estudo identificou a presença de contaminantes potenciais em toda a costa litoral catarinense. Os compostos avaliados, metais pesados (MP's), produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCP's) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's), foram amplamente detectados, comprovando que há contaminação generalizada do ambiente litorâneo.

A avaliação dos contaminantes em águas, detectou presença em baixas concentrações para MP's e PPCP's. Porém, a presença destes compostos em águas, mesmo em pequenas quantidades, demonstrou a disponibilidade destes compostos no meio, podendo desencadear efeitos tóxicos nos organismos aquáticos (Duan et al. 2020). Apesar de altamente dispersos nas águas oceânicas, alguns MP's excederam os limites preconizados na legislação brasileira para a qualidade das águas salgadas (CONAMA, 2005).

A análise do sedimento marinho detectou a presença de MP's e HPA's, de forma significativa, mostrando que há acúmulo destas substâncias no sedimento e, conseqüente possibilidade de biodisponibilidade aos organismos aquáticos. Além disso, a presença simultânea de ambos os compostos, HPA's e metais MP's, no sedimento marinho, amplifica a magnitude dos riscos devido ao efeito sinérgico. Testes comparativos entre a exposição de moluscos à compostos individuais de MP's e HPA's e à mistura dos mesmos, provou que a mistura exerce efeitos toxicológicos mais graves no organismo testado, quando comparados aos efeitos individuais (Sun et al. 2021).

A avaliação do risco para os organismos aquáticos presentes naturalmente na costa litoral catarinense mostrou haver risco, agudo e crônico, de baixo a moderado, para compostos PPCP's, em algas, crustáceos e peixes, para 44% dos compostos detectados. A investigação de MP's no organismo aquático mexilhão *Perna perna*, detectou a presença de todos os metais avaliados. Os níveis de concentração nos mexilhões foram maiores do que as concentrações encontradas no sedimento e água, sugerindo que há assimilação e bioacumulação destes contaminantes no tecido do animal, mesmo quando expostos à baixas concentrações no ambiente aquático (Aiman et al. 2016). Os impactos desses poluentes são sentidos desde a fauna microbiana até organismos maiores, tendendo a riscos elevados conforme as concentrações são amplificadas na cadeia trófica (Ali & Khan, 2019). Os mexilhões avaliados neste estudo apresentaram concentração do metal

arsênio acima dos limites preconizados na legislação brasileira para consumo humano (ANVISA, 2021). É comprovado por meio de diferentes estudos que, a contaminação dos organismos aquáticos pode provocar nestes severos danos, como alterações na sua estrutura e funcionalidade, causando um sério desequilíbrio nas funções internas de cada organismo e, também interferido na contribuição natural destes ao ecossistema (Nunes et al. 2015a).

De modo geral, as concentrações dos contaminantes em águas, percebidas neste estudo para os MP's, foram crescentes no sentido água, sedimento e mexilhão, sugerindo que há bioacumulação de compostos tóxicos nos organismos aquáticos em decorrência da disponibilidade destes contaminantes no meio.

Nesse sentido, preocupa a qualidade da água disponível a estes organismos. Os efeitos causados pela poluição aos organismos aquáticos podem ser imputados ao homem através do consumo de frutos do mar contaminados. A exploração e comércio de mexilhões é forte no Estado de Santa Catarina, tanto que o que o faz ser o maior produtor nacional neste segmento (EPAGRI, 2013; EPAGRI, 2017).

A análise da distribuição espacial dos contaminantes ao longo da costa litoral catarinense, mostrou haver tendência na relação entre áreas populosas e industrializadas, com as quantidades dos contaminantes. Para a maioria dos compostos avaliados as maiores concentrações foram identificadas nas regiões hidrográficas do Litoral Norte, Centro-Norte e Centro.

A mais significativa relação foi encontrada para os PPCP's, cujo a distribuição espacial mostrou forte correlação entre a contribuição de áreas mais populosas com as quantidades dos contaminantes. Para a generalidade dos compostos avaliados as maiores concentrações foram identificadas nas regiões hidrográficas do Litoral Norte, Centro-Norte e Centro, locais onde há a maior densidade demográfica, como pode ser observado na Figura 21.

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

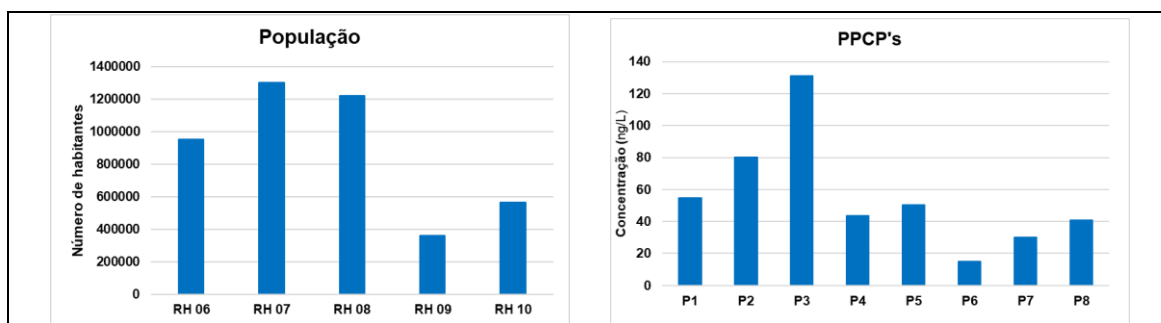


Figura 21: Relação entre a densidade populacional das regiões hidrográficas (RH) e concentrações de PPCP's encontradas nos oito pontos de amostragem (P) ao longo da costa litoral do estado de Santa Catarina. RH06 corresponde aos pontos P1 e P2; RH07: P3; RH08: P4, P5 e P6; RH09: P7; RH10: P8.

Para os MP's a distribuição espacial das concentrações ocorreu de forma similar aos PPCP's, sendo RH06, RH07 e RH08, as regiões com as maiores concentrações da soma de metais. A configuração encontrada correlaciona-se com as atividades desenvolvidas nestas regiões, as quais são caracterizadas por ter alta concentração de pessoas, industrialização característica dos ramos, metalmeccânico e têxtil e, atividade agrícola baseada na rizicultura, sendo estas fontes potenciais dos metais avaliados.

A relação entre os contaminantes avaliados e as fontes antropogênicas sugerem que a presença destes compostos seja oriunda, principalmente, de águas residuárias, tanto domiciliares como industriais. Os resultados encontrados para os PPCP's mostram perfis de correlação com as emissões de esgotamento sanitário, semelhantes aos encontrados em estudos recentes realizados no Brasil (Roveri et al. 2020).

Santa Catarina possui sistema de tratamento de águas residuárias urbanas ainda sensivelmente precário (Heinz et al. 2020) o que permite que contaminantes atinjam águas costeiras sem o tratamento adequado, transportando e introduzindo quantidades significativas de poluentes no meio aquático. Além disto, a grande maioria das estações de tratamento de águas residuárias (ETAR's) não remove totalmente alguns poluentes como os PPCP's e HPA's, bem como também alguns metais (Kumar et al. 2019).

Comparando-se os resultados obtidos neste estudo com os resultados do monitoramento periódico, efetuado pelo Instituto do Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina, IMA, o qual avalia a qualidade das águas balneares, baseado na presença de coliformes fecais, nota-se que os pontos de monitoramento P2, P3, P4 e P5, são os que apresentam as condições mais desfavoráveis, corroborando com o estudo em questão.

Face às observações feitas durante o estudo considera-se: (I) Há contaminação por metais pesados, produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em toda a costa litoral do estado de Santa Catarina; (II) No caso dos MP's, a contaminação está presente nas três matrizes ambientais, na ordem crescente de concentração, água, sedimento e organismos aquáticos;

(III) A presença dos MP's em água e sedimento marinho, indica que há disponibilidade destes contaminantes no meio e, maior concentração encontrada nos mexilhões, sugere que houve bioacumulação; (IV) Há riscos ecotoxicológicos iminentes aos organismos aquáticos. A avaliação dos riscos ecotoxicológicos, para os organismos aquáticos, apresentou possibilidade de efeito tóxico, agudo e crônico, de baixo a moderado, em relação às concentrações de alguns PPCP's verificados; (V) As regiões Norte, Centro-Norte e Centro, apresentaram ocorrência mais significativa da maioria compostos analisados com suposta correlação entre os contaminantes detectados e as atividades antropogênicas locais. (VI) Há forte tendência correlacionada entre os contaminantes PPCP's detectados e a emissão de efluente sanitário; (VII) Contaminantes, MP's, detectados em concentrações acima dos limites estabelecidos pela legislação brasileira, de qualidade das águas e de consumo de organismos aquáticos, sugerem risco à saúde humana.

O monitoramento contínuo e periódico da presença destes poluentes ambientais é essencial para o controle da qualidade das águas e manutenção da saúde ambiental. MP's, PPCP's e HPA's, são em quantidade e em toxicidade, os compostos que demandam maior preocupação em relação ao futuro do ambiente natural e conseqüentemente do ser humano. Além do monitoramento e investigação de fontes poluidoras, recomenda-se ampliar e otimizar as unidades de tratamento de esgoto sanitário para que promovam a remoção eficaz também de poluentes como os investigados neste estudo.

A região costeira de Santa Catarina possui grande movimentação de turismo, especialmente na estação do verão, o que aproxima ainda mais o contato entre o ser humano e o ambiente aquático. Desta forma, a manutenção de um ambiente despoluído é primordial. Ações de conscientização quanto ao risco ambiental, de PPCP's, HPA's e MP's, são de extrema importância para que haja maior compreensão de todos os riscos envolvidos, das formas de prevenção e remediação, quando for o caso.

MONITORIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA COSTA LITORAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL

E, por fim, sob a ótica de tudo o que foi apresentado, quero ressaltar que, embora tendo formação na área da química, pude, através deste estudo compreender com maior clareza e riqueza de detalhes, o alto risco das participações das substâncias contaminantes, nas reações químicas e bioquímicas, no ambiente natural, invisíveis aos olhos, mas que ocorrem constantemente, fruto das nossas interações com o ambiente.

Pesa a preocupação com a saúde do Planeta e das futuras gerações, contudo, a ciência prova a cada dia, que é capaz de desvendar problemáticas ambientais semelhantes, de modo a subsidiar informações que possam ser utilizadas para corrigir os desvios causados.

Ane-Mery Pisetta, (2021)

CAPÍTULO VI – REFERÊNCIAS

Afsa, S., Hamden, K., Lara Martin, P. A., & Mansour, H. B. (2020). Occurrence of 40 pharmaceutically active compounds in hospital and urban wastewaters and their contribution to Mahdia coastal seawater contamination. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(2), 1941–1955. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06866-5>

Aiman, U., Mahmood, A., Waheed, S., & Malik, R. N. (2016). Enrichment, geo-accumulation and risk surveillance of toxic metals for different environmental compartments from Mehmood Booti dumping site, Lahore city, Pakistan. *Chemosphere*, 144, 2229–2237. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.077>

Ali, H., & Khan, E. (2019). Trophic transfer, bioaccumulation, and biomagnification of non-essential hazardous heavy metals and metalloids in food chains/webs—Concepts and implications for wildlife and human health. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 25(6), 1353–1376. <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1469398>

Ali, H., Khan, E., & Ilahi, I. (2019). Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, 2019, 1–14. <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2021. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC n° 487/2021. Dispõe sobre os limites máximos tolerados (LMT) de contaminantes em alimentos, os princípios gerais para o seu estabelecimento e os métodos de análise para fins de avaliação de conformidade. Em Linha: Disponível em <bc2a64ea-2426-4f82-9a07-8031ce13f4df (anvisa.gov.br)>. Acesso julho de 2021.

Ávila-Pérez, P., Ortiz-Oliveros, H. B., Zarazúa-Ortega, G., Tejeda-Vega, S., Villalva, A., & Sánchez-Muñoz, R. (2019). Determining of risk areas due to exposure to heavy metals in the Toluca Valley using epiphytic mosses as a biomonitor. *Journal of Environmental Management*, 241, 138–148. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.018>

Back, Á. J., & Poletto, C. (2018). Distribuição espacial e temporal da Erosividade das chuvas do estado de Santa Catarina, Brasil. *Revista Brasileira de Climatologia*, 22. <https://doi.org/10.5380/abclima.v22i0.56914>

Botsou, F., & Hatzianestis, I. (2012). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in marine sediments of the Hellenic coastal zone, eastern Mediterranean: Levels, sources and toxicological significance. *Journal of Soils and Sediments*, 12(2), 265–277. <https://doi.org/10.1007/s11368-011-0453-1>.

Buha-Marković, J. Z., Marinković, A. D., Nemoda, S. Đ., & Savić, J. Z. (2020). Distribution of PAHs in coal ashes from the thermal power plant and fluidized bed combustion system; estimation of environmental risk of ash disposal. *Environmental Pollution*, 266, 115282. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115282>

Byeon, E., Kang, H.-M., Yoon, C., & Lee, J.-S. (2021). Toxicity mechanisms of arsenic compounds in aquatic organisms. *Aquatic Toxicology*, 237, 105901. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2021.105901>

de A. Carvalho, D., R. Alves, S., M. B. de Oliveira, R., A. da Silva, S., & S. de B. Fernandes, M. (2020). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: An Assessment of Contamination in Superficial Soil of Manguinhos, Rio de Janeiro (RJ). *Revista Virtual de Química*, 12(4), 1028–1037. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200071>

Celino, J. J., & Queiroz, A. F. de S. (2006). Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. *Rem: Revista Escola de Minas*, 59(3), 265–270. <https://doi.org/10.1590/S0370-44672006000300003>

Chaturvedi, P., Shukla, P., Giri, B. S., Chowdhary, P., Chandra, R., Gupta, P., & Pandey, A. (2021). Prevalence and hazardous impact of pharmaceutical and personal care products and antibiotics in environment: A review on emerging contaminants. *Environmental Research*, 194, 110664. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110664>

Chen, B., Cao, F., Lu, X., Shen, S., Zhou, J., & Le, X. C. (2018). Arsenic speciation in hair and nails of acute promyelocytic leukemia (APL) patients undergoing arsenic trioxide treatment. *Talanta*, 184, 446–451. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.03.021>

Chowdhury, S., Mazumder, M. A. J., Al-Attas, O., & Husain, T. (2016). Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries.

Science of The Total Environment, 569–570, 476–488.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.166>

Comitê do Itajaí. Em linha: Disponível em < Home (aguas.sc.gov.br)>. Acesso em 2021.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente, 2005. Ministério do Meio Ambiente. Resoluções. Em linha: Disponível em: <Resolução CONAMA nº 357/2005 - "Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências." (mma.gov.br)>. Acesso em julho de 2021.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente, 2000. Ministério do Meio Ambiente. Resoluções. Em linha: Disponível em: <Resolução CONAMA nº 274/2000 - " Revisa os critérios de Balneabilidade em Águas Brasileiras - Data da legislação: 29/11/2000 - Publicação DOU nº 018, de 08/01/2001, págs. 70-71." (mma.gov.br)>. Acesso em julho de 2021.

Dilkes-Hoffman, L. S., Lant, P. A., Laycock, B., & Pratt, S. (2019). The rate of biodegradation of PHA bioplastics in the marine environment: A meta-study. *Marine Pollution Bulletin*, 142, 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.03.020>

Duan, P., Khan, S., Ali, N., Shereen, M. A., Siddique, R., Ali, B., Iqbal, H. M. N., Nabi, G., Sajjad, W., & Bilal, M. (2020). Biotransformation fate and sustainable mitigation of a potentially toxic element of mercury from environmental matrices. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(9), 6949–6965. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.041>

Ebele, A. J., Abou-Elwafa Abdallah, M., & Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*, 3(1), 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>

Edelstein, M., & Ben-Hur, M. (2018). Heavy metals and metalloids: Sources, risks and strategies to reduce their accumulation in horticultural crops. *Scientia Horticulturae*, 234, 431–444. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2017.12.039>

EPAGRI – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina, 2017. Secretaria de Estado da Agricultura e Pesca. Santos, A.A; Della Giustina, E.G. Síntese Informativa da Maricultura 2017. Em linha: Disponível em <

http://docweb.epagri.sc.gov.br/website_epagri/Cedap/Estatistica-Sintese/Sintese-informativa-da-maricultura-2017.pdf>. Acesso em 2020.

EPAGRI – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina, 2013. Secretaria de Estado da Agricultura e Pesca. Souza, R.V; Petcov, H.F.D. Comércio legal de moluscos bivalves. Epagri: Boletim didático n.95, 2013. Em linha: Disponível em <http://docweb.epagri.sc.gov.br/website_epagri/Cedap/Publicacao-Seriada/5-Publicacao-seriada-maricultura-mexilhao-processamento-transporte.pdf>. Acesso em 2020.

EPAGRI/CEPA – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina/Centro de Socioeconomia e Planejamento Agrícola, 2021a. Síntese Anual da Agricultura de Santa Catarina, 2019-2020. Florianópolis: Epagri/Cepa, 2021. Em linha: Disponível em: <[Sintese_2019_20.pdf](http://epagri.sc.gov.br/Sintese_2019_20.pdf) (epagri.sc.gov.br)>. Acesso em 2021.

EPAGRI/CEPA – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina/Centro de Socioeconomia e Planejamento Agrícola, 2021b. Números da agropecuária catarinense, NAC 2021. Florianópolis: Epagri/Cepa, 2021. Em linha: Disponível em: <[Numeros_Agropecuaria_Catarinense_maio_2021_site.pdf](http://epagri.sc.gov.br/Numeros_Agropecuaria_Catarinense_maio_2021_site.pdf) (epagri.sc.gov.br)>. Acesso em 2021.

EPAGRI/CIRAM – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina/Centro de Informações de Recursos Ambientais e de Hidrometeorologia de Santa Catarina, 2021. Climatologia. Em linha: Disponível em:<<https://ciram.epagri.sc.gov.br/index.php/solucoes/climatologia/>>. Acesso em julho de 2021.

Evgenidou, E. N., Konstantinou, I. K., & Lambropoulou, D. A. (2015). Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review. *Science of The Total Environment*, 505, 905–926. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.021>

Fernandes, A. S., Mello, F. V. C., Thode Filho, S., Carpes, R. M., Honório, J. G., Marques, M. R. C., Felzenszwalb, I., & Ferraz, E. R. A. (2017). Impacts of discarded coffee waste on human and environmental health. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 141, 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.03.011>

Ferreira, I. C., & Abreu, R. M. (2007). *Stress Oxidativo, Antioxidantes e Fitoquímicos*. Bioanálise, 32-39. Em linha: Disponível em: <<https://bibliotecadigital.ipb.pt/handle/10198/2711>>. Acesso em 2021.

FIESC – Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina, 2020. Observatório. Economia de Santa Catarina. Em linha: Disponível em: <<https://www.observatoriofiesc.com.br/resumo-executivo>>. Acesso em: 2020.

Girardin, V., Grung, M., & Meland, S. (2020). Polycyclic aromatic hydrocarbons: Bioaccumulation in dragonfly nymphs (Anisoptera), and determination of alkylated forms in sediment for an improved environmental assessment. *Scientific Reports*, 10(1), 10958. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67355-1>

Gulkowska, A., He, Y., So, M. K., Yeung, L. W. Y., Leung, H. W., Giesy, J. P., Lam, P. K. S., Martin, M., & Richardson, B. J. (2007). The occurrence of selected antibiotics in Hong Kong coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*, 54(8), 1287–1293. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.04.008>

Guerra, P., Kim, M., Shah, A., Alaei, M., & Smyth, S. A. (2014). Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes. *Science of The Total Environment*, 473–474, 235–243. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.008>

Haritash, A. K., & Kaushik, C. P. (2009). Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1), 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.137>

Heinz, D., Moreno, G. C. de L., & Hein, N. (2020). O saneamento básico nos municípios de Santa Catarina: Uma análise cluster. *COLÓQUIO - Revista do Desenvolvimento Regional*, 18(1), 1–15. <https://doi.org/10.26767/coloquio.v18i1.1888>

Hrkal, Z., Eckhardt, P., Hrabánková, A., Novotná, E., & Rozman, D. (2018). PPCP Monitoring in Drinking Water Supply Systems: The Example of Káraný Waterworks in Central Bohemia. *Water*, 10(12), 1852. <https://doi.org/10.3390/w10121852>

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2010. Censo Ibge 2010. Em linha: Disponível em: < <https://censo2010.ibge.gov.br>>. Acesso em 2021.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2015. Educação (2015). Em linha: Disponível em: <<https://ibge.gov.br/estatisticas/sociais/educacao.html>>. Acesso em 2021.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2020. Produto Interno Bruto. Santa Catarina. Em linha: Disponível em: <<https://ibge.gov.br/explica/pib.php/>>. Acesso em julho de 2020.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Cidades e Estados, 2021. Santa Catarina. Em linha: Disponível em: <Santa Catarina | Cidades e Estados | IBGE>. Acesso em julho de 2021.

IMA – Instituto do Meio Ambiente de Santa Catarina, 2021a. Balneabilidade. Relatórios. Em linha: Disponível em: <<https://www.ima.sc.gov.br/index.php/qualidade-ambiental/balneabilidade/informacoes>>. Acesso em julho de 2021.

IMA – Instituto do Meio Ambiente de Santa Catarina, 2021b. IMA divulga relatório de balneabilidade do mês de julho. ([s.d.]). Em linha: Disponível em: <<https://www.ima.sc.gov.br/index.php/noticias/1684-ima-divulga-relatorio-de-balneabilidade-do-mes-de-julho>>. Acesso em 2021.

Izbicki, J. A., Bullen, T. D., Martin, P., & Schroth, B. (2012). Delta Chromium-53/52 isotopic composition of native and contaminated groundwater, Mojave Desert, USA. *Applied Geochemistry*, 27(4), 841–853. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.12.019>

Kaur, R.; Sharma, S.; Kaur, N. (2019). Heavy metals toxicity and environment. *Jornal of Pharmacognosy and Phytochemistry*. 2nd International Conference “Food Security, Nutrition and Sustainable Agriculture – Emerging Tecnologies”. Em linha: Disponível em: <Sp-8-1-74-571.pdf (phytojournal.com)>. Acesso em julho de 2021.

Kim, K.-H., Jahan, S. A., Kabir, E., & Brown, R. J. C. (2013). A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International*, 60, 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019>

Kumar, R., Sarmah, A. K., & Padhye, L. P. (2019). Fate of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant with parallel secondary wastewater

treatment train. *Journal of Environmental Management*, 233, 649–659. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.062>

Li, H., Lai, Z., Zeng, Y., Gao, Y., Yang, W., Mai, Y., & Wang, C. (2021). Occurrence, source identification, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Pearl River Delta, China. *Marine Pollution Bulletin*, 170, 112666. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112666>

López-Pacheco, I. Y., Silva-Núñez, A., Salinas-Salazar, C., Arévalo-Gallegos, A., Lizarazo-Holguin, L. A., Barceló, D., Iqbal, H. M. N., & Parra-Saldívar, R. (2019). Anthropogenic contaminants of high concern: Existence in water resources and their adverse effects. *Science of The Total Environment*, 690, 1068–1088. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.052>

Lu, Z.-N., Chen, H., Hao, Y., Wang, J., Song, X., & Mok, T. M. (2017). The dynamic relationship between environmental pollution, economic development and public health: Evidence from China. *Journal of Cleaner Production*, 166, 134–147. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.010>

Machado, José Luiz Flores. Mapa hidrogeológico do estado de Santa Catarina / José Luiz Flores Machado. – Porto Alegre: CPRM, 2013. 1 CD-ROM. – (Cartas Hidrogeológicas Estaduais) ISBN 978-85-7499-208-2 1. Hidrogeologia – Brasil – Santa Catarina. 2. Águas subterrâneas – Brasil – Santa Catarina. I. Título. II. Série. Em linha: Disponível em: <Repositório Institucional de Geociências: Mapa hidrogeológico do estado de Santa Catarina (cprm.gov.br)>. Acesso em 2021.

Manzini, F. F. [UNESP, Sá, K. B. de [UNESP, & Plicas, L. M. de A. [UNESP. (2010). Metais pesados: Fonte e ação toxicológica. Fórum Ambiental da Alta Paulista, 800. <https://doi.org/10.17271/19800827612201026>

Marsili, L., Caruso, A., Cristina Fossi, M., Zanardelli, M., Politi, E., & Focardi, S. (2001). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in subcutaneous biopsies of Mediterranean cetaceans. *Chemosphere*, 44(2), 147–154. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00206-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00206-X)

Matos, W. O., Nóbrega, J. de A., Souza, G. B. de, & Nogueira, A. R. A. (2008). Especificação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. *Química Nova*, 31(6), 1450–1454. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000600032>

Meire, R. O., Azeredo, A., & Torres, J. P. M. (2007). Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. *Oecologia Brasiliensis*, 11(2), 188–201.

Meng, Y., Liu, X., Lu, S., Zhang, T., Jin, B., Wang, Q., Tang, Z., Liu, Y., Guo, X., Zhou, J., & Xi, B. (2019). A review on occurrence and risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lakes of China. *Science of The Total Environment*, 651, 2497–2506. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.162>

Meyer, T., Lei, Y. D., & Wania, F. (2011). Transport of polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides during snowmelt within an urban watershed. *Water Research*, 45(3), 1147–1156. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.004>

Montes-Santiago, J. (2013). Chapter 9 - The lead-poisoned genius: Saturnism in famous artists across five centuries. In S. Finger, D. W. Zaidel, F. Boller, & J. Bogousslavsky (Orgs.), *Progress in Brain Research* (Vol. 203, p. 223–240). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62730-8.00009-8>

Motta, R., Vasconcellos, P. C., Bernucci, L., Ávila, S. G., & Cornetti, T. (2012). Comparison of the n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations in the atmosphere during the preparation of warm and hot mixtures asphalt for pavements. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23, 1501–1505. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012005000011>

Nguyen, X.-V., Tran, M.-H., & Papenbrock, J. (2017). Different organs of *Enhalus acoroides* (Hydrocharitaceae) can serve as specific bioindicators for sediment contaminated with different heavy metals. *South African Journal of Botany*, 113, 389–395. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2017.09.018>

Nishijo, M., Nakagawa, H., Suwazono, Y., Nogawa, K., & Kido, T. (2017). Causes of death in patients with Itai-itai disease suffering from severe chronic cadmium poisoning:

A nested case–control analysis of a follow-up study in Japan. *BMJ Open*, 7(7), e015694. <https://doi.org/10.1136/bmjopen-2016-015694>

Nunes, B., Caldeira, C., Luísa Pereira, J., Gonçalves, F., & Correia, A. T. (2015b). Chronic Effects of Realistic Concentrations of Non-essential and Essential Metals (Lead and Zinc) on Oxidative Stress Biomarkers of the Mosquitofish, *Gambusia holbrooki*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 69(4), 586–595. <https://doi.org/10.1007/s00244-015-0190-3>

Nunes, B., Caldeira, C., Pereira, J. L., Gonçalves, F., & Correia, A. T. (2015a). Perturbations in ROS-related processes of the fish *Gambusia holbrooki* after acute and chronic exposures to the metals copper and cadmium. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(5), 3756–3765. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3580-6>

Overturf, M. D., Anderson, J. C., Pandelides, Z., Beyger, L., & Holdway, D. A. (2015). Pharmaceuticals and personal care products: A critical review of the impacts on fish reproduction. *Critical Reviews in Toxicology*. <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.3109/10408444.2015.1038499>

Pisoschi, A. M., & Pop, A. (2015). The role of antioxidants in the chemistry of oxidative stress: A review. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 97, 55–74. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.04.040>

Porto de Imbituba. Em linha: Disponível em: <Porto de Imbituba – SC>. Acesso em 2021.

Porto de Itajaí. Em linha: Disponível em: <Porto de Itajaí (portoitajai.com.br)>. Acesso em 2021.

Porto de Itapoá. Em linha: Disponível em: <Home - Porto Itapoá (portoitapoa.com)>. Acesso em 2021.

Porto de São Francisco do Sul. Em linha: Disponível em: <Porto de São Francisco do Sul (portosaofrancisco.com.br)>. Acesso em 2021.

Ramos, A. S., Correia, A. T., Antunes, S. C., Gonçalves, F., & Nunes, B. (2014). Effect of acetaminophen exposure in *Oncorhynchus mykiss* gills and liver: Detoxification

mechanisms, oxidative defence system and peroxidative damage. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 37(3), 1221–1228. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2014.04.005>

Reinehr, D. C., & Buligon, L. J. (2019). O Boletim Qualiágua SC. Monitoramento da Qualidade das Águas da Vertente Litorânea de Santa Catarina. Secretaria de Estado do Desenvolvimento Econômico Sustentável (SDE) e Secretaria Executiva do Meio Ambiente (SEMA). Em linha: Disponível em: <BoletimQualiagua_1_2021.pdf (aguas.sc.gov.br)>. Acesso em julho de 2021.

Roveri, V., Guimarães, L. L., Toma, W., & Correia, A. T. (2020a). Occurrence and ecological risk assessment of pharmaceuticals and cocaine in a beach area of Guarujá, São Paulo State, Brazil, under the influence of urban surface runoff. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(36), 45063–45075. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10316-y>

Ruberg, E. J., Williams, T. D., & Elliott, J. E. (2021). Review of petroleum toxicity in marine reptiles. *Ecotoxicology*, 30(4), 525–536. <https://doi.org/10.1007/s10646-021-02359-9>

Sall, M. L., Diaw, A. K. D., Gningue-Sall, D., Efremova Aaron, S., & Aaron, J.-J. (2020). Toxic heavy metals: Impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(24), 29927–29942. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09354-3>

Santa Catarina. Governo do Estado de Santa Catarina, 2021. Economia. Em linha: Disponível em: <<https://www.sc.gov.br/conhecasc/economia>>. Acesso em julho de 2021.

Santa Catarina. Geografia. Governo do Estado de Santa Catarina. Em linha: Disponível em: <Geografia - Governo do Estado de Santa Catarina (www.sc.gov.br)>. Acesso em 2020.

Santos, I. F., Ferreira, S. L. C., Domínguez, C., & Bayona, J. M. (2018). Analytical strategies for determining the sources and ecotoxicological risk of PAHs in river sediment. *Microchemical Journal*, 137, 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.09.025>

Sarkar, A., Bhagat, J., Saha Sarker, M., Gaitonde, D. C. S., & Sarker, S. (2017). Evaluation of the impact of bioaccumulation of PAH from the marine environment on DNA integrity and oxidative stress in marine rock oyster (*Saccostrea cucullata*) along the Arabian sea coast. *Ecotoxicology*, 26(8), 1105–1116. <https://doi.org/10.1007/s10646-017-1837-9>

SDE – Secretaria de Estado e Desenvolvimento Econômico Sustentável, 2021. IMA divulga pesquisa de balneabilidade do mês de maio. ([s.d.]). Recuperado 24 de julho de 2021, de <https://sde.sc.gov.br/index.php/noticias/3107-ima-divulga-pesquisa-de-balneabilidade-do-mes-de-maio>.

SEBRAE – Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas, 2021. Cenário econômico catarinense, 2º trimestre 2020. Observatório. Em linha: Disponível em: <Relatório Técnico - 3º trimestre 2020.pdf (sebrae.com.br)>. Acesso em 2021.

Shao, S., Hu, Y., Cheng, J., & Chen, Y. (2018). Research progress on distribution, migration, transformation of antibiotics and antibiotic resistance genes (ARGs) in aquatic environment. *Critical Reviews in Biotechnology*, 38(8), 1195–1208. <https://doi.org/10.1080/07388551.2018.1471038>

Semionov, A. (2018). Minamata Disease – Review. *World Journal of Neuroscience*, 8, 178-184. doi: 10.4236/wjns.2018.82016. Em Linha: Disponível em <Minamata Disease—Review (scirp.org)>. Acesso em junho de 2021.

Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V. P., & Prasad, S. M. (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 112, 247–270. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.10.009>

SIRHESC – Sistema de Informações de Recursos Hídricos do Estado de Santa Catarina, 2019. Bacias hidrográficas do estado. Rede hidrográfica catarinense. Em linha: Disponível em: <bacias_hidrograficas_sc.pdf (aguas.sc.gov.br)>. Acesso em 2019.

SIRHESC – Sistema de Informações de Recursos Hídricos do Estado de Santa Catarina, 2020. Comitês das Bacias hidrográficas do estado de Santa Catarina. Em linha: Disponível em: <<https://www.aguas.sc.gov.br/segrhsc/comites-de-bacias>>. Acesso em 2020.

SIRHESC – Sistema de Informações de Recursos Hídricos do Estado de Santa Catarina, 2021. Recursos Hídricos de Santa Catarina. Em linha: Disponível em: <<https://www.aguas.sc.gov.br/>>. Acesso em 2021.

Soltani, N., Keshavarzi, B., Moore, F., Tavakol, T., Lahijanzadeh, A. R., Jaafarzadeh, N., & Kermani, M. (2015). Ecological and human health hazards of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Isfahan metropolis, Iran. *Science of The Total Environment*, 505, 712–723. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.097>

Sousa, A. P., & Nunes, B. (2021). Dangerous connections: Biochemical and behavioral traits in *Daphnia magna* and *Daphnia longispina* exposed to ecologically relevant amounts of paracetamol. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(29), 38792–38808. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13200-5>

Sun, R., Sun, Y., Li, Q. X., Zheng, X., Luo, X., & Mai, B. (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and marine organisms: Implications of anthropogenic effects on the coastal environment. *Science of The Total Environment*, 640–641, 264–272. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.320>.

Sun, S., Shi, W., Tang, Y., Han, Y., Du, X., Zhou, W., Zhang, W., Sun, C., & Liu, G. (2021). The toxic impacts of microplastics (MPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on haematic parameters in a marine bivalve species and their potential mechanisms of action. *Science of The Total Environment*, 783, 147003. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147003>

Tokumoto, M., Kutsukake, N., Yamanishi, E., Katsuta, D., Anan, Y., & Ogra, Y. (2014). Arsenic (+3 oxidation state) methyltransferase is a specific but replaceable factor against arsenic toxicity. *Toxicology Reports*, 1, 589–595. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2014.08.011>

Trachtenberg, F., Barregård, L., & McKinlay, S. (2010). The influence of urinary flow rate on mercury excretion in children. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 24(1), 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2009.06.003>

Tuncel, S. G., & Topal, T. (2015). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sea sediments of the Turkish Mediterranean coast, composition and sources. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(6), 4213–4221. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3621-1>.

Turner, A., & Lewis, M. (2018). Lead and other heavy metals in soils impacted by exterior legacy paint in residential areas of south west England. *Science of The Total Environment*, 619–620, 1206–1213. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.041>

USEPA – United States Environmental Protection Agency, 2014. Priority Pollutant List. Em linha: Disponível em: < [Priority Pollutant List \(epa.gov\)](https://www.epa.gov/priority-pollutant-list)>. Acesso em 2021.

Vaiopoulou, E., & Gikas, P. (2020). Regulations for chromium emissions to the aquatic environment in Europe and elsewhere. *Chemosphere*, 254, 126876. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126876>

Von Sperling, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias – Volume 1: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3a edição. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005. 452p.

Wang, C., Zou, X., Gao, J., Zhao, Y., Yu, W., Li, Y., & Song, Q. (2016). Pollution status of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from the Yangtze River Estuary and its adjacent coastal zone. *Chemosphere*, 162, 80–90. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.075>

Wang, J., & Wang, S. (2016). Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. *Journal of Environmental Management*, 182, 620–640. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>

Wang, Q., & Yang, Z. (2016). Industrial water pollution, water environment treatment, and health risks in China. *Environmental Pollution*, 218, 358–365. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.011>

Wise, J. T. F., Shi, X., & Zhang, Z. (2019). Toxicology of Chromium (VI). In J. Nriagu (Org.), *Encyclopedia of Environmental Health (Second Edition)* (p. 1–8). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11455-1>

Yabe, J., Nakayama, S. M. M., Ikenaka, Y., Yohannes, Y. B., Bortey-Sam, N., Kabalo, A. N., Ntapisha, J., Mizukawa, H., Umemura, T., & Ishizuka, M. (2018). Lead and cadmium excretion in feces and urine of children from polluted townships near a lead-zinc mine in Kabwe, Zambia. *Chemosphere*, 202, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.079>

Yang, L., Zhou, Y., Shi, B., Meng, J., He, B., Yang, H., Yoon, S. J., Kim, T., Kwon, B.-O., Khim, J. S., & Wang, T. (2020). Anthropogenic impacts on the contamination of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the coastal environments of the Yellow and Bohai seas. *Environment International*, 135, 105306. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105306>

Yang, X., Flowers, R. C., Weinberg, H. S., & Singer, P. C. (2011). Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant. *Water Research*, 45(16), 5218–5228. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.07.026>

Yunus, M., Sohel, N., Hore, S. K., & Rahman, M. (2011). Arsenic exposure and adverse health effects: A review of recent findings from arsenic and health studies in Matlab, Bangladesh. *The Kaohsiung Journal of Medical Sciences*, 27(9), 371–376. <https://doi.org/10.1016/j.kjms.2011.05.012>

Zheng, J., Zhan, C., Yao, R., Zhang, J., Liu, H., Liu, T., Xiao, W., Liu, X., & Cao, J. (2018). Levels, Sources, Markers and Health Risks of Heavy Metals in PM_{2.5} Over a Typical Mining and Metallurgical City of Central China. *Aerosol Science and Engineering*, 2(1), 1–10. <https://doi.org/10.1007/s41810-017-0018-9>