



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL
DOUTORADO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

ELIANE DE ANDRADE ARAÚJO PEREIRA

**POLUENTES AMBIENTAIS EM DIFERENTES MATRIZES NO ESTUÁRIO DO
RIO MAMANGUAPE, PARAÍBA-BRASIL**

**Campina Grande – Paraíba
2020**

ELIANE DE ANDRADE ARAÚJO PEREIRA

**POLUENTES AMBIENTAIS EM DIFERENTES MATRIZES NO ESTUÁRIO DO
RIO MAMANGUAPE, PARAÍBA-BRASIL**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em
Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade
Estadual da Paraíba, em cumprimento as exigências
para obtenção do título de Doutora em Engenharia
Ambiental.

Área de concentração: Qualidade de
Sistemas Ambientais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Wilton Silva Lopes

CO-ORIENTADORA: Prof^ª. Dra. Joseline Molozzi

**Campina Grande – Paraíba
2020**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

P436p Pereira, Eliane de Andrade Araújo.
Poluentes ambientais em diferentes matrizes no Estuário do Rio Mamanguape, Paraíba-Brasil [manuscrito] / Eliane de Andrade Araújo Pereira. - 2020.
131 p. : il. colorido.
Digitado.
Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.
"Orientação : Prof. Dr. Wilton Silva Lopes, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."
"Coorientação: Profa. Dra. Joseline Molozzi, Coordenação do Curso de Ciências Biológicas - CCBSA."
1. Poluentes emergentes. 2. Metais. 3. Sistemas ambientais. 4. Estuário tropical. I. Título
21. ed. CDD 628

ELIANE DE ANDRADE ARAÚJO PEREIRA

**POLUENTES AMBIENTAIS EM DIFERENTES MATRIZES NO ESTUÁRIO DO
RIO MAMANGUAPE, PARAÍBA-BRASIL**

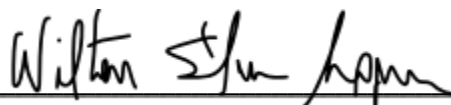
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade
Estadual da Paraíba, em cumprimento as exigências
para obtenção do título de Doutora em Engenharia
Ambiental.

Área de concentração: Qualidade de
Sistemas Ambientais.

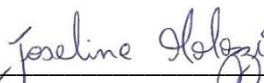
ORIENTADOR: Prof. Dr. Wilton Silva Lopes
CO-ORIENTADORA: Prof.^a Dra. Joseline Molozzi

Aprovada em: 24 de Setembro de 2020

Banca examinadora



Prof.^o Dr. Wilton Silva Lopes – UEPB (Orientador)



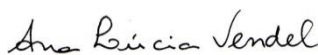
Prof.^a Dra. Joseline Molozzi – UEPB (Co-orientadora)



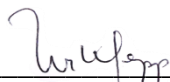
Prof.^a Dr. José Ethan de Lucena Barbosa – Avaliador interno (UEPB)



Prof.^a Dra. Neyliane Costa Souza – Avaliador externo (UEPB)



Prof.^a Dra. Ana Lúcia Vendel – Avaliador externo (UEPB)



Prof.^o Dr. Luiz Ubiratan Hepp – Avaliador externo (URI)

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, em especial aos meus filhos Eduardo Lucas e Esdras Samuel e ao meu esposo Edme Vale Pereira.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba por todo o acolhimento e pela oportunidade de realização deste sonho.

Aos alunos do PPGCTA, em especial aos discentes Millena, Edson, Jéssika, Tardelli, Wilza, Vinícius, Edilma, Andreza Miranda, Carla, Júlia, Hérika, Wanderson e Wilma pelo apoio e carinho a mim dispensados durante a realização deste trabalho. Assim como aos alunos do PPGEC em especial as discentes Mariana, Rafaela e Carlinda pelos momentos de aprendizado.

Aos amigos Magda e Maurílio por tanto carinho e encorajamento a mim proporcionado. À Ivaneide pelas horas de conversa e por tanto carinho. A Rogeilson pelo companheirismo e por todas as palavras motivadoras. A Felipe que mais uma vez se fez presente em minha vida em um momento tão especial. Como é bom ter amigos!

Ao meu orientador o Prof. Dr. Wilton Silva Lopes e a Prof^ª. Dra. Joseline Molozzi pela atenção e compreensão durante a jornada do desenvolvimento desta tese.

A Josivandro por toda dedicação e presteza dispensadas a mim durante os ensinamentos dos métodos analíticos que seriam necessários a minha pesquisa laboratorial. A você, gratidão.

A todos os docentes do PPGCTA, em especial as professoras Dra. Beatriz Susana Ovruski de Ceballos e a Dra. Mônica Maria Pereira. Como também aos professores Dr. Valderi Duarte Leite, Dr. José Tavares de Souza, Dr. Fernando Fernandes, Dr. Lourivaldo Mota e ao Dr. William de Paiva.

Ao senhor Joaldo responsável pelo setor de transportes da UEPB e aos motoristas que sempre foram muito atenciosos.

Ao senhor Arlindo por guiar-me com o seu vasto conhecimento na área de estudo e ajudar-me nas coletas de campo.

À banca examinadora composta pelos professores: Dra. Neyliane Costa Souza, Dr. José Ethan de Lucena Barbosa, Dra. Ana Lucia Vendel e ao Dr. Luiz Ubiratan Hepp.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que passaram por minha jornada de vida e me fizeram ser quem sou.

*Sonhos não morrem, apenas adormecem na
alma da gente e basta só uma frase para eles
renascerem outra vez.*

Chico Xavier

RESUMO

O presente estudo avaliou o potencial de bioacumulação de poluentes emergentes e inorgânicos em diferentes componentes ecossistêmicos no estuário do Rio Mamanguape-PB, Brasil, o qual faz parte de Área de Proteção Ambiental. As matrizes ambientais estudadas foram: água, sedimento e nos organismos *Anomalocardia flexuosa* Linnaeus, 1767; *Crassostrea rhizophorae* Guilding, 1828; *Mugil curema* Valenciennes, 1836 e *Litopenaeus schmitti* Burkenroad, 1936. As coletas foram realizadas durante dois períodos sazonais em dezembro de 2017 (estiagem) e junho de 2018 (chuvoso), de montante (rio) até a jusante (mar), em nove sites ao longo de três Zonas. O presente trabalho foi escrito na forma de capítulos, o primeiro capítulo é a introdução, o segundo é o referencial teórico. O terceiro trata da identificação de compostos de desregulação de sistema endócrino (CDEs), o quarto é sobre poluentes emergentes em diferentes matrizes ambientais em períodos sazonais (estiagem e chuvoso) e o quinto capítulo aborda a concentração de poluentes inorgânicos (metais). Os resultados do terceiro capítulo mostram que os CDEs encontrados foram: o Dibutil ftalato (DBP), Diisobutil ftalato (DIBP), Bis (2-etilhexil) ftalato (BEHP) e 2,4-Ditert-butilfenol. Os resultados do quarto capítulo mostram que foram identificados 62 poluentes emergentes distribuídos pelas matrizes ambientais durante os dois períodos amostrais. As substâncias identificadas são utilizadas para diversos fins como: agentes de produtos industriais (API) 53,23%, fármacos 24,19%, agrotóxicos 16,23 % e produtos de cuidado pessoal (PCP) 6,45%. Durante os dois períodos houve diferença significativa ($\alpha < 0,05$) para a água e o sedimento. No entanto, o mesmo comportamento não foi encontrado para os organismos estudados. A maior diversidade de poluentes foi encontrada nos organismos, sendo o *A. flexuosa* com 16,13% (estiagem) e 20,97% (chuvoso) seguido do *M. curema* para o período chuvoso 19,35%. O 1 Dodecano, 1-decanol, 2,4-di-tert-Butilfenol, Ácido 9-Octadecenóico (Z) - éster metílico, Efedrina, Etanol, 2-butoxi-, Ftalano, Hexadecano, p-cloroanilina foram às substâncias com maior representatividade de ocorrência entre as matrizes analisadas. Os resultados do quinto capítulo mostram que os poluentes inorgânicos (metais) encontrados nos sedimentos e nos organismos foram: Al, As, Cd, Cr, Hg, Sr, Ni, Pb e Zn. As concentrações de metais no sedimento foram diferentes significativamente de acordo com os períodos (estiagem/chuvoso). No sedimento, as concentrações máximas de As (9 mg/kg), Cr (513 mg/kg) e Ni (33,8 mg/kg) durante o período de estiagem, estavam acima dos limites para valores estimados por agências internacionais e As (9 mg/kg) e Hg (0,13 mg/kg) também ficaram acima dos limites para o período chuvoso. A ostra de mangue *C. rhizophorae* teve a maior concentração de metais (868,1 mg/kg) quando comparado as outras espécies. *A. flexuosa*, *C. rhizophorae*, *L. schmitti* e *M. curema* tiveram as concentrações de As, Cd, Cr, Hg, Sr, Ni e Zn acima dos limites estabelecidos pela legislação brasileira e internacional para consumo humano. Os poluentes encontrados no presente estudo ainda necessitam de estudos mais aprofundados, no que se refere à elucidação de comportamento no corpo hídrico, uma vez que, eles possuem características de alta persistência, sendo na sua maioria tóxicos para as espécies aquáticas.

Palavras chave: poluentes emergentes, metais, organismos, sedimento, água.

Environmental Pollutants in Different Matrices in the Environmental Protection Area of the Mamanguape River Estuary – PB, Brazil

ABSTRACT

The present study aimed to understand the potential of the bioaccumulation of organic and inorganic pollutants in different ecosystem components in the Mamanguape River estuary, located in the state of Paraíba, Brazil, which is part of an Environmental Protected Area. The environmental matrices studied were water, sediment and secondary trophic level *Anomalocardia flexuosa* Linnaeus, 1767; *Crassostrea rhizophorae* Guilding, 1828; *Mugil curema* Valenciennes, 1836 e *Litopenaeus schmitti* Burkenroad, 1936. The collection of samples was performed during two seasonal periods in December 2017 (dry season) and June 2018 (rainy season) from upstream (river) to downstream (ocean), at nine sites across three zones. This study was structured as chapters, the first chapter is the introduction and the second is the theoretical reference. The third chapter approaches the identification of endocrine disrupting compounds (CDEs); the fourth is about emerging pollutants in different environmental matrices in seasonal periods (dry and rainy). The fifth chapter approaches the concentrations of inorganic pollutants (metals). The results of the third show that the CDEs found were: Dibutyl phthalate (DBP), Diisobutyl phthalate (DIBP), Bis (2-ethylhexyl) phthalate (BEHP) and 2,4-Ditert-butylphenol. The results of the fourth chapter show that were identified 62 emerging pollutants distributed through the environmental matrices during both sampling periods. The identified substances are used in various products such as: industrial product agents (API) 53.23%, Pharmaceuticals 24.19%, Pesticides 16.23% and Personal hygiene products (PCP) 6.45%. During both periods (dry and rainy) there was a significant difference of $\alpha < 0.05$ for the water and sediment. However, the same was not found for organisms studied. The organisms were environmental matrix with the greatest diversity of pollutants, with *A. flexuosa* demonstrating 16.13% (dry) and 20.97% (rainy), followed by *M. curema* for the rainy period 19.35%. 1-dodecane, 1-decanol, 2,4-di-tert-Butylphenol, 9-Octadecenoic acid (Z) - methyl ester, Ephedrine, Ethanol, 2-butoxy-, Phthalan, Hexadecane, p-chloroaniline, were the highest occurring substances in the environmental matrices analysed. The inorganic pollutants (trace metals) found in the sediments and secondary trophic levels were Al, As, Cr, Hg, Sr, Ni, Pb and Zn. The concentration of metals in the sediment were different based on seasonal period (dry and rainy) with a significance value of $\alpha < 0.05$. Maximum concentrations of As (9 mg/kg), Cr (513 mg/kg) and Ni (33.8 mg/kg) during the dry period, were above the limits for values estimated by international agencies and As (9 mg/kg) and Hg (0.13 mg/kg) values, were also above the limits for rainy periods. The mangrove oyster, *C. rhizophorae*, had the highest metal concentration (868.1 mg/kg) when compared with other species. *A. flexuosa*, *C. rhizophorae*, *L. schmitti* and *M. curema* had concentrations of As, Cd, Hg, Sr, Ni and Zn above the limits established by legislation for human consumption. Further in-depth studies aiming to elucidate the behavior of the pollutants found in this study in water bodies are requires, as they are highly persistent, with the majority of them being toxic to aquatic species.

Keywords: emerging pollutants, metals, organisms, sediment, water

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Níveis tróficos de bioacumulação e biomagnificação	22
Figura 2	Organismos estudados.....	24
Figura 3	Fluxograma do método QuEChERS original, e modificações acetato e citrato	29
Figura 4	Etapas para análise de poluentes emergentes em diferentes matrizes ambientais	30
Figura 5	Localização geográfica da Área de estudo no estuário do Rio Mamanguape, Paraíba-Brasil com locais de amostragem ao longo das três zonas, zona I (sites 1, 2, 3), zona II (sites 4, 5, 6) e zona III (sites 7, 8, 9)..	48
Figura 6	Método QuEChERS utilizado para preparo das amostras de sedimento e Nível trófico	51
Figura 7	Fontes de poluição e transferência de desreguladores endócrinos em diferentes matrizes ambientais	58
Figura 8	Localização geográfica da Área de estudo	69
Figura 9	Sequência do método QuEChERS Acetato.....	72
Figura 10	Classificação dos poluentes emergentes de acordo as suas formas de uso .	76
Figura 11	Distribuição dos Poluentes emergentes identificados em diferentes matrizes ambientais (água, sedimento e organismos) de acordo com as suas formas de uso durante o período de estiagem a e chuvoso b	77
Figura 12	(CG/EM) Cromatograma dos poluentes identificados em água, sedimento em organismos em dois períodos (estiagem/chuvoso). 2,6-Di-terc-butil-P-benzoquinona 1 ; Metaldeído 2 ; Benzaldeído 3 ; Fosfato de tributila 4 ; Cloreto de fumaril 5 ; 2,4-di-tert-Butilfenol 6 , Cloroetano 7 ; Ergolina 8 ; Prodiamina 9 ; Digitoxin 10 ; Ácido 9-Octadecenóico (Z) -, éster metílico	80
Figura 13	Agrotóxicos que possuem p-cloroanilina em sua composição	85
Figura 14	Localização geográfica da Área de estudo.....	105
Figura 15	Composição granulométrica da areia grossa, areia média, silte e argila, ao longo dos sites no sedimento do estuário do Rio Mamanguape (Brazil) durante o período seco e chuvoso	109
Figura 16	Correlações entre as concentrações de metais e a granulometria do sedimento durante os períodos de amostragem A seco e B chuvoso no estuário do Rio Mamanguape-Brasil	111
Figura 17	As concentrações de metal em tecidos de <i>A. flexuosa</i> , <i>C. rhizophorae</i> , <i>L. schmitti</i> e <i>M. curema</i> . Valores expressados em mg/kg, d.w. As menores concentrações estão representados no centro do gráfico, e as maiores nas extremidades	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Propriedades físicas e químicas dos ftalatos	19
Tabela 2	Condições de CG/EM e íons monitorados (<i>m/z</i>) para os EDCs	55
Tabela 3	EDCs encontrados na água, sedimento e em nível trófico secundário composto por: <i>Anomalocardia flexuosa</i> (Linnaeus, 1767), <i>Crassostrea rhizophorae</i> (Guilding, 1828), <i>Litopenaeus schmitti</i> , <i>Mugil curema</i> (Valenciennes, 1836)	54
Tabela 4	Localização geográfica dos nove sites amostrais no Estuário do Rio Mamanguape, PB/ Brasil	70
Tabela 5	Poluentes emergentes identificados nas matrizes ambientais (água, sedimento e em organismos) em diferentes períodos sazonais (estiagem/chuvoso) no estuário do Rio Mamanguape, PB/Brasil. Identificação realizada por Cromatografia gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa (CG/EM)	74
Tabela 6	Poluentes orgânicos identificados simultaneamente em diferentes matrizes ambientais (água, sedimento e em organismos) em diferentes períodos sazonais (estiagem/chuvoso) no estuário do Rio Mamanguape, PB/Brasil. Identificação realizada por Cromatografia gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa (CG/EM)	79
Tabela 7	Médias, medianas, mínimas e máximas de concentração, <i>n</i> =18 para todos os metais (9 período seco e 9 período chuvoso). Nível de Efeito Limiar/Nível Provável de Efeito (TEL/PEL), Efeitos de Alcance-Baixo/Efeitos de Alcance Médio (ERL/ERM) e Nível Mínimo de Risco (MRLs) valores de referencia de metais para amostras do sedimento no estuário do Rio Mamanguape (mg/kg, dw), durante o período seco e chuvoso	110
Tabela 8	Concentrações de metais no período seco para <i>Anomalocardia flexuosa</i> (<i>n</i> =360, 120 por classe), <i>Crassostrea rhizophorae</i> (<i>n</i> =40), <i>Litopenaeus schmitti</i> (<i>n</i> =60, 20 por classe) e <i>Mugil curema</i> (2400g, 800g por tamanho) tecidos, resultados expressados em mg/kg, d.w.	113

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

EAA	Espectrometria de Absorção Atômica
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária e Ambiental
APA	Area de proteção ambiental
BAF	Fator de Bioacumulação
BBP	Benzibutil ftalato
CDEs	Composto de desregulação do sistema endócrino
CG/EM	Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa
CL/EM	Cromatografia líquida acoplada a Espectrometria de Massas
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
d- SPE	Extração em Fase Sólida Dispersiva
DBP	Dibutil ftalato
DDP	Di (n-pentil) ftalato
DDT	Diclofodifeniltricloroetano
DEHP	Di (2-etilhexil) ftalato
DEP	Dietil ftalato
DL50	Dose do agente tóxico em mg/kg
DMP	Dimetil ftalato
DNOP	Di (n-octil) ftalato
DPrP	Di (n-propil) ftalato
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-MS	Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente
LRM	Limite máximo de resíduos
MAE	Extração assistida por micro-ondas
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MSPD	Dispersão da matriz em fase sólida
OCPS	Pesticidas organoclorados
OMS	Organização Mundial da Saúde
PARA	Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos
PCBs	Bifenilos policlorados

PLE	Extração acelerada por solventes (<i>Pressurized Liquid Extraction</i>)
POPs	Poluentes orgânicos persistentes
PSA	Amina secundária primária
PVC	Poli cloreto de Vinila
QuEChERS	Rápido, fácil, barato, eficiente, robusto e seguro
SBSE	Extração sortiva em barra magnética
SFE	Extração por fluido supercrítico
SPE	Extração em fase sólida
SPME	Microextração em fase sólida

SUMÁRIO

	Pág.
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	iv
ABREVIACÕES	v
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	9
1.1 OBJETIVOS	12
1.2 HIPÓTESES	12
REFERÊNCIAS	13
CAPÍTULO 2:REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1 POLUENTES AQUÁTICOS	15
2.1.1 Bioacumulação	21
2.1.2 Organismos estudados.....	23
2.1.3 Estuário do Rio Mamanguape	25
2.1.4 Técnicas de preparo de amostras para extração de poluentes orgânicos em diferentes matrizes ambientais	27
2.1.4.1 Extração em fase sólida (SPE) em matrizes aquosas	27
2.1.4. 2 Extração em fase sólida dispersiva em matrizes sólidas	28
2.1.5 Determinação de Poluentes Orgânicos por (CG/EM)	29
2.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS	30
REFERÊNCIAS	31
ANEXO A. Autorização para atividades com finalidade científica.....	42
CAPÍTULO 3: FTALATOS E 2,4-di-tert-butilfenol EM DIFERENTES MATRIZES AMBIENTAIS EM ESTUÁRIO TROPICAL	43
3.1INTRODUÇÃO	44
3.2 MATERIAL e MÉTODOS	47
3.2.1 Área de estudo	47
3.2.2 Procedimentos de amostragem e de laboratório	48
3.2.2.1 Amostragem na água	48
3.2.2.2 Amostragem no sedimento	49
3.2.2.3 Amostragem em organismos.....	49
3.2.3 Técnicas pré-cromatográficas	50

3.2.3.1 Extração em fase sólida (SPE) para o preparo de amostras de água	50
3.2.3.2 QuEChERS para o preparo de amostras de sedimento em organismos.....	51
3.2.4 Método analítico	51
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
3.3.1 Substâncias identificadas no estuário do Rio Mamanguape	52
3.3.2 Riscos potenciais da poluição por 2,4-ditert-butilfenol no estuário Mamado Rio Mamanguape	54
3.3.3 Presença de ftalatos em diferentes matrizes ambientais	56
3.4 CONCLUSÃO	59
REFERÊNCIAS	59
CAPITULO 4: POLUENTES EMERGENTES EM DIFERENTES MATRIZES EM ESTUARIO TROPICAL	65
4.1. INTRODUÇÃO	66
4.2. MATERIAIS E MÉTODOS	68
4.2.1 Área de estudo	68
4.2.2 Coleta e preparação das amostras para análise de poluentes emergentes	69
4.2.2.1 Amostragem na água	69
4.2.2.2 Amostragem em sedimento	70
4.2.2.3 Amostragem em organismos.....	71
4.2.3 Técnica pré-cromatográfica para água	71
4.2.3.1 Técnica pré-cromatográfica para o sedimento e em organismos.....	71
4.2.3.2 Procedimento analítico	72
4.3 RESULTADOS	73
4.3.1 Poluentes emergentes identificados em água, sedimento e em organismos	73
4.3.2 Distribuição dos poluentes emergentes em água, sedimento e em organismos	76
4.4 DISCUSSÃO	81
4.4.1 Agentes de produtos industriais (API) presentes nas matrizes ambientais	81
4.4.2 Fármacos presentes nas matrizes ambientais	82
4.4.3 Produtos para uso pessoal (PCP) presentes nas matrizes ambientais	83
4.4.4 Agrotóxicos presentes nas matrizes ambientais	84
4.5 CONCLUSÃO	87
REFERÊNCIAS	88
ANEXO B - Poluentes identificados nos organismo	95

CAPÍTULO 5: ANÁLISE DE METAIS EM TECIDOS E SEDIMENTOS EM ESTUÁRIO TRÓPICAL	101
5.1 INTRODUÇÃO	102
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS	104
5.2.1 Área de estudo	104
5.2.2 Procedimentos de campo e laboratório	105
5.2.2.1 Amostragem no sedimento	105
5.2.2.2 Amostragem em organismos	106
5.2.3 Identificação e quantificação da concentração de metais no sedimento e em tecidos de organismos através de ICP-OES/ICP-MS	107
5.2.4 Bioacumulação de metais	107
5.2.5 Análise de dados	108
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	108
5.3.1 Composição granulométrica e concentração de metais no sedimento	108
5.3.2 Concentração de metais em tecidos de <i>A. flexuosa</i> , <i>C. rhizophorae</i> , <i>L. schmitti</i> e <i>M. curema</i>	112
5.4 CONCLUSÃO	115
REFERÊNCIAS	116
ANEXO C-Concentração de metais nos sedimentos nos período de estiagem e chuvos.....	121
CONCLUSÃO GERAL	122
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	124

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

As atividades antrópicas introduzem no meio ambiente algumas substâncias capazes de causar danos à saúde humana e ao uso dos recursos naturais, tais substâncias são denominadas de poluentes ambientais. Após serem emitidos, eles percorrem diversos caminhos podendo chegar ao ar, ao solo e a água (BRILHANTE, 1999; YEN et al., 2011). Muitos destes poluentes podem ser persistentes e bioacumulativos.

Os poluentes ambientais, a exemplo dos poluentes orgânicos, apresentam grande potencial de bioacumulação, podendo ser tóxico para vários organismos e também agir como Compostos de Desregulação do Sistema Endócrino (CDEs). De acordo com o International Programme on Chemical Safety (IPCS), CDEs são agentes exógenos capazes de alterar a função de um sistema endócrino e, conseqüentemente, causar efeitos adversos em um organismo intacto ou a sua prole (ICPS, 2002). Entretanto, não são apenas os poluentes orgânicos que podem atuar como CDEs, os poluentes inorgânicos, a exemplo dos metais, também podem exercer essa função como CDEs (IAVICOLI; FONTANA; BERGAMASCHI, 2009).

Os poluentes orgânicos alteram negativamente a qualidade da água e as redes alimentares aquáticas dos ecossistemas (LOHMANN et al., 2017), uma vez que o ambiente aquático representa um compartimento importante para o depósito de muitos POPs (MUIR e LOHMANN, 2013), e eles podem ser transportados por processos químicos e físicos de adsorção que são os responsáveis pelo destino aos corpos hídricos e, conseqüentemente, para as zonas estuarinas e oceânicas adjacentes (CHI e AMY, 2004; LIU e LEE, 2007; CHEN; WONG; TAM, 2009). A adsorção consiste em um processo importante que controla a distribuição, o transporte e o destino de compostos químicos no ambiente aquático (YOU; JIA; PAN, 2010). Os poluentes chegam aos estuários através de fontes pontuais e difusas de contaminação. Os sedimentos desses ecossistemas agem, frequentemente, como sumidouros de contaminantes associados a eles que podem advir de atividades antropogênicas (RIDGWAY e SHIMMIELD, 2002). Em estudo realizado por Flegal et al. (2007) no estuário da Baía de São Francisco na Califórnia, foi observado que o ciclo biogeoquímico de muitos poluentes orgânicos e inorgânicos são regulados por sua afinidade com o sedimento.

Na América do Sul, os conhecimentos sobre quem são os poluentes que estão presentes nos corpos aquáticos, a exemplo dos estuários, são escassos e, portanto, torna-se imprescindível a obtenção de informações sobre como esses contaminantes estão distribuídos

em diferentes matrizes ambientais. Os poluentes ambientais podem ser bioacumulados e biomagnificados. Estas substâncias são absorvidas por pequenos organismos como a macrofauna bentônica (SANTANA et al., 2017) e vão se concentrando progressivamente em direção ao topo da cadeia alimentar, ocasionando o processo de biomagnificação.

Alguns trabalhos realizados em estuários têm apresentado níveis de contaminação por poluentes como agrotóxicos, fármacos e metais (WU et al., 2013; LI et al., 2017; AKHBARIZADEH et al., 2017). Esses trabalhos também indicam que os poluentes marinhos estão se tornando uma preocupação crescente devido às consequências ecológicas. Produtos químicos, como pesticidas organoclorados (OCPS), podem persistir durante anos nesses ambientes, sendo uma ameaça à saúde e a vida das espécies locais e aos seres humanos, através da bioacumulação e biomagnificação de resíduos (VAN AEL et al., 2012). Dessa forma, os impactos ambientais causados pela liberação de contaminantes nos diversos ambientes naturais, principalmente naqueles de maior interação com populações humanas, é uma das grandes preocupações ecológicas atuais. Em virtude disso, algumas variáveis como águas, materiais particulados e sedimentos são utilizadas para avaliar esses impactos.

O estuário da Barra do Rio Mamanguape estar inserido em uma Área de Proteção Ambiental (APA) e tem a influência da bacia hidrográfica do Rio Mamanguape. A sua proximidade à fontes difusas de contaminação, como: cultivos de cana-de-açúcar e o desenvolvimento de atividades de carcinicultura e a grande quantidade de resíduos sólidos (plásticos) que são deixados às margens de todo o estuário são motivo de preocupação. Pois, as áreas agrícolas favorecem a contaminação de águas subterrâneas e superficiais, por fontes difusas, decorrentes do uso de quantidades excessivas de fertilizantes e agrotóxicos. A existência dessas fontes difusas de emissão de poluentes pode estar contaminando, com poluentes orgânicos e inorgânicos, o estuário do Rio Mamanguape. Este estuário foi escolhido para o desenvolvimento do presente estudo por apresentar um potencial econômico para a população local, pois os habitantes daquela área utilizam alguns recursos do estuário como fonte de alimento e renda. Dentre os recursos utilizados, os organismos: *Anomalocardia flexuosa* (Linnaeus, 1767), *Crassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828), *Litopenaeus schmitti*, *Mugil curema* (Valenciennes, 1836) são consumidos e comercializados pela população local.

Dessa forma, são vários os fatores bióticos e abióticos que podem controlar a acumulação de poluentes nos organismos, como: forma de nutrição, idade, gênero, massa corporal e condições fisiológicas, assim como temperatura da água, pH e concentração de oxigênio dissolvido (KAMARUZZAMAN et al., 2010). A bioacumulação de POPs que possuem características lipofílicas ocorre quando as substâncias são absorvidas pelos

organismos em concentrações mais elevadas que o ambiente circundante a biota. Desta forma, ela ocorre, principalmente, por dois processos (VAN AEL, et al., 2012): o primeiro processo consiste na partição direta de produtos químicos entre o corpo do organismo, resultando em bioconcentração; o segundo processo é a partição dietética em nível de cadeia trófica. Sendo assim, estudos em nível de cadeia trófica são essenciais, pois eles fornecem informações de como os poluentes estão distribuídos ao longo da cadeia alimentar. As análises de tecidos de animais geralmente são realizadas sem levar em consideração fatores como a classe e o tamanho dos indivíduos. No entanto, análises por classes de tamanho nos organismos é um critério importante, pois indicam em que período (idade) o organismo bioacumula mais um determinado tipo de poluente.

Para a identificação dos poluentes orgânicos, diversas técnicas foram desenvolvidas, a exemplo dos processos cromatográficos, que possibilitam uma melhor separação dos analitos a serem identificados. Nesse contexto, a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) consiste em um método analítico muito eficaz para a identificação de uma vasta quantidade de poluentes orgânicos, a exemplo de agrotóxicos, ftalatos, surfactantes, aditivos e outros. No que se refere aos poluentes inorgânicos, análises de espectrometria óptica (ICP-OES) consistem em uma técnica eficaz para a identificação e quantificação de metais.

Desta forma, conhecer os poluentes que estão presentes no estuário do Rio Mamanguape em matrizes como água, sedimento e organismos, consiste em uma importante fonte de informação para predizer a qualidade ambiental desse ecossistema e inferir se os organismos encontram-se contaminados por poluentes ambientais. Os organismos escolhidos no presente estudo é relevante, pois, eles são fonte de alimento e renda para a poluição local. Uma vez que, observada a contaminação nesses organismos, pressupõe-se que toda a cadeia trófica esteja contaminada. Isso também consiste em uma importante estratégia para predições dos possíveis impactos e riscos, sob o estuário do Rio Mamanguape, através da contaminação por poluentes ambientais.

1.1 OBJETIVOS

Objetivo geral

O objetivo geral do trabalho foi identificar os poluentes ambientais em diferentes matrizes, e quantificar as concentrações de metais em sedimento e em organismos na área de proteção ambiental do estuário do Rio Mamanguape-PB, Brasil.

Objetivos específicos

- Identificar os compostos de desregulação do sistema endócrino (CDEs) em diferentes matrizes ambientais como água, sedimento e nos organismos (*Anomalocardia flexuosa*, *Crassostrea rhizophorae*, *Mugil curema* e *Litopenaeus schmitti*).
- Identificar a presença de poluentes orgânicos em diferentes matrizes ambientais como água, sedimento e em organismos, em dois períodos sazonais (estiagem e chuvoso).
- Conhecer as concentrações de poluentes inorgânicos (metais) nos sedimentos e em organismos da região estuarina;
- Especificar em qual organismo registrou-se a maior concentração de metais;
- Mensurar o fator de bioacumulação (BAF) dos metais nos organismos.

1.2 HIPÓTESES

CAPÍTULO 3

- As matrizes ambientais água, sedimento e organismos (*Anomalocardia flexuosa*, *Crassostrea rhizophorae*, *Mugil curema* e *Litopenaeus schmitti*) estão contaminados com ftalatos e 2,4 ditert butilfenol, sendo os organismos a matriz com maior diversidade de compostos.

CAPÍTULO 4

- Os agrotóxicos representam a maior fonte de poluição nas matrizes ambientais água, sedimento e organismos.

CAPÍTULO 5

- A matriz ambiental que apresentará a maior concentração de metais é o sedimento. E os maiores BAFs serão encontrados nos bivalves.

REFERÊNCIAS

AKHBARIZADEH, R.; MOORE, F, KESHAVARZI, B.; MOEINPOUR, A. Microplastics and potentially toxic elements in coastal sediments of Iran's main oil terminal (Khark Island) *Environmental Pollution*, v.220, p.720-731, 2017.

BRASIL, IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e estatística. Cidades, 2017. Disponível em:< <https://cidades.ibge.gov.br/>>(Acesso em setembro de 2018).

BRILHANTE, O. M. *Gestão e avaliação da poluição, impacto e risco na saúde ambiental*, 1999.

CHEN, J.L.; WONG, Y.S.; TAM, N.F.Y. Static and dynamic sorption of phenanthrene in mangrove sediment slurry. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, n. 2–3, p. 1422–1429, 2009.

CHI, FUNG HWA; AMY, GARY L. Transport of anthracene and benz(a)anthracene through iron-quartz and three aquifer materials in laboratory columns. *Chemosphere*, v. 55, n. 4, p. 515–524, 2004.

FLEGAL, ARTHUR; DAVIS, JAY; CONNOR, MICHAEL; CONAWAY, CHRISTOPHER. Sources, transport, fate, and toxicity of pollutants in the San Francisco Bay estuary - Introduction. *Environmental research*. 105. 1-4, 2007. 10.1016/j.envres.2007.05.014.

IAVICOLI, I.; FONTANA, L.; BERGAMASCHI, A. The Effects of Metals as Endocrine Disruptors. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 12(3), 206–223, 2009. doi:10.1080/10937400902902062.

ICPS - International Programme on Chemical Safety Global Assessment Of The State-Of-The-Science Of Endocrine Disruptors, 2002. https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/67357/WHO_PCS_EDC_02.2.pdf;jsessionid=486A3DFA4FFC9D8D3A39BC66138C0AF7?sequence=1. (Acesso em Janeiro de 2019).

KAMARUZZAMAN ,B. Y.; ONG, M. C.; RINA, S. Z. Concentration of Zn, Cu and Pb in some selected marine fishes of the Pahang coastal waters, Malaysia, *The American Journal of Applied Sciences*, v.7, p. 309–314, 2010.

LI, H.; LIN, L.; YE, S.; LI, H.; FAN, J. Assessment of nutrient and heavy metal contamination in the seawater and sediment of Yalujiang Estuary. *Marine Pollution Bulletin* 117(1-2), 499–506, 2017. doi:10.1016/j.marpolbul.2017.01.069.

LIU, ZHANFEI; LEE, CINDY. The role of organic matter in the sorption capacity of marine sediments. *Marine Chemistry*, v. 105, n. 3–4, p. 240–257, 2007.

LOHMANN, R.; MUIR, D.; ZENG, E. Y.; BAO, L.-J.; ALLAN, I. J.; ARINAITWE, K.; YOU, J. Aquatic Global Passive Sampling (AQUA-GAPS) Revisited: First Steps toward a Network of Networks for Monitoring Organic Contaminants in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology*, 51(3), 1060–1067, 2017. doi:10.1021/acs.est.6b05159.

MUIR, D.; LOHMANN, R. Water as a new matrix for global assessment of hydrophilic POPs. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 46, 162–172, 2013. doi:10.1016/j.trac.2012.12.019.

RIDGWAY, J.; SHIMMIELD, G. Estuaries as repositories of historical contamination and their impact on shelf seas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 55, n. 6, p. 903–928, 2002.

ROCHA, M. S. P.; MOURÃO, J.; SOUTO, M. S. W.; BARBOZA, R. R. D.; RÔMULO, A. O uso dos recursos pesqueiros no estuário do rio Mamanguape, estado da Paraíba, Brasil. *Interiencia*, 33(33) 903-909, 2008.

SANTANA, L. M. B. M.; BLASCO, JULIÁN.; ABESSA, D. M.S.; CAMPANA, O. Bioaccumulation Kinetics Of Copper In Ruditapes Philippinarum Exposed To Increasing, Continuous And Pulsed Exposure: Implications For Growth. *Science of the Total Environment*, v.595, p. 920 -927, 2017.

VAN AEL, E.; COVACI, A.; BLUST, R.; BERVOETS, L. Persistent organic pollutants in the Scheldt estuary: Environmental distribution and bioaccumulation. *Environ. Int.*, p. 17-27, 2012.

WU, Y.; SHI, J.; ZHENG, G. J.; LI, PING.; LIANG, BO.; CHEN, T.; WU, Y.; LIU, W. Evaluation of organochlorine contamination in Indo-Pacific humpback dolphins (*Sousa chinensis*) from the Pearl River Estuary, China. *Science of the Total Environment*, p.423–429, 2013.

YEN, T.-H., LIN-TAN, D.-T., & LIN, J.-L. Food safety involving ingestion of foods and beverages prepared with phthalate-plasticizer-containing clouding agents. *Journal of the Formosan Medical Association*, 110(11), 671–684, 2011. doi:10.1016/j.jfma.2011.09.002

YOU, Chun; JIA, Chengxia; PAN, Gang. Effect of salinity and sediment characteristics on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate at sediment-water interface. *Environmental Pollution*, v. 158, n. 5, p. 1343–1347, 2010.

CAPÍTULO 2: REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 POLUENTES AQUÁTICOS

Os poluentes ambientais estão amplamente distribuídos em ambientes marinhos e costeiros. Voutras et al. (2002) e Tam (2009) consideram importante as predições da presença de compostos químicos nos corpos aquáticos, uma vez que, os poluentes aquáticos podem ser advindos de fontes difusas de contaminação. Eles constituem grupos de substâncias que podem ser de natureza orgânica, como os poluentes orgânicos (POs) que são uma série de substâncias prejudiciais aos ecossistemas, a exemplo dos agrotóxicos, ftalatos, fármacos, surfactantes e aditivos (LI et al., 2019), e outras inorgânicas, a exemplo dos metais traço.

Agrotóxicos

Os agrotóxicos são usualmente chamados de pesticidas e consistem em qualquer substância ou mistura, destinadas a prevenir, destruir, repelir ou mitigar qualquer praga, como insetos, moluscos, ácaros, nematóides, ervas daninhas, ratos, etc., e também como reguladores do crescimento e fertilizantes (US EPA, 2009). Eles são classificados de acordo com a finalidade de ação de suas substâncias. Os poluentes orgânicos persistentes (POPs) são substâncias químicas para fins industriais ou liberados por atividades antropogênicas, e que possuem características de alta persistência (JONES e VOOGT 1999). Segundo a Convenção de Estocolmo sobre poluentes orgânicos persistentes (POPs) realizada em 22 de maio de 2001 que entrou em vigor em 17 de maio de 2004 incluem substâncias, como bifenilos policlorados (PCBs), diclorodifeniltricloroetanos (DDTs), retardantes de chama bromados e certos produtos químicos perfluorados que são altamente acumulativos e podem causar danos à saúde e efeitos em peixes e ao ser humano. Essas substâncias são capazes de serem transportadas por longas distâncias, através do ar, da água e do solo, e de se acumularem em tecidos gordurosos dos organismos vivos, sendo toxicologicamente preocupantes à saúde humana e ao meio ambiente.

No final do século XIX e início do século XX, houve um grande uso de produtos químicos constituídos por compostos inorgânicos a base de flúor, arsênio, mercúrio, selênio, chumbo, sais de cobre e zinco, os quais vieram a compor a primeira geração dos agrotóxicos (SMITH; SECOY, 1976). Entretanto, alguns agrotóxicos que continham esses elementos

deixaram de ser utilizados devido a sua alta toxicidade, persistência e natureza bioacumulativa (ALVES FILHO, 2002). Porém, alguns agrotóxicos ainda apresentam, em sua composição química original, compostos inorgânicos. A toxicidade desses compostos como arsênicos e fluoretos são geralmente associados às concentrações desses elementos. Eles são altamente tóxicos para o homem, animais domesticados e plantas e podem se acumular no solo (FAO, 1992).

A segunda geração dos agrotóxicos foi proveniente da síntese orgânica. Estes compostos orgânicos são caracterizados por ligações de carbono orgânico e são sintetizados em laboratório, sendo classificados em três grupos principais: organoclorados, organofosforados e carbamatos (FAO, 1992).

Organoclorados são compostos contendo cloro (Cl) e a maioria deles são bastante tóxicos para o ser humano. Organofosforados é um termo genérico usado para todos os pesticidas que contêm fósforo, que pode ser um éster de ácido fosfórico ou ácido fosforotioato (FAO, 1992). Os carbamatos são uma classe de inseticidas estrutural e mecanicamente semelhantes aos inseticidas organofosforados. O grupo funcional do carbamato está presente em muitos compostos pesticidas extremamente tóxicos como Aldicarb, Carbofuran, Fenoxicarbe, Carbaril e Fenobucarb. Esses pesticidas tem seu efeito tóxico pela inativação reversível da enzima acetilcolinesterase (SILBERMAN; TAYLOR, 2018).

Em função do amplo uso em áreas agrícolas e urbanas (CHOUDHORY et al., 2008), os agrotóxicos representam os produtos mais encontrados em corpos hídricos superficiais e subterrâneos do mundo (ARMAS et al., 2007). Eles compreendem uma variedade de moléculas com distintas propriedades que lhes conferem diferentes graus de persistência ambiental, mobilidade e potencial tóxico, carcinogênico, mutagênico e teratogênico ou algum efeito endócrino em diversos organismos (ARMAS, 2007).

A cana-de-açúcar é uma das culturas que mais se destina agrotóxicos no Brasil (PIGNATI WA et al 2017), sendo que esta é uma das principais culturas do mundo, cultivada em vários países. Apesar desta difusão mundial, o Brasil, a China e a Índia são líderes no cultivo da cana-de-açúcar, correspondendo a dois terços da produção mundial (FAO, 2010). A área de cana-de-açúcar a ser colhida no Brasil, destinada à atividade sucroalcooleira, na safra 2018/19, deverá atingir 8.613,6 mil hectares e a produção total da cana-de-açúcar neste período foi de 620,44 milhões de toneladas (CONAB, 2019). A previsão até 2024 é de que 37% das áreas agrícolas do Brasil serão destinadas à produção de cana-de-açúcar (CONAB, 2016), na região Nordeste, 5,8% do uso está concentrado, principalmente, nas áreas de agricultura irrigada, nas quais grandes quantidades de agrotóxicos são usadas (SPADOTTO et

al., 2004). Do total da área plantada com cana-de-açúcar no Brasil, 133,1 mil hectares corresponderam ao estado da Paraíba e ao município de Mamanguape, com uma área de 8.000 hectare e uma produção de 500.500 toneladas em 2018, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (BRASIL, 2018).

Os agrotóxicos, depois de serem aplicados sobre o solo ou plantas, são submetidos a uma série de processos, biológicos e não biológicos, podendo os mesmos ser degradados ou transportados através da atmosfera, dos solos, dos organismos e, particularmente, da água. Quando entram em contato com o solo, são sujeitos a processos de sorção. Em alguns casos, menos de 0,1% dos agrotóxicos que são aplicados atingem o objetivo para o qual foram desenvolvidos, enquanto que 99,9% tem potencial de dispersar para outros compartimentos ambientais como os mananciais hídricos (SABIK et al, 2000).

Ftalatos

Os ftalatos são uma família de substâncias químicas de ésteres de orto-ftalato, também chamados de ésteres de ácido ftálico, onde os grupos ésteres são ligados ao anel de benzeno (DANISH EPA, 2013). Eles formam um grupo de produtos químicos usados para tornar os plásticos mais flexíveis e mais difíceis de quebrar. As principais propriedades físicas e químicas dos ftalatos (Tabela 1) estão relacionadas à maneira como esses poluentes podem estar dispersos no meio ambiente, uma vez que eles são originados unicamente de atividades antrópicas.

Os ftalatos são chamados, frequentemente, de plastificantes e são amplamente utilizados em plásticos de cloreto de polivinílico (IHS Markit, 2014). Alguns ftalatos são usados como solventes e agentes dissolventes para outros materiais. São utilizados em centenas de produtos, como pisos vinílicos, adesivos, alimentos, produtos farmacêuticos, plastificantes, solventes, emulsionantes, dispositivos médicos, pesticidas, detergentes, óleos lubrificantes, plásticos automotivos, roupas plásticas e em produtos para cuidados pessoais como sabonetes, xampus e esmaltes para unhas (LATINI, 2005; US EPA, 2012).

Eles podem ser perigosos quando lixiviados a partir de microplásticos para o meio ambiente (LITHNER et al., 2009; SANTANA et al., 2018). Assim, a acumulação e a degradação de resíduos plásticos podem representar uma grande entrada destes compostos químicos nos oceanos (HERMABESSIERE et al., 2017). Devido ao seu pequeno tamanho, os microplásticos podem ser ingeridos por muitos organismos marinhos (VAN CAUWENBERGHE et al., 2015; HERMABESSIERE et al., 2017; SANTANA et al., 2018).

Durante o processo de decomposição, os microplásticos podem liberar aditivos plásticos no ambiente aquático. A entrada desses poluentes nos corpos aquáticos ocorre através de várias vias como lançamento de águas residuais, industriais e municipais, deposição atmosférica e escoamento superficial.

Os seres humanos e os animais também estão expostos aos ftalatos ao comerem e beberem alimentos que estiveram em contato com recipientes e produtos que os contenham (CDC, 2017). Por não estarem ligados em sua matriz (HERMABESSIERE et al., 2017), os ésteres ftalatos são eluídos ao meio ambiente e estão entre os mais abundantes poluentes ambientais produzidos pelo homem (LATINI, 2005). Estas substâncias estão classificadas como possivelmente carcinogênicas para humanos pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC, 2011).

Os ftalatos têm sido motivo de preocupação por também atuarem como Compostos de desregulação do Sistema Endócrino (CDEs). Mayer et al. (1972) consideram três ftalatos, o Di(2-etilhexil) ftalato (DEHP), benzilbutil ftalato (BBP) e o dibutil ftalato (DBP), como sendo CDEs. Os ftalatos também podem explicar uma parte importante na incidência de doenças metabólicas, pois os CDEs são encontrados em produtos de uso diário incluindo garrafas de plástico, brinquedos, cosméticos e pesticidas. O DEHP pode chegar até o homem através da ingestão de alimentos contendo essa substância (RUDEL et al., 2011), podendo causar efeitos danosos nos seres humanos através da interferência na síntese, secreção, transporte, atividade e eliminação de hormônios naturais (CHEVALIER e FÉNICHEL, 2015).

Em testes realizados em mamíferos, o DEHP foi o ftalato que teve maior inibição de produção de testosterona, tendo afetado as células germinativas do tecido testicular de ratos (GRAY et al., 2000). Ele é considerado o de maior toxicidade em estudos de fertilidade (HEINDEL et al., 1989). Por conseguinte, o Ministério do Meio Ambiente da Dinamarca, em 2012 introduziu a proibição nacional de quatro ftalatos, dentre eles o DEHP e o DPB. Essas substâncias também são consideradas como CDEs para o meio aquático pela União Europeia (UE) (DANISH EPA, 2013). Os ftalatos DEHP, DBP e DIBP já foram descritos na literatura como sendo poluentes de ecossistemas aquáticos, entretanto, raros são os trabalhos que envolvam a biota aquática.

Tabela 1. Propriedades físicas e químicas dos Ftalatos

Substância	Ponto de ebulição	Solubilidade em água	Log $K_{oct/água}$
Di(2-etilhexil)ftalato (DEHP)	384°C	$4,1 \times 10^{-2}$	9,64/7,06
Benzilbutil ftalato (BBP)	370°C	<100	4,91/4,59
Dibutil ftalato (DBP)	340°C	1,01	4,57/4,37
Dimetil ftalato (DMP)	283,7°C	$4,5 \times 10^4$	1,53/1,83
Dietil ftalato (DEP)	298°C	$1,2 \times 10^3$	2,35/2,76
Di (n-propil) ftalato (DPrP)	304°C	--	3,64
Di (n-pentil) ftalato (DPP)	342°C	--	4,85

Fonte: US EPA (1996)

Fármacos

Fármacos são princípios ativos de medicamentos de acordo com o Ministério da Saúde, através da portaria de N° 3.916, de 30 de Outubro de 1988. Frequentemente, os fármacos são absorvidos pelo organismo tendo os seus metabólitos excretados através da urina ou fezes, sendo encontrados em esgotos domésticos.

Fármacos e alguns metabólitos foram encontrados em estudos realizados por Cantwell et al. (2018) no Estuário do Rio Hudson em New York. Os autores consideram que as principais vias de contaminação desse estuário foram as descargas das águas residuais e o transbordamento de esgotos naquela região. Da mesma forma, Cunha; Araújo e Marques (2017) consideram que os fármacos, que são provenientes de águas residuárias, passam por processos de diluição quando atingem os corpos aquáticos a exemplo dos estuários. Os fármacos e seus metabólitos estão presentes em estuários de vários países do mundo, como Portugal (RIBEIRO et al., 2015; REIS-SANTOS et al., 2018; DA FONSECA; ABESSA; BEBIANNO, 2019), França (AMINOT et al., 2018), Brasil (PIAZZA et al., 2019), Estados Unidos (GELSLEICHTER e SZABO 2013) e China (HUANG et al., 2015).

Mulroy (2001) considera que entre 50 e 90% dos fármacos utilizados, por um paciente, são excretados inalterados, tornando-se persistentes no meio ambiente. A persistência dos fármacos pode apresentar efeitos adversos nos organismos aquáticos e terrestres. Os efeitos podem ser a resistência a antibióticos e ação como compostos de desregulação do sistema endócrino em qualquer nível ecossistêmico (BILA; DEZOTTI, 2003).

Metais em ambientes aquáticos

Os metais também fazem parte da contaminação dos ecossistemas aquáticos, seja por decomposição geológica natural ou por introdução relacionada às atividades antropogênicas. Desse modo, os metais podem agir como substâncias tóxicas, uma vez que eles não podem ser destruídos e são altamente reativos do ponto de vista químico. Normalmente apresentam-se em concentrações muito pequenas, associados a outros elementos químicos, formando minerais e rochas. Quando lançados na água, através dos resíduos industriais, podem ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais. Estes elementos também depositam-se no solo ou em corpos d'água de regiões distantes, graças à movimentação das massas de ar ou por processos de lixiviação. Através de processos físicos, vários compartimentos ambientais como, por exemplo, o ar ou a água, acabam contribuindo para a propagação desses elementos até o solo e sedimento, podendo interagir com os ecossistemas onde estão envolvidos, sendo incorporados na cadeia alimentar (CASTILHOS et al., 2005).

Desta forma, a introdução desses elementos em ecossistemas pode ser a causa da contaminação dos recursos hídricos, solos, sedimentos e biota, contribuindo para o processo de bioacumulação em todos os organismos que constituem a cadeia alimentar. A presença desses contaminantes tem sido motivo de grande preocupação devido à sua toxicidade, persistência e natureza bioacumulativa (ZHANG et al., 2015). Levando em consideração a sua persistência, os metais estão presentes em praticamente todo o ambiente (LOVETT et al., 2009). Os metais que podem ser classificados como elementos essenciais: sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca), ferro (Fe), zinco (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni) e magnésio (Mg); elementos essenciais que são simultaneamente micro-contaminantes: cromo (Cr), zinco (Zn), ferro (Fe), cobalto (Co), manganês (Mn) e níquel (Ni) (SALGADO, 1996); elementos não essenciais: alumínio (Al), antimônio (Sb), arsênio (As), bário (Ba), berílio (Be), bismuto (Bi), cádmio (Cd), gálio (Ga), germânio (Ge), ouro (Au), índio (In), chumbo (Pb), lítio (Li), mercúrio (Hg), níquel (Ni), platina (Pt), prata (Ag), estrôncio (Sr), telúrio (Te), tálio (Tl), estanho (Sn), titânio (Ti), vanádio (V) e urânio (U), os quais não possuem funções biológicas estabelecidas, sendo, portanto, considerados metais não essenciais (WANG e SHI, 2001). Além destes, alguns elementos são considerados como micro-contaminantes ambientais a exemplo do arsênio (As), chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), alumínio (Al), titânio (Ti), estanho (Sn) e tungstênio (W) (SALGADO, 1996). Eles não desempenham funções nutricionais ou bioquímicas em microorganismos, plantas ou animais. Portanto, a presença destes metais em organismos vivos é considerada prejudicial em qualquer concentração.

2.1.1 Bioacumulação

A poluição dos ecossistemas aquáticos é ocasionada principalmente pela interferência humana. Muitas substâncias químicas, a exemplo dos medicamentos, agrotóxicos, produtos para higiene pessoal e outros são produzidas e lançadas no mercado mundial constantemente. Estes produtos, na maioria dos casos, têm o seu destino final nos corpos aquáticos. Desta forma, quando a fonte de poluição da água não é conhecida ou não provém de uma única fonte, ela é considerada como poluição não pontual, ou seja, aquela que é causada por fontes difusas (BRIAN, 2008). Esse tipo de poluição é muito difícil de controlar, pois elas podem vir de diferentes fontes, como a aplicação de agrotóxicos, fertilizantes, resíduos industriais, lançamentos de afluentes e outros.

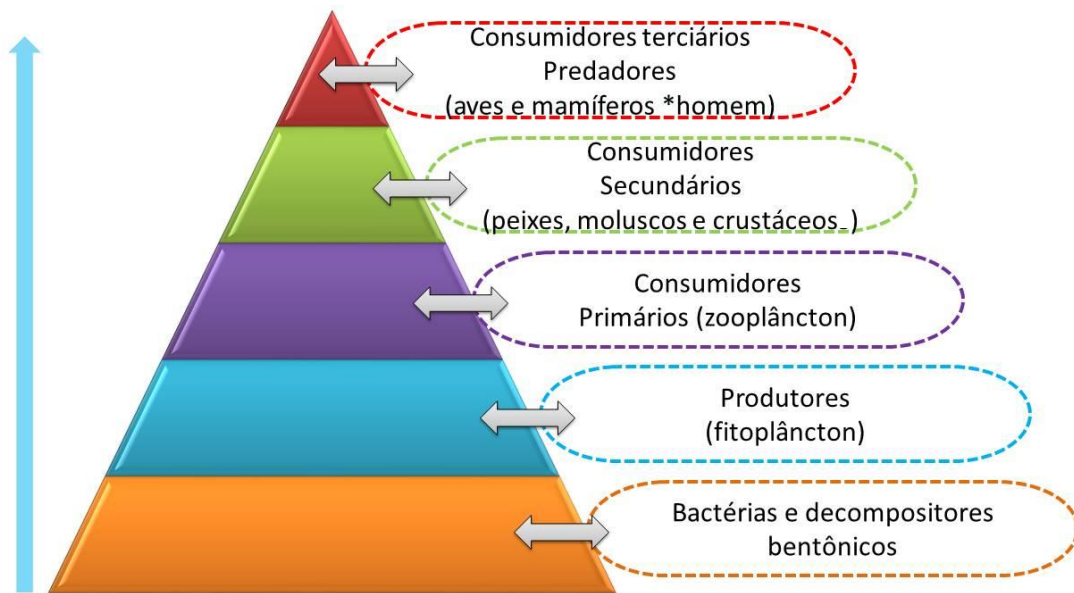
Agrotóxicos, quando são aplicados a culturas agrícolas, podem ser lixiviados, influenciados pela textura do solo e por processos de irrigação e precipitação. Outra forma destas substâncias atingirem os corpos aquáticos é através do escoamento superficial. Portanto, os resíduos dos agrotóxicos quando atingem os corpos hídricos naturais, causam perturbação a flora e a fauna local (AGRAWAL; PANDEY; SHARMA, 2010).

Após atingirem o solo e os corpos hídricos, os sedimentos são considerados o depósito final dos poluentes ambientais. Assim, os organismos que estão inseridos nesses ecossistemas são atingidos e toda a cadeia alimentar é perturbada (DUDAL, 1981). Poluentes ambientais são acumulados nos sedimentos, assim como substâncias perigosas como agrotóxicos, surfactantes, metais e derivados do petróleo.

A bioacumulação de poluentes orgânicos e inorgânicos em tecidos de peixes foi descrita no trabalho de Crane (2017), que verificou quantidades significativas para essas substâncias. Os peixes criados em águas poluídas, tendem a acumular diversos compostos em seus tecidos lipofílicos. Neste caso, a gordura funciona como um solvente não polar, que extrai a substância química da água e esse processo pode comprometer a vida de muitos animais aquáticos (LAI et al., 2018; CHAN e WANG, 2018) como bivalves e crustáceos, que constituem grande parte da fauna estuarina. Os bivalves compõem a base da cadeia alimentar e alimentam-se por filtração, sendo considerados bioacumuladores, permitindo a identificação de potenciais fontes de poluição (CRUZEIRO et al., 2016).

Através da água e dos sedimentos, numerosos poluentes ambientais chegam até as cadeias tróficas contribuindo para a bioacumulação e biomagnificação que ocorre desde os microrganismos que compõem um determinado ecossistema até níveis tróficos superiores como descrito na Figura 1.

Figura 1. Níveis tróficos de bioacumulação e biomagnificação.



Fonte: Adaptado de Davis; Masten (2016).

A bioacumulação é o processo em que as substâncias químicas são absorvidas pelos organismos por todas as rotas de exposição, como as que ocorrem normalmente no meio ambiente, através da nutrição ou através dos recursos existentes no meio. Portanto, a bioacumulação é o resultado de todos os processos competitivos de absorção e de eliminação química nos organismos. Os processos de absorção envolvem mecanismos de respiração e nutrição. Os processos de eliminação, por conseguinte, levam em consideração a forma de respiração, a biotransformação metabólica dos compostos, a sua diluição durante o crescimento do organismo e a forma de excreção das substâncias (ARNOT; GOBAS, 2006). Portanto, o processo de bioacumulação pode ocorrer em todos os seres vivos que compõem a cadeia alimentar.

Consequentemente, a bioacumulação e biomagnificação têm sérias implicações para o transporte dos poluentes no meio ambiente, uma vez que os compostos que são hidrofóbicos tendem a se acumular em meio lipofílico. Consequentemente, eles apresentam afinidade pelas gorduras onde se acumulam (SCHNOOR, 1996). Desta forma, muitos poluentes ambientais tendem a se ligar com o tecido adiposo dos animais e o aporte total dessas substâncias contidas nos alimentos que foram ingeridos por um determinado grupo de seres vivos ou de um compartimento ambiental, como os sedimentos. Geralmente, o aumento das concentrações de poluentes no sedimento, a exemplo dos metais, resulta em aumento de sua concentração na

biota bântica (BERVOETS'; PANIS; VERHEYEN, 1994). Para avaliar a ocorrência de bioacumulação é utilizado o Fator de Bioacumulação, *Bioaccumulation Factor* (BAF), desenvolvido por Klavinš et al., (1998).

O BAF (Equação 1), corresponde a razão entre a concentração de uma substância no organismo (mg/kg) e a mesma substância no ambiente (mg/kg). A bioacumulação é positiva quando as concentrações de metais no organismo são maiores que as concentrações no meio circundante. Então, para valores ≥ 1 , a bioacumulação é considerada. Este parâmetro para estimativas de bioacumulação foi amplamente utilizado em vários trabalhos (REZVANI; ZAEFARIAN, 2011; ZHANG et al., 2015; SINGH et al., 2014; MOHAMMADNABIZADEH et al., 2014; VOIGT et al., 2015; VOIGT et al., 2016; ZHANG et al., 2016).

$$BAF = \frac{\text{Concentração de contaminantes na biota}}{\text{Concentração de contaminantes no ambiente}} \quad \text{Eq. (1)}$$

2.1.2 Organismos estudados

A utilização de organismos como bioindicadores de contaminação consiste em importante ferramenta na predição da qualidade dos corpos aquáticos. Os organismos utilizados no presente estudo foram o marisco *Anomalocardia flexuosa* (Figura 2a), a ostra de mangue *Crassostrea rhizophorae* (Figura 2b), o peixe *Mugil curema* (Figura 2c) e o camarão *Litopenaeus schmitti* (Figura 2d). O estudo das espécies foi autorizado através do Ministério do Meio Ambiente (MMA), Instituto Chico Mendes de Conservação de Biodiversidade e de Autorização do Sistema de Informação Sobre Biodiversidade (ICMBio/SISBIO) #58456-1/58456-2. A referida autorização obedece a Instrução Normativa de nº03/2014 (Anexo A).

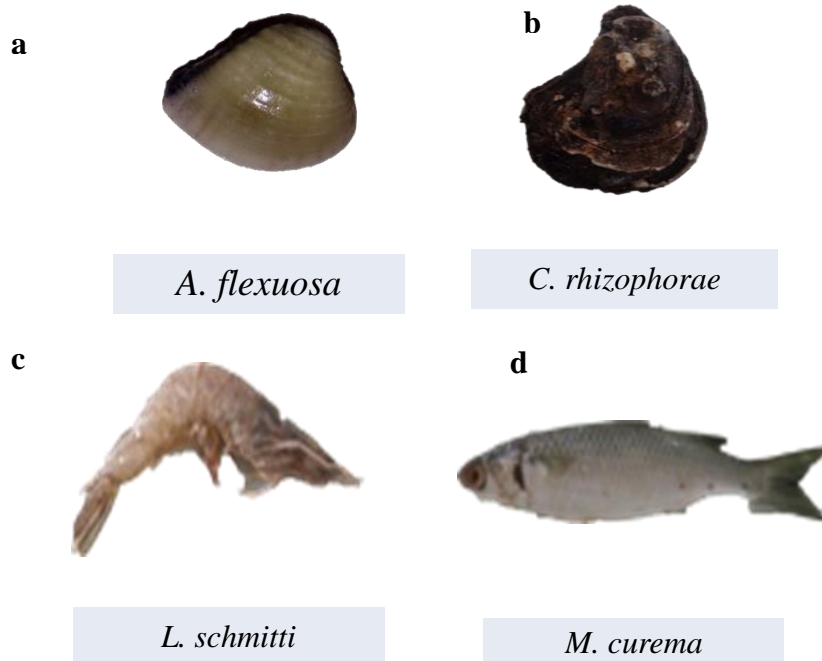
De acordo com a portaria de Nº 647, de 30 DE outubro de 2019, do Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio), as espécies *A. flexuosa*, *C. rhizophorae* e *M. curema* foram incluídas no plano de ação nacional para conservação das espécies ameaçadas e de importância socioeconômica do ecossistema manguezal (PAN Manguezal).

Moluscos como bivalves de acordo com Nascimento et al. (2018), chegam a uma taxa de filtração que pode variar de 19 a 50 L de água por hora. Para *C. rhizophorae* testes de capacidade de filtração obtiveram valores médios de 200 a 400 L/dia (Warde, 1996). Esta espécie é tolerante à variações de salinidade entre 7 a 28 UPS (NASCIMENTO, 1991), chegando ao comprimento máximo de 10 cm (NASCIMENTO, 1983).

O *M. curema* é uma espécie que possui o comportamento alimentar variado. Os seus hábitos alimentares se adequam de acordo com a fase do seu ciclo de vida. Desta forma, eles são considerados filtradores de detritos bentônicos, nutrindo-se de sedimento, de pequenos invertebrados, de microalgas e de partículas de matéria orgânica que estejam na coluna d'água (HARRISON, 2002; SECKENDORFF e AZEVEDO, 2007).

O camarão *L. schmitti*, também conhecido como camarão branco, tem sua ocorrência desde o Atlântico Ocidental até as regiões litorâneas do Brasil (SANTOS et al., 2008). Esta espécie é usualmente utilizada em cultivos de carcinoculturas, sendo considerada uma das espécies mais promissoras para a aquicultura do Brasil (BARBIERI et al., 2014). Quanto aos hábitos alimentares são onívoros, alimentando-se de resíduos que se depositam no sedimento (MELO et al., 2016). Essas espécies foram utilizadas no presente estudo por fazerem parte da dieta dos moradores locais e por serem comercializadas para outras localidades gerando uma fonte de alienação e renda.

Figura 2. Organismos estudados.



2.1.3 Estuário do Rio Mamanguape

O termo estuário vem da palavra latina *aestuarium*, *aestus* (maré) + *arium* (lugar para), que significa "um mangue de maré ou abertura". Os estuários são ambientes de transição na diluição mensurável da água salgada do mar pelas águas doces do rio, resultando em um gradiente de condições ambientais dinâmico, caracterizado por grande variabilidade na salinidade e pela instabilidade dos seus fatores ambientais (PRITCHARD, 1967). Deste modo, os estuários estão dentre os ecossistemas aquáticos que mais sofrem mudanças (US EPA, 2002). Eles são receptores de substâncias naturais e produtos de atividade antrópica como agrotóxicos e metais, os quais podem ocasionar a degradação da qualidade da água (MIRANDA et al, 2002).

Segundo Romão (1996), os estuários correspondem a uma parte à jusante de um vale fluvial, sujeita à maré e estendendo-se até o limite de influência da água salgada. Em estuários há um volume substancial de água doce. A mistura de água doce e água do mar e a fluxos reduzidos de correntes de água no estuário conduzem à deposição de sedimentos finos, muitas vezes formando extensa área intertidal e bancos descobertos de areia, lama ou vegetados. Os estuários são importantes, pois, fornecem um conjunto de recursos aos seus habitantes, como: locais para atividades recreativas, estudos científicos e beleza paisagística. Além de agirem como sumidouros no momento em que recebem as águas drenadas das terras altas que transportam sedimentos, nutrientes e poluentes (EPA, 2017). Desta forma, os estuários constituem um recurso natural insubstituível que deve ser gerido com cuidado para benefício mútuo de todos os que dependem deles.

Nas classificações propostas por Pritchard (1967) e Fairbridge (1980), os estuários estão classificados geomorfologicamente e de acordo com a salinidade. No entanto, essas classificações não implicam em prever a qualidade ambiental dos estuários. Desse modo, é importante à realização quanto à classificação ambiental, embora essa classificação tenha como ponto de partida os critérios morfodinâmicos que condicionam os processos bioquímicos presentes. Também devem considerar as pressões antrópicas exercidas sobre os estuários e os aspectos de qualidade da água e ecológicos (Scottish Environment Protection Agency –US EPA 2002).

O transporte natural de sedimentos nos estuários advindos dos processos de erosão em sua bacia hidrográfica pode aumentar devido às atividades como a deposição de resíduos municipais, atividades de agricultura, a inserção de metais pesados, óleos e novos poluentes pela indústria e transportes da atmosfera. A entrada de contaminantes associados ao processo

de sedimentação pode encurtar a vida geológica e a saúde biológica natural dos estuários (BRUNER DE MIRANDA et al., 2017).

Em 1639, o geógrafo Elias Herckamam na Descrição Geral da Capitania da Paraíba, já mencionava o estuário Mamanguape em seus escritos (HERCKMAN, 1886). O rio Mamanguape nasce em Lagoa Salgada, que consiste em uma lagoa temporária, situada a mais de 500 m de altitude, no Planalto da Borborema, na divisa dos Municípios de Pocinhos, Areial e Montadas. O Rio desce a Serra da Borborema até chegar a Alagoa Grande. A montante, o rio é temporário, mesmo recebendo águas de alguns riachos perenes dessa região, tornando-se perene apenas em seu médio curso. No fim de seu curso, o Mamanguape deságua numa foz do tipo funil entre os municípios de Rio Tinto e Marcação. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2017), a bacia hidrográfica do Rio Mamanguape é formada pelas cidades de Mamanguape, Rio Tinto, Tavares, São domingos e Marcação, e possuem 8,3%, 26,6%, 25,3%, 25,4% e 23,2 % respectivamente, de esgotamento sanitário.

O estuário do Rio Mamanguape é do tipo Planície Costeira, quanto à salinidade, é positivo, faz parte de uma Unidade de Conservação e possui aproximadamente 25 km de comprimento e está localizado em uma área de proteção ambiental - APA da Barra do Rio Mamanguape. A APA da Barra do Rio Mamanguape situa-se na mesorregião da zona da mata e está localizada no bioma Mata Atlântica, litoral norte do estado da Paraíba, entre as coordenadas geográficas de 6°45' a 6°50'S e 34°56' a 35°W, ficando cerca de 70 km da cidade de João Pessoa. Possui uma área de 16.400 ha, sendo ocupada por cerca de 6000 ha de manguezal a qual representa a maior área de manguezal do estado da Paraíba. O clima da região é do tipo As (clima tropical) de acordo com a classificação de Köppen-Geiger, com temperaturas variando entre 25 e 30°C (ALVARES et al., 2013). O período chuvoso ocorre entre os meses de fevereiro a julho e o período de estiagem entre os meses de outubro e dezembro (AESAs, 2017).

A APA da Barra do Rio Mamanguape foi criada através do Decreto N° 924, de 10 de setembro de 1993, com o objetivo de disciplinar o processo de ocupação do território, proteger a diversidade biológica e assegurar a sustentabilidade do uso dos recursos naturais, além dos objetivos específicos de garantir a conservação do habitat do Peixe-Boi Marinho (*Trichechus manatus*); garantir a conservação de expressivos remanescentes de manguezal, de mata atlântica e dos recursos hídricos ali existentes; proteger o Peixe-Boi Marinho (*T. manatus*) e outras espécies ameaçadas de extinção no âmbito regional; melhorar a qualidade de vida das populações residentes, mediante orientação e disciplina das atividades econômicas locais e fomentar o turismo ecológico e a educação ambiental.

Esta APA possui grande valor do ponto de vista ecológico, devido a sua produtividade e diversidade biológica. O estuário também apresenta grande beleza paisagística, sendo opção de lazer para muitos turistas, além de desempenhar importante papel sócioeconômico (ROCHA et al., 2012) como provedor de alimentos e renda para a comunidade local.

2.1.4 Técnicas de preparo de amostras para extração de poluentes orgânicos em diferentes matrizes ambientais

Na maioria das vezes, a determinação de resíduos de poluentes orgânicos, devido às concentrações dos analitos serem geralmente muito baixas e apresentarem propriedades químicas distintas, bem como a complexidade das matrizes, faz com que ocorra a necessidade de uma etapa prévia de preparo da amostra (PRESTES et al., 2009). A etapa de preparo de amostra consiste, principalmente, em promover a extração e o enriquecimento dos analitos e a remoção, tanto quanto possível, dos interferentes. Os passos típicos na etapa do preparo de amostra incluem amostragem, homogeneização, extração, limpeza do extrato (clean-up) e concentração antes da determinação. Portanto, o preparo de amostras é uma etapa crucial e determinante dentro de todo o processo analítico.

2.1.4.1 Extração em fase sólida (SPE) em matrizes aquosas

A SPE consiste em uma técnica pré-cromatográfica de preparo de amostra introduzida em meados de 1970 (LANÇAS, 2004). Os procedimentos de extração em fase sólida contêm quatro etapas: o condicionamento do sorvente com solvente adequado para ajustar as forças do solvente de eluição com o solvente da amostra; a introdução da amostra, quando ocorre a retenção do analito e às vezes de alguns interferentes; a limpeza da coluna para retirar os interferentes menos retidos que o analito, etapa esta conhecida como lavagem com solvente ou clean-up e eluição do analito (BARRIONUEVO; LANÇAS, 2001), sendo uma técnica muito empregada para pré-concentração de agrotóxicos. Chiarello et al. (2017) utilizaram a SPE em análises de resíduos de agrotóxicos em matrizes aquosas. A técnica SPE é um exemplo de técnica de preparo de amostra que visa à extração exaustiva dos analitos (CALDAS et al., 2011).

2.1.4.2 Extração em fase sólida dispersiva em matrizes sólidas

Vários métodos foram desenvolvidos ao longo do tempo buscando melhorar a extração da maior quantidade possível de analitos. Dentre os métodos de extração utilizados em matrizes sólidas, encontram-se o método multirresíduo proposto por Mills et al. (1963), o Método de Luke (LUKE et al., 1975), o Mini-Luke (LUKE et al., 1981), a extração por fluido supercrítico (*Supercritical Fluid Extraction*, SFE) (YONKER e SMITH, 1989), dispersão da matriz em fase sólida (*Matrix Solid Phase Dispersion*, MSPD) (BARKER; LONG; SHORT, 1989), a microextração em fase sólida (*Solid Phase Micro Extraction*, SPME) (ARTHUR e PAWLISZYN, 1990), a extração assistida por micro-ondas (Microwave Assisted Extraction, MAE) (US EPA, 1994), a extração sortiva em barra magnética (*Stir Bar Sorptive Extraction*, SBSE) (BALTUSSEN et al., 1999), a extração acelerada por solventes (*Pressurized Liquid Extraction*, PLE) (BENTHIN e HAMBURGER, 1999) e o método QuEChERS (ANASTASSIADES et al., 2003).

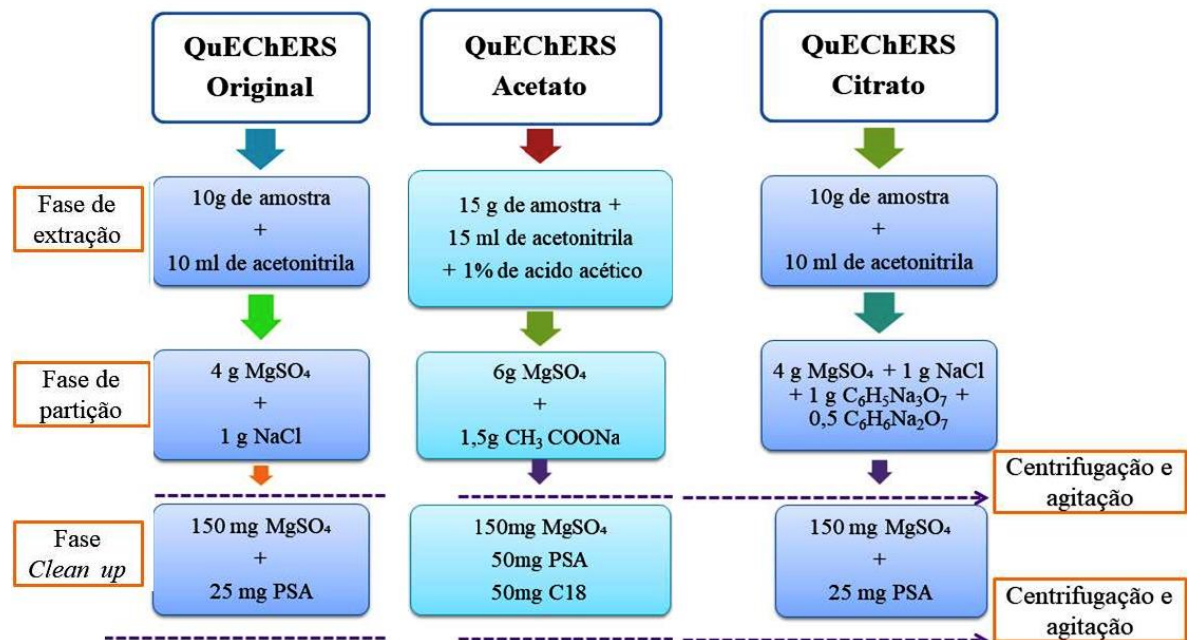
Dentre os métodos mencionados, o método QuEChERS tem sido utilizado, atualmente, como definidos pelas iniciais dos adjetivos que o caracterizam: “Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe, envolve uma extração em fase sólida dispersiva em diferentes matrizes ambientais como peixes (RAGNAR et al., 2011), bivalves (CRUZEIRO et al., 201), água e sedimento (CHIARELLO et al., 2017) e em animais bentônicos (BERLIOZ-BARBIER et al., 2015).

Esse método foi desenvolvido por Anastassiades et al. (2003) para a extração de resíduos de pesticidas em alimentos e foi caracterizado por ser um método simples, rápido e pouco dispendioso, comparativamente aos métodos mais clássicos. O QuEChERS para preparação de amostras é caracterizado por utilizar um solvente polar, acetonitrilo, seguido por uma extração em fase sólida dispersiva (d SPE) (LEHOTAY et al, 2007; 2005a; 2005b).

O método consiste em três formas, o QuEChERS original e as suas modificações, que consistem no QuEChERS acetato (LEHOTAY et al., 2005) e o QuEChERS citrato (ANASTASSÍADES et al., 2007) (Figura 3). Estes dois últimos métodos foram considerados por serem os métodos adotados para a determinação de resíduos de agrotóxicos em alimentos, como métodos de referência pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC) e pela European Committee for Standardisation. Entre outras vantagens, esse método é rápido, fácil, econômico, efetivo, robusto e seguro, além de explorar as possibilidades oferecidas pela instrumentação analítica moderna. Desta forma, o método QuEChERS foi idealizado para

gerar extratos que pudessem ser analisados por Cromatografia Líquida e/ou Cromatografia Gasosa acopladas à Espectrometria de Massas em Série (CG-EM e CL-EM) neste estudo.

Figura 3. Fluxograma do método QuEChERS original, e modificações acetato e citrato



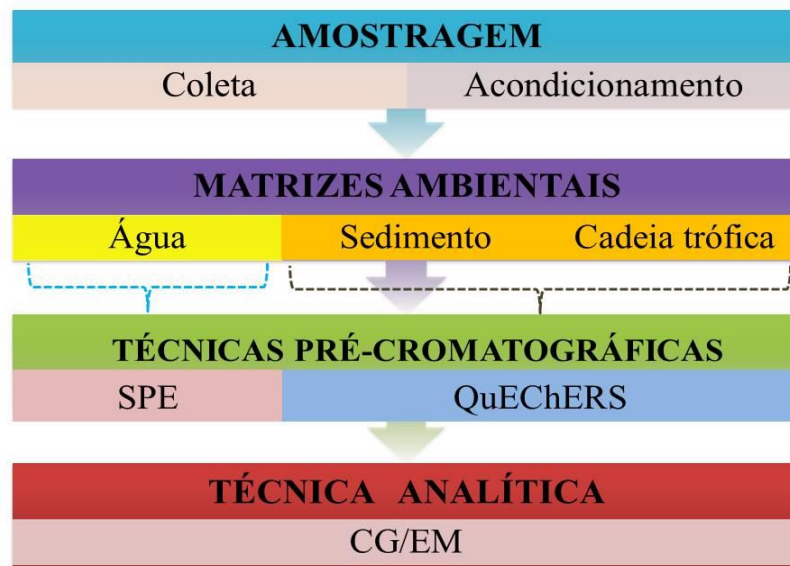
2.1.5 Determinação de Poluentes Orgânicos por CG/EM

A cromatografia gasosa (Gas Chromatography, GC) possui diferentes métodos de separação: gasosa, líquida e com fluidos supercríticos. Paschoal et al. (2008) destacam a cromatografia gasosa (GC) pela sua capacidade de análise quantitativa e qualitativa. Assim, essa cromatografia representa o mais relevante conjunto de técnicas analíticas disponíveis no momento para análise de substâncias químicas nos mais diferentes ambientes. A cromatografia pertence ao grupo de técnicas de separação, porém, com frequência, ela precisa recorrer a outras técnicas, principalmente espectroscópicas, como a Espectrometria de massas (Mass Spectrometry, MS), para identificação de analitos separados pela técnica.

Assim, a análise cromatográfica de uma amostra que contenha substâncias químicas, em geral, envolve etapas de preparação da amostra, cromatografia e identificação, a fim de garantir a qualidade necessária dos resultados analíticos. Segundo Michel e Buszwenski (2004), um método para ser considerado apropriado para análise de uma grande quantidade de agrotóxico deve apresentar algumas condições como sensibilidade, seletividade, exatidão e precisão, permitindo então uma ampla identificação e quantificação de diferentes analitos em

diferentes matrizes. Para isso, a validação do método cromatográfico e a otimização do método de extração são necessários para garantir a credibilidade dos procedimentos selecionados, podendo gerar resultados confiáveis e apropriados. O estudo dos níveis dos contaminantes orgânicos, especialmente, em agrotóxicos no meio ambiente, no geral, envolve protocolos com três a quatro etapas principais (Figura 4).

Figura 4. Etapas para análise de poluentes orgânicos em diferentes matrizes ambientais



2.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS

Muitos são os avanços tecnológicos na busca por informações cada vez mais precisas a respeito da determinação de elementos químicos. As técnicas mais empregadas para determinação de metais envolvem a Espectrometria de Absorção Atômica (EAA); Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (ICP-OES) e Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (ICP-MS). Estas tecnologias estão aptas a determinarem elementos químicos em baixa concentração, devido a alta sensibilidade e adequada exatidão e precisão dos resultados (ABREU JUNIOR et al., 2009).

A capacidade de identificação e quantificação multi-isotópica dos elementos químicos, nas mais variadas matrizes, confere uma importância peculiar a técnica por ICP-MS em estudos ambientais. Esta técnica possui grande sensibilidade, podendo detectar elementos químicos no nível de $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ em amostras líquidas ou de $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ em amostras sólidas, além

de conseguir separar espécies químicas na presença de matrizes complexas, como a água do mar. Esta técnica pode determinar mais de 60 elementos em matrizes diversas. A espectrometria de massas consiste em uma técnica analítica instrumental que permite registrar a abundância iônica em função da massa e carga (m/z) de cada analito de interesse. Sendo assim, a espectrometria de massa é baseada no movimento de uma partícula carregada, chamada íon, em um campo eletromagnético. Consequentemente, como a carga de um elétron é conhecida, a massa corresponde a taxa de carga em uma medida da massa de um íon (BRAMER, 1998).

Desta forma, torna-se importante o conhecimento dos poluentes ambientais presentes em diversas matrizes ambientais. Para isto, devem ser considerados os processos a serem aplicados desde a seleção dos poluentes e da matriz a ser estudada até o conhecimento e a prática sobre o preparo e as técnicas analíticas apropriadas a serem utilizadas em cada etapa do procedimento.

REFERÊNCIAS

ABREU JUNIOR, CÁSSIO HAMILTON. Análise química de metais pesados por espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente. In: SILVA, F. C. da (Org.). *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*. Brasília: EMBRAPA, p. 489-536, 2009.

AGRAWAL, ANJU; PANDEY, RAVI S.; BECHAN SHARMA. Water Pollution with Special Reference to Pesticide Contamination in India. *J. Water Resource and Protection*, p. 432–448, 2010. doi:10.4236/jwarp.2010.25050.

ALVARES, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; DE MORAES GONÇALVES, J. L.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift*, 22(6), 711–728, 2013. doi:10.1127/0941-2948/2013/0507.

ALVES FILHO, J. P. Uso de agrotóxicos no Brasil: controle social e interesses corporativos. *Annablume*, Fapesp: São Paulo, 2002.

ANASTASSIADES, M., et al. Crop Protection, Public Health. Environmental Safety, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, p. 439, 2007.

ANASTASSIADES, M.; LEHOTAY, S. J. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile. *Journal of AOAC International*, v. 86, n. 2, p. 412–431, 2003.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Monografias*[200-]. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/e02.pdf> (Acesso em maio de 2017).

AMINOT, Y., FUSTER, L., PARDON, P., LE MENACH, K., & BUDZINSKI, H. Suspended solids moderate the degradation and sorption of waste water-derived pharmaceuticals in estuarine waters. *Science of The Total Environment*, 2018. 612, 39–48. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.08.162.

ARMAS, E. D. DE; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; SANTOS, M. A. P. F. DOS; CAMARGO, P. B. DE; ABAKER, R. B. Diagnóstico Espaço-Temporal Da Ocorrência De Herbicidas Nas Águas Superficiais E Sedimentos Do Rio Corumbataí E Principais Afluentes I *Quim. Nova*, v. 30, p.1119-1127, 2007.

ARNOT, J. A.; GOBAS, F. A. A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. *Environmental Reviews*, 14(4), 257–297, 2006. doi:10.1139/a06-005

ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry*, 62(19), 2145–2148, 1990. doi:10.1021/ac00218a019.

BALTUSSEN, E.; SANDRA, P.; DAVID, F.; CRAMERS, C. Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles. *Journal of Microcolumn Separations*, 11(10), 737–747, 1999. doi:10.1002/(sici)1520-667x(1999)11:10<737::aid-mcs7>3.0.co;2-4

BARBIERI, E.; CRISTINA, A.; BONDIOLI, V.; MELO, C.B. DE; BARBOSA, M. Nitrite toxicity to *Litopenaeus schmitti* (Burkenroad, 1936, Crustacea) at different salinity levels 1260–1268, 2016. <https://doi.org/10.1111/are.12583>.

BARKER, S. A., LONG, A. R., & SHORT, C. R. Isolation of drug residues from tissues by solid phase dispersion. *Journal of Chromatography A*, 475(2), 353–361, 1989. doi:10.1016/s0021-9673(01)89689-8.

BARRIONUEVO, W. R.; LANÇAS, F. M. Extração em fase sólida (SPE) e micro extração em fase sólida (SPME) de piretróides em água. *Química Nova*, v.24, p. 172-175, 2001.

BENTHIN, B.; DANZ, H.; HAMBURGER, M. Pressurized liquid extraction of medicinal plants. *Journal of Chromatography A*, 837(1-2), 211–219, 1999. doi:10.1016/s0021-9673(99)00071-0.

BERLIOZ-BARBIER, Alexandra et al. MicroQuEChERS – nanoliquid chromatography – nanospray – tandem mass spectrometry for the detection and quantification of trace pharmaceuticals in benthic invertebrates. *Talanta*, v. 132, p. 796–802, 2015.

BERVOETS, L.; PANIS, L. I.; VERHEYEN, R. Trace metal levels in water, sediments and chironomus gr. Thummi, from different water courses in flanders (belgium). v. 29, n. 8, p. 1591–1601, 1994.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. FÁRMACOS NO MEIO AMBIENTE. *Quim. Nova*, v. 26, n. 4, p. 523–530, 2003.

BRAMER, SCOTT E VAN. *An Introduction to Mass Spectrometry* by. 1998.

BRASIL, Convenção de Estocolmo sobre poluentes orgânicos persistentes. Disponível em <http://www.pee.mdic.gov.br/arquivo/secex/ghs/noticias/20020523popAssina.pdf> (Acesso em maio de 2017).

BRASIL, Portaria n.º 3916/MS/GM, DE 30 DE OUTUBRO DE 1998. Aprova a política nacional de medicamentos. Diário oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 10 jul. 1998. http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/1998/prt3916_30_10_1998.html. (Acesso em outubro de 2019).

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente/PNMA - Programa Nacional de Meio Ambiente. Caracterização dos ativos ambientais em áreas selecionadas da Zona Costeira Brasileira. Brasília, p.136, 1998.

BRASIL. Decreto no 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Dispõe sobre a pesquisa e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Brasília, 2002.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente . Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes. Disponível em <http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/convencao-de-estocolmo> (Acesso em junho de 2017).

BRASIL, Decreto n. 924, de 10 de setembro de 1993. Cria a Área de Proteção Ambiental da Barra do Rio Mamanguape no estado da Paraíba e dá outras providências. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br> (Acesso em junho de 2017).

BRASIL, Decreto nº. 4.340, de 22 de agosto de 2002. Regulamenta artigos da Lei no 9.985, de 18 de julho de 2000, que dispõe sobre o Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza - SNUC, e dá outras providências. Disponível em: www.planalto.gov.br (Acesso em junho de 2017).

CONAB-acompanhamento da safra brasileira. Cana-de-açúcar. 2018. Disponível em: [file:///C:/Users/Eliane%20Ara%C3%BAjo/Downloads/BoletimZCanaZ1ZLevantamentoZ18-19%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/Eliane%20Ara%C3%BAjo/Downloads/BoletimZCanaZ1ZLevantamentoZ18-19%20(1).pdf) (Acesso em fevereiro de 2019).

CRANE, J. L. Ambient sediment quality conditions in Minnesota lakes, USA: Effects of watershed parameters and aquatic health implications. *Science of the Total Environment*, v. 607–608, p.1320–1338, 2017.

CRUZEIRO, C.; RODRIGUES-OLIVEIRA, N. VELHOTE, S. PARDAL, M. Â. ROCHA E.; ROCHA Maria João 1,2. Development and application of a QuEChERS-based extraction method for the analysis of 55 pesticides in the bivalve *Scrobicularia plana* by GC-MS / MS. *Anal Bioanal Chem*, 2016.

BRASIL, IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e estatística. Produção agrícola temporária, 2018. Disponível em: <http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/temas.php?lang=&codmun=250890&idtema=158&search=paraiba|mamanguape|producao-agricola-municipal-lavoura-temporaria-2015> (Acesso em setembro de 2018).

BRIAN, M. "Water Pollution by Agriculture" (PDF). *Phil. Trans. Royal Society B*. 363: 659-666, 2008. doi:10.1098/rstb.2007.2176.

BRUNER DE MIRANDA, L.; ANDUTTA, F. P.; KJERFVE, B., DE CASTRO FILHO, B. M. Introduction to Estuary Studies. *Ocean Engineering & Oceanography*, 1–23, 2017. doi:10.1007/978-981-10-3041-3_1.

CANTWELL, M.G.; KATZ, D.R.; SULLIVAN, J.C.; SHAPLEY, D.; LIPSCOMB, J.; EPSTEIN, J.; JUHL, A.R.; KNUDSON, C.; O'MULLAN, G.D. Spatial patterns of pharmaceuticals and wastewater tracers in the Hudson River Estuary, *Water Research*, ,2018. doi: 10.1016/j.watres.2017.12.044.

CALDAS. S. S.; GONÇALVES, F. F.; PRIMEL, E. G.; PRESTES, O. D.; MARTINS, M. L.; ZANELLA R. Principais Técnicas de Preparo De Amostra Para a Determinação de Resíduos de Agrotóxicos em Água Por Cromatografia Líquida Com Detecção Por Arranjo de Diodos e Por Espectrometria de Massas. *Quim. Nova*, v.34, n.9, p.1604-1617, 2011.

CASTILHOS, Z. C.; CASTRO, A. M.; RAMOS, A. DOS S.; LIMA, C. A.; RODRIGUES, P. DE C. Avaliação de Risco à Saúde Humana: Conceitos e Metodologia; Série de Estudos e Documentos n.º65; Ed. Carlos César Peiter; CETEM/MCT, 2005.

CDC-Centers for Disease Control and Prevention . Programa Nacional de Biomonitorização, 2017. https://www.cdc.gov/biomonitoring/Phthalates_FactSheet.html. (Acesso em maio de 2018).

CHAN, C. Y.; WANG, W.-X. Seasonal and spatial variations of biomarker responses of rock oysters in a coastal environment influenced by large estuary input. *Environmental Pollution*, 242, 1253–1265. doi:10.1016/j.envpol.2018.08.013, 2018.

CHEVALIER, N., FÉNICHEL, P. Endocrine disruptors: New players in the pathophysiology of type 2 diabetes? *Diabetes Metab.* 41, 107–115, 2015 <https://doi.org/10.1016/j.diabet.2014.09.005>.

CHIARELLO, M.; GRAEFF, R. N.; MINETTO, L.; CEMIN, G.; SCHNEIDERB, V. E.; MOURA, S. Determinação De Agrotóxicos Na Água E Sedimentos Por Hplc-Hrms e Sua Relação Com o Uso e Ocupação do Solo. *Quim. Nova*, v.40, n.7,p.158–165, 2017.

CHOUDHORY, A.; PROCHAN, S.; SOHO, M.; SANJAL, N. Impact of pesticide on soil microbiology parameters and possible bioremediation strategies. *Indian Journal of Microbiology*, v.48, p.114-127, 2008.

CUNHA, D. L., DE ARAUJO, F. G., & MARQUES, M. Psychoactive drugs: occurrence in aquatic environment, analytical methods, and ecotoxicity—a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017., 24(31), 24076–24091. doi:10.1007/s11356-017-0170-4.

SCOTTISH ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY .Estuarine waters classification scheme, 2002. <https://www.sepa.org.uk/media/38345/estuarine-water-quality-classification-scheme.pdf>. (Acesso em março de 2019).

DA FONSECA, T. G., ABESSA, D. M. S., & BEBIANNO, M. J. Effects of mixtures of anticancer drugs in the benthic polychaete *Nereis diversicolor*. *Environmental Pollution*, 252, 1180–1192, 2019. doi:10.1016/j.envpol.2019.05.095 .

Danish Environmental Protection Agency. Phthalate Strategy: Environmental Project No. 1488, 2013. <https://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2013/06/978-87-93026-22-3.pdf> (acesso em fevereiro de 2018).

DAVIS, M. L, MASTEN, S. J. *Princípios de Engenharia Ambiental*. 3a ed. Porto Alegre: AMGH, (872) p. 194, 2016. ISBN: 9788580555912.

DUDAL, R. An Evaluation of Conservation Needs. In: *Soil Conservation Problems and Prospects*, Morgan, R.P.C. (Ed.). John Wiley and Sons, Chichester, UK., pp: 3-12, 1981. ISBN-13: 9780471278825.

FAIRBRIDGE, R.W. The estuary: its definition and geodynamic cycle, in: (Ed.) Chemistry and biogeochemistry of estuaries. (Ed.) Olausson, E. et al., Chichester, UK., pp. 1-35, 1980. ISBN 9780471276791.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations Agricultural Outlook 2015, OECD Publishing, Paris, 2015. Disponível em: < http://dx.doi.org/10.1787/agr_outlook-2015-en > (Acesso em maio 2017).

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations Agricultural Section. 8 - Chemical control methods insecticides and pesticides, 1992. Disponível em: <http://www.fao.org/3/x5048e/x5048E0h.htm> (Acesso em Janeiro de 2019).

GELSLEICHTER, J.; SZABO, N. J. Uptake of human pharmaceuticals in bull sharks (*Carcharhinus leucas*) inhabiting a wastewater-impacted river. *Science of The Total Environment*, 2013. 456-457, 196–201. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.03.078.

GRAY, L.E., OSTBY, J., FURR, J., PRICE, M., VEERAMACHANENI, D.N.R., PARKS, L. Perinatal exposure to the phthalates DEHP, BBP, and DINP, but not DEP, DMP, or DOTP, alters sexual differentiation of the male rat. *Toxicol. Sci.* 58, 350–365, 2000. <https://doi.org/10.1093/toxsci/58.2.350>.

HARRISON, I. J. Mugilidae. In FAO Species Identification Guide for Fisheries Purposes. The Living Marine Resources of the Western Central Atlantic, Vol. 2. Bony Fishes part 1 (Acipenseridae to Grammatidae) (Carpenter, K., ed.) p. 1071–1085, 2002.

HAUSER, R. Urinary phthalate metabolites and semen quality: A review of a potential biomarker of susceptibility. *Int. J. Androl.* 31, 112–116, 2008. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2605.2007.00844.x>.

HEINDEL, J.; GULATI, D. K.; MOUNCE, R. C.; RUSSELL, S. R.; LAMB, J. C. Reproductive toxicity of three phthalic acid esters in a continuous breeding protocol. *Fundamental and Applied Toxicology*, 12(3), 508–518, 1989. doi:10.1016/0272-0590(89)90024-9.

HERCKMAN, ELIAS. Descrição geral da Capitania da Parahyba. Revista do Instituto Archeologico e Geographico Pernambucano, n. 31, p. 239-288. Recife, 1886. Typographia Industrial. http://biblio.wdfiles.com/local--files/herckman-1886-parahyba/herckman_1886_parahyba.pdf. (acesso em março de 2019).

HERMABESSIERE, L., DEHAUT, A., PAUL-PONT, I., LACROIX, C., JEZEQUEL, R., SOUDANT, P., DUFLOS, G. Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: A review. *Chemosphere*, 182, 781–793, 2017. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.05.096.

HUANG, S., ZHU, F., JIANG, R., ZHOU, S., ZHU, D., LIU, H., & OUYANG, G. Determination of eight pharmaceuticals in an aqueous sample using automated derivatization solid-phase microextraction combined with gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta*, 2015. 136, 198–203. doi:10.1016/j.talanta.2014.11.071.

IARC- International Agency for Research on Cancer. Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans, Group 2B. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol 100 A. Review of Human Carcinogens. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer; 2011. <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono100A.pdf> . (Acesso em Novembro de 2018).

IHS Markit. Epichlorohydrin - Chemical Economics Handbook (CEH) | IHS Markit. IHS Markit, 2014. <https://ihsmarkit.com/products/epichlorohydrin-chemical-economics-handbook.html>. (Acesso em março de 2018).

KĻAVIŅŠ, M.; BRIED, A.; PARELE, E.; RODINOV, V.; KLAVINA, I. Metal accumulation in sediments and benthic invertebrates. *Chemosphere*, v. 36, n. 15, p. 3043–3053, 1998.

KRIJGSMAN, W.; VAN DE KAMP, C. G. Analysis of organophosphorus pesticides by capillary gas chromatography with flame photometric detection. *Journal of Chromatography A*, 117 (1), 201–205, 1976. doi:10.1016/s0021-9673(00)81084-5.

JONES, K. C., & DE VOOGT, P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental Pollution*, 100(1-3), 209–221, 1999. doi:10.1016/s0269-7491(99)00098-6 .

LANÇAS, F. M. Extração em Fase Sólida (SPE), *RiMa*: São Carlos, 2004.

LAI, W. W.-P., LIN, Y.-C., WANG, Y.-H., GUO, Y. L., LIN, A. Y.-C. Occurrence of Emerging Contaminants in Aquaculture Waters: Cross-Contamination between Aquaculture Systems and Surrounding Waters. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229(8), 2018. doi:10.1007/s11270-018-3901-3.

LATINI, GIUSEPPE. Monitoring phthalate exposure in humans. *Clinica Chimica Acta*, 361(1-2), 20–29, 2005. doi:10.1016/j.cccn.2005.05.003.

LEHOTAY, S. J.; MAŠTOVSKÁ, K.; YUN, S. J. Evaluation of two fast and easy methods for pesticide residue analysis in fatty food matrixes. *Journal of AOAC International*, v.88, p.630, 2005.

LEHOTAY, S.J. “Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe (QuEChERS) Approach for Determining Pesticide Residues” in *Methods in Biotechnology*, v. 19, Pesticide Protocols, MARTINEZ VIDAL, J.L; GARRIDO FRENICH, A. (Eds.) *Humana Press*, Totowa, NJ, p.239-261, 2005.

LEHOTAY, J, S. J. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: Collaborative study AOACInt. 90, p. 485–520, 2007.

LETCINGER, M. Poluição e Qualidade da Água, Avaliação da qualidade da água no bairro. Oceanografia de projeto, 2000. <https://pt.scribd.com/document/341213215/2000-Project-Oceanography-Pollution-and-Water-Quality>. (Acesso em 20 de Março de 2019).

LI, Y.-L., HE, W., WU, R.-L., XING, B., XU, F.-L. A general-applicable model for estimating the binding coefficient of organic pollutants with dissolved organic matter. *Science of The Total Environment*, 670, 226–235, 2019. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.03.146.

LITHNER, D.; DAMBERG, J.; DAVE, G.; LARSSON, Å. Leachates from plastic consumer products - Screening for toxicity with *Daphnia magna*. *Chemosphere*. 74, 1195–1200, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.022>.

LOVETT, G.M.; TEAR, T.H.; EVERS, D.C.; FINDLAY, S.E.G.; COSBY, B.J.; DUNSCOMB, J.K.; DRISCOLL, C.T.; WEATHERS, K.C. Effects of Air Pollution on Ecosystems and Biological Diversity in the Eastern United States. The Year in Ecology and Conservation Biology, *Annals of the New York Academy of Sciences*, Sci. 1162, p. 99–135, 2009.

LUKE, M. A.; FROBERG, J. E.; DOOSE, G. M.; MATSUMOTO, H. T. Improved multiresidue gas chromatographic determination of organophosphorus, organonitrogen, and organohalogen pesticides in produce, using flame photometric and electrolytic conductivity detectors. *Journal - Association of Official Analytical Chemists*, 64 (5), 1187–1195, 1981.

LUKE, M. A.; FROBERG, J. E.; MASUMOTO H. T. Extraction and cleanup of organochlorine, organophosphate, organonitrogen, and hydrocarbon pesticides in produce for determination by gas-liquid chromatography. *Journal - Association of Official Analytical Chemists*, 58(5), 1020-1026, 1975.

MAYER, F. L.; STALLING, D. L.; JOHNSON, J. L. Phthalate Esters as Environmental Contaminants. *Nature*, 238 (5364), 411–413, 1972. doi:10.1038/238411a0.

MEEKER, J.D., CALAFAT, A.M., HAUSER, R. Urinary metabolites of Di(2-ethylhexyl) phthalate are associated with decreased steroid hormone levels in adult men. *J. Androl.* 30, 287–297, 2009. <https://doi.org/10.2164/jandrol.108.006403>.

MELO, E.P.; MIYAKO, L.; OSHIRO, Y.; SENNA, M.M.; VIANA, T.; FLOR, R.; SANT, F. Monocultivo e policultivo do camarão *Litopenaeus schmitti* e do parati *Mugil curema* em sistema de bioflocos e água clara * monoculture and polyculture of shrimp *Litopenaeus schmitti* and mullet *Mugil curema* in bioflocs system and clear water. *Bol. Inst. Pesca*. 42, 532–547, 2016. <https://doi.org/10.20950/1678-2305.2016v42n3p532>.

MICHEL, M.; BUSZEWSKI, B.; Optimization of a matrix-solid phase dispersion method for determination analysis of carbendazin residues in plant material. *Journal of Chromatography B*, v. 800, n.1-2, p. 309-314, 2004.

MILLS, P. A.; ONLEY, J. J.; GAITHER, R. A.; J. A Rapid Method for chlorinated pesticide residues in non fatty foods. *Assoc. Agric. Chem.* 1963, 46 (2) 186-191, 1963.

MIRANDA, L. B.; CASTRO, B. M.; KJERFVE, B.. Princípios de oceanografia Física de estuários. *Edusp*, 2002.

MOHAMMADNABIZADEH, S.; POURKHABBAZ, A.; AFSHARI, R. Analysis and Determination of Trace Metals (Nickel, Cadmium, Chromium, and Lead) in Tissues of *Pampus argenteus* and *Platycephalus indicus* in the Hara Reserve, Iran. *Journal of Toxicology*, ID 576496, p.6, 2014.

MULROY A. Monitoring and Analysis of Water and Wastes. *Water Environment Technology*, 2001. 13 (2): 32-36. <https://www.wef.org/globalassets/assets-wef/3---resources-for-the-public/stockholm-junior-water-prize/winning-research/2.-u.s.-national-winners/2000-us-sjwp-winner-abstract---ashley-mulroy.pdf>. (Acesso em outubro de 2019).

NASCIMENTO, I. A. Cultivo de ostras no Brasil: problemas e perspectivas. *Ciência e Cultura*, v. 35, n. 7, pg. 871-876, 1983.

NASCIMENTO, I.A. *Crassostrea Rhizophorae* (GUILDING) and C . *Brasiliana* (Lamarck) in South and Central America, *Estuarine and Marine Bivalve Mollusk Culture*, 1991. <https://doi.org/10.1201/9781351071918-10>.

NASCIMENTO, C.H. DE V.; NETO, I.R.G.C.; SILVA, P. DA; ASSIS, J.E. DE; GUSMÃO, N.B.; RODRIGUES, G.G. Caracterização morfológica e microbiota endógena de populações do marisco *Anomalocardia flexuosa* Linnaeus , 1767 (Bivalvia : Veneridae) Morphometric characterization and endogenous microbiota of shellfish *Anomalocardia flexuosa*, *Journal of Environmental*, 2018. 03, 275–286.

NICNAS. Phthalates—final hazard assessment and compendium - NICNAS. <https://www.nicnas.gov.au/chemical-information/other-assessments/reports/phthalates-hazard-assessments> (acesso em março de 2018).

NHANES - National Health and Nutrition Examination Survey. Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals, Updated Tables, January 2019. https://www.cdc.gov/exposurereport/pdf/FourthReport_UpdatedTables_Volume1_Jan2019-508.pdf. (Acesso em Dezembro de 2018).

OECD - Emission Scenario Document on Plastics Additives. OECD Environ. Heal. Saf. Publ. Ser. Emiss. Scenar. Doc. No. 3 Emiss. 1–141, 2009. [https://doi.org/Env/jm/mono\(2004\)8/rev1](https://doi.org/Env/jm/mono(2004)8/rev1).

PASCHOAL, J. A. R.; RATH, S.; AIROLDI, F. P. S.; REYES, F. G. R. Validação de métodos cromatográficos para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos (Validation of chromatographic methods for the determination of residues of veterinary drugs in foods). *Quim Nova*, 31:1190–1198, 2008.

PIAZZA, C. E., MATTOS, J. J., DE TOLEDO-SILVA, G., FLORES-NUNES, F., TADRA-SFEIR, M. Z., TREVISAN, R., BAINY, A. C. D. Transcriptional effects in the estuarine guppy *Poecilia vivipara* exposed to sanitary sewage in laboratory and in situ. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 182, 109411, 2019. doi:10.1016/j.ecoenv.2019.109411.

Pignati, W. A.; Franco, A. N. de S. e L.; Stephanie, S. de L.; Marcia, L. M. C.; Jackson, R. B.; Luís, H. da C. L.; Marta, G. P. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. *Ciência & Saúde Coletiva*, 22(10):3281-3293, 2017. doi: 10.1590/1413-812320172210.17742017.

PRITCHARD, D.W. What is an estuary: physical viewpoint, in: Lauff, G.H. (Ed.) *Estuaries. American Association for the Advancement of Science Publication*, 83: p. 3-5, 1967.

RAGNAR, H.; CHRISTIANSEN, A.; DERIBE, E. Application of QuEChERS method for extraction of selected persistent organic pollutants in fish tissue and analysis by gas chromatography mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1218, n. 41, p.7234–7241, 2011.

REIS-SANTOS, P., PAIS, M., DUARTE, B., CAÇADOR, I., FREITAS, A., VILA POUÇA, A. S., FONSECA, V. F. Screening of human and veterinary pharmaceuticals in estuarine waters: A baseline assessment for the Tejo estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 135, 1079–1084, 2018. doi:10.1016/j.marpolbul.2018.08.036.

REZVANI, M.; ZAEFARIAN, F. Bioaccumulation and translocation factors of cadmium and lead in *Aeluropus littoralis* AJAE, p.114-119 ,2011.

ROCHA, M. S. P.; SANTIAGO, I. M.F.L.; CORTEZ, C. S.; TRINDADE, P. M.; MOURÃO, J. Use of fishing resources by women in the Mamanguape river estuary, Paraíba state, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v.84, n. 4, p.1189–1199, 2012.

ROMÃO, CARLOS. Interpretation manual of European Union, european commission dg xi - environment, nuclear safety and civil protection. Nature protection, coastal zones and tourism. 1996.http://ec.europa.eu/environment/nature/legislation/habitatsdirective/docs/Int_Manual_EU28.pdf. (Acesso em fevereiro de 2019).

RUDEL, R. A., GRAY, J. M., ENGEL, C. L., RAWSTHORNE, T. W., DODSON, R. E., ACKERMAN, J. M., BRODY, J. G. Food Packaging and Bisphenol A and Bis(2-Ethyhexyl) Phthalate Exposure: Findings from a Dietary Intervention. *Environmental Health Perspectives*, 119(7), 914–920, 2011. doi:10.1289/ehp.1003170.

SABIK, H., JEANNOT, R., RONDEAU, B. - Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters. *J. Chromatogr. A*. (885) p.217-236, 2000.

SANTANA, M. F. M., MOREIRA, F. T., PEREIRA, C. D. S., ABESSA, D. M. S., & TURRA, A. Continuous Exposure to Microplastics Does Not Cause Physiological Effects in the Cultivated Mussel *Perna perna*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 74(4), 594–604,2018. doi:10.1007/s00244-018-0504-3.

SANTOS, J.L. dos, SEVERINO-RODRIGUES, E., VAZ-DOS-SANTOS, A.M. Estrutura populacional do camarão-branco *Litopenaeus schmitti* nas regiões estuarina e marinha da baixada santista. *B. Inst. Pesca*. p.34, 375–389, 2008.

SALGADO, P. E. T. Toxicologia dos metais. In: OGA, S. *Fundamentos de toxicologia*. São Paulo, cap. 3.2, p. 154-172, 1996.

SECKENDORFF, R.W. VON; AZEVEDO, V.G. de. Abordagem histórica da pesca da tainha *Mugil platanus* e do parati *Mugil curema* (Perciformes : Mugilidae) no litoral norte de São Paulo. *Sér. Relat. Téc*, 2007. ISSN 1678-2283

SMITH, A. E., SECOY, D. M. A compendium of inorganic substances used in European pest control before 1850. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 24(6), 1180–1186, 1976. doi:10.1021/jf60208a048.

SCHNOOR, J. L. Environmental Modeling: Fate and Transport of Pollutants in Water, Air, and Soil. *Wiley and sons*, New York, (682) pp. 342-42, 1996.

Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Stockholm, Sweden, 22 to 23 May 2001 (UNEP, Geneva, Switzerland, 2001). Acesso em <http://chm.pops.int/>

SWAN, S.H. Environmental phthalate exposure in relation to reproductive outcomes and other health endpoints in humans. *Environ. Res.* 108, 177–184, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2008.08.007>.

SINGH ,A. K.; SRIVASTAVA , S. C.; VERMA , P.; ANSARI, A.; VERMA, A. Hazard Assessment Of Metals In Invasive Fish Species Of The Yamuna River, India In Relation To Bioaccumulation Factor And Exposure Concentration For Human Health Implications. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 186, p.3823–3836, 2014.

SILBERMAN, J., TAYLOR, A. Carbamate Toxicity. [Updated 2018 Oct 27]. In: StatPearls [Internet]. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing; 2019 Jan-. Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK482183/>. (Acesso em abril de 2019).

SPADOTTO, CLAUDIO A et al. Monitoramento do risco ambiental do agrotóxicos: princípios e recomendações. *Embrapa Meio Ambiente*, v. 42, p. 29, 2004.

SUTHERLAND, T.D.; HOME, I.; WEIR, K. M.; RUSSELL, R. J.; OAKESHOTT, J.G. Toxicity and residues of endossulfam isomers. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, New York, v.183, p.99-113, 2004.

THURÉN, A. Determination of phthalates in aquatic environments. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 36(1), 33–40, 1986. doi:10.1007/bf01623471.

US EPA - United States Environmental Protection Agency. Information Sheet 1: Dioxin: Summary of the Dioxin Reassessment Science. U.S. Environmental Protection Agency. Office of Research and Development, 2000. Disponivel em:< <https://semspub.epa.gov/work/01/6762.pdf> >(Acesso em setembro 2018).

US EPA - United States Environmental Protection Agency, Atlantic Ecology Division, Narragansett, RI, 2002.

US EPA-United States Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC. Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual. EPA 823-B-01-002, 2001.

US EPA-United States Environmental Protection Agency. National Estuary Program. Basic Information about Estuaries, 2017. Disponível em:<<https://www.epa.gov/nep/basic-information-about-estuaries#important>> (Acesso em março de 2019).

US EPA-United States Environmental Protection Agency. Tipos de Ingredientes de Pesticidas, 2009. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/types-pesticide-ingredients>> (Acesso em janeiro de 2019).

US EPA-United States Environmental Protection. Application of Microwave Energy in the Extraction of Organic Compounds from Solid Samples Agency, 1994. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/9101CS32.PDF?Dockey=9101CS32.PDF>> (Acesso em março de 2019).

US EPA - United States Environmental Protection Agency. U S Environ. Prot. Agency 116, , 2012. https://www.epa.gov/sites/production/files/201509/documents/phthalates_actionplan_revised_2012-03-14.pdf (acesso em setembro de 2017).

VAN CAUWENBERGHE, L.; CLAESSENS, M.; VANDEGEHUCHTE, M.B.; JANSSEN, C.R. Microplastics are taken up by mussels (*Mytilus edulis*) and lugworms (*Arenicola marina*) living in natural habitats. *Environ. Pollut.* 199, 10–17, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.01.008>.

VOIGT, C. L.; SILVA, C. P. DA; DORIA, H. B.; RANDI, M.A. F.; RIBEIRO CIRO, A. DE O; CAMPOS, S. X.; DE. Bioconcentration and bioaccumulation of metal in freshwater Neotropical fish *Geophagus brasiliensis*. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 2, p.8242–8252, 2015.

VOIGT, C. L.; SILVA, C P. DA; CAMPOS, S. X. DE. Avaliação Da Bioacumulação De Metais Em *Cyprinus carpio* Pela Interação Com Sedimento E Água De Reservatório. *Quim. Nova*, Vol. 39, n. 2, p.180-188, 2016.

VOITSAS, E., MAGOULAS, K., & TASSIOS, D. Prediction of the bioaccumulation of persistent organic pollutants in aquatic food webs. *Chemosphere*, 48(7), 645–651, 2002. doi:10.1016/s0045-6535(02)00144-3.

WARD, J.E. Biodynamics of Suspension-Feeding in Adult Bivalve Molluscs - Particle Capture, Processing, and Fate. *Invertebrate Biology*, 1996. 115, 218–231. <https://doi.org/10.2307/3226932>.

WANG, S. SHI, X. Mecanismos moleculares de toxicidade de metal e carcinogênese. *Mol Cell Biochem*, 222 3–9, 2001.

YONKER, C. R., SMITH, R. D. Thermochromic shifts in supercritical fluids. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(4), 1261–1264, 1989. doi:10.1021/j100341a018.

ZHANG, G.; PAN, Z.; HOU, X.; WANG, X.; LI, X. Distribution and bioaccumulation of heavy metals in food web of Nansi Lake, China. *Environ Earth Sci*, 2015.

ZHANG, Y.; LU, X.; WANG, N.; XIN, M.; GENG, S.; JIA, J.; MENG, Q. Heavy metals in aquatic organisms of different trophic levels and their potential human health risk in Bohai Bay, China. *Environ Sci Pollut Res*, 2016.

Anexo A- Autorização para atividades com finalidade científica



Ministério do Meio Ambiente - MMA
 Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade - ICMBio
 Sistema de Autorização e Informação em Biodiversidade - SISBIO

Autorização para atividades com finalidade científica

Número: 58456-1	Data da Emissão: 02/05/2017 09:50	Data para Revalidação*: 01/06/2018
* De acordo com o art. 28 da IN 03/2014, esta autorização tem prazo de validade equivalente ao previsto no cronograma de atividades do projeto, mas deverá ser revalidada anualmente mediante a apresentação do relatório de atividades a ser enviado por meio do Sisbio no prazo de até 30 dias a contar da data do aniversário de sua emissão.		

Dados do titular

Nome: Eliane de Andrade Araújo Pereira	CPF: 008.260.244-16
Título do Projeto: Identificação e avaliação da participação de Poluentes orgânicos e Metais Pesados na área de proteção ambiental da barra do rio Mamanguape-PB: Avaliação de risco Ambiental.	
Nome da Instituição : UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA	CNPJ: 12.671.814/0001-37

Cronograma de atividades

#	Descrição da atividade	Início (mês/ano)	Fim (mês/ano)
1	Biomonitoramento	04/2017	03/2020

Observações e ressalvas

1	As atividades de campo exercidas por pessoa natural ou jurídica estrangeira, em todo o território nacional, que impliquem o deslocamento de recursos humanos e materiais, tendo por objeto coletar dados, materiais, espécimes biológicos e minerais, peças integrantes da cultura nativa e cultura popular, presente e passada, obtidos por meio de recursos e técnicas que se destinem ao estudo, à difusão ou à pesquisa, estão sujeitas a autorização do Ministério de Ciência e Tecnologia.
2	Esta autorização NAO exige o pesquisador titular e os membros de sua equipe da necessidade de obter as anuências previstas em outros instrumentos legais, bem como do consentimento do responsável pela área, pública ou privada, onde será realizada a atividade, inclusive do órgão gestor de terra indígena (FUNAI), da unidade de conservação estadual, distrital ou municipal, ou do proprietário, arrendatário, posseiro ou morador de área dentro dos limites de unidade de conservação federal cujo processo de regularização fundiária encontra-se em curso.
3	Este documento somente poderá ser utilizado para os fins previstos na Instrução Normativa ICMBio nº 03/2014 ou na Instrução Normativa ICMBio nº 10/2010, no que especifica esta Autorização, não podendo ser utilizado para fins comerciais, industriais ou esportivos. O material biológico coletado deverá ser utilizado para atividades científicas ou didáticas no âmbito do ensino superior.
4	O titular de licença ou autorização e os membros da sua equipe deverão optar por métodos de coleta e instrumentos de captura direcionados, sempre que possível, ao grupo taxonômico de interesse, evitando a morte ou dano significativo a outros grupos; e empregar esforço de coleta ou captura que não comprometa a viabilidade de populações do grupo taxonômico de interesse em condição in situ.
5	O titular de autorização ou de licença permanente, assim como os membros de sua equipe, quando da violação da legislação vigente, ou quando da inadequação, omissão ou falsa descrição de informações relevantes que subsidiaram a expedição do ato, poderá, mediante decisão motivada, ter a autorização ou licença suspensa ou revogada pelo ICMBio, nos termos da legislação brasileira em vigor.
6	Este documento não dispensa o cumprimento da legislação que dispõe sobre acesso a componente do patrimônio genético existente no território nacional, na plataforma continental e na zona econômica exclusiva, ou ao conhecimento tradicional associado ao patrimônio genético, para fins de pesquisa científica, bioprospecção e desenvolvimento tecnológico. Veja maiores informações em www.mma.gov.br/cgen .
7	Em caso de pesquisa em UNIDADE DE CONSERVAÇÃO, o pesquisador titular desta autorização deverá contactar a administração da unidade a fim de CONFIRMAR AS DATAS das expedições, as condições para realização das coletas e de uso da infra-estrutura da unidade.

Locais onde as atividades de campo serão executadas

#	Município	UF	Descrição do local	Tipo
1		PB	AREA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DA BARRA DO RIO MAMANGUAPE	UC Federal

Este documento (Autorização para atividades com finalidade científica) foi expedido com base na Instrução Normativa nº 03/2014. Através do código de autenticação abaixo, qualquer cidadão poderá verificar a autenticidade ou regularidade deste documento, por meio da página do Sisbio/ICMBio na Internet (www.icmbio.gov.br/sisbio).

Código de autenticação: 25224487



CAPÍTULO 3

Ftalatos e 2,4-Di-tert-butilfenol em diferentes matrizes ambientais em estuário tropical

Eliane de Andrade Araújo Pereira^{a*}, Wilton Silva Lopes^a, Joseline Molozzi^b

^aDepartamento de Engenharia Sanitária e Ambiental-Universidade Estadual da Paraíba-UEPB, Campus I, R. Baraúnas, Universitário, 58429-500, Campina Grande, Paraíba, Brasil

^bCentro de Ciências Biológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Conservação, Universidade Estadual da Paraíba-UEPB, Campus I, R. Baraúnas, Universitário, 58429-500, Campina Grande, Paraíba, Brasil

* Corresponding author at: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental-Universidade Estadual da Paraíba-UEPB, Campus I, R. Baraúnas, Universitário, 58429-500, Campina Grande, Paraíba, Brasil

E-mail address: eliane.ea@hotmail.com (E. A. A. Pereira).

Resumo

Os Compostos de Desregulação do Sistema Endócrinos (EDCs) são poluentes orgânicos que têm atraído preocupações ambientais generalizadas sobre os seus efeitos negativos aos ecossistemas marinhos e ao homem. Neste estudo, amostras de água, sedimento e fauna estuarina: bivalves *Anomalocardia flexuosa* Linnaeus, 1767 e *Crassostrea rhizophorae* Guilding, 1828, camarão *Litopenaeus schmitti* Burkenroad, 1936 e peixe *Mugil curema* Valenciennes, 1836, foram coletadas em um estuário tropical para avaliar a extensão de sua contaminação com dois grupos de disruptores endócrinos: ftalatos e 2,4-Di-tert-butilfenol (2,4-DTBP). Nove locais, distribuídos em três Zonas amostrais de acordo com o gradiente salino, foram escolhidos ao longo do estuário. Os resultados mostram a presença dos ftalatos Dibutil ftalato (DBP), Diisobutil ftalato (DIBP), Bis (2-etilhexil) ftalato (BEHP) e 2,4-Di-tert-butilfenol. O DBP foi encontrado na água das três Zonas amostrais, e no sedimento da segunda Zona, bem como no peixe (*M. curema*) na maior classe de tamanho. O DIBP foi encontrado na água da segunda Zona e no camarão (*L. schmitti*). O DEHP foi identificado na água na primeira Zona e no sedimento da primeira e segunda Zona, sendo nesta também encontrado nos organismos e *A. flexuosa*, *L. schmitti* e *M. curema*. O 2,4-DTBP foi encontrado no sedimento de todas as Zonas e em todas as classes de tamanho de todos os organismos. A presença desses poluentes confirma a sua transferência na cadeia trófica de organismos estuarinos mesmo em uma área de reserva. O que pode estar relacionado com o processo de dispersão desses poluentes nos ecossistemas aquáticos.

Palavras chave: Ftalatos, 2, 4- DTBP, bioacumulação, QuEChERS, Cromatografia gasosa, Espectrometria de massa

3.1 Introdução

Existe um grupo de substâncias químicas presentes no meio ambiente que podem interferir no sistema endócrino de humanos e outros animais, podendo afetar a saúde, o crescimento e a reprodução dos indivíduos. Essas substâncias são conhecidas como compostos de desregulação do sistema endócrino (EDCs). De acordo com a União Européia (UE, 2001), os EDCs podem danificar diretamente um órgão endócrino, alterando a sua função através da interação com um receptor de hormônios ou alterando o metabolismo hormonal dos órgãos do sistema endócrino (Flint et al., 2012). Assim, os EDCs podem ser uma fonte de contaminação dos recursos hídricos, solos, sedimentos e biota e interferir na saúde humana. Isso é motivo de grande preocupação devido à toxicidade, persistência e natureza bioacumulativa dessas substâncias que são transportadas ao longo da cadeia alimentar.

Muitas substâncias que são dispostas em ambientes aquáticos podem atuar como EDCs e, na maior parte, esses produtos podem ser artificiais, a exemplo dos ftalatos, agotóxicos, alquilfenóis, polibromidos, surfactantes, difenil éster, fármacos e plásticos (Rudel et al., 2003; Akhbarizadeh et al., 2017; Wu et al., 2013; Naidoo et al., 2015). Os EDCs podem ser carregados por processos químicos e físicos de adsorção nos corpos hídricos (Chi e Amy, 2004; Liu e Lee, 2007; Chen et al., 2009). A adsorção consiste em um processo importante que controla a distribuição, o transporte e o destino de compostos químicos no ambiente aquático (You; Jia; Pan, 2010). Os ftalatos são poluentes orgânicos baseados na mesma estrutura química geral. Nesta estratégia, o termo ftalatos é usado para se referir a ésteres de orto-ftalato, também chamados de ésteres de ácido ftálico, onde os grupos ésteres são ligados ao anel de benzeno (Danish EPA, 2013). Os ftalatos são produzidos para uso em bens manufaturados, incluindo produtos de higiene pessoal, alimentos, produtos farmacêuticos, plastificantes, solventes e emulsionantes, dispositivos médicos, pesticidas e produtos de limpeza (US EPA, 2012). Entretanto, o principal uso de ftalatos é como plastificantes (NICNAS, 2008).

Na década de 70 a presença de ftalatos em ecossistemas aquáticos já era considerada como uma nova classe de poluentes marinhos (Giam et al., 1978). Estes produtos são facilmente lixiviados e podem ser liberados durante o ciclo de produtos plásticos. Atualmente,

os plásticos estão presentes em várias partes dos mares e oceanos na forma de microplásticos (Anderson et al., 2016; Ivar do Sul e Costa, 2014; Li et al., 2016; Zhu et al., 2018).

Uma possível rota para a distribuição de ftalatos em ambientes marinhos pode ser advinda da entrada de plásticos nesses ecossistemas, principalmente a partir de fontes terrestres e, muitas vezes, através de estuários. Os motivos para que esses poluentes estejam presentes em estuários ainda não estão bem explicados, pois esses corpos hídricos podem receber fontes difusas de poluição, porém, há evidências de que as diversas pressões antrópicas, resultantes de atividades instaladas nas regiões estuarinas contribuem para a disposição de poluentes nesses locais (Santana et al., 2015). Desse modo, os microplásticos também apresentam poluição por poluentes orgânicos (Guo e Wang, 2019), pois eles provêm da decomposição de plásticos e são considerados contaminantes emergentes, dispersos em vários locais dos ecossistemas marinhos (Zhu et al., 2018). Portanto, a questão relacionada à contaminação e a poluição dos ambientes aquáticos tem sido uma crescente preocupação, sendo a biota um dos compartimentos mais utilizados para monitorar o ambiente, pois dimensiona a contaminação ao longo do tempo (Niencheski et al., 2016), desde que avaliada continuamente.

A presença de ftalatos já foi identificada em águas estuarinas por Fusi et al. (2016) e no sedimento por Preston e Al-Omran (1989) e por Wen et al. (2018). No entanto, a fauna aquática de ambientes estuarinos também está exposta aos EDCs, que podem estar presentes tanto na água, como no sedimento ou em pescados comercializados para consumo humano. Estas substâncias químicas podem entrar nos corpos dos animais através da via cutânea, pelas brânquias ou pela ingestão, podendo se acumular no tecido lipídico dos animais. Nesse caso, a gordura funciona como um solvente não polar, que extrai os poluentes da água e, conseqüentemente, irá se acumular nos organismos, comprometendo a vida de muitas espécies (Sutherland et al., 2004) Os EDCs têm sido, frequentemente, associados à feminização e ao hermafroditismo de espécies de peixes (Jobling et al., 1998; Minier et al., 2000). Dessa forma, os impactos ambientais causados pela liberação de contaminantes nos diversos ambientes naturais, principalmente naqueles de maior interação com populações humanas, têm sido uma das grandes preocupações de saúde-pública.

Os alquilfenóis e seus derivados apresentam uma variedade de aplicações industriais como a polimerização em emulsão de plastificantes e na formulação de pesticidas. O 2,4-ditert-butilfenol é considerado por Rizzo et al. (2017) como um EDCs. Ele é um composto orgânico alquilado sólido incolor e os seus derivados são utilizados industrialmente como

estabilizadores de UV e um antioxidante para produtos à base de hidrocarbonetos que vão desde petroquímicos até plásticos (Li et al., 2012). O coeficiente de distribuição entre octanol e água é $\log K_{ow}$ 5,13 (conjunto de dados da IUCLID 2,4-ditert-butilfenol), razão pela qual pode ser esperada a bioacumulação. Esta substância é tóxica para os organismos aquáticos e pode causar efeitos nefastos em longo prazo, no ambiente aquático (Nilsson et al., 2008). Os ftalatos e os alquilfenóis podem entrar nos ecossistemas aquáticos através de várias ações antropogênicas, podendo ser transferidos por diferentes matrizes ambientais como água, sedimento e cadeia trófica, podendo chegar até o homem (Yen et al., 2011).

O presente trabalho foi realizado no Estuário do Rio Mamanguape, localizado ao norte do litoral brasileiro o qual faz parte de uma Área de Proteção Ambiental (APA). Suas riquezas naturais geram renda para população local através da pesca e da comercialização de crustáceos, como o camarão *Litopenaeus schmitti*, de bivalves, como a ostra de mangue *Crassostrea rhizophorae*, Guilding, 1828, de mariscos, como a *Anomalocardia flexuosa*, Linnaeus, 1767, e de peixes, como *Mugil curema*, Valenciennes, 1836 (Almeida e Silva, 2016). Por serem abundantes na área, estes são utilizados como fonte de alimento pela população local e comercializados no litoral paraibano.

Este estuário tem indícios de impactos por vários tipos de desenvolvimento de atividades antrópicas, como atividades de lazer e pesca extensiva, práticas agrícolas como o cultivo de cana-de-açúcar, aquicultura. Além de sofrer influência na bacia hidrográfica pela ocupação do solo com atividades de despejo de esgoto, indústrias de papel, de eletroeletrônicos, de fármacos, metalúrgicas, alimentícias e têxteis e deposição inadequada de resíduos sólidos (Rodrigues et al., 2008). Portanto, estas podem ser algumas possíveis rotas de entrada de poluentes orgânicos no estuário, pois alguns poluentes podem chegar até o corpo hídrico por processos de lixiviação, tendo em vista que a ação das chuvas podem carregar os contaminantes até o estuário.

Diante do que foi exposto, este trabalho tem como objetivo avaliar a presença ftalatos e alquilfenóis na água, no sedimento e em alguns organismos da cadeia trófica secundária. Considerando que não há relatos de estudos sobre os ftalatos e os alquilfenóis no estuário do Rio Mamanguape, torna-se importante, do ponto da saúde pública e ambiental, o conhecimento da existência de EDCs, levando-se em consideração que esses poluentes podem causar riscos toxicológicos para a população via ingestão dos organismos que são provenientes do estuário. Deste modo, estas informações podem ser utilizadas por planos de monitoramento dos riscos ambientais no estuário.

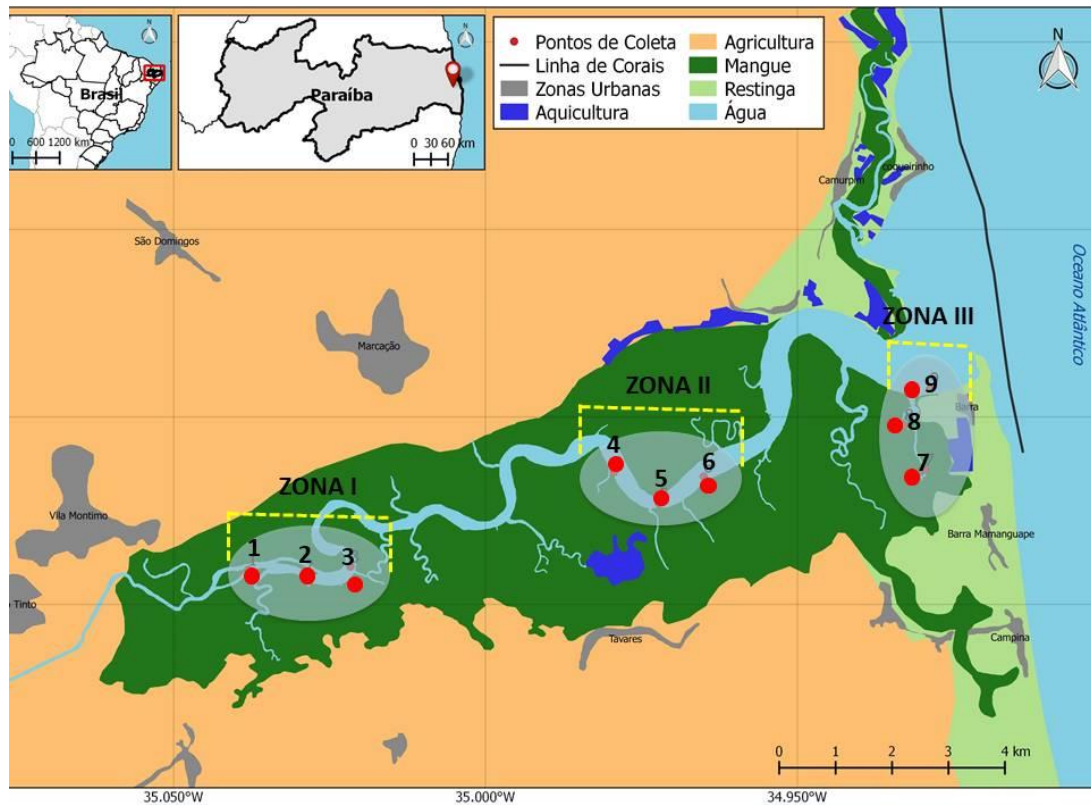
3.2 Material e Métodos

3.2.1 Área de estudo

O estudo foi realizado no estuário do rio Mamanguape localizado na costa do estado da Paraíba, Brasil sob coordenadas 6°43'02" S e 35°67' 46" W (Figura 5), no período de estiagem com 10,9 mm de precipitação total em dezembro de 2017 (AESA 2018). Esta região estuarina compreende uma área de 690 ha, a qual esta cercada por vegetação do tipo mangue em todo o entorno do canal principal (Falkenberg et al., 2019). Nele está inserida a maior área de mangue do estado da Paraíba, porém, foi observada por (Rocha et al., 2008) que esta vegetação foi sendo retirada ao longo dos anos para o cultivo de monoculturas a exemplo da cana-de-açúcar.

O estuário Mamanguape difere de outros estuários dominados pelas típicas marés devido a uma linha longa de recifes que corre paralela à costa, na foz do estuário, gerando águas calmas e regiões protegidas (Vendel et al., 2017). Entretanto, o município de Mamanguape tem 27% de sua área ocupada por plantações de cana-de açúcar. Essas plantações estão localizadas no entorno do estuário e é composta por extensos plantios de canaviais, substituindo áreas de floresta tropical. A área também apresenta o desenvolvimento de atividades de carcinicultura (Pessanha et al., 2015), onde é criado o camarão *Litopenaeus schmitti* para comercialização. Os tanques que são utilizados para criação desses animais são abastecidos com água proveniente do estuário e o efluente é descartado dentro do próprio estuário.

Figura 5. Localização geográfica da Área de estudo no Estuário do Rio Mamanguape, Paraíba-Brasil com locais de amostragem ao longo das três zonas, zona I (sites 1, 2, 3), zona II (sites 4, 5, 6) e zona III (sites 7, 8, 9).



3.2.2 Procedimentos de amostragem e de laboratório

3.2.2.1 Amostragem na água

As amostras foram coletadas, em dezembro de 2017, no período de estiagem, em 9 sites do estuário, distribuídos em Zona I (sites 1, 2 e 3), Zona II (sites 4, 5 e 6) e Zona III (sites 7, 8 e 9), de acordo com o gradiente de salinidade 20, 25 e 35, respectivamente. Em cada Zona foram coletadas 3L de amostras de água em duplicata para identificação de ftalatos e 2,4-DTBP de acordo com “Standart Methods for the Examination of Water and Wasterwater (APHA, 2012). As coletas foram realizadas em garrafas tipos âmbar, previamente identificadas e limpas em soluções de metanol, seguida com enxague com água ultra pura. As amostras foram coletadas contra a corrente, a 30 cm de profundidade.

Essas amostras, ainda em campo, foram colocadas em caixas térmicas sob condições de refrigeração a uma temperatura de 4°C e, posteriormente, foram encaminhadas até o

laboratório, onde foram armazenadas a -20°C até a hora da análise. Para o momento da análise, as amostras foram filtradas a vácuo em membrana de $0,45\ \mu\text{m}$. Brancos de campo foram utilizados como amostras de controle para as análises, a fim de verificar a ocorrência de uma possível contaminação das amostras durante o preparo para amostragem, transporte e armazenamento, até ser realizada a análise.

3.2.2.2 Amostragem no sedimento

As amostras de sedimento foram coletadas no mesmo local de coleta das amostras de água em maré baixa de sizígia. A coleta de sedimento foi realizada de 0-10 cm de profundidade, utilizando o corer. Em cada site, foram coletadas cinco amostras simples, compondo 1 kg de amostra composta, compondo um total de 18 amostras, as amostras foram coletadas no mesmo dia. Ainda em campo, as amostras foram armazenadas e acondicionadas em caixas térmicas sob 4°C de refrigeração.

Em laboratório, as amostras foram quarteadas e colocadas para secar em um local coberto, longe da presença de animais, onde ficaram secando ao ar livre. Para posterior identificação de ftalatos e 2,4-DTBP, foram retiradas duas partes compondo 100 g as quais seguiram para o processo de desmanche dos torrões. Posteriormente, as amostras foram maceradas e, em seguida, passadas em uma peneira de $0,063\ \text{mm}$ para obtenção de uma amostra homogênea. Por fim, as amostras foram submetidas à extração dos analitos. As coletas e acondicionamentos de sedimento foram de acordo com US EPA, 2001.

3.2.2.3 Amostragem em organismos

Para identificação de ftalatos e 2,4-DTBP, amostras de bivalves *Anomalocardia flexuosa* Linnaeus, 1767 e *Crassostrea rhizophorae* Guilding, 1828, de peixe *Mugil curema* Valenciennes, 1836 e de camarão *Litopenaeus schmitti* Burkenroad, 1936 foram coletadas ao longo do estuário. Em seguida, as amostras foram acondicionadas sob refrigeração a 4°C ainda em campo e transportadas em caixas de isopor até as instalações laboratoriais onde ficaram armazenadas a -20°C . No laboratório, cada espécie foi preparada de acordo com as suas características morfofisiológicas.

Os bivalves foram abertos com a utilização de uma espátula de aço inoxidável. Para *C. rhizophorae* foram utilizados 40 exemplares de 6 a 10 cm de comprimento. A caracterização morfológica de alguns espécimes foi realizada através do parâmetro morfométrico. Dados

morfométricos são bons indicadores na avaliação da capacidade de bioacumulação ao longo do desenvolvimento das espécies. A espécie *A. flexuosa* foi classificada por classes de largura das valvas, que compreenderam de 1,0 a 2,0 cm ($n=120$); 2,1 a 2,4 cm ($n=120$) e $> 2,41$ cm ($n=120$).

As amostras de camarão *L. schmitti* também foram divididas em camarão completo (com exoesqueleto e cefalotórax), camarão com exoesqueleto e sem cefalotórax e camarão sem cefalotórax e sem exoesqueleto, sendo que estes foram adquiridos de um dos viveiros que se encontra no estuário. Os peixes foram adquiridos junto aos pescadores locais, os quais realizaram a sua captura por intermédio do uso de redes de pesca. Eles foram compreendidos em peixes pequenos, médios e grandes, medindo ≤ 16 , 17-27 e 28-33 cm, respectivamente. Os peixes foram filetados e retirados apenas o fígado, as brânquias e o tecido muscular do animal. Para cada classe de tamanho de peixe foram retirados 800 g de amostra. O presente estudo obteve a licença para o desenvolvimento da pesquisa e coleta das amostras por meio da autorização por licença permanente do Ministério do Meio Ambiente (MMA), Instituto Chico Mendes de Conservação de Biodiversidade e de Autorização do Sistema de Informação Sobre Biodiversidade (ICMBio/SISBIO) # 58456-1/58456-2. A referida autorização obedece a Instrução Normativa de nº03/2014.

3.2.3 Técnicas pré-cromatográficas

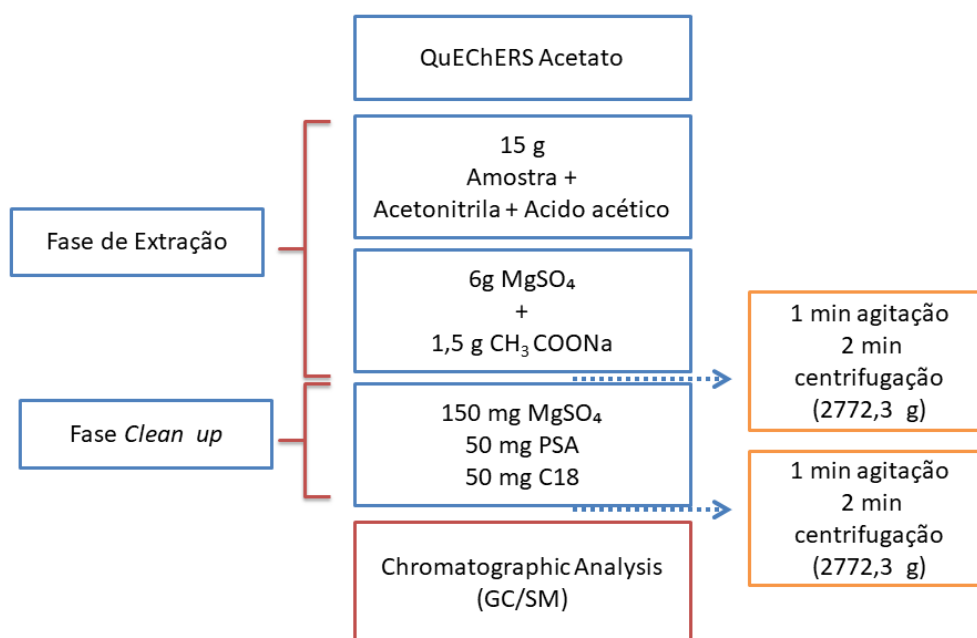
3.2.3.1 Extração em fase sólida (SPE) para o preparo de amostras de água

Antes da extração dos analitos por Extração em Fase Sólida (SPE), as amostras foram passadas em filtros com membrana de acetato de celulose de 0,45 μm com a finalidade de remover as partículas em suspensão. Após esta etapa prévia os procedimentos de extração em fase sólida foram realizados através do condicionamento do sorvente, com solvente adequado, neste caso, o solvente utilizado foi o Metanol; a introdução da amostra com uma vazão de 2 mL/min em um sistema manifold com capacidade para 12 cartuchos acoplados a uma bomba de vácuo modelo SA55JXHTP-4698 CAT. Os analitos contidos na matriz aquosa foram retidos após passarem por um Cartucho C18 da marca VertiPak™ de 500 mg/6mL, tamanho de partícula de 50 μm e tamanho de poro de 60 Å. Realizou-se uma etapa de limpeza para retirar os interferentes menos retidos que o analito, etapa esta conhecida como lavagem com solvente ou *clean up* (Barrionuevo e Laças, 2001). Por último foi realizada a eluição dos analitos contidos na matriz com o solvente orgânico Metanol grau HPLC.

3.2.3.2 QuEChERS para o preparo de amostras de sedimento e em organismos

O processo de extração dos agrotóxicos no sedimento e em níveis tróficos foi baseado no método QuEChERS (Anastassiades et al., 2003). Os reagentes que foram utilizados para a fase *clean up* do método QuEChERS foram adquiridos da Agilent (Part Number 5982-5122) (Figura 6). Esse método para preparação de amostra é caracterizado por utilizar o solvente polar acetonitrilo seguido por uma extração em fase sólida dispersiva (d SPE) (Lehotay et al., 2005). Para o presente trabalho, o método QuEChERS foi escolhido por ser um método oficial utilizado pela AOAC 2007 e pela União Europeia 2008.

Figura 6. Método QuEChERS utilizado para preparo das amostras de sedimento e em organismos.



3.2.4 Método analítico

Para cada conjunto de amostras foi realizado um branco com as mesmas condições de todos os processos analíticos em condições idênticas para todas as amostras. As análises se sucederam em triplicatas para a identificação dos poluentes orgânicos presentes nas matrizes ambientais; água, sedimento e em organismos. As análises foram realizadas em um

Cromatógrafo Gasoso (GC) (Thermo Scientific, TRACE 1300) acoplado a um Espectrômetro de Massas (MS) com analisador quadrupolos (Thermo Scientific ISQ-QD).

A separação cromatográfica foi realizada com a coluna HP-5MS de sílica fundida, (30 m×0,25 mm×0,25 µm) da Varian Technologies (EZ- Guard columns). A temperatura da coluna foi programada em um tempo de retenção de 45 min, usando rampas de 65°C com um equilíbrio inicial de tempo de 2 min, 20°C/min até 180°C, e de 5°C/min até 280°C por 20 min. O gás de arraste utilizado foi o gás Hélio, com 99,99997% de pureza, com um fluxo constante de 1 ml·min⁻¹. A temperatura da porta do injetor foi ajustada a 250°C e ambos os recursos dos íons e a linha de transferência foram ajustados a 280°C. O volume injetado de amostra foi de 1 µl no modo splitless. A detecção foi realizada por um detector seletivo de massas equipado com uma fonte de impacto de elétrons a 70 V. A separação em CG foi alcançada pela avaliação de diferentes rangers de temperatura e condições de injeção usando o modo full-scan. A faixa de varredura de m/z foi de 50-500, com um tempo de corte do solvente igual a 5 min. Os espectros de massa foram comparados com os compostos de referência da biblioteca NIST e a similaridade adotada para a seleção dos poluentes foi a partir de 50%.

3.3. Resultados e Discussão

3.3.1 Substâncias identificadas no estuário do Rio Mamanguape

Os compostos alvos foram identificados a partir do tempo de retenção e pelo monitoramento dos íons principais obtidos durante o padrão de verificação completa (Tabela 2). Os fragmentos 149, 167 e 279 correspondem a C₈H₅O₃⁺, C₈H₇O₄⁺ e C₁₆ H₂₃O₄⁺, respectivamente, que são comumente observados em ftalatos (CHEN, CHING YUAN et al., 2004).

Tabela 2. Condições de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/EM) e íons monitorados (*m/z*) para os EDCs.

Tempo de retenção (min)	Substâncias	Fórmula	Massa molecular	<i>m/z</i>	CAS
8,77	2,4-ditert-butilfenol	C ₁₄ H ₂₂ O	206	57,91,191,206	96-76-4
24,31	Dibutil ftalato	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	104,149	84-74-2
24,31	Diisobutil ftalato	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	71,76, 104,149,167	84-69-5
31,89	Bis (2-ethylhexil) ftalato	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	53, 73,149,167,113,279	117-81-7

CAS: Chemical Abstracts Service

***m/z*:** massa/carga

O 2,4-ditert-butilfenol (2,4-DTBP) foi identificado em todas as amostras, exceto na água; o Bis (2-ethylhexil) ftalato (DEHP) foi encontrado na água (Zona I), no sedimento (Zonas I e II), no *A. flexuosa* (classe 1,0 – 2,0 cm), (classe 2,1 – 2,4), e (classe 2,4 <), no *L. schmitti* com exoesqueleto e cefalotórax (camarão completo) e no *M. curema* (28 – 33 cm). O Dibutil ftalato (DBP) surgiu em todas as Zonas das amostras de água (Zona I, sites 2 e 3; Zona II, ponto 6; Zona III, sites 7, 8 e 9), sendo também encontrado no sedimento (Zona II, ponto 6) e no peixe *M. curema*. A presença do Diisobutil ftalato (DIBP) foi observada na água (Zona II, sites 4 e 5) e no *L. schmitti* com exoesqueleto e cefalotórax. Deste modo, foi possível observar um padrão de distribuição generalizados desses poluentes nas matrizes ambientais: água, sedimento e organismo do ecossistema estuarino (Tabela 3).

Tabela 3- Compostos de desregulação do sistema endócrino encontrados na água, sedimento e em organismos composto por *Anomalocardia flexuosa* Linnaeus, 1767, *Crassostrea rhizophorae* Guilding, 1828, *Litopenaeus schmitti*, *Mugil curema* Valenciennes, 1836.

Matrizes ambientais	Substâncias			
	Dibutil ftalato (DBP)	Diisobutil ftalato (DIBP)	Bis (2-ethylhexil) ftalato (DEHP)	2,4-ditert-butilfenol (2,4-DTBP)
Água				
Z1	+	-	+	-
Z2	+	+	-	-
Z3	+	-	-	-
Sedimento				
Z1	-	-	+	+
Z2	+	-	+	+
Z3	-	-	-	+
<i>A. flexuosa</i>				
1-2 cm	-	-	+	+
2,1-2,4 cm	-	-	+	+
<2,4 cm	-	-	+	+
<i>C. rhizophorae</i>	-	-	-	+
<i>L. schmitti</i>				
C*	-	+	+	+
SM*	-	-	-	+
S*	-	-	-	+
<i>M. curema</i>				
≤16 cm	-	-	-	+
17-27 cm	-	-	-	+
28-33 cm	+	-	+	+

Z- Zona amostral de acordo com gradiente salino; C*-Camarão completo com cefalotórax e exoesqueleto; SM*-Camarão semi-completo sem o cefalotórax com exoesqueleto; S*-Camarão sem exoesqueleto e sem cefalotórax. (+) presença; (-) ausência.

3.3.2 Riscos potenciais da poluição por 2,4-ditert-butilfenol no estuário do Rio Mamanguape

No sedimento, foi possível identificar a presença de 2,4-DTBP em todas as zonas amostradas, assim como sua distribuição na fauna estuarina amostrada. Esse padrão, partindo do sedimento até a fauna, pode ser explicado através da relação existente entre eles. Deste modo, a relação entre esses compartimentos é intrínseca, pois os animais amostrados possuem características alimentares semelhantes. A fauna associada aos sedimentos marinhos está composta em grande proporção por crustáceos e moluscos. Os bivalves, como a ostra de mangue *C. rhizophorae* e *A. flexuosa*, correspondem à biota de sedimento, pois é formada por

organismos que vivem nesses locais ou intimamente associada a ele em algum estágio de sua vida, além de alimentarem por materiais particulados, como areia, argila, lodo, detritos e fitoplâncton (Rice, 2000). Algumas espécies alimentam-se de material particulado e de plâncton que ficam na coluna da água, através da filtração. Outras espécies, a exemplo dos peixes da família Mugilidae e camarões (*L. schmitti*) ingerem o material que está sedimentado, razão pela qual são chamadas de detritívoros (Bergonci e Thomé, 2008). Desta forma, muitas substâncias nocivas aos organismos aquáticos ficam incorporadas aos seus tecidos, o que torna os moluscos bons indicadores biológicos, sendo importantes aliados no monitoramento e controle da qualidade da água dos oceanos e outros mananciais hídricos em que estejam presentes (Bergonci e Thomé, 1998).

Em amostras de fígado do peixe *Diplodus sargus sargus* na Itália, em uma reserva natural, o 2,4-ditert-butilfenol foi encontrado por Rizzo et al. (2017) e foi identificado o processo de bioacumulação dessa substância. O poluente 2,4-ditert-butilfenol também foi encontrado no presente estudo em *M. curema*, no sedimento, em *A. flexuosa* e na *C. rhizophorae*. O *M. curema* é um habitante típico de áreas de mangues, alimentando-se de pequenos invertebrados e estando adaptados a filtrar a matéria orgânica em suspensão na coluna de água e a raspar fundos lodosos. No entanto, pode ser também encontrado em mar aberto e no fundo lamacento, assim como em águas claras e transparentes com fundo arenoso. O 2,4-DTBP também foi encontrado em *A. flexuosa*, em *C. rhizophorae* e em *L. schmitti*, em todas as classes de tamanho. Os mesmos EDCs encontrados no sedimento também foram identificados em *A. flexuosa*, *C. rhizophorae* e *M. curema*, talvez por conta da forma de obtenção de alimento dessas espécies, pois as mesmas dependem dos sedimentos, principalmente os lodosos, que apresentam partículas menores (Ridgway e Shimmiel, 2002). Essas espécies compartilham uma forma semelhante de nutrição, retirando os nutrientes necessários a sua sobrevivência, tanto da coluna d'água quanto do sedimento. Sendo assim, os poluentes que porventura se encontrarem tanto na coluna de água quanto no sedimento, podem ser bioacumulados pelo animal ou transferidos na cadeia trófica, à medida que aumenta o nível trófico, processo conhecido como biomagnificação. Estes resultados mostram que esta substância esteve presente em todas as classes de tamanho dos organismos estudados.

A presença dessa substância não é comum, uma vez que elas e os seus derivados são utilizados como antioxidantes fungicidas e estabilizadores de UV em produtos petrolíferos. Portanto, existem poucas publicações sobre o 2,4-ditert-butilfenol no que se refere à distribuição e transporte desses componentes na cadeia alimentar. Entretanto, baseado nos

resultados de um teste de fluxo através de água doce (MITI 1992), conduzido durante 8 semanas com *Cyprinus carpio*, em dois níveis nominais de concentração, 2 µg/l (135-360 L/kg) e 20 µg/l (128-436 L/kg), pode-se concluir que o 2,4-ditert-butilfenol tem um potencial de bioacumulação moderado (ECHA, 2019). Compostos contendo grupos fenóis, a exemplo do 2,4-ditert-butilfenol, estão registrados no banco de dados ECOTOX, que o considera tóxico para ostra oriental (*Crassostrea virginica*). O 2,4-ditert-butilfenol foi avaliado quanto à sua toxicidade aguda para *Daphnia*, de acordo com a Diretriz de Teste OECD 202, Parte I. EC50 (48h) foi de 0,5 mg/L, sendo que a substância foi considerada tóxica para os invertebrados aquáticos após exposição por curto prazo (OECD, 1984). Em trabalhos realizados no estuário Mamanguape foi identificada a presença de microplásticos no estômago de várias espécies de peixes, independente da guilda trófica, o que pode estar relacionado às ações antrópicas que ocorrem no entorno do estuário (Vendel et al., 2017) e com aporte de plásticos, tanto na bacia que alimenta o estuário, quanto do aporte de água do ambiente marinho adjacente via marés.

3.3.3 Presença de ftalatos em diferentes matrizes ambientais

Os ftalatos encontrados durante a pesquisa incluem a presença de DEHP e DBP, os quais foram identificados em amostras de água, sedimento e nível trófico. Na Europa, o DBP e o DEHP são classificados como muito perigosos e estão inclusos no Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemical substances (European Commission, 2006). O DEHP foi o ftalato que predominou nas amostras analisadas, sendo encontrado na água, Zona I, no sedimento, Zona I e II, no *A. flexuosa*, camarão completo e peixe de maior tamanho (33 cm), mas não foi encontrado nas ostras. No momento da preparação das amostras foi possível observar que a presença do tecido lipídico estava mais acentuada na classe de peixe de maior tamanho. O que pode ser justificado pela natureza bioacumulativa do DEHP, que por possuir característica lipofílica, pode migrar para tecidos gordurosos (Ventrice et al., 2013).

A presença do DEHP no camarão completo pode ser explicada por conta do cefalotórax e do exoesqueleto, que abrigam diversas estruturas do animal. A importância em distribuir os animais em classes de tamanhos e componentes morfofisiológicos, está diretamente relacionada à idade do animal. Desse modo, animais jovens mostram efeitos em

doses mais baixas do que aqueles nos estudos correspondentes em animais adultos (US EPA, 2012).

O DBP foi a segunda substância com maior frequência, estando presente na água (Zonas I,II e III); no sedimento (em toda a Zona II) e no peixe *M. curema*, na classe de tamanho de 33 cm. O DIPB foi o ftalato com menor incidência, estando presente apenas na água (Zona II) e no camarão completo. A presença de ftalatos em amostras de água e sedimento tem sido descrita em estuários de várias regiões do planeta (Preston e Al-Omran, 1989; Tiwari et al., 2016; Wu et al., 2016; Zhang et al., 2018). Estudos realizados com ftalatos indicaram a presença de DIBP, DEHP e DBP em peixes (Ferrara et al., 2008; Cheng et al., 2013), e ostras *Crassostrea gigas* (Cheng et al., 2006).

O DEHP foi o ftalato identificado com maior frequência tanto nos animais quanto na água e no sedimento. Isto pode ter ocorrido por o DEHP possuir um alto peso molecular quando comparado aos outros ftalatos identificados. Este trabalho identificou que existe uma menor incidência dos ftalatos nos organismos *A. flexuosa*, *C. rizophorae* e *M. curema* quando comparados a água e ao sedimento, o que infere em uma rápida metabolização, principalmente aqueles de cadeias menores (Ventrice et al., 2013). Entretanto, mesmo que o estuário esteja dentro de uma área de proteção ambiental, a presença destas substâncias indica que este corpo hídrico está recebendo alguma fonte de contaminação antropogênica. Em estudos anteriores na área, foi identificado que atividades de pesca com a utilização de redinhas para captura de caranguejo é uma prática comum, uma vez que, a utilização dessas redinhas tem causado vários impactos ao meio ambiente, pois as mesmas são descartadas no estuário, contribuindo para a sua poluição (Nascimento et al., 2011). Muitos autores consideram preocupante o abandono de redes de pesca conhecidas como redes fantasmas, pois geram impactos negativos diretos sobre a biodiversidade e economia (Sancho et al., 2003; Al-Masroori et al., 2004; Arthur et al., 2014) e habitats marinhos em todo o mundo (Wilcox et al., 2015).

Em estudo realizado por Vendel et al. (2017) no estuário Mamanguape, foi identificada a presença generalizada de microplásticos no trato digestivo de peixes. Os autores consideram que estes poluentes podem estar relacionados com a inadequada gestão dos resíduos nas áreas circundantes. Hermabessiere et al. (2017) e Silva et al., (2018) consideram que aditivos plásticos associados a microplásticos necessitam ser estudados e caracterizados no meio ambiente aquático e em diferentes matrizes ambientais. O fato de que esses poluentes estejam

presentes em uma área de proteção, não é um caso singular, pois a presença de poluentes já foi relatada em outras áreas também protegidas na Itália e em Cabrera (Rizzo et al., 2017; Alomar et al., 2016).

Dos poluentes estudados, 2,4-DTBP, DEHP e DBP foram identificados na segunda Zona. Uma explicação para a alta frequência nesse local pode ser porque as áreas de fronteira rio-mar funcionam como um filtro (Yang et al., 2012) que serve de barreira devido à hidrodinâmica e processos biogeoquímicos de sedimentação, aglomeração e sorção (Zhang et al., 2018). A presença dos EDCs 2,4-TDBP, DBP e DEHP, nas zonas do sedimento ao longo do estuário, pode ser em função das características dessas regiões, pois elas são zonas importantes de troca de sedimentos entre ecossistemas continental e marinho, ocorrendo a acumulação de sedimentos nestas zonas o que, conseqüentemente, conduz a uma acumulação de contaminantes provenientes de atividades antropogênicas (Ridgway e Shimmield, 2002; Gaspar et al., 2013), contribuindo assim para a sua bioacumulação em outras matrizes ambientais (Figura 7).

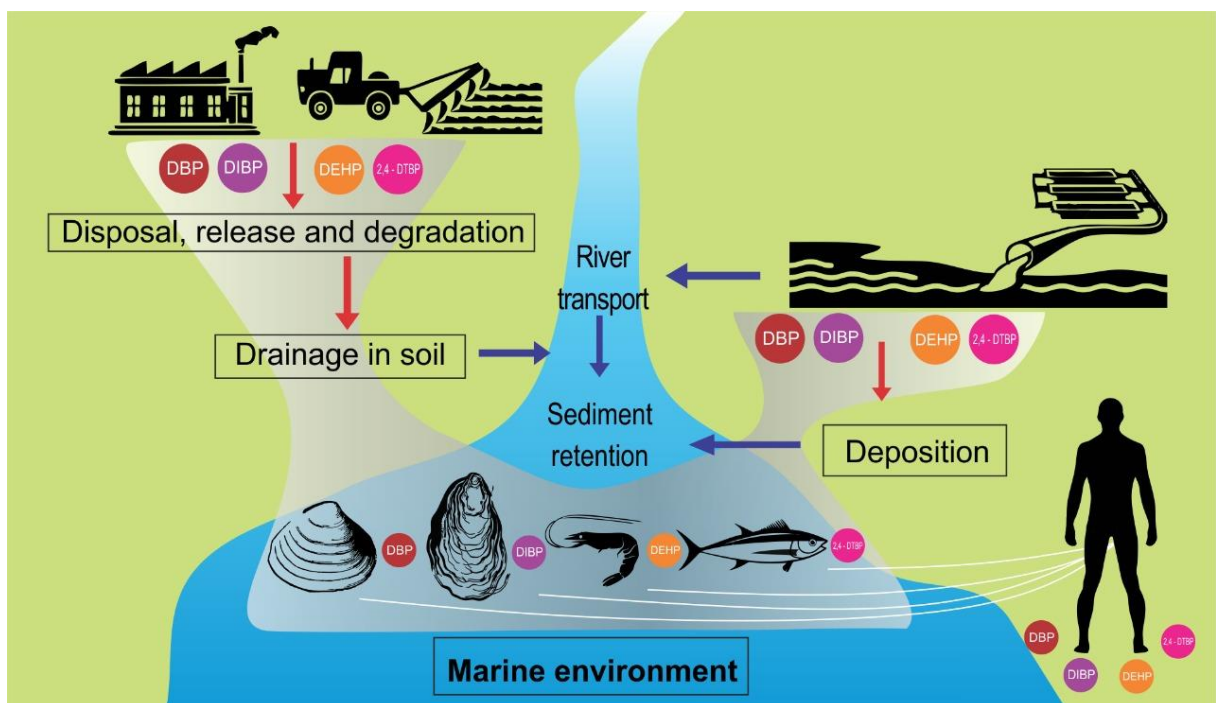


Figura 7. Fontes de poluição e transferência de desreguladores endócrinos em diferentes matrizes ambientais

3.4. Conclusão

Este trabalho relata a identificação de EDCs (2,4 DTBP, DBP, DIBP e DEHP) em diferentes matrizes ambientais em um estuário tropical brasileiro. Independente das classes de tamanho, o 2, 4-DTBP foi identificado em todos os organismos estudados, sendo também fonte de contaminação no sedimento.

Os desreguladores endócrinos encontrados durante a pesquisa podem ter advindo de práticas antrópicas que são realizadas no entorno do estuário como atividades agrícolas, aquicultura e disposição inadequada dos resíduos sólidos na região. No geral, esses resultados sugerem que a contaminação de organismos marinhos por aditivos plásticos pode ocorrer através de vias naturais, isto é, exposição à água ou ingestão.

Este estudo é uma avaliação de base essencial a ser considerado em estudos futuros com outros organismos que compõem outros níveis tróficos, a fim de observar a dimensão da contaminação por EDCs. No entanto, também é esperado, por parte de órgãos de fiscalização e regulamentação, que medidas sejam tomadas no tocante ao monitoramento ambiental no estuário do Rio Mamanguape no que diz respeito aos EDCs.

Referências

- Akhbarizadeh, R., Moore, F., Keshavarzi, B., Moeinpour, A., 2017. Microplastics and potentially toxic elements in coastal sediments of Iran's main oil terminal (Khark Island). *Environ. Pollut.* 220, 720–731. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.10.038>
- Al-Masroori, H., Al-Oufi, H., McIlwain, J.L., McLean, E., 2004. Catches of lost fish traps (ghost fishing) from fishing grounds near Muscat, Sultanate of Oman. *Fish. Res.* 69, 407–414. <https://doi.org/10.1016/j.fishres.2004.05.014>
- Almeida, N.V., Silva, M.D. da, 2016. *Geotecnologias e Meio Ambiente : Analisando uma área de proteção ambiental.*
- Alomar, C., Estarellas, F., Deudero, S., 2016. Microplastics in the Mediterranean Sea: Deposition in coastal shallow sediments, spatial variation and preferential grain size. *Mar. Environ. Res.* 115, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.01.005>
- Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D., Schenck, F., 2003. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile. *J. AOAC Int.* 86, 412–431.
- Anderson, J.C., Park, B.J., Palace, V.P., 2016. Microplastics in aquatic environments: Implications for Canadian ecosystems. *Environ. Pollut.* 218, 269–280. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.074>

APHA-American Public Health Association, American Water Works Association, W.E.F., 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd editi. ed.

Arthur, C., Sutton-Grier, A.E., Murphy, P., Bamford, H., 2014. Out of sight but not out of mind: Harmful effects of derelict traps in selected U.S. coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.* 86, 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.06.050>

Barrionuevo, W., Laças, F., 2001. Solid-phase extraction (SPE) and solid-phase microextraction of pyrethroids in water. *Quim. Nova* 24, 172–175. <https://doi.org/Doi10.1590/S0100-40422001000200003>

Bergonci, P.E. a, Thomé, J.W., 2008. Vertical distribution, segregation by size and recruitment of the yellow clam *Mesodesma mactroides* Deshayes, 1854 (Mollusca, Bivalvia, Mesodesmatidae) in exposed sandy beaches of the Rio Grande do Sul state, Brazil. *Braz. J. Biol.* 68, 297–305. <https://doi.org/10.1590/S1519-69842008000200010>

Chen, C.Y., Ghule, A.V., Chen, W.Y., Wang, C.C., Chiang, Y.S., Ling, Y.C., 2004. Rapid identification of phthalates in blood bags and food packaging using ToF-SIMS. *Appl. Surf. Sci.* 231–232, 447–451. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.03.168>

Chen, J.L., Wong, Y.S., Tam, N.F.Y., 2009. Static and dynamic sorption of phenanthrene in mangrove sediment slurry. *J. Hazard. Mater.* 168, 1422–1429. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.043>

Cheng, C.Y., Liu, L.L., Ding, W.H., 2006. Occurrence and seasonal variation of alkylphenols in marine organisms from the coast of Taiwan. *Chemosphere* 65, 2152–2159. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.017>

Chi, F.H., Amy, G.L., 2004. Transport of anthracene and benz(a)anthracene through iron-quartz and three aquifer materials in laboratory columns. *Chemosphere* 55, 515–524. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.055>

Epa, 2001. Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual. EPA 823-B-01-002. U.S. Environ. Prot. Agency, Off. Water, Washington, DC. 1–208

European Comission, 2006. Regulation (EC) 1907/2006 of the European Parliament and of teh Council of 18 December 2006 - REACH. *Off. J. Eur. Union* 396–849. <https://doi.org/http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:396:0001:0849:EN:PDF>

Europeo, C. de la comisión al consejo y al parlamento, 2001. Aplicación de la estrategia comunitaria en materia de alteradores endocrinos 216

Ferrara, F., Ademollo, N., Delise, M., Fabietti, F., Funari, E., 2008. Alkylphenols and their ethoxylates in seafood from the Tyrrhenian Sea. *Chemosphere* 72, 1279–1285. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.060>

Flint, S., Markle, T., Thompson, S., Wallace, E., 2012. Bisphenol A exposure, effects, and policy: A wildlife perspective. *J. Environ. Manage.* 104, 19–34.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.03.021>

Fusi, M., Beone, G.M., Suciú, N.A., Sacchi, A., Trevisan, M., Capri, E., Daffonchio, D., Din, N., Dahdouh-Guebas, F., Cannicci, S., 2016. Ecological status and sources of anthropogenic contaminants in mangroves of the Wouri River Estuary (Cameroon). *Mar. Pollut. Bull.* 109, 723–733. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.06.104>

Giam, C.S., Chan, H.S., Neff, G.S., Atlas, E.L., 1978. Phthalate ester plasticizers: a new class of marine pollutant. *Science*. <https://doi.org/10.1126/science.419-a>

Guo, X., Wang, J., 2019. The chemical behaviors of microplastics in marine environment : A review. *Mar. Pollut. Bull.* 142, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.03.019>

Hermabessiere, L., Dehaut, A., Paul-Pont, I., Lacroix, C., Jezequel, R., Soudant, P., Duflos, G., 2017. Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: A review. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.096>

Ivar Do Sul, J.A., Costa, M.F., 2014. The present and future of microplastic pollution in the marine environment. *Environ. Pollut.* 185, 352–364. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.036>

Jobling, S., Nolan, M., Tyler, C.R., Brighty, G., Sumpter, J.P., 1998. Widespread sexual disruption in wild fish. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2498–2506. <https://doi.org/10.1021/es9710870>

Lehotay, S.J., Maštovská, K., Yun, S.J., 2005. Evaluation of two fast and easy methods for pesticide residue analysis in fatty food matrixes. *J. AOAC Int.* 88, 630–638

Li, W.C., Tse, H.F., Fok, L., 2016. Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. *Sci. Total Environ.* 566–567, 333–349. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.084>

Liu, Z., Lee, C., 2007. The role of organic matter in the sorption capacity of marine sediments. *Mar. Chem.* 105, 240–257. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.02.006>

Minier, C., Caltot, G., Leboulanger, F., Hill, E.M., 2000. An investigation of the incidence of intersex fish in Seine-Maritime and Sussex region. *Analisis* 28, 801–806. <https://doi.org/10.1051/analisis:2000280801>

Naidoo, T., Glassom, D., Smit, A.J., 2015. Plastic pollution in five urban estuaries of KwaZulu-Natal, South Africa. *Mar. Pollut. Bull.* 101, 473–480. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.09.044>

Nascimento, D.M., Mourão, J. da S., Alves, R.R.N., 2011. A substituição das técnicas tradicionais de captura do caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*) pela técnica “redinha” no estuário do rio Mamanguape, Paraíba. *Sitientibus série Ciências Biológicas* 11, 113–119. <https://doi.org/10.13102/scb68>

Niencheski, L.F., Machado, E. da C., Silveira, I.M.O., Montes, M. de J.F., 2016. Metais traço em peixes e filtradores em quatro estuários da costa brasileira. *Trop. Oceanogr.* v. 42, 94-93,.

<https://doi.org/D.O.I.: 10.5914/1679-3013.2014.0106>

Oecd, 1984. *Daphnia* acute Immobilisation Test and Reproduction Test. OECD Guidel. Test. Chem. 202, 1–16.

Pessanha, A.L.M., Araújo, F.G., Oliveira, R.E.M.C.C., Silva, A.F. da, Sales, N.S., 2015. Ecomorphology and resource use by dominant species of tropical estuarine juvenile fishes. *Neotrop. Ichthyol.* 13, 401–412. <https://doi.org/10.1590/1982-0224-20140080>

Preston, M.R., Al-Omran, L.A., 1989. Phthalate ester speciation in estuarine water, suspended particulates and sediments. *Environ. Pollut.* 62, 183–193. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(89\)90186-3](https://doi.org/10.1016/0269-7491(89)90186-3)

Ridgway, J., Shimmield, G., 2002. Estuaries as repositories of historical contamination and their impact on shelf seas. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 55, 903–928. <https://doi.org/10.1006/ecss.2002.1035>

Rice, M.A. 2000. Environmental Impacts of Shellfish Aquaculture: Filter Feeding to Control Eutrophication. *Environment Cape Cod.* 1(1) 77-86.

Rizzo, D., Pennetta, A., De Benedetto, G.E., 2017. Accumulation of endocrine disrupting chemicals in the liver of *Diplodus sargus sargus* in Torre Guaceto Natural Reserve. *Mar. Pollut. Bull.* 119, 219–222. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.04.015>

Rocha, M.S.P., Santiago, I.M.F.L., Cortez, C.S., Trindade, P.M., Mourão, J.S., 2012. Use of fishing resources by women in the Mamanguape river estuary, Paraíba state, Brazil. *An. Acad. Bras. Cienc.* 84, 1189–1199. <https://doi.org/10.1590/S0001-37652012005000060>

Rodrigues, G.S., Rodrigues, I.A., Buschinelli, C., Queiroz, J.F., Frighetto, R.T.S., Antunes, L.R., Neves, M.C.M., Freitas, G.L. de, Romana Rodvalho, B., 2008. Gestão Ambiental Territorial na Área de Proteção Ambiental da Barra do Rio Mamanguape (PB). *Jaguariúna Embrapa Meio Ambient.* 89

Rudel, R.A., Camann, D.E., Spengler, J.D., Korn, L.R., Brody, J.G., 2003. Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4543–4553. <https://doi.org/10.1021/es0264596>

Sancho, G., Puente, E., Bilbao, A., Gomez, E., Arregi, L., 2003. Catch rates of monkfish (*Lophius* spp.) by lost tangle nets in the Cantabrian Sea (northern Spain). *Fish. Res.* 64, 129–139. [https://doi.org/10.1016/S0165-7836\(03\)00212-1](https://doi.org/10.1016/S0165-7836(03)00212-1)

Santana, L.M.B.M., Lotufo, L.V.C., Abessa, D.M.S., 2015. A contaminação antrópica e seus efeitos em três estuários do litoral do Ceará, Nordeste do Brasil - Revisão The anthropic contamination and its effects on three estuaries of Ceará coastline, Brazilian Northeast - a review. *Arq. Ciências do mar* 48, 93–115

Silva, A.B., Bastos, A.S., Justino, C.I.L., da Costa, J.P., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T.A.P., 2018. Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review. *Anal. Chim. Acta* 1017, 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.02.043>

Sutherland, T.D., Horne, I., Weir, K.M., Russell, R.J., Oakeshott, J.G., 2004. Toxicity and Residues of Endosulfan Isomers. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 183, 99–113. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9100-3_4

Tiwari, M., Sahu, S.K., Pandit, G.G., 2016. Distribution and estrogenic potential of endocrine disrupting chemicals (EDCs) in estuarine sediments from Mumbai, India. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 18789–18799. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7070-x>

US-EPA, 2012. United States Environmental Protection Agency. U S Environ. Prot. Agency 1–16.

Vendel, A.L., Bessa, F., Alves, V.E.N., Amorim, A.L.A., Patrício, J., Palma, A.R.T., 2017. Widespread microplastic ingestion by fish assemblages in tropical estuaries subjected to anthropogenic pressures. *Mar. Pollut. Bull.* 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.081>

Ventrice, P., Ventrice, D., Russo, E., De Sarro, G., 2013. Phthalates: European regulation, chemistry, pharmacokinetic and related toxicity. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 36, 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2013.03.014>

Wen, Z., Huang, X., Gao, D., Liu, G., Fang, C., Shang, Y., Du, J., Zhao, Y., Lv, L., Song, K., 2018. Phthalate esters in surface water of Songhua River watershed associated with land use types, Northeast China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 7688–7698. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1119-3>

Wilcox, C., Heathcote, G., Goldberg, J., Gunn, R., Peel, D., Hardesty, B.D., 2015. Understanding the sources and effects of abandoned, lost, and discarded fishing gear on marine turtles in northern Australia. *Conserv. Biol.* 29, 198–206. <https://doi.org/10.1111/cobi.12355>

Wu, C.C., Bao, L.J., Tao, S., Zeng, E.Y., 2016. Mediated distribution pattern of organic compounds in estuarine sediment by anthropogenic debris. *Sci. Total Environ.* 565, 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.141>

Wu, Y., Shi, J., Zheng, G.J., Li, P., Liang, B., Chen, T., Wu, Y., Liu, W., 2013. Evaluation of organochlorine contamination in Indo-Pacific humpback dolphins (*Sousa chinensis*) from the Pearl River Estuary, China. *Sci. Total Environ.* 444, 423–429. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.110>

Yang, H., Zhuo, S., Xue, B., Zhang, C., Liu, W., 2012. Distribution, historical trends and inventories of polychlorinated biphenyls in sediments from Yangtze River Estuary and adjacent East China Sea. *Environ. Pollut.* 169, 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.05.003>

Yen, T.-H., Lin-Tan, D.-T., & Lin, J.-L., 2011. Food safety involving ingestion of foods and beverages prepared with phthalate-plasticizer-containing clouding agents. *Journal of the Formosan Medical Association*, 110(11), 671–684. doi:10.1016/j.jfma.2011.09.002

You, C., Jia, C., Pan, G., 2010. Effect of salinity and sediment characteristics on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate at sediment-water interface. *Environ. Pollut.* 158,

1343–1347. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.009>

Zhang, Z.M., Zhang, H.H., Zhang, J., Wang, Q.W., Yang, G.P., 2018. Occurrence, distribution, and ecological risks of phthalate esters in the seawater and sediment of Changjiang River Estuary and its adjacent area. *Sci. Total Environ.* 619–620, 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.070>

Zhu, L., Bai, H., Chen, B., Sun, X., Qu, K., Xia, B., 2018. Science of the Total Environment Microplastic pollution in North Yellow Sea , China : Observations on occurrence , distribution and identification. *Sci. Total Environ.* 636, 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.182>

CAPÍTULO 4

Poluentes emergentes em diferentes matrizes em estuário tropical

Eliane de Andrade Araújo Pereira^{a}, Wilton Silva Lopes^a, Joseline Molozzi^b*

^a*Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental-Universidade Estadual da Paraíba-UEPB, Campus I, R. Baraúnas, Universitário, 58429-500, Campina Grande, Paraíba, Brasil*

^b*Centro de Ciências Biológicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Conservação, Universidade Estadual da Paraíba-UEPB, Campus I, R. Baraúnas, Universitário, 58429-500, Campina Grande, Paraíba, Brasil*

* Corresponding author at: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental-Universidade Estadual da Paraíba-UEPB, Campus I, R. Baraúnas, Universitário, 58429-500, Campina Grande, Paraíba, Brasil

E-mail address: eliane.ea@hotmail.com (E. A. A. Pereira).

Resumo

Poluentes emergentes foram identificados em diferentes matrizes ambientais: água, sedimento e em organismos. A identificação ocorreu em nove sites ao longo de três zonas, durante os meses de Dezembro de 2017 e Junho de 2018 em dois períodos amostrais, respectivamente estiagem e chuvoso. A área de estudo foi o Estuário do Rio Mamanguape, localizado no Nordeste do Brasil e que faz parte de uma Área de Preservação Ambiental. Foram identificados 62 poluentes nas matrizes ambientais durante os dois períodos amostrais. As substâncias identificadas são utilizadas para diversos fins como: Agentes de produtos industriais 53%, Fármacos 24%, Agrotóxicos 16% e Produtos de cuidado pessoal 6%. Durante os dois períodos houve diferença significativa, da ocorrência dos poluentes orgânicos, com $\alpha < 0,05$ para a água e o sedimento, sendo o período de estiagem o com maior diversidade de poluentes. No entanto, o mesmo comportamento não foi encontrado para os organismos.

Palavras chave: organismos, poluentes orgânicos, cromatografia gasosa, sedimento, água

4.1 Introdução

Os poluentes emergentes, consistem em um grupo de substâncias como fármacos, agentes de produtos industriais, pesticidas e produtos para uso pessoal. Eles são produzidos através de ações antrópicas e geralmente não estão incluídos em programas regulares de monitoramento ambiental, sendo causadores de efeitos adversos nos ecossistemas (López-Doval et al., 2016). Estas substâncias estão cada vez mais presentes no meio ambiente, sendo amplamente encontradas em diversos corpos aquáticos a exemplo dos estuários (Hermabessiere et al., 2017; Abbassy, 2018). Estes ecossistemas agem como verdadeiros sumidouros, pois podem receber várias fontes de contaminação, sendo o destino final de muitas substâncias de origem antropogênica.

Estas substâncias incluem fármacos, esteróides, produtos de cuidado pessoal, antissépticos, retardantes de chama, aditivos, agentes industriais, surfactantes e agrotóxicos (Verlicchi et al., 2010; Griffero et al., 2019). Muitas destas substâncias, quando são dispostas no meio ambiente, podem ser biotransformadas, transformando-se em metabólitos mais tóxicos do que as substâncias originais (Giacomazzi and Cochet, 2004; Manzanos, 2015). Estes poluentes podem ser lançados nos corpos aquáticos por várias fontes. As fontes de poluição podem ser pontuais ou difusas, o que dificulta a identificação exata de quais dessas fontes são responsáveis pela contaminação de um corpo hídrico. Geralmente, as duas fontes de poluição são consideradas. Quando em contato com a biota aquática, estes poluentes difundidos através das fontes podem causar efeitos adversos à medida que são assimilados pelos organismos, seja por via alimentar ou por contato direto com a água. Nos últimos anos elas têm sido encontradas em diferentes matrizes ambientais a exemplo da água (Muir e Lohmann, 2013; Zhang et al., 2018), sedimento (Yang et al., 2012), bivalves (Santana et al., 2018), peixes (Rizzo et al., 2017) e crustáceos (Dzikowitzky et al., 2015), em várias localidades do mundo.

Geralmente, estas substâncias são identificadas a partir de estudos de monitoramento ambiental. Entretanto, em alguns lugares do mundo, a exemplo dos estuários localizados na América do Sul (Barletta et al., 2019) e na África (Rimayi et al., 2018), informações sobre a presença de poluentes emergentes são escassas, sendo até inexistentes para algumas regiões. O presente trabalho foi desenvolvido em um estuário tropical, o estuário do Rio Mamanguape, localizado no Brasil, o qual faz parte de uma e Área de Relevante Interesse Ecológico (ARIE) do Rio Mamanguape (BRASIL, 1985. Decreto-Lei n.º 91.890) e por uma Área de Proteção

Ambiental (APA) (BRASIL, 1993. Decreto-Lei nº 924). De acordo com a legislação brasileira, as APAs são as Unidades de Conservação mais permissivas do Brasil, possuem, considerável, ocupação humana, enquanto as ARIEs exibem pouca ocupação humana e são classificadas devido às características naturais ou à escassa biota local (Brasil, 2011).

A APA foi criada com o intuito de proteger os habitats naturais de preservação de espécies endêmicas e ameaçadas de extinção, assim como o peixe-boi (*Trichechus manatus*). Esta espécie encontra-se extinta em várias localidades, sendo que um dos principais causadores de sua extinção foi a má qualidade das águas onde eles habitavam.

De acordo com a agência nacional das águas ANA (2001), o estuário do Rio Mamanguape faz parte de uma bacia hidrográfica, a Bacia do Rio Mamanguape, que abrange 42 municípios. O estuário estudado apresenta uma diversificação de atividades com finalidades econômicas desenvolvidas pela população local, como atividades extrativistas, as quais utilizam a pesca de peixes, bivalves e crustáceos, que servem de alimento e renda para população local, além de ser utilizado como ambiente de lazer para muitos turistas. A principal atividade agrícola nas terras da APA e entorno é o plantio de cana-de-açúcar, que ocupa 27% da área total do município de Mamanguape.

A presença dos poluentes emergentes no Estuário do Rio Mamanguape, em especial os utilizados como Agentes de produtos industriais, Fármacos, Agrotóxicos e Produtos de uso pessoal, ainda necessitam ser melhor estudados em relação as possíveis ações ecotoxicológicas, além de avaliações das possíveis formas de comportamento destes poluentes no meio ambiente aquático, levando em consideração o quanto eles podem ser persistentes na natureza.

O presente estudo teve como objetivos identificar os poluentes orgânicos presentes em diferentes matrizes ambientais (água, sedimento e organismos) e identificar qual é a matriz ambiental que foi encontrada a maior diversidade de poluentes e verificar se existe diferença significativa entre os períodos amostrais estiagem e chuvoso no estuário do Rio Mamanguape. Para tal, as seguintes hipóteses foram consideradas: (i) Os agrotóxicos apresentam a maior fonte de poluição matrizes ambientais estudadas; (ii) Os organismos é a matriz ambiental que mais incorpora poluentes, por conta da sua capacidade lipofílica; (iii) Existe diferença significativa na dispersão dos poluentes entre os períodos de estiagem e chuvoso, pois a ação das chuvas causa o aumento no fluxo das águas e conseqüentemente o aumento das marés fazendo com que haja variação nos períodos.

4.2 Material e métodos

4.2.1 Área de estudo

O estudo foi realizado no estuário do rio Mamanguape localizado na costa do estado da Paraíba, Brasil, sob coordenadas 6°43'02" S e 35°67' 46" W (Figura 8), em dois períodos sazonais, estiagem com a média de 10,9 mm e chuvoso com a média de 73,8 mm de precipitação (AESA 2018). O período de estiagem compreendeu o mês de dezembro de 2017 e o chuvoso o mês de junho de 2018. Esses períodos foram escolhidos por serem os períodos com o menor índice de precipitação (estiagem/dezembro) e maior índice de precipitação (chuvoso/junho). Esta região estuarina compreende uma área de 690 ha, a qual está cercada por vegetação do tipo mangue em todo o entorno do canal principal (Falkenberg et al., 2019). Nele está inserida a maior área de mangue do estado da Paraíba, porém foi observada por Rocha et al., 2008 que esta vegetação vem sendo retirada ao longo dos anos para o cultivo de monoculturas, a exemplo da cana-de-açúcar, que abrange 24% da área do município de Mamanguape. O rio Mamanguape nasce em Lagoa Salgada, que consiste em uma lagoa temporária, situada a mais de 500 metros de altitude, no Planalto da Borborema, na divisa dos Municípios de Pocinhos, Areial e Montadas. O Rio desce a Serra da Borborema até chegar a Alagoa Grande. À montante, o rio é temporário, mesmo recebendo águas de alguns riachos perenes dessa região, tornando-se perene apenas em seu médio curso. No fim de seu curso, o Mamanguape deságua numa foz do tipo funil entre os municípios de Rio Tinto e Marcação.

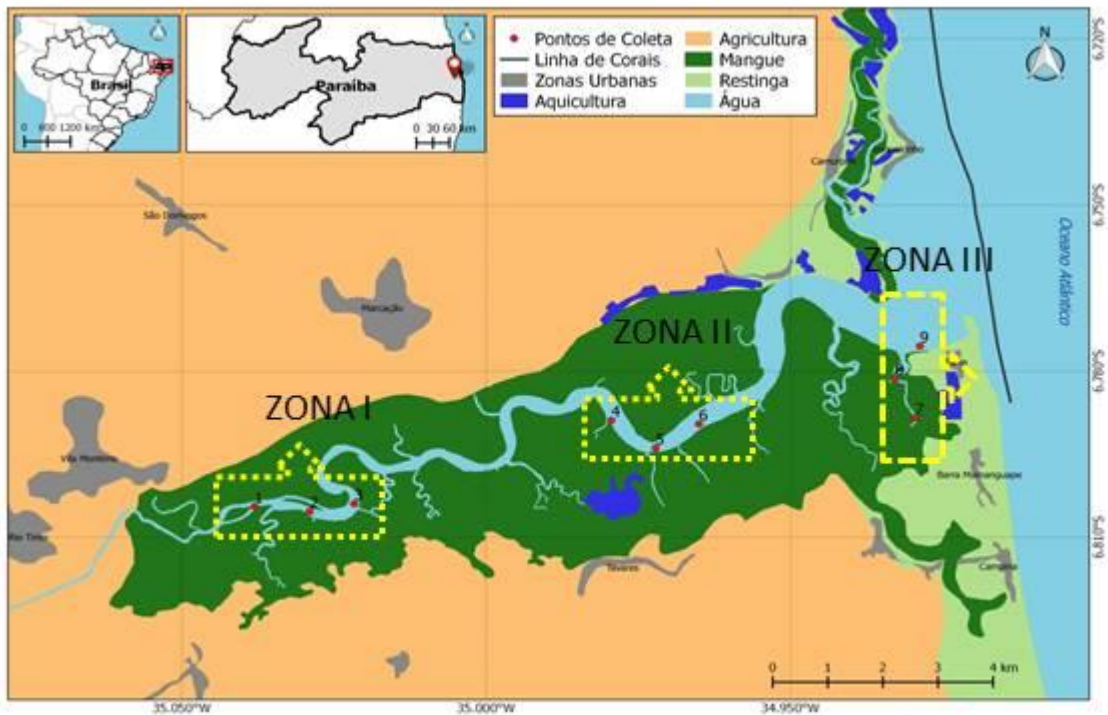


Figura 8. Localização geográfica da área de estudo, estuário do Rio Mamanguape, Paraíba/Brasil com locais de amostragem caracterizados em zonas. A zona I corresponde aos Sites 1, 2 e 3; a Zona II aos sites 4, 5 e 6 e a Zona III aos sites 7, 8 e 9.

4.2.2 Coleta e preparação das amostras para análise de poluentes orgânicos

4.2.2.1 Amostragem na água

As coletas das amostras de água foram realizadas ao longo de nove sites (Figura 8) da montante (rio) até a jusante (mar) do estuário, sob a localização geográfica indicada na Tabela 4. Em cada site foram recolhidas amostras de um litro de água em duplicata, tanto para o período de estiagem quanto para o período chuvoso. Em cada área, a água para identificação dos poluentes orgânicos foi coletada de acordo com “Standart Methods for the Examination of Water and Wasterwater” (APHA, 2012). As coletas foram realizadas, manualmente, em garrafas tipo âmbar, previamente identificadas e limpas em soluções de metanol, seguida com enxague com água destilada e posteriormente com água ultrapura. As amostras foram coletadas contra a corrente, a 30 cm de profundidade.

Ainda em campo as amostras foram colocadas em caixas térmicas sob condições de refrigeração a uma temperatura de 4°C, onde foram encaminhadas até o laboratório. No laboratório as amostras foram armazenadas a -20°C até a hora da análise. As amostras foram

filtradas a vácuo em membrana de 0,45 μm e submetidas ao processo de extração em fase sólida (Solid Phase Extraction, SPE).

Tabela 4. Localização geográfica dos nove sites amostrais no Estuário do Rio Mamanguape, PB/ Brasil

Localização geográfica		
Site Amostral	Coordenadas	
	Latitude (S)	Longitude (W)
1	56°48'16"	35°02'17"
2	56°48'20"	35°01'45"
3	56°48'65"	35°01'15"
4	56°47'20"	34°58'46"
5	56°47'40"	34°58'20"
6	56°47'24"	34°57'52"
7	56°47'20"	34°55'46"
8	56°47'52"	34°55'57"
9	56°46'35"	34°55'43"

4.2.2.2 Amostragem em sedimento

As coletas das amostras de sedimento foram realizadas em dois períodos amostrais (estiagem e chuvoso). Elas ocorreram em nove sites distribuídos em três zonas, na zona I (sites 1,2,3), zona II (sites 4,5,6) e zona III (sites 7,8,9) próximo às margens do estuário, de 0-10 cm de profundidade, utilizando um coletor simplificado (Core). Em cada ponto, foram coletadas cinco amostras simples compondo 1 kg de amostra composta. Estas amostras foram acondicionadas em caixas de isopor com gelo sob 4°C de refrigeração e, posteriormente, foram encaminhadas ao laboratório.

Em laboratório, as amostras foram colocadas para secar em temperatura ambiente. Para cada amostra, após a secagem foram retiradas duas partes compondo 100 g, as quais seguiram para maceração. Por fim, foram retiradas 15g de cada amostra, as quais foram submetidas à extração dos analitos. As coletas e acondicionamentos de sedimento foram de acordo com US EPA (2001).

4.2.2.3 Amostragem em organismos

As espécies escolhidas para a amostragem em organismos foram: *Anomalocardia flexuosa* (n=360), *Crassostrea rhizophorae* (n=40), *Litopenaeus schmitti* (n=60) e *Mugil curema* (2.4 kg). Os organismos foram coletados, no mesmo dia das coletas de água e sedimento. A mesma quantidade de organismos foi utilizada em ambos os períodos (estiagem e chuvoso). No campo todas as amostras foram armazenadas em caixas térmicas a 4°C, e no laboratório foram submetidas a -20°C de refrigeração.

4.2.3 Técnica pré-cromatográfica para água

A técnica pré-cromatográfica utilizada para extração dos analitos de interesse foi a Extração em Fase sólida também conhecida como SPE. Na extração das amostras de água foi utilizada uma Bomba de vácuo modelo SA55JXHTP-4698 CAT, um "Vacuum Manifold" para a extração dos analitos através de cartuchos SPE (C₁₈) da marca VertiPak™ de 500 mg/6mL, tamanho de partícula de 50 µm e tamanho de poro de 60 Å. Os cartuchos foram previamente acondicionados com a passagem de 10 mL de metanol grau HPLC, seguido de passagem de 10 mL de Água deionizada e purificada por sistema Milli-Q. Este condicionamento foi realizado com vazão de 5mL/min. Após condicionamento dos cartuchos ocorreu a passagem das amostras de água com uma vazão de 2m/min. Ao término da passagem das amostras os cartuchos foram armazenados a -20°C até o momento da eluição dos analitos. Após a eluição o extrato foi recolhido em vidros âmbar de 10 ml, e posteriormente analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa CG/EM.

4.2.3.1 Técnica pré-cromatográfica para o sedimento e organismos

O processo para extração dos analitos em organismos foi baseado no método QuEChERS (Anastassiades et al. 2003). Esse método para preparação de amostra é composto por duas fases: extração e limpeza, a fase de extração é caracterizada por utilizar 15 g da amostra com a adição de 15 mL do solvente polar, o acetonitrilo, que tem a função de promover uma melhor extração dos analitos, sendo adicionado 1% de ácido acético para promover a acidificação do meio da amostra. Foram adicionados também dois tipos de sais, sendo 6g de sulfato de magnésio heptahidratado (MgSO₄·7H₂O) e 1,5g de acetato de sódio

(CH_3COONa) (figura 9). A adição destes sais promove o processo de partição, otimizando a extração dos analitos de interesse, além de promover a separação entre as fases orgânica e aquosa. Após esses processos as amostras foram agitadas com o auxílio de um vortex e seguiram para centrifugação a 2777,3 g. Posteriormente, foi retirado 1 mL do sobrenadante que seguiu para a fase de limpeza (*Clean up*), esta fase consiste em retirar as impurezas das amostras, otimizando o tempo de vida útil do equipamento cromatográfico (d SPE) (Lehotay et al, 2007, 2005). Os reagentes utilizados nesta etapa foram adquiridos da Agilent (Part Number 5982-5122). O extrato foi submetido à agitação em vortex seguido de centrifugação a 2777,3 g. Ao final deste processo, foi retirado 1 ml do sobrenadante e colocado em tubos de Vail seguindo para ser analisado por CG/EM.

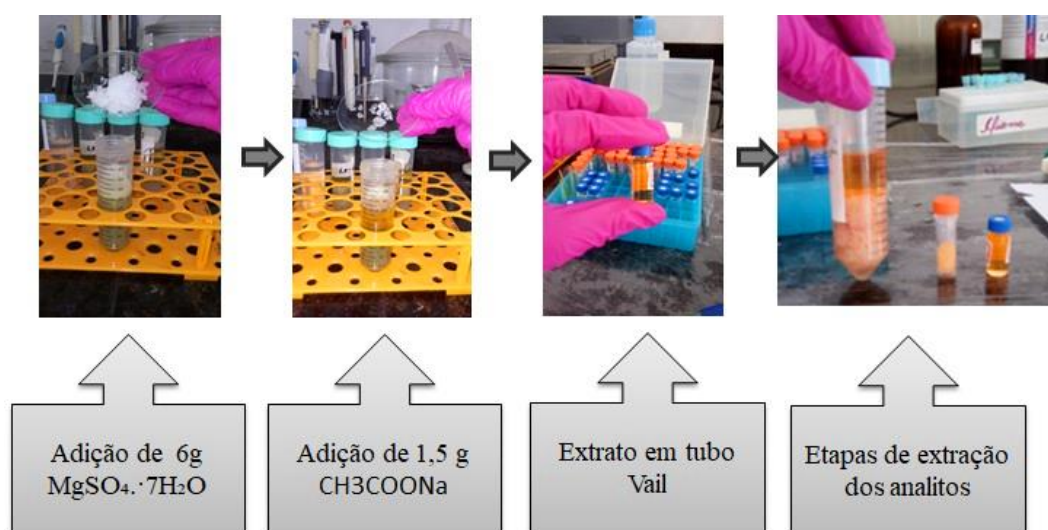


Figura 9. Sequência do método QuEChERS Acetato.

4.2.3.2 Procedimento analítico

Para cada conjunto de amostras foi realizado um branco com as mesmas condições de todos os processos analíticos em condições idênticas para todas as amostras. As análises se sucederam em triplicatas para a identificação dos Poluentes orgânicos presentes nas matrizes ambientais; água, sedimento e cadeia trófica e foram realizadas por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG/EM). As análises foram realizadas em um Cromatógrafo Gasoso (GC) (Thermo Scientific, TRACE 1300) acoplado a um Espectrômetro de Massas (MS) com analisador quadrupolos (Thermo Scientific ISQ-QD).

A separação cromatográfica foi realizada com a coluna HP-5MS de sílica fundida, ($30\text{ m} \times 0,25\text{ mm} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$) da Varian Technologies (EZ- Guard columns). A temperatura da coluna foi programada em um tempo de retenção de 45 min , usando rampas de 65°C com um equilíbrio inicial de tempo de 2 min , $20^\circ\text{C}/\text{min}$ até 180°C , e de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até 280°C por 20 min . O gás de arraste utilizado foi o gás Hélio, com 99,99997% de pureza, com um fluxo constante de $1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. A temperatura da porta do injetor foi ajustada a 250°C e ambos os recursos dos íons e a linha de transferência foram ajustados a 280°C . O volume injetado de amostra foi de $1\text{ }\mu\text{l}$ no modo *splitless*. A detecção foi realizada por um detector seletivo de massas equipado com uma fonte de impacto de elétrons a 70 V . A separação em CG foi alcançada pela avaliação de diferentes rangers de temperatura e condições de injeção usando o modo *full-scan*. A faixa de varredura de m/z foi de $50 - 500$ com um tempo de corte do solvente igual a 5 min . Os espectros de massa foram comparados com os compostos de referência da biblioteca NIST, a similaridade adotada para a seleção dos poluentes foi a partir de 50%.

4.3 Resultados

4.3.1 Poluentes orgânicos identificados em água, sedimento e em organismos

Nas matrizes ambientais estudadas (água, sedimento e organismos) foram encontrados 62 tipos de substâncias (Tabela 5). Estes produtos foram classificados de acordo com a suas formas de uso em: agentes de produtos industriais (API), fármacos, agrotóxicos e produtos de cuidado pessoais, de acordo com a suas respectivas formas de uso (PCP). Desta forma, 53,23% corresponderam aos APIs, 24,19% aos fármacos, 16,13% aos agrotóxicos e 6,45% aos PCP (Figura 10).

Tabela 5. Poluentes emergentes identificados nas matrizes ambientais (água, sedimento e organismos) em diferentes períodos sazonais (estiagem e chuvoso) no estuário do Rio Mamanguape, PB-Brasil. Identificação realizada por Cromatografia gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa (CG/EM).

Classificação	Peso molecular (MW)	Registro (CAS)
Agentes de produtos industriais (API)		
1 dodecano	186	112-53-8
1,2-etanodiamina, N, N, n'-triethyl-	144	105-04-4
1-decanol	158	112-30-1
1-tetradeceno	196	1120-36-1
2,4-di-tert-Butilfenol*	206	96-76-4
2-etil hexanol	130	104-76-7
2-pentanamina, 2,4,4-trimetil-	129	107-45-9
2-propanamina, 2-metil-*	73	75-64-9
2-propanol, 1-(2-butoxiethoxi)- *	176	124-16-3
3-ciclohexeno-1-acetaldeído, α , 4-dimetil-	152	2954-14-9
10-ácido undecenóico, éster metílico	198	111-81-9
Ácido 9-Octadecenóico (Z) -, éster metílico	296	112-62-9
Ácido decanóico, éster metílico	186	110-42-9
Ácido carbâmico, fenil éster*	137	622-46-8
Ácido hexadecanóico, éster metílico	270	112-39-0
Ácido hexanodioico, éster de dioctilo	370	123-79-5
Ácido tridecanóico, éster metílico	228	1731-88-0
Benzaldeído	106	100-52-7
Benzaldeído, 2,4,6-trimetil	148	487-68-3
Benzeno, 1,3-bis (1-metiletil) -	162	99-62-7
Benzofenona	182	119-61-9
Bisfenol	228	80-05-7
Caprolactama	113	105-60-2
Estireno	104	100-42-5
Etanol, 2-butoxi-	118	111-76-2
Fenol*	94	108-95-2
Fosfato de tributila	266	126-73-8
Hexadecano	226	544-76-3
N-heptadecanol-1	256	1454-85-9
Nitrito sec-butílico	103	924-43-6
Tetradecano	198	629-59-4
Tiodiglicol	122	111-48-8
Fármacos		
Acetato de hidrocortisona	404	50-03-3
Acetato de prednisolona	402	52-21-1
Azetidina	57	503-29-7
Beclometasona	408	4419-39-0
Metilamfetamina	149	33817-09-3

Cloroetano	64	75-00-3
Dextroanfetamina	135	51-64-9
Digitoxin	764	71-63-6
Efedrina	165	90-81-3
Ergolina	267	478-94-4
Etisterona	312	434-03-7
Floxuridina	246	50-91-9
Ftalano	120	496-14-0
Gamabufotalina	402	465-11-2
Pregn-4-eno-3,20-diona, 11-hidroxi, (11 α) -**	330	80-75-1
Produto de cuidado pessoal (PCP)		
Ácido undecanóico, hidroxi-, lactona	184	39282-36-5
Ácido dodecanóico, 2-metil-	214	24323-23-7
Benzamida, N, N-dietil-4-metil-	191	2728-05-4
Ciclo-hexeno, 1-metil-4- (1-metiletilideno) -	136	586-62-9
Agrotóxicos		
1-butanamina, 3-metil-	87	107-85-7
2,6-Di-terc-butil-P-benzoquinona	220	719-22-2
Metaldeído	176	108-62-3
Ácido 2-metilciclopropanocarboxílico	100	29555-02-0
Ácido giberélico	346	77-06-5
cis-9-Tetradecen-1-ol	212	35153-15-2
Cloreto de fumaril	152	627-63-4
p-cloroanilina	127	106-47-8
Prodiamina	350	29091-21-2
Uréia	60	57-13-6

*Utilizado na produção de pesticidas - EPA Chemical and Products Database (CPDat), ECHA European Chemicals Agency, (Chuah e Ismail, 2015)

**Utilizado na produção de hormônios - (Gupta e Mahajan, 2018)

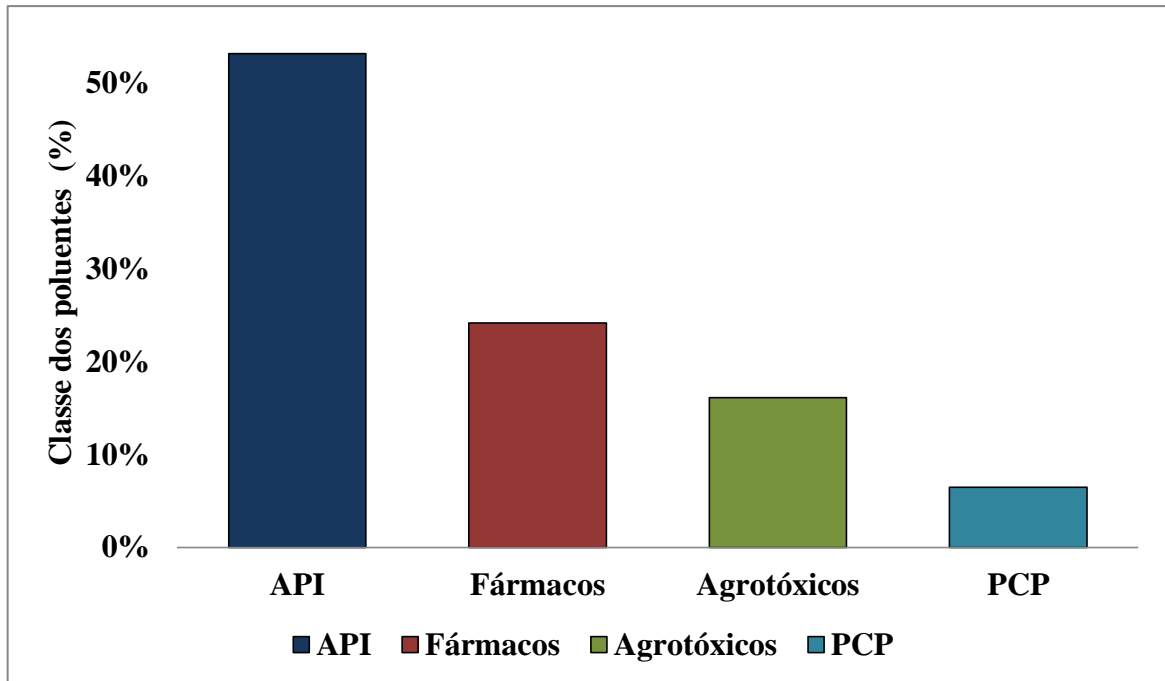


Figura 10. Classificação dos poluentes emergentes em agentes de produtos industriais (API), Fármacos, Agrotóxicos e produtos para uso pessoal (PCP) de acordo com a sua aplicação.

4.3.2 Distribuição dos poluentes orgânicos em água, sedimento e em organismos.

Para todas as matrizes estudadas, o grupo de API obteve os maiores valores percentuais, tendo a espécie *A. flexuosa* o maior registro para essa classe de poluentes, com 16,13% no período de estiagem e 20,97% no período chuvoso (Figura 11). Os fármacos formaram o segundo grupo com maiores percentuais nas matrizes de estudo, tendo também a espécie *A. flexuosa* como destaque, com 14,51% no período de estiagem. Os agrotóxicos foram o terceiro grupo com maior representatividade, tendo o maior percentual para a espécie *C. rhizophorae* com 6,45%, no período de estiagem. O PCP foi último grupo de poluentes identificados, surgindo com menor representatividade entre as matrizes estudadas. O *M. curema* foi a espécie que apresentou um maior número de PCPs, com 3,2%, tanto para o período de estiagem quanto para o chuvoso.

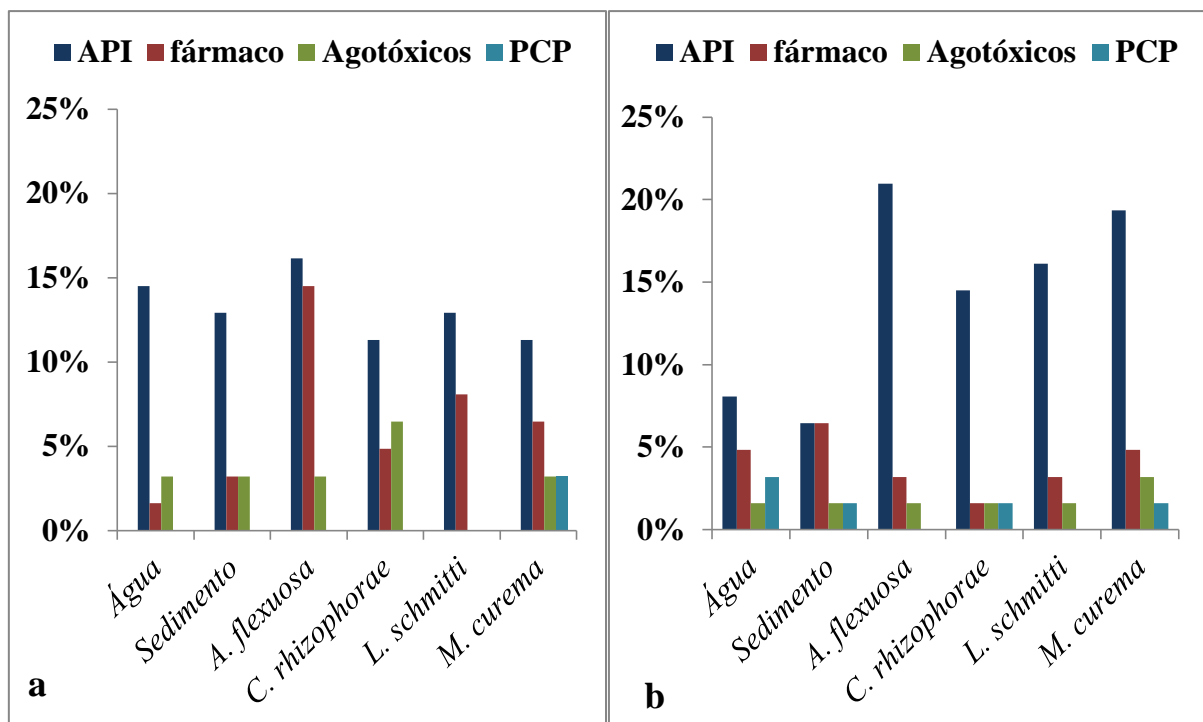


Figura 11. Distribuição dos agentes de produtos industriais (API), Fármacos, Agrotóxicos e produtos para uso pessoal (PCP) identificados em diferentes matrizes ambientais (água, sedimento e organismos) de acordo com as suas formas de uso durante o período de estiagem **a** e chuvoso **b**.

A matriz ambiental que obteve uma maior representatividade em número de poluentes acumulados no período de estiagem correspondeu a *A. flexuosa* \geq *M. curema* > sedimento > *L. schmitti* > *C. rhizophorae* > água, com um número de poluentes variando de 18, 18, 15, 13, 12 e 7 respectivamente (Anexo B). Enquanto que, no período chuvoso obteve-se *M. curema* > *A. flexuosa* > *C. rhizophorae* > *L. schmitti* > água > sedimento, com um número de poluentes variando de 18, 17, 14, 12, 10 e 9 respectivamente (Anexo B). Aplicando o test t foi possível observar que houve diferença significativa para a água e o sedimento para os dois períodos amostrais. No entanto, não houve diferença significativa para os organismos.

Na Tabela 6 estão representados os poluentes que compartilharam da mesma matriz ambiental. A matriz ambiental que apresentou um maior número de poluentes em comum foram os organismos, sendo o *A. flexuosa* e o *M. curema* os organismos mais representativos. Para os grupos dos poluentes classificados como APIs, Fármacos e Agrotóxicos, foi possível observar alguns representantes em todas as matrizes ambientais como está exposto nos Cromatogramas da Figura 12.

O Metaldeído foi identificado na água nos períodos sazonais (estiagem e chuvoso) porém, o período de estiagem, que compreendeu o mês de dezembro de 2017, foi o que

apresentou o maior número de sites contaminados por esse poluente (Anexo B) em relação ao período chuvoso, que compreendeu o mês de Junho de 2018.

A Prodiamina foi identificada no sedimentode 4 sites no período de estiagem (Anexo B). Dentre o grupo dos Agrotóxicos identificados no presente estudo, a p-cloroanilina foi encontrada em três organismos: *A. flexuosa* (estiagem), *C. rhizophorae* e *M. curema* (estiagem e chuvoso), o 2,4-di-tert-butilfenol esteve presente em todas as matrizes de estudo exceto na água (Tabela 6).

Tabela 6. Poluentes emergentes identificados em diferentes períodos (estiagem e chuvoso) nas matrizes ambientais: água, sedimento e organismos. No estuário do Rio Mamanguape, PB/Brasil.

Poluentes	Água		Sedimento		<i>A. flexuosa</i>		<i>C. rhizophorae</i>		<i>L. schmitti</i>		<i>M. curema</i>	
	E	C	E	C	E	C	E	C	E	C	E	C
1 Dodecano			+		+	+	+		+		+	+
1-decanol			+		+	+			+	+		
1-tetradeceno							+	+	+		+	
2,4-di-tert-Butilfenol			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2-Etil hexanol	+	+		+		+						
2-Pentanamina, 2,4,4-trimetil-								+				+
2-Propanamina, 2-metil-					+	+						+
3-ciclohexeno-1-acetaldeído, α , 4-dimetil-						+		+				+
Acetato de hidrocortisona		+			+							
Acetato de prednisolona		+			+							
Ácido 9-Octadecenóico (Z) -, éster metílico					+		+	+		+	+	
Ácido decanóico, éster metílico	+	+										+
Ácido giberélico					+		+				+	
Ácido hexadecanóico, éster metílico					+	+	+		+			
Ácido hexanodioico, éster de dioctilo	+	+		+		+						
Ácido undecanóico, hidroxi-, lactona				+		+		+				+
Beclometasona					+		+					
Benzofenona					+					+		+
Bisfenol							+	+	+			
Digitoxin				+	+				+		+	+
Efedrina					+		+		+			+
Etanol, 2-butoxi-			+	+		+		+		+		+
Etisterona			+								+	
Floxuridina									+		+	
Ftalano			+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Gamabufotalina		+			+							
N-heptadecanol-1			+				+		+		+	+
Nitrito sec-butílico			+						+			
p-cloroanilina					+		+	+			+	+
Pregn-4-eno-3,20-diona, 11-hidroxi, (11 α) -									+		+	
Tetradecano			+		+	+						
Tridecilamina						+						+

E - Período de Estiagem, C - Período Chuvoso, + Indica a presença do Poluente na matriz

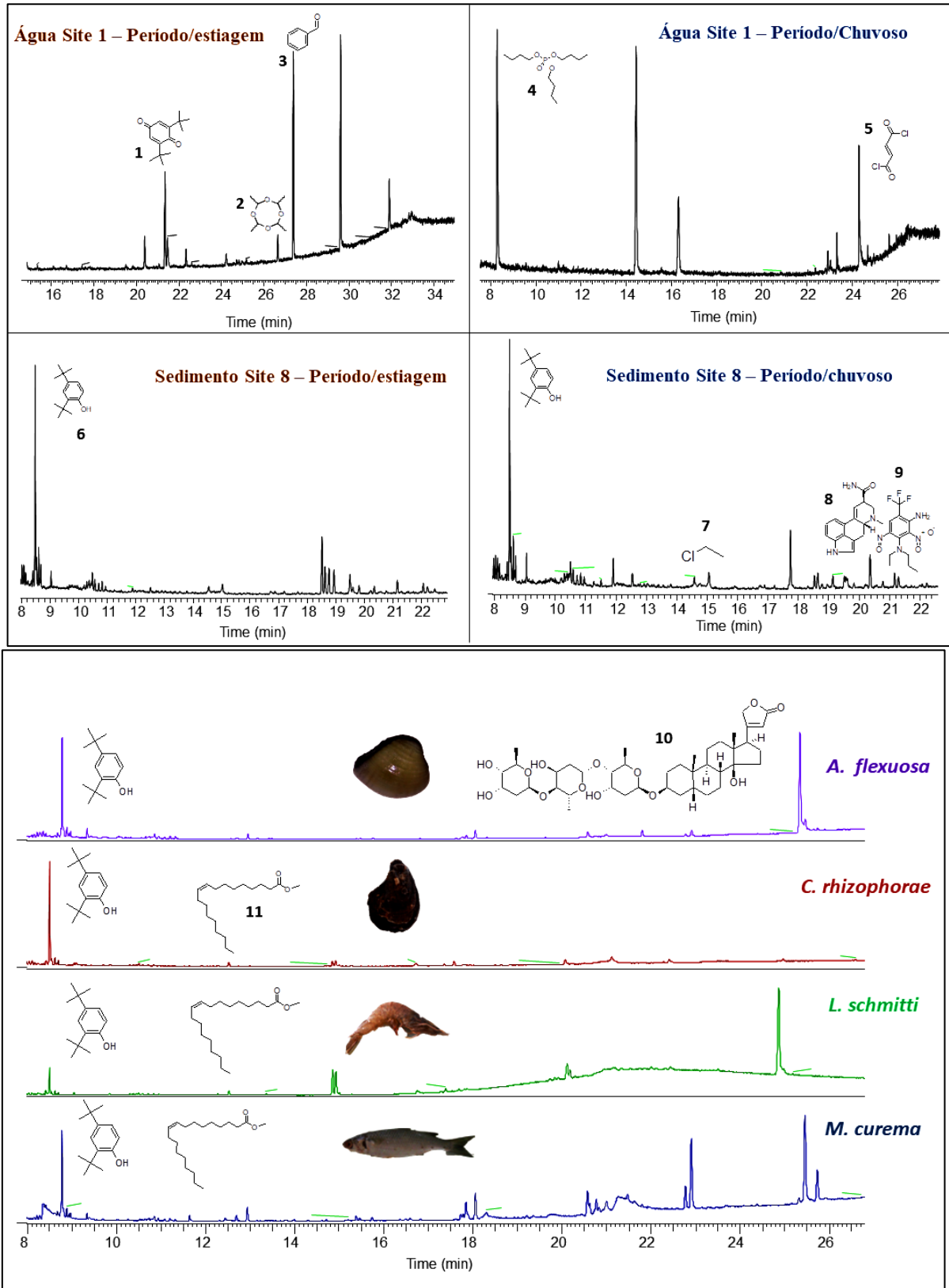


Figura 12. (CG/EM) Cromatograma dos poluentes identificados em água, sedimento em organismos em dois períodos (estiagem/chuvoso). 2,6-Di-tert-butil-P-benzoquinona **1**; Metaldeído **2**; Benzaldeído **3**; Fosfato de tributila **4**; Cloreto de fumaril **5**; 2,4-di-tert-Butilfenol **6**; Cloroetano **7**; Ergolina **8**; Prodiamina **9**; Digitoxin **10**; Ácido 9-Octadecenóico (Z) -, éster metílico **11**.

4.4 Discussão

Foram identificados diversos poluentes emergentes distribuídos ao longo das matrizes ambientais estudadas. O maior grupo de poluentes foi representado pelos APIs, seguidos dos Fármacos, Agotóxicos e PCP. A matriz ambiental com maior diversidade de substâncias foram os organismos, sendo o peixe *M. curema* a espécie com maior número de poluentes. De acordo com a distribuição sazonal, foi possível observar que houve diferença significativa na quantidade dos poluentes identificados em relação aos períodos, no sedimento e na água. Sendo no período de estiagem registrada a maior diversidade de poluentes em relação ao período chuvoso. Entretanto, para os organismos não houve variação sazonal significativa na distribuição dos poluentes. Para água esse acontecimento pode ser explicado através do fator de dispersão dos poluentes, os quais tendem a se acumular em maior número no período de estiagem, por conta da sua forma de carreamento no meio ambiente (Dellamatrice e Monteiro, 2014; Drazana, 2017). Para os organismos, o comportamento de dispersão dos poluentes ocorre de maneira diferente das matrizes água e sedimento. Pois, a natureza lipídica dos tecidos dos organismos tende a favorecer o processo de incorporação de poluentes emergentes, uma vez que, muitos destes, possuem características lipofílicas e, quando ingeridos ou adsorvidos, podem ser biometabolizados nos corpos dos animais. Uma vez biometabolizados, os poluentes podem ser convertidos em outros compostos mais tóxicos do que a substância inicialmente ingerida (Könnecker et al., 2003).

4.4.1 Agentes de produtos industriais (API) presentes nas matrizes ambientais

O grupo com maior número de poluentes identificados em todas as matrizes ambientais foram os APIs. O Fosfato de tributílica, Benzeno, 1,3-bis (1-metiletil) -, 1 Dodecano, Ácido tridecanóico, éster metílico, 2-Etil hexanol, 2-Propanamina, 2-metil-, Tridecilamina, 2,4-di-tert-Butilfenol, Benzeno, 1,3-bis (1-metiletil), 10-ácido undecenóico, éster metílico, Ácido hexanodioico, éster de dioctilo, 2-propanol, 1-(2-butoxiethoxi)-, Caprolactama, 1-decanol, Benzofenona, 1-tetradeceno, Fenol, 2-Pentanamina, 2,4,4-trimetil-, Bisfenol, Ácido carbâmico e Fenil éster são considerados tóxicos para os organismos aquáticos (ECHA, 2019; US National Toxicology Program, 2019, US National Library of medicine, 2019; World Health Organization, 2019). Entretanto, além de tóxico para os organismos aquáticos, o 2,4-di-tert-Butilfenol, o fosfato de tributílica, a benzofenona e o

bisfenol são compostos de desregulação do sistema endócrino (Calafat et al., 2016; Martínez et al., 2015; Webster et al., 2019).

A presença do 2,4-di-tert-Butilfenol em todas as matrizes ambientais, exceto na água, pode ter ocorrido uma vez que essa substância não se dissolve na água, tendendo a se mover para os sedimentos úmidos. De acordo com a US EPA (2017), essa substância tende a acumular-se em peixes de acordo e Rizzo et al. (2017) identificou a presença do 2,4-di-tert-Butilfenol em peixes que habitavam uma área de reserva na Itália. No entanto, o presente estudo indica que esta substância não é apenas bioacumulada em peixes, sendo também encontradas em outras espécies, a exemplo de bivalves (*A. flexuosa* e da *C. rhizophorae*) e do *L. schmitti* (Tabela 6).

O Ácido 9-Octadecenóico (Z) identificado em *A. flexuosa*, da *C. rhizophorae*, *L. Schmitti* e *M. curema* (Figura 12) é um éster metílico utilizado na produção de detergentes, emulsificantes, agentes umectantes, estabilizadores, resinas, lubrificantes, plastificantes e fertilizantes (ECHA, 2019). Esta substância também foi encontrada em peixes em trabalhos realizados por Costanza et al. (2012), quando os autores pesquisavam sobre fator de bioacumulação de compostos produzidos pela indústria. A presença de APIs nas matrizes ambientais estudadas, a exemplo dos hidrocarbonetos, pode ser advinda da combustão incompleta em incêndios ou de destilados do petróleo (Wade et al., 1998; Neff et al., 2005; López et al., 2019). Desta forma, a maior parte da contaminação dos ambientes costeiros ocorre devido à manipulação inadequada de hidrocarbonetos de origem petrogênica (Semads, 2001).

Em trabalhos realizados por Wade et al. (1988), já mencionavam o fato das ostras serem excelentes organismos para estudos sobre poluentes, pois elas refletem a carga de contaminação atual de um ecossistema. Enquanto os sedimentos refletem a contaminação de um ecossistema em longo prazo. Os poluentes do grupo APIs no estuário Mamanguape podem ter advindo tanto da queima da cana-de-açúcar quanto das atividades pesqueiras e turísticas que são realizadas com auxílio de barcos movidos a combustíveis fósseis, como também das vias de drenagem que compõem o estuário do Rio Mamanguape.

4.4.2 Fármacos presentes nas matrizes ambientais

Foram encontrados 15 fármacos distribuídos entre as matrizes ambientais água, sedimento e organismos (Tabela 6). Dentre essas substâncias o Acetato de hidrocortisona, o Acetato de prednisolona e a Beclometazona (Tabela 6) são corticosteróides. Geralmente, esses

poluentes estão presentes em águas residuais, sendo considerados como contaminantes e tóxicos aos ecossistemas aquáticos (Stokstad, 2013; Letsinger, 2018). Possuem ação de compostos de desregulação do sistema endócrino de acordo com o National Cancer Institute (NIH, 2019), no entanto, ainda é desconhecido como ocorre esse processo (Tölgyesi et al., 2010). A beclometasona encontrada em *A. flexuosa* e *C. rhizophorae* (Tabela 5 e 6), por sua vez, tem a capacidade de bioconcentração $>1,0$ para peixes (Cunningham et al., 2009).

As substâncias identificadas possuem as mais variadas funções no organismo humano, dentre elas, a Azitidina, que é um antibiótico (Yoda et al., 2011), a Metilanfetamina e a Dextroanfetamina, podem ser usadas como analgésicos ou para atividades recreativas (Agency for Toxic Substances e Disease Registry, ATSDR 2019). O Digitoxin, um fármaco cardíaco (Bylda et al., 2015) lipossolúvel (NIH, 2019) que esteve presente no sedimento, em *A. flexuosa*, *L. schmitti* e *M. curema*. Essa substância é tóxica para o crustáceo *Daphnia magna* (Lilius et al., 1994; Guilhermino et al., 2000; Martins et al., 2007).

A Efedrina esteve presente em todos os organismos. Este fármaco é um descongestionante e broncodilatador muito utilizado para o tratamento de asma. Ele é um agente xenobiótico, considerado um contaminante ambiental e tóxico para crustáceos e peixes (ECHA, 2019). Esta substância foi encontrada em trabalhos realizados por Gonzalez-Alonso et al. (2017) em amostras de água ao norte da Península da Antártida.

A Etisterona e o Pregn-4-eno-3,20-diona, 11-hidroxi, (11 α) – possuem atividades hormonais, segundo a National Library of Medicine (2019), sendo considerados tóxicos para os organismos aquáticos e, de acordo com (Bila e Dezotti, 2003), estas substâncias chegam aos corpos aquáticos através do lançamento de efluentes. A Floxuridina identificada em *L. schimitii* e *M. curema* é usada como agente antineoplásico, segundo informações do Nacional Institute of Health (2019). Estando presente, principalmente, em efluentes hospitalares (Escudero-Onate et al., 2017).

4.4.3 Produtos para uso pessoal (PCP) presentes nas matrizes ambientais

O Ácido undecanóico, hidroxil-, lactona esteve presente em *A. flexuosa*, *C. rhizophorae* e *M. curema*, durante o período chuvoso. Esta substância é utilizada como aromatizante na fabricação de cosméticos, com a função de proporcionar aos produtos como sabonetes e perfumes uma fragrância floral assim como o Ácido dodecanóico, 2-metil- (ECHA, 2006). Entretanto, o Ácido dodecanóico, 2-metil- de acordo com o inventário da ECHA (2019) é possivelmente tóxico para o meio ambiente aquático, além da suspeita de ser

carcinogênico. Geralmente, esta substância é encontrada em águas residuárias de acordo com Eriksson et al. (2003).

O Benzamida, N, N-dietil-4-metil- (DEET) e o Ciclo-hexeno, 1-metil-4- (1-metiletilideno) – foram identificados em *M. curema*, nos dois períodos amostrais . Eles são ingredientes utilizados na fabricação de repelentes de insetos (ATSDR, 2011). O DEET é o repelente mais utilizado em todo o mundo, tanto o DEET quanto o Ciclo-hexeno, 1-metil-4- (1-metiletilideno) – são considerados persistentes e prejudiciais à vida aquática, além de terem a capacidade de bioacumulação (ECHA, 2019). No entanto, o DEET apresenta baixa bioacumulação (Weeks et al., 2011) enquanto que o Ciclo-hexeno, 1-metil-4- (1-metiletilideno) – bioconcentra-se em peixes (ECHA, 2019).

4.4.4 Agrotóxicos presentes nas matrizes ambientais

Dentre os Agrotóxicos identificados nas matrizes ambientais deste estudo, a p-cloroanilina foi classificada como fazendo parte desse grupo por ser um metabólito de vários agrotóxicos como o Monolinuron, o Diflubenzuron e o Diuron. Algumas substâncias podem ser advindas de agrotóxicos, a exemplo da p-cloroanilina que, após a aplicação de alguns pesticidas, podem causar a liberação de p-cloroanilina no solo e, por conseguinte, a sua biotransformação. Agrotóxicos como Monolinuron contém cerca de 0,1% de p-cloroanilina, enquanto que outros agrotóxicos a exemplo do Diuron, Neburon e Diflubenzuron, podem liberar p-cloroanilina (Figura 13) como um produto final de degradação (Kingdom e Organisation, 1998).

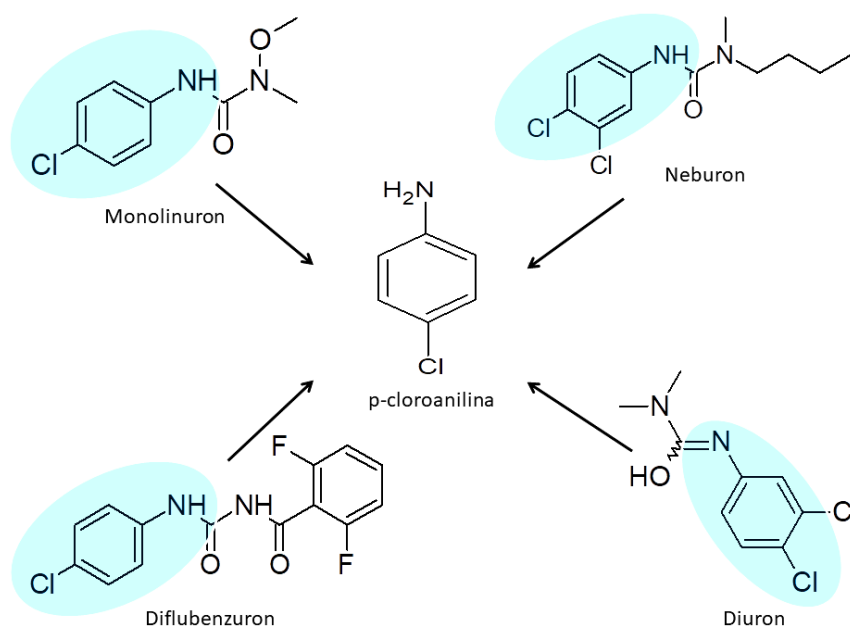


Figura 13. Agrotóxicos que possuem a p-cloroanilina em sua composição

O Monolinuron é um agrotóxico da classe dos herbicidas. Ele não é amplamente aprovado para uso. O Monolinuron tem um alto potencial de lixiviação e estudos sugerem que é moderadamente persistente em solos. É moderadamente tóxico para aves, peixes, invertebrados aquáticos, plantas aquáticas e minhocas. É relativamente menos tóxico para as abelhas (Lewis et al., 2016). Esse poluente tem na hidrosfera, o compartimento ambiental alvo para o seu deslocamento no meio ambiente, o que implica que as espécies aquáticas estarão mais expostas a sua ação.

O Diflubenzuron foi classificado como não carcinogênico pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA), podendo também ser utilizado na piscicultura (Dantzger, 2013). A p-cloroanilina é um metabólito do diflubenzuron, fazendo parte da sua estrutura química e classificado como carcinogênico (Food and Agriculture Organization of the United Nations -FAO, 2016), sendo metabolizado após a ingestão do diflubenzuron.

O Diuron possui características de toxicidade e recalcitrância no meio ambiente (US EPA, 2003), sendo classificado como extremamente perigoso, principalmente para os ecossistemas aquáticos, afetando organismos como gramíneas marinhas, manguezais, corais e microalgas bentônicas (Holmes, 2014). Um dos metabólitos intermediários do Diuron é a p-cloroanilina (Figura 13) (Hongsawat e Vangnai, 2011).

A p-cloroanilina é considerada uma substância que possui natureza bioacumulativa para algumas espécies de peixes (*Danio rerio* e *Poecelia reticulata*) que foram estudadas por

Könnecker et al. (2003). Sendo tóxica para *Lepomis macrochirus*, *Oryzias latipes* e *D. rerio*, causando a morte de *D. rerio* quando exposta a concentrações de $1,8 \text{ mg/L}^{-1}$ por um período de três semanas. Por conseguinte, a p-cloroanilina é também considerada tóxica para outros organismos aquáticos (*Photobacterium phosphoreum*, *Tetrahymena pyriformis*, *Scenedesmus subspicatus*, *Daphnia magna*) (Könnecker et al., 2003; Shalch et al., 2005). A p-cloroanilina também foi encontrada no Rio Yantgtzé na China, apresentando-se como um dos compostos de maior concentração naquele lugar (Matsuura et al. 2014). Em humanos, a p-cloroanilina é considerada como um cancerígeno presente em ambientes de trabalho de acordo com o Instituto Nacional de Câncer INCA (2013) e pela US EPA (1997). Por conta da importância toxicológica, a p-cloroanilina juntamente com outras substâncias que continham aminas substituídas foram incluídas pela Comunidade Européia na lista de poluentes que devem ser monitorados em águas ambientais (Coquart e Hennion, 1993).

A presença da p-cloroanilina nos organismos (*A. flexuosa*, *C. rhizophorae* e *M. curema*) não sendo encontrada na água e no sedimento pode ter sido ocasionada pela biotransformação ocorrida no organismo do animal, sendo ela um produto de degradação de outras substâncias. Não é comum a presença desta substância, naturalmente, no meio ambiente, pois ela é advinda de alguns produtos sintéticos, principalmente na fabricação de pesticidas a base de uréia (Kingdom e Organisation, 1998). A uréia, assim como a p-cloroanilina, podem fazer parte dos mesmos poluentes, sendo encontrados na natureza por conta da degradação destes compostos.

O Metaldeído foi encontrado na água nos dois períodos sazonais (Anexo B1) ele é um agrotóxico da classe dos mulucida que teve, em 2014, o seu uso proibido para aplicação agrícola pela Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2019). Kay e Grayson (2014) também encontraram variações sazonais na distribuição desse poluente ao analisar as águas do Rio Ouse em Yorkshire no Reino Unido, sendo este agrotóxico também encontrado em estudos realizados por Rimayi et al. (2018), em águas estuarinas do Sul da África. Uma possível explicação para a presença de Metaldeído na água pode ser devido ao seu baixo peso molecular, sendo a água a matriz ambiental onde ele é mais encontrado (Rolph et al., 2019). Segundo a base de dados do Ecotox da US EPA (2020), ele é tóxico para crustáceos (*Water flea* e *Daphnia magna*) e peixes (*Oncorhynchus mykiss irideus* e *Cyprinus carpio*).

O agrotóxico Prodiamina é um herbicida que tem a finalidade de controlar as ervas daninhas (US EPA 2014). Apesar deste poluente ter sido encontrado no sedimento, durante o período chuvoso, ele não foi identificado em nenhum dos organismos estudados. Mesmo que os agrotóxicos ou os seus metabólitos não estejam bioacumulados em um organismo, isso não

quer dizer que ele não apresente riscos a estes, uma vez que, são vários os tipos de exposição a estes, sejam por contato direto com a pele ou até mesmo por via nutricional. Desta forma, dados de toxicidade do Ecotox (2017) consideram esse herbicida tóxico para várias espécies aquáticas de crustáceos (*D. magna* e *Americamysis bahia*); molusco (*Crassostrea virginica*) e peixe (*Lepomis macrochirus*). Carpenter et al. (2016) encontrou Preodiamina no sedimento de rios durante os períodos de chuva. O autor atribuiu o acontecimento ao escoamento superficial que ocorre durante esse período. De acordo com informações da ANVISA, o Ácido giberelíco é aplicado no solo e na área foliar de culturas como a da cana-de-açúcar.

As análises das amostras de água, sedimento e em organismos indicam a presença de diversos poluentes orgânicos, tais como: fenólicos e derivados de benzeno, detergentes, produtos para cuidados pessoais, benzoatos, agrotóxicos, substâncias inflamáveis e resíduos corrosivos. Entretanto, identificar as fontes poluidoras destas substâncias é algo difícil de mensurar, uma vez que elas podem entrar nos corpos aquáticos através de diversas rotas, por serem causadas por fontes difusas de poluição.

A redução da quantidade de poluentes emergentes na água e no sedimento é evidente durante período chuvoso (Anexo B1 e B2), quando comparado a ao período de estiagem. Isso pode ter sido uma consequência da dinâmica da bacia hidrográfica onde se encontra o estuário do Rio Mamanguape. Pois, no período de estiagem, ocorre a redução significativa dos fluxos dos rios devido a um trecho do rio ser intermitente, tornando-o perene próximo a APA (Rodrigues et al., 2008; ICMBio 2014). Por tanto, no período de estiagem os poluentes tendem a se acumular dentro do estuário, mesmo que este receba variações no fluxo e volume de água ocasionada, neste período, apenas pelas marés. Todavia, no período chuvoso eles tendem a se dispersarem, devido ao aumento dos níveis pluviométricos e, conseqüentemente, um aumento na correnteza do rio que concomitante a ação das marés promovem a dispersão dos poluentes no corpo aquático tendo no mar o seu destino final.

4.5 Conclusão

Conclui-se então, que o maior número de poluentes emergentes encontrados no presente estudo foram Agentes de produtos industriais, Fármacos, Agrotóxicos e Produtos de uso pessoal. Dentre eles os Agentes de produtos industriais foram os poluentes mais encontrados em todas as matrizes consideradas. A diferença significativa para a água e o sedimento nos dois períodos sazonais (estiagem e chuvoso) infere que a dinâmica da

dispersão dos poluentes está sujeita a influencia das variações do fluxo das águas. Entretanto, esse mesmo comportamento não foi observado para os organismos. Pois, para os bivalves *Anomalocardia flexuosa* e *Crassostrea rhizophorae* não houve diferença significativa quanto à sazonalidade, assim como para o camarão *Litopenaeus schmitti* e o peixe *Mugil curema*, sendo o *A. flexuosa* e o *M. curema* as espécies com maior número de poluentes identificados. Desta forma, considera-se que quando o poluente foi identificado nos tecidos eles são incorporados independentes da sazonalidade.

A presença desses poluentes nas matrizes de estudo indica que o corpo aquático está sobre forte pressão antropogênica, devido aos impactos causados pelas atividades que são desenvolvidas no estuário do Rio Mamanguape.

Referências

ANVISA. Agência nacional de vigilância sanitária. Monografias autorizadas. <http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas>. Acessado em: agosto de 2019

ANVISA. Agência nacional de vigilância sanitária. Monografias autorizadas. <https://www2.camara.leg.br/atividade-legislativa/comissoes/comissoes-permanentes/cssf/audiencias-publicas/audiencias-publicas-anteriores/audiencia-2014/audiencia-20.05/apresentacao-1>. Acessado em: agosto de 2019

ANA – Agência Nacional das Águas, 2018. Hidrogeo - Base cartográfica: regiões e estados do Brasil: versão preliminar. Brasília. <http://www.aesa.pb.gov.br/aesa-website/?s=Bacias+Hidrogr%C3%A1ficas+dos+Rios+Mamanguape>. (Acesso em julho de 2019).

APHA-American Public Health Association, American Water Works Association, W.E.F., 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd editi. ed.

ATSDR-Agency for Toxic Substances e Disease Registry. <https://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=161>. (Acesso em: Setembro de 2019)

ATSDR-Agency for Toxic Substances e Disease Registry, 2011. <https://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=201>. (Acesso em Setembro de 2019)

FAO-Food and Agriculture Organization, 2016. Specifications and Evaluations for Agricultural Pesticides. Evaluation Report on Diflubenzuron, Disponível em <http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/Diflube

nzuron_2017_09_22_.pdf (Acesso em Abril de 2018)

Abbassy, M.M.S., 2018. Distribution pattern of persistent organic pollutants in aquatic ecosystem at the Rosetta Nile branch estuary into the Mediterranean Sea, North of Delta, Egypt. *Marine Pollution Bulletin* 131, 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.03.049>

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>

Bila, D.M., Dezotti, M., 2003. FÁRMACOS NO MEIO AMBIENTE. *Quim. Nova* 26, 523–530.

Bylda, C., Thiele, R., Kobold, U., Bujotzek, A., Volmer, D.A., 2015. Rapid Quantification of Digitoxin and Its Metabolites Using Differential Ion Mobility Spectrometry-Tandem Mass Spectrometry. <https://doi.org/10.1021/ac503187z>

BRASIL, Decreto-Lei nº 91.890, de 5 de novembro de 1985. Declara como área relevante Interesse Ecológico - ARIE, Área de Manguezais Denominada Manguezais de Foz do Rio Mamanguape, no Estado da Paraíba, e dá outras providências. Diário Oficial da União. <http://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/1980-1987/decreto-91890-5-novembro-1985-442094-publicacaooriginal-1-pe.html>. Acessed in. (Acesso em 5 de outubro de 2020).

BRASIL, Decreto-Lei nº 924, de 10 de setembro de 1993. Cria a Unidade de Proteção Ambiental Área da Barra de Rio Mamanguape no Estado da Paraíba e dá outras providências. <https://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/1993/decreto92410setembro1993336718publicacaooriginal-1-pe.html> (Acesso em 5 de Outubro de 2020).

BRASIL, 2011. Ministério do Meio Ambiente. SNUC – Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza: Lei nº 9.985, de 18 de julho de 2000; Decreto nº 4.340, de 22 de agosto de 2002; Decreto nº 5.746, de 5 de abril de 2006. Plano Estratégico Nacional de Áreas Protegidas: Decreto nº 5.758, de 13 de abril de 2006. MMA, Brasília, pp. 76. <https://www.mma.gov.br/legislacao/areas-protegidas>. (Acesso em 5 de outubro de 2011).

Calafat, A.M., Wong, L., Ye, X., Reidy, J.A., Larry, L., Reidy, J.A., Needham, L.L., 2016. Concentrations of the Sunscreen Agent Benzophenone-3 in Residents of the United States: National Health and in Residents Nutrition Examination Survey 2003-2004 2004–2009. <https://doi.org/10.1289/ehp.H269>

Carpenter, K.D., Kuivila, K.M., Hladik, M.L., Haluska, T., Cole, M.B., 2016. Storm-event-transport of urban-use pesticides to streams likely impairs invertebrate assemblages. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5215-5>

Chuah, T.S., Ismail, B.S., 2015. Evaluation of the biochemical and physiological activity of the natural compound, 2, 4-ditert-butylphenol on weeds 214–223.

Cunningham, V.L., Binks, S.P., Olson, M.J., 2009. Human health risk assessment from the presence of human pharmaceuticals in the aquatic environment. *Regulatory Toxicology and*

Pharmacology 53, 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2008.10.006>

Dellamatrice, P.M., Monteiro, R.T.R., 2014. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas Main aspects of the pollution in Brazilian rivers by pesticides 1296–1301.

Drazana, R., 2017. Correlation of Emerging Substances and Physiological Groups of Microorganisms in Surface Water of River Moraca.

Dsikowitzky, L., Andarwulan, N., Irianto, H.E., Lioe, H.N., 2015. Non-Target Screening Method for the Identification of Persistent and Emerging Organic Contaminants in Seafood and Sediment from Jakarta Bay non-target screening method for the identification of persistent and emerging organic contaminants in seafood and sediment FROM. <https://doi.org/10.15578/squalen.v10i3.175>

Eriksson, E., Auffarth, K., Eilersen, A., Henze, M., Ledin, A., 2003. Household chemicals and personal care products as sources for xenobiotic organic compounds in grey wastewater 29, 135–146.

Escudero-Onate, C., , Laura Rodri, S., Rodri'guez-Mozaz, S., Santos, L. cia H.M.L.M., 2017. Occurrence and Risks of Contrast Agents , Cytostatics , and Antibiotics in Hospital Effluents. <https://doi.org/10.1007/698>

Falkenberg, J.M., Golzio, J.E.S.A., Pessanha, A., Patricio, J., Vendel, A.L., Lacerda, A.C.F., 2019. Gill parasites of fish and their relation to host and environmental factors in two estuaries in northeastern 6. <https://doi.org/10.1007/s10452-019-09676-6>

Giacomazzi, S., Cochet, N., 2004. Environmental impact of diuron transformation : a review 56, 1021–1032. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.04.061>

Gonzalez-Alonso, S., Moreno, L., Esteban, S., Miren, L., Ace, J., Catal, M., Mastroianni, N., Sandra, P., Valc, Y., 2017. Occurrence of pharmaceutical , recreational and psychotropic drug residues in surface water on the northern Antarctic Peninsula region * Barcel o 229. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.05.060>

Griffero, L., Alcántara-Durán, J., Alonso, C., Rodríguez-Gallego, L., Moreno-González, D., García-Reyes, J.F., Molina-Díaz, AndrésPérez-Parada, 2019. Basin-scale monitoring and risk assessment of emerging contaminants in South American Atlantic coastal lagoons. Science of The Total Environment 697. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134058>

Guilhermino, H., Diamantino, T., Silva, M.C., Soares, A.M.V.M., 2000. Acute Toxicity Test with *Daphnia magna* : An Alternative to Mammals in the Prescreening of Chemical Toxicity ? 362, 357–362. <https://doi.org/10.1006/eesa.2000.1916>

Gupta, P., Mahajan, A., 2018. Sustainable approaches for steroid synthesis. Environmental Chemistry Letters. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-00845-x>

Hermabessiere, L., Dehaut, A., Paul-pont, I., Lacroix, C., Jezequel, R., Soudant, P., Duflos, G., 2017. Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: a review. Chemosphere. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.096>

Instituto Chico Mendes de Conservação a Biodiversidade -ICMBio - Plano de Manejo das APA da Barra do Rio Mamanguape e ARIE de Manguezais da Foz do Rio Mamanguape. p. 62–63, 2014.

Kay, P., Grayson, R., 2014. Using water industry data to assess the metaldehyde pollution problem 28, 410–417. <https://doi.org/10.1111/wej.12056>

Kingdom, U., Organisation, I.L., 1998. Concise International Chemical Assessment Document 10.

Könnecker, G., Boehncke, A., Schmid, S., 2003. Ecotoxicological assessment of p-chloroaniline - Fate and effects in aquatic systems FATE AND EFFECTS IN AQUATIC SYSTEMS 1–7.

Lahcen, A.A., Amine, A., 2018. Mini-review: Recent Advances in Electrochemical Determination of Sulfonamides. *Analytical Letters* 51, 424–441. <https://doi.org/10.1080/00032719.2017.1295977>

Letsinger, S., 2018. Comparison of Prioritisation Schemes for Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment.

Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D. and Green, A., 2016. An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(4), 1050-1064. doi: 10.1080/10807039.2015.1133242

Lilius, H., Isomaa, B., Holmström, T., Turkul, F.I.N., 1994. *Daphnia magna* 30.

Lodeiro, C., Capelo, J.L., Oliveira, E., Fernández-lodeiro, A., 2018. Emerging Pollutants. II International Caparica Conference on Pollutant Toxic Ions and Molecules 2nd PTIM-2017. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.02.008>

López-doval, J.C., Montagner, C.C., Fernandes, A., Albuquerque, D., Moschini-carlos, V., Umbuzeiro, G., Pompêo, M., 2016. Science of the Total Environment Nutrients , emerging pollutants and pesticides in a tropical urban reservoir: Spatial distributions and risk assessment. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.210>

López, R., Víctor, M., Gasca, C., Cabañas, D., Jaime, V., Osten, R. Von, 2019. Presence and Spatial Distribution of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Groundwater of Merida City , Yucatan , Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 102, 538–543. <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02580-7>

Manzanos, J., 2015. *Metabolites in Foods* 14, 67–80. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12121>

Martínez, C., Ramírez, N., Gómez, V., Pocurull, E., Borrull, F., 2015. Talanta Simultaneous determination of 76 micropollutants in water samples by headspace solid phase microextraction and gas chromatography – mass spectrometry. *Talanta* 116, 937–945. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.07.055>

Martins, J., Teles, L.O., Vasconcelos, V., 2007. Assays with *Daphnia magna* and *Danio rerio*

as alert systems in aquatic toxicology 33, 414–425.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.12.006>

Muir, D., Lohmann, R., 2013. Water as a New Matrix for Global Assessment of Hydrophilic POPs 162–172.

Neff, J.M., Stout, S.A., Gunster, D.G., 2005. Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments : Identifying Sources and Ecological Hazard 1, 22–33.

Rimayi, C., Odusanya, D., Weiss, J.M., Boer, J. De, Chimuka, L., 2018. Science of the Total Environment Contaminants of emerging concern in the Hartbeespoort Dam catchment and the uMngeni River estuary 2016 pollution incident , South Africa. Science of the Total Environment 627, 1008–1017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.263>

Rizzo, D., Pennetta, A., De Benedetto, G.E., 2017. Accumulation of endocrine disrupting chemicals in the liver of *Diplodus sargus sargus* in Torre Guaceto Natural Reserve. Marine Pollution Bulletin 119, 219–222. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.04.015>

Rodrigues, G.S., Rodrigues, I.A., Buschinelli, C., Queiroz, J.F., Frighetto, R.T.S., Antunes, L.R., Neves, M.C.M., Freitas, G.L. de, Romana Rodvalho, B., 2008. Gestão Ambiental Territorial na Área de Proteção Ambiental da Barra do Rio Mamanguape (PB). Jaguariúna Embrapa Meio Ambient.

Rolph, C.A., Villa, R., Fferson, B., Brookes, A., Choya, A., Icton, G., Hassard, F., 2019. From full-scale biofilters to bioreactors: Engineering biological metaldehyde removal. Science of The Total Environment 685, 410–418. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.304>

Santana, M.F.M., Moreira, F.T., Pereira, C.D.S., Abessa, D.M.S., Turra, A., 2018. Continuous Exposure to Microplastics Does Not Cause Physiological Effects in the Cultivated Mussel *Perna perna*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 74, 594–604. <https://doi.org/10.1007/s00244-018-0504-3>

Semads, E.D.S., 2001. Manguezais educar para proteger 91. <https://doi.org/ISBN 85-85966 - 21 - 1>

Shalch, S.H.C., Belo, M.A. de A., Soares, V.E., Moraes, J.R.E. de, Moraes, F.R. de, 2005. Eficácia do diflubenzuron no controle de Dolops carvalhoi (Crustacea: Branchiura) em jovens pacus Piaractus mesopotamicus (Osteichthyes: Characidae) naturalmente infectados. Acta Scientiarum. Animal Sciences 27, 297–302. <https://doi.org/10.4025/actascianimsci.v27i2.1235>

Tölgyesi, Á., Verebey, Z., Sharma, V.K., Kovacsics, L., Fekete, J., 2010. Chemosphere Simultaneous determination of corticosteroids , androgens , and progesterone in river water by liquid chromatography – tandem mass spectrometry. Chemosphere 78, 972–979. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.12.025>

Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D., 2010. Hospital effluents as a source of emerging pollutants : An overview of micropollutants and sustainable treatment options. Journal of Hydrology 389, 416–428. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.06.005>

Webster, F., Gagné, M., Patlewicz, G., Pradeep, P., Trefiak, N., Judson, R.S., Barton-maclaren, T.S., 2019. Predicting estrogen receptor activation by a group of substituted phenols : An integrated approach to testing and assessment case study ER ERE International Programme on Chemical Safety. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 106, 278–291. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2019.05.017>

Weeks, J.A., Guiney, P.D., Nikiforov, A.I., 2011. Assessment of the Environmental Fate and Ecotoxicity of N , N-Diethyl-m-Toluamide (DEET) *Health & Ecological Risk Assessment* 8, 120–134. <https://doi.org/10.1002/ieam.1246>

Yang, H., Zhuo, S., Xue, B., Zhang, C., Liu, W., 2012. Distribution , historical trends and inventories of polychlorinated biphenyls in sediments from Yangtze River Estuary and adjacent East China Sea. *Environmental Pollution* 169, 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.05.003>

Yoda, H., Takahashi, M., Sengoku, T., 2011. Azetidine and Its Derivatives. In *Heterocycles in Natural Product Synthesis*. pp 41–57. <https://doi.org/10.1002/9783527634880.ch2>

Zhang, Z.M., Zhang, H.H., Zhang, J., Wang, Q.W., Yang, G.P., 2018. Occurrence, distribution, and ecological risks of phthalate esters in the seawater and sediment of Changjiang River Estuary and its adjacent area. *Science of the Total Environment* 619–620, 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.070>

US EPA Environmental Protection Agency, 1997. Diflubenzuron. https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/reregistration/fs_PC-108201_1-Aug-97.pdf. (Acesso em: Agosto de 2019)

US EPA Environmental Protection Agency, 2014. Prodiamine 65WG Herbicide. https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/ppls/066222-00089-20140731.pdf. Acesso em: agosto de 2019

US EPA Environmental Protection Agency, 2001. Chemicals under the Toxic Substances Control Act (TSCA). <https://www.epa.gov/chemicals-under-tsca>. Acesso em: agosto de 2019

US EPA Environmental Protection Agency, 2019. Chemical and Products Database (CPDat). [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/EPA%20Chemical%20and%20Products%20Database%20\(CPDat\)](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/EPA%20Chemical%20and%20Products%20Database%20(CPDat)). (Acesso em: agosto de 2019)

US EPA Environmental Protection Agency, 2017. 2,4-Di-tert-butylphenol. https://iaspub.epa.gov/sor_internet/registry/substreg/searchandretrieve/advancedsearch/externalSearch.do?p_type=CASNO&p_value=96-76-4. (Acesso em: Setembro de 2019)

US National Library of Medicine. Ethisterone, 2019. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethisterone>. (Acesso em: Setembro de 2019)

US National Library of Medicine, 2019. Cyclohexene, 1-methyl-4- (1-methylethylidene) -. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11463>. (Acesso em Setembro de 2019)

Wade, T. L., Atlas, E. L., Brooks, J. M., II, M. C. K., Fox, R. G., Sericano, J., De Freitas, D. (1988). NOAA Gulf of Mexico Status and Trends Program: Trace Organic Contaminant Distribution in Sediments and Oysters. *Estuaries*, 11(3), 171. doi:10.2307/1351969

UK United Kingdom Government, 2018 Restrictions on the use of metaldehyde to protect wildlife. <https://www.gov.uk/government/news/restrictions-on-the-use-of-metaldehyde-to-protect-wildlife>. (Acesso em: Agosto de 2019)

US National Toxicology Program. Departamento de Health and Human Services. https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/chem_background/exsumpdf/decane_508.pdf. (Acesso em: Agosto de 2019)

US National Library of medicine. Department of Health & Human Services, 2019. 1,3-<https://www.nlm.nih.gov/>. (Acesso em: Agosto de 2019)

Anexo B- Poluentes emergentes identificados em diferentes matrizes ambientais

Anexo B1. Poluentes emergentes identificados na água do Estuário do rio Mamanguape, em diferentes períodos sazonais (estiagem e chuvoso). Identificação realizada por Cromatografia gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa (CG/EM).

N°	Substâncias	Matriz Ambiental Água																	
		Período de Estiagem									Período Chuvoso								
		Zona I			Zona II			Zona III			Zona I			Zona II			Zona III		
S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9		
1	Tiodiglicol	+	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	
2	Dextroanfetamina	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
3	Gamabufotalina	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	
4	2-Etil hexanol	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	
5	Fosfato de tributíla	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	
6	Acetato de prednisolona	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	
7	Ácido dodecanóico, 2-metil-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	
8	Metaldeído	+	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+	-	+	-	-	
9	Benzeno, 1,3-bis (1-metiletil) -	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	
10	Benzaldeído, 2,4,6-trimetil	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	+	
11	Ácido decanóico, éster metílico	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	
12	Cloreto de fumaril	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	
13	2,6-Di-terc-butil-P-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	
14	Ácido hexanodioico, éster de	+	+	+	-	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	
15	Acetato de hidrocortisona	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	
Total		5	5	5	3	5	5	4	4	6	5	8	1	1	2	2	2	2	

Anexo B2. Poluentes emergentes identificados no Sedimento do Estuário do rio Mamanguape, em diferentes períodos sazonais (estiagem e chuvoso). Identificação realizada por Cromatografia gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa (CG/EM)

N°	Substâncias	Matriz Ambiental Sedimento																	
		Período de Estiagem									Período Chuvoso								
		Zona I			Zona II			Zona III			Zona I			Zona II			Zona III		
S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9		
1	Uréia	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2	1-butanamina, 3-metil-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
3	Etanol, 2-butoxi-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-	
4	2-Etil hexanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	-	
5	1,2-etanodiamina, N, N, n'-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
6	2-propanol, 1-(2-butoxyethoxy)-	+	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
7	Caprolactam	+	+	-	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	
8	Nitrito sec-butílico	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	
9	1-decanol	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
10	Ftalano	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	-	+	-	-	
11	1 Dodecano	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
12	Tetradecano	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
13	Hexadecano	+	+	+	+	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
14	2,4-di-tert-Butilfenol	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	-	
15	Cloroetano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	+	+	-	
16	Ácido hexanodioico, éster	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	
17	Ergolina	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+	-	
18	Prodiamina	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	-	-	
19	Digitoxin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	
20	Ácido undecanóico, hidroxí-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	
21	N-heptadecanol-1	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
23	Etisterona	-	-	-	+	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Total		13	9	11	11	7	10	10	7	9	1	4	9	8	6	3	6	5	0

Anexo B3. Poluentes emergentes identificados em *Anomalocardia flexuosa* em dois períodos sazonais (estiagem e chuvoso). Identificação realizada por Cromatografia gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa (CG/EM).

<i>Anomalocardia flexuosa</i>			
Nº	Substâncias	Periodo de Estiagem	Periodo Chuvoso
1	Azetidina	+	+
2	1-decanol	+	+
3	1 Dodecano-	+	+
4	Tetradecano	+	+
5	Etanol, 2-butoxi-	-	+
6	Hexadecano	+	+
7	Benzaldeído	-	+
8	2-Etil hexanol	-	+
9	Ftalano	+	+
10	2,4-di-tert-Butilfenol	+	+
11	p-cloroanilina	+	-
12	Ácido giberélico	+	-
13	Ácido 9-Octadecenóico (Z) -, éster metílico	-	+
14	Benzofenona	+	-
15	Ácido hexadecanóico, éster metílico.	+	+
16	3-ciclohexeno-1-acetaldeído, α , 4- dimetil-	-	+
17	2-Propanamina, 2-metil-	+	+
18	Ácido hexanodioico, éster de dioctilo	-	+
19	Tridecilamina	-	+
20	Digitoxin	+	-
21	Efedrina	+	-
22	Beclometasona	+	-
23	Gamabufotalina	+	-
24	Acetato de prednisolona	+	-
25	Acetato de hidrocortisona	+	-
26	Ácido undecanóico, hidroxil-, lactona	-	+
Total		18	17

Anexo B4. Poluentes emergentes identificados em *Crassostrea rhizophorae* durante dois períodos sazonais (estiagem e chuvoso). Identificação realizada por Cromatografia gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa (CG/EM).

<i>Crassostrea rhizophorae</i>			
Nº	Substâncias	Período de estiagem	Período Chuvoso
1	1-tetradeceno	+	+
2	Etanol, 2-butoxi-	-	+
3	Ácido 2-metilciclopropanocarboxílico	-	+
4	Ftalano	+	+
5	Fenol	-	+
6	1 Dodecano	+	-
7	p-cloroanilina	+	+
8	Hexadecano	+	-
9	2,4-di-tert-Butilfenol	+	+
10	N-heptadecanol-1	+	-
11	Ácido hexadecanóico, éster metílico.	+	-
12	cis-9-Tetradecen-1-ol	-	+
13	Ácido tridecanóico, éster metílico	-	+
14	Ácido 9-Octadecenóico (Z) -, éster metílico	+	+
15	Beclometasona	+	-
16	2-Pentanamina, 2,4,4-trimetil-	-	+
17	3-ciclohexeno-1-acetaldeído, α , 4-dimetil-	-	+
18	Bisfenol	-	+
19	Ácido giberélico	+	-
20	Efedrina	+	-
21	Ácido undecanóico, hidroxil-, lactona	-	+
Total		12	14

Anexo B5. Poluentes emergentes identificados em *Litopenaeus schmitti* em diferentes períodos sazonais (estiagem e chuvoso). Identificação realizada por Cromatografia gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa (CG/EM).

<i>Litopenaeus schmitti</i>			
Nº	Substâncias	Período de Estiagem	Período chuvoso
1	1-decanol	+	+
2	Etanol, 2-butoxi-	-	+
3	Nitrito sec-butílico	-	+
4	Ácido carbâmico, fenil éster	-	+
5	Fenol	-	+
6	Ftalano	+	+
7	Estireno	-	+
8	1 Dodecano	+	-
9	1-tetradecene	+	-
10	Hexadecano	+	-
11	N-heptadecanol-1	+	-
12	2,4-di-tert-Butilfenol	+	+
13	Benzofenona	-	+
14	Ácido hexadecanóico, éster metílico	+	-
15	Ácido 9-Octadecenóico (Z) -, éster metílico	-	+
16	Floxuridina	+	-
17	Efedrina	+	-
18	Bisfenol	+	+
19	Digitoxin	+	-
20	Metilamfetamina	-	+
21	Pregn-4-eno-3,20-diona, 11-hidroxi, (11 α) -	+	-
Total		13	12

Anexo B6. Poluentes emergentes identificados em *Mugil curema* em diferentes períodos sazonais (estiagem e chuvoso). Identificação realizada por Cromatografia gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa (CG/EM).

<i>Mugil curema</i>			
Nº	Substâncias	Período de estiagem	Período chuvoso
1	Etanol, 2-butoxi-	-	+
2	Ftalano	+	-
3	1 Dodecano	+	+
4	2-Propanamina, 2-metil-	-	+
5	Ácido decanóico, éster metílico	-	+
6	Tridecilamina	-	+
7	Ácido undecanóico, hidroxil-, lactona	-	+
8	1-tetradecene	+	-
9	p-cloroanilina	+	+
10	N-heptadecanol-1	+	+
11	2,4-di-tert-Butilfenol	+	+
12	Hexadecano	+	+
13	3-ciclohexeno-1-acetaldeído, α , 4-dimetil-	-	+
14	Benzamida, N, N-dietil-4-metil-	+	+
15	Fenol, p-terc-butil-	+	+
16	Efedrina	-	+
17	Benzofenona	+	-
18	Ácido giberélico	+	-
19	Ácido 9-Octadecenóico (Z) -, éster metílico	+	-
20	10-ácido undecenóico, éster metílico	+	+
21	Pregn-4-eno-3,20-diona, 11-hidroxi, (11 α) -	+	-
22	Etisterona	+	-
23	2-Pentanamina, 2,4,4-trimetil-	-	+
24	Floxuridina	+	-
25	Ciclo-hexeno, 1-metil-4- (1-metiletilideno) -	+	+
26	Digitoxin	+	+
Total'		18	18

CAPÍTULO 5

Análise de metais em tecidos e sedimentos em Estuário Tropical

Artigo publicado em *Regional Studies in Marine Science*

Eliane de Andrade Araújo Pereira^{a*}, William de Paiva^a, Joseline Molozzi^b, Wilton Silva Lopes

^aDepartamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Programa de Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba -UEPB, Campus I, R. Baraunas, Universidade, 58429-500, Campina Grande, Paraíba, Brasil

^bCentro Ciências Biológicas, Programa de Graduação em Engenharia Ambiental e Pós-graduação em ecologia e conservação, Universidade Estadual da Paraíba -UEPB, Campus I, R. Baraunas, Universidade, 58429-500, Campina Grande, Paraíba, Brasil

*Correspondente autor em: Departamento de Engenharia Ambiental e Sanitária do Estado da Paraíba-UEPB, Campus I, R. Baraunas, Universidade, 58429-500, Campina Grande, Paraíba, Brazil

Endereço de e-mail: eliane.ea@hotmail.com (E. A. A. Pereira).

Resumo

Concentrações de metais foram medidas para Al, As, Cd, Cr, Hg, Sr, Ni, Pb e Zn em sedimentos ao longo de nove sites em dois períodos (estiagem e chuvoso), e em tecidos de organismos para o período seco no Estuário do Rio Mamanguape no Brasil. O potencial de bioacumulação de metais em tecidos foi avaliada usando o fator de bioacumulação (BAF). O estuário sofre uma grande pressão antropogênica, principalmente pela cultura de cana-de-açúcar que é desenvolvida em suas redondezas. As concentrações de metais no sedimento foram diferentes de acordo com os períodos (estiagem e chuvoso) com $\alpha \leq 0,05$ de significância, com o período chuvoso apresentando as maiores concentrações. Correlações positivas entre as concentrações de metais e a granulometria (lodo e argila) foram encontradas para ambos os períodos. Concentrações máximas de As (9 mg/kg), Cr (513 mg/kg) e Ni (33.8 mg/kg) para o período seco, estiveram acima dos limites para valores estimados pelas agências internacionais e As (9 mg/kg) e Hg (0.13 mg/kg), estiveram também acima dos limites para o período chuvoso. A *Crassostrea rhizophorae* apresentou (868.1 mg/kg) de concentração de metais. Em *Anomalocardia flexuosa*, *C. rhizophorae*, *Litopenaeus schmitti* e *Mugil curema* as concentrações de Al, As, Cd, Cr, Hg, Sr, Ni and Zn estiveram acima dos limites estabelecidos pela legislação para consumo humano. O BAF mostrou bioacumulação de As, Cd, Hg, Ni e Zn na *A. flexuosa*; As, Cd, Sr e Zn na *C. rhizophorae*; Cd, Hg e Zn no *L. schmitti*; e Cd, Hg e Zn em *M. curema*. Conclui-se que de acordo com as agências internacionais, alguns metais encontrados no sedimento e em tecidos de organismos excederam os limites estabelecidos, indicando que o Estuário do Rio Mamanguape está sobre a influência de ações antropogênicas.

Palavras-chave: Fatores de bioacumulação, períodos sazonais, pesticidas, escoamento agrícola

5.1 Introdução

Estuários são caracterizados por uma variedade de condições ambientais dinâmicas, formando um gradiente ambiental com diferentes características físicas, químicas e biológicas, bem como salinidade, granulometria do sedimento e fauna (Barletta et al., 2016). Esses ecossistemas tem alta produtividade e são essenciais para a vida de muitos peixes, invertebrados e outros animais (Díaz-Jaramillo et al., 2010). Ecossistemas estuarinos são as principais vias de transferência de água, sedimento, nutrientes e poluentes aos oceanos. A maioria dos estuários na América do Sul enfrenta um desenvolvimento descontrolado de centros urbanos e industriais em seu entorno, além de uma vasta expansão da agricultura e aquacultura. A falta de saneamento básico e de gestão ambiental, altas cargas de nutrientes e a presença de poluentes ao longo do estuário causam mudanças hidrológicas (Barletta et al., 2018). Entre as substâncias perigosas, metais são prioritariamente poluentes graças à sua toxicidade, persistência e habilidade de serem incorporados na cadeia alimentar, resultando em sérios danos a biota aquática (Machado et al., 2017).

Atividades antropogênicas contribuem significativamente para o lançamento de metais no meio ambiente, através de processos industriais, mineração, efluentes domésticos, e da lixiviação das regiões de cultura de cana que utilizam agroquímicos. Esses poluentes tem a habilidade de precipitar e dissolver, portanto, suas concentrações podem aumentar ou diminuir, dependendo do processo de precipitação (Oliveira et al., 2011). Assim sendo, avaliar a distribuição de metais nos períodos sazonais (estiagem e chuvoso) contribui para o entendimento dos diferentes meios de dispersão desses elementos de acordo com a mudança sazonalidade (Tiwari et al., 2019). O sedimento, especialmente partículas de tamanho menor, servem como principais transportadores de metais (Sun et al., 2018). Em um estudo prévio conduzido no estuário do Mamanguape, (Alencar 2010) indicou que as concentrações de metais elevadas no sedimento pontuam a influência de fontes antropogênicas locais.

Cruz et al. (2013) encontraram altas concentrações de metais em sedimentos de silte e argila. Portanto, a granulometria juntamente com as análises químicas de metais podem explicar a distribuição paterna dos metais nos sedimentos (Sun et al., 2018). Algumas espécies ingerem material particulado e alguns organismos que vivem nos sedimentos, razão pela qual eles são chamados de sedimentívoros (Bergonci e Thomé, 2008). Desse modo, muitas substâncias danosas aos seres vivos são incorporados em seus tecidos, o que faz dos moluscos um grupo potencialmente perigoso para seus consumidores e bons indicadores

biológicos da qualidade da água e do sedimento. Consumo de peixe com altos níveis de metais pode ser cancerígeno, aumentando os níveis de risco à saúde humana (Singh et al., 2014). Estudos em organismos são necessários porque os metais presentes no ambiente podem bioacumular ao longo dos níveis tróficos. O fator de bioacumulação (BAF) é usado para medir o quanto um organismo pode bioacumular contaminantes do ambiente (sedimento, água e outros organismos) (Klavinš et al., 1998; US Epa, 2000; Voigt et al., 2014). Desse modo, para BAFs ≥ 1 a bioacumulação é considerada. Portanto, a utilização desse fator é importante para a medição da bioacumulação. A concentração dos contaminantes pode ser mesurada em todo o organismo ou em partes específicas do corpo (brânquias, fígado ou músculos), sendo assim, estudos da fauna associados com os sedimentos estuarinos podem prover informações importantes, considerando o processo de bioacumulação (Kwok et al., 2014).

Tempos de resistência e persistência são difíceis de interpretar para metais (Souza Machado et al., 2016) e não estão relacionados a toxicidade nos organismos e exposição do mesmo modo que contaminantes degradáveis, isso porque os metais não degradam através de suas formas iônicas. Entre os metais pesados, As, Cr, Hg, Pb, e Ni são comumente usados para medir a qualidade dos sedimentos aquáticos (Capello et al., 2016; Hosokawa et al., 2020). O Mercúrio é reconhecido como um dos poluentes com maior potencial tóxico e alta capacidade de bioacumulação em organismos e biomagnificação ao longo da cadeia alimentar, tendo um ciclo eficiente no ambiente, causando grande preocupação ambiental (Araujo, 2010b).

Os moluscos *Anomalocardia flexuosa* e *Crassostrea rhizophorae* (parte do sedimento da biota), camarões da família Penaeidae e peixes da família Mugilidae, são abundantes no Estuário do Rio Mamanguape e usados como fonte de comida e de renda. Portanto, é importante, para a saúde pública e ambiental, identificar os níveis de metais e tomar medidas para evitar riscos toxicológicos para a população através da ingestão dos organismos afetados. Desse modo, um entendimento dos processos, do comportamento e destino dos metais no meio ambiente é essencial para direcionar os planos de monitoramento de risco ambiental, levando em consideração que o estuário do Rio Mamanguape é parte de uma APA (Área de Proteção Ambiental). Os objetivos desse estudo foram avaliar a acumulação de metais (Al, As, Cd, Cr, Hg, Sr, Ni, Pb and Zn) no sedimento e em tecidos de organismos (*C. rhizophorae*, *A. flexuosa*, *Litopenaeus schmitti* and *Mugil curema*). Os períodos de amostragem (seco e chuvoso) foram considerados para o sedimento e somente o período seco para tecidos de

organismos. Também avaliamos a bioacumulação potencial de metais em tecidos de *C. rhizophorae*, *A. flexuosa*, *Litopenaeus schmitti* e *Mugil curema*, usando o fator de bioacumulação (BAF).

5.2 Material e métodos

5.2.1 Área de estudo

A amostragem foi realizada no estuário do Rio Mamanguape no estado da Paraíba em Dezembro de 2017, durante o período seco (10,9 mm de precipitação), e em Junho de 2018, durante o período chuvoso (73,8 mm de precipitação). O estuário está localizado no nordeste do Brasil, (6°43' - 6°51'S and 35°67' - 34°54'W) (Fig. 14), além de ter uma extensão norte-sul de 25 km, onde uma área de proteção ambiental (APA) foi instituída pelo Decreto No. 924 de 10 Setembro de 1993. De acordo com o sistema Köppen, o clima regional é quente e úmido, tipo As', com a temperatura do ar variando de 25 a 30°C. O período chuvoso ocorre de Fevereiro até Julho, e o período seco ocorre de Outubro até Dezembro (AESAs, 2017). O meses de Janeiro, Agosto e Setembro são períodos de transição entre os períodos chuvoso e seco. A APA do Rio Mamanguape tem uma área de 14.460 ha na mesoregião da zona de floresta, situada na costa norte do estado da Paraíba, cobrindo uma vasta expansão de praias, dunas, restingas, falésias, manguezais, ilhas e bancos de areia. Sua criação ocorreu para uma maior proteção, controle, uso sustentável dos recursos ambientais, e para a proteção do peixe-boi (*Trichechus manatus*). A região de Mamanguape continua tendo a maior área de manguezal na Paraíba, enquanto que 27% da área de município de Mamanguape é ocupada por plantações de cana-de-açúcar, localizadas ao redor do estuário e abrangendo campos de cultivo extensivo, substituindo áreas de floresta tropical. Ao redor dessa APA, Rodrigues et al. (2008) identificou um número de espalhadas fontes de poluição, bem como depósitos de despejo de resíduos sólidos ao longo da reserva, como também a disposição imprópria de esgoto doméstico dentro do estuário e o desenvolvimento de indústrias e de atividades de serviço público. A APA é o lar dos principais remanescentes de mangue do Nordeste do Brasil, a qual tem habitats naturais para a preservação das espécies endêmicas ameaçadas de extinção do Rio Mamanguape e do Rio Miriri, uma razão inicial para a criação dessa unidade de conservação (Rodrigues et al., 2008). Nessa região, há também o desenvolvimento de atividades de carcinicultura (*L. schmitti*).

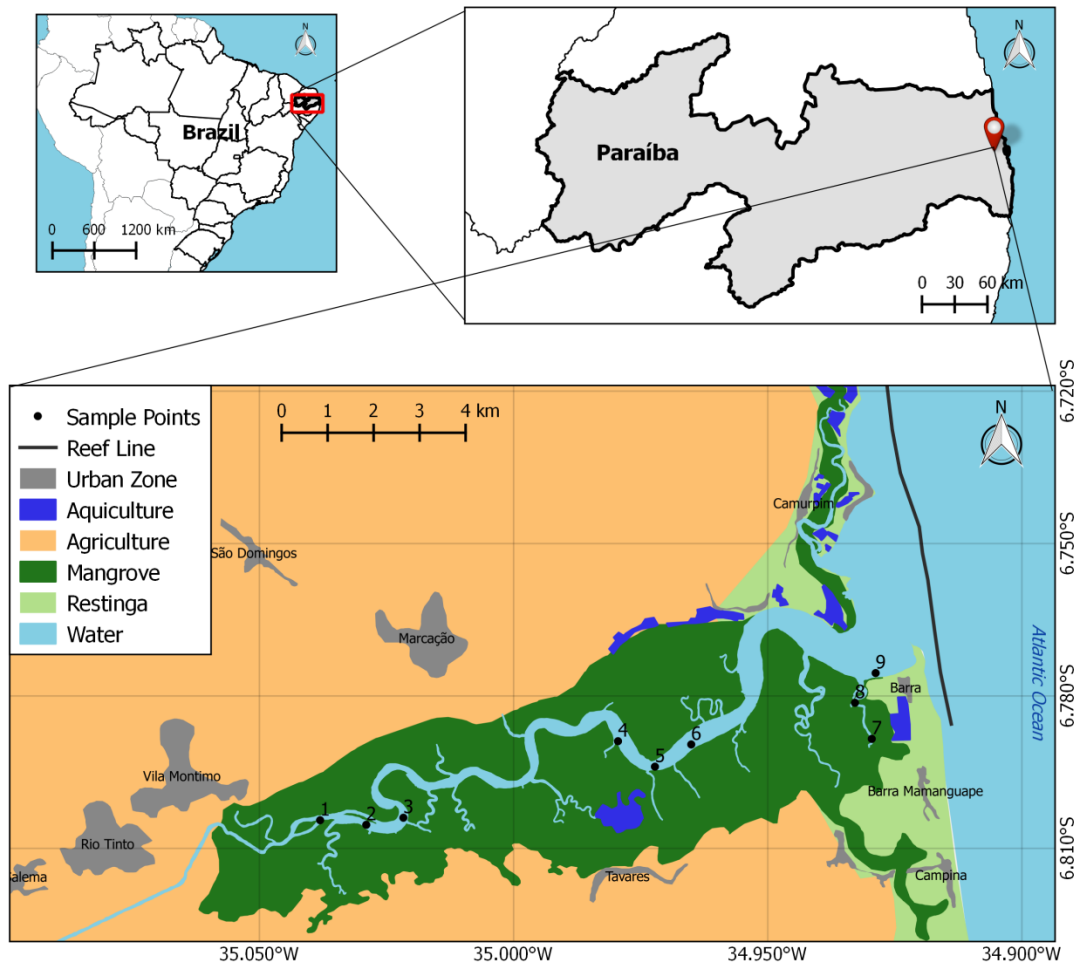


Fig. 14 Localização geográfica da área de estudo no Estuário do Rio Mamanguape, Paraíba-Brasil com os locais de amostragem: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9.

5.2.2 Procedimentos de campo e laboratório

5.2.2.1 Amostragem no sedimento

As amostras foram coletadas na zona de maré baixa em 9 sites ao longo do estuário, (Fig.14). Cada site foi georeferenciado (GPS GARMIN 60CSX), em um vértice previamente definido pelos autores, de acordo com as médias de gradiente de salinidade partindo de 25 e indo até 35 PSU. Um refratômetro de salinidade (modelo VX100SG) foi utilizado para determinar a salinidade de cada site de amostragem. A coleta de sedimento e o processamento ocorreram de acordo com a US EPA (2001). Amostras de sedimento foram coletadas a uma profundidade de 0-10 cm com o auxílio de um corer. As amostras foram armazenadas em sacos de polietileno previamente descontaminados com 10% de solução de HNO_3 . A cada site,

cinco amostras simples foram coletadas, compondo 1 kg de amostra composta. As amostras foram misturadas em uma bandeja de polietileno e as brânquias e escamas foram removidas, obtendo um total de 18 amostras, 9 durante o período chuvoso e 9 durante o período seco.

No laboratório, as amostras *in natura* foram secas à temperatura ambiente, pulverizadas e então quarterizadas. Para identificação posterior dos poluentes inorgânicos, uma subamostra de 100 g de cada amostra foi coletada. Subsequentemente, as amostras foram maceradas usando o almofariz e o pistilo e então passados em uma peneira de $\alpha < 63 \mu\text{m}$. Por fim, os analitos foram extraídos das amostras.

Amostras de sedimento foram também coletadas em cada site de amostragem para avaliar a composição granulométrica. Para isso, as amostras foram secas em um forno por 60°C por 72 h. As amostras foram então descomprimidas e agitadas em peneiras sobrepostas para classificação particular: argila ($< 63 \mu\text{m}$), silte (63-125 μm), areia média (250-500 μm) e areia grossa (500-1000 μm).

5.2.2.2 Amostragem nos organismos

As amostras dos organismos usadas nesse estudo foram coletadas durante o período seco (Dezembro de 2017). Amostras de *A. flexuosa* foram coletadas nos sites 8 e 9; *C. rhizophorae* nos sites 1, 2 e 3; *L. schmitti* foi adquirido em uma fazenda de camarões próxima ao site 7 e *M. curema* foi coletado ao longo do estuário (Fig. 14). As amostras foram então armazenadas a 4°C no campo e transportadas em resfriadores para as instalações do laboratório para armazenamento a -20°C . Os parâmetros morfométricos dos organismos foram gravados com um caliper digital (INOX 0-150 mm). Os bivalves foram abertos *in natura* com o uso de uma espátula de aço inoxidável, e somente a carne foi usada para as determinações dos analitos de interesse. Para *C. rhizophorae*, 40 espécimes foram usadas com tamanho variando de 5-10 cm. Para *A. flexuosa* 360 espécimes foram utilizados, onde eles foram classificados por classes de largura da válvula, nomeadamente de 1,0 até 2,0 (n 120), 2,1 até 2,4 (n 120) e $> 2,4$ cm (n 120).

Amostras do camarão *L. schmitti* as quais mediam 9 cm de comprimento, foram também divididas em camarão completo (exoesqueleto e cefalotórax), camarão semi-completo (com exoesqueleto sem cefalotórax), e camarão simples (sem cefalotórax e exoesqueleto), 20 espécimes foram utilizadas para cada classe.

O peixe foi ordenado em pequeno, médio e grande, medindo ≤ 16 , 17-27 e 28-33 cm, respectivamente. O peixe foi filetado, e somente as brânquias, fígado e tecidos musculares foram utilizados. Para cada classe de tamanho de peixe, 800 g de amostra foram colhidas. Finalmente, as amostras de animais foram secas em um forno a 65°C por 48 horas.

Nós obtivemos uma licença para realizar a pesquisa e a coleta das amostras através de autorização concedida pela licença permanente do Ministério do Meio Ambiente, Instituto Chico Mendes para Conservação da Biodiversidade e Autorização do Sistema de Informação de Biodiversidade (ICMBio/SISBIO), # 58456-1/58456-2). Essa autorização está em conformidade com a Decisão Normativa nº 03/2014.

5.2.3 Identificação e quantificação da concentração de metais no sedimento e em tecidos de organismos através de ICP-OES/ICP-MS.

As amostras foram digeridas com água régia (HNO_3 mais HCl , 1:3), 18 ml por 0.25 g de amostra. A digestão foi realizada em um bloco de digestão e a mistura foi então filtrada. O método para digestão das amostras foi de acordo à US EPA , método N° 3050B (US EPA, 2001) e 3051A (US EPA, 2007). As técnicas usadas para identificação e quantificação de metais foram: espectrometria de emissão óptica de plasma acoplada indutivamente (ICP-OES) para analisar Al, Cr, Sr, Ni e Zn e espectrometria de massa de plasma acoplada indutivamente (ICP-MS) para analisar As, Cd, Hg e Pb. No presente estudo, dois modelos de emissão de espectro óptico e dois modelos de espectrometria de massa foram utilizados, ICP-OES: Optima 7300DV e 5300DV e ICP-MS: Nex Ion 300X e Elan DRC II.

Para estimar a variabilidade aceitável para cada elemento, nós utilizamos o conceito de Thompson (1988). O controle de qualidade para as amostras e nos processos analíticos se deu pela inclusão de brancos de preparação e brancos analíticos. Os materiais de referência certificados; as duplicatas e as réplicas analíticas foram avaliadas para todas as amostras.

5.2.4 Bioacumulação de metais

A bioacumulação foi mesurada em *A. flexuosa*, *C. rhizophorae*, *L. schmitti* e *M. curema* através do fator de bioacumulação (BAF) de acordo com Klavinš et al. (1998), US EPA (2000), Kwok et al. (2014) e Voigt et al. (2014). O cálculo do BAF considerou somente o período seco de amostragem, para organismos e sedimento. A bioacumulação é positiva

quando as concentrações de metais no organismo são maiores que as concentrações de metais no sedimento. Portanto, para valores ≥ 1 , a bioacumulação é considerada (Eq. 1),

$$\text{BAF} = C_b/C_s \quad (\text{Eq.1})$$

onde: C_b é a concentração de metais no organismo e C_s é a concentração de metais no sedimento. O cálculo do BAF considerou somente as concentrações do sedimento de acordo com os sites onde as amostras dos organismos foram coletadas.

5.2.5 Análise de dados

Uma análise não paramétrica PERMANOVA foi realizada para determinar se no local haviam diferenças entre as concentrações de metais no sedimento, entre os diferentes períodos sazonais (estiagem e chuvoso), considerando testes com 9999 permutações e nível de significância de $\alpha < 0,05$. O software utilizado foi o PRIMER + PERMANOVA 6.0. A distância euclidiana foi utilizada como medida de dissimilaridade entre os sites. Correlações entre os componentes granulométricos e o metais foram avaliadas considerando o coeficiente de Pearson, usando o pacote corplot (Wei et al., 2017) no software R, versão 3.5.2 (R Core Team, 2018).

5.3 Resultados e Discussão

5.3.1 Composição granulométrica e concentração de metais no sedimento

As maiores proporções de sedimento distribuídas ao longo do estuário foram de areia grossa e areia média, com 21,6% e 16,1% para o período seco e 28% e 22,7% para o período chuvoso, respectivamente. Silte e argila estavam distribuídas ao longo do estuário conforme a análise granulométrica. Os percentuais máximos de silte e argila, para o período seco, estiveram presentes nos sites 3-8 e para o período chuvoso, nos sites 2, 3, 5-8. Entretanto, para o site 4, durante o período seco, os percentuais de silte (26,4%) e argila (4,6%) foram maiores. Durante o período chuvoso os maiores percentuais de silte estiveram presentes no site 6 (31,2%) e argila (7,3%) no site 8. Os percentuais mínimos de silte e argila foram encontrados nos sites 1, 2 e 9, para o período seco, e nos sites 1, 4 e 9 para o período chuvoso. Porém, para

o site 7, durante o período chuvoso, os percentuais de silte (16%) e argila (1,7%) foram menores que no período seco (19,4%) e (4,1%), respectivamente (Figura 15).

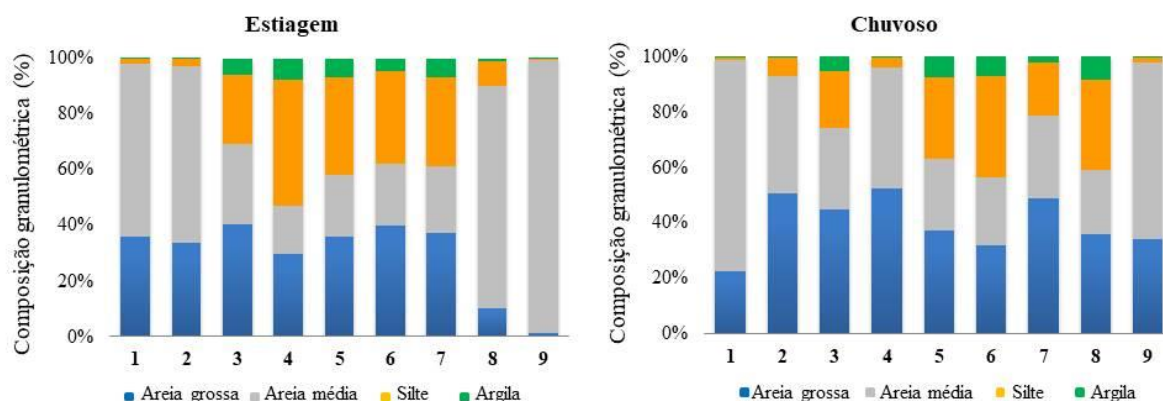


Figura 15 Composição granulométrica da areia grossa, areia média, silte e argila, ao longo dos sites no sedimento do estuário do Rio Mamanguape (Brasil) durante o período seco e chuvoso.

As concentrações de metais foram diferentes nos sedimentos com $\alpha < 0,05$ de significância entre os períodos chuvoso e seco. Os metais Al, Cd, Hg, Ni, Pb e Zn (Tabela 7) tiveram as mais altas concentrações no sedimento para o período chuvoso. Os sites (3-8) apresentaram as maiores concentrações de metais para ambos os períodos (estiagem e chuvoso) (Anexo C). Esses sites (3-8) também apresentaram a maior porcentagem de silte e argila (Fig.15).

As concentrações de As (máximo de 9 mg/kg e mínimo de 1 mg/kg) e Cr (máximo de 513 mg/kg e mínimo de 18 mg/kg) estão acima dos limites estabelecidos pela Agência Canadense de Meio Ambiente (CCME, 2002) para o período seco e As (máximo de 9 mg/kg e mínimo de 1 mg/kg) e Hg (máximo de 0,13 mg/kg e mínimo de 0,01 mg/kg) para o período chuvoso (Tabela 7). As, Cr e Ni (máximo de 33,8 mg/kg e mínimo de 5,2 mg/kg) estiveram acima dos valores de diretrizes propostos pela NOAA Programa Nacional de Status e Tendências (Long et al., 1995) para ambos os períodos (Tabela 7).

Tabela 7. Médias, medianas, mínimas e máximas de concentração, $n=18$ para todos os metais (9 período seco e 9 período chuvoso). Nível de Efeito Limiar/Nível Provável de Efeito (TEL/PEL), Efeitos de Alcance-Baixo/Efeitos de Alcance Médio (ERL/ERM) e Nível Mínimo de Risco (MRLs) valores de referencia de metais para amostras do sedimento no estuário do Rio Mamanguape (mg/kg, dw), durante o período seco e chuvoso.

Metals (mg/kg, d.w)	Estiagem				Valores de referência				
	Media	Mediana	Min	Max	TEL	PEL	ERL	ERM	MRLs
Al	9144.44	12700	700	17300	*	*	*	*	7000 - 100000
As	5.44	6	1	9	7.24 (3)	41.16	8.2 (3)	70	
Cd	0.04	0.05	0.01	0.08	0.7	4.2	1.2	9.6	
Cr	172.78	40	18	513	52.3	160 (3)	81	370 (2)	
Hg	0.05	0.05	0.01	0.07	0.13	0.7	0.15	0.71	
Sr	238.64	329.7	8.1	546.8	*	*	*	*	
Ni	14.01	11.7	5.2	33.8	*	*	20.9 (1)	51.6	
Pb	8.82	10.8	2	15.6	30.2	112	46.7	218	
Zn	32.67	38	10	70	124	271	150	410	
Metals (mg/kg, d.w)	Chuvoso				Valores de referência				
	Media	Mediana	Min	Max	TEL	PEL	ERL	ERM	MRLs
Al	21911.11	26300	1000	31300	*	*	*	*	7000 - 100000
As	4.89	6	1	9	7.24 (1)	41.16	8.2 (1)	70	
Cd	0.06	0.07	0.01	0.11	0.7	4.2	1.2	9.6	
Cr	40.33	49	9	51	52.3	160	81	370	
Hg	0.08	0.09	0.01	0.13	0.13 (1)	0.7	0.15	0.71	
Sr	111	73.7	8.5	475.1	*	*	*	*	
Ni	13.39	16.9	1.3	18.5	*	*	20.9	51.6	
Pb	16.31	20.3	1.7	22.3	30.2	112	46.7	218	
Zn	52.89	61	2	80	124	271	150	410	

Os números em parênteses são o número de excessos de cada diretriz, * indica a ausência de valores de referência, Nível de Efeito Limiar/Nível de Efeito Provável – TEL/PEL (CCME, 2002), Efeitos de Alcance-Baixo/Efeitos de Alcance Médio - ERL/ERM – NOAA (Long et al., 1995), Níveis Mínimos de Risco – MRLs (ATDSR, 2011).

As concentrações de As no sedimento se encontraram acima da TEL e da ERL para ambos os períodos, com valores máximos de 9 mg/kg (Tabela 7). Efeitos para As foram observados em concentrações partindo de 8,2 mg/kg, de acordo com a ERL. Alguns agroquímicos bem como o herbicida arsenato de metano monossódico (MSMA), do grupo químico dos organoarsênicos, são amplamente utilizados em culturas de cana-de-açúcar. O ingrediente ativo MSMA é classificado pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), N. 84, de 15 de Outubro de 1996, como muito perigoso, recobrando o potencial para danos ambientais. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) expediu uma nota técnica em 2002 para a reavaliação toxicológica do ingrediente ativo MSMA pois, sendo um elemento orgânico, poderia causar riscos à saúde humana.

A concentração máxima de Al (31300 mg/kg) para o período chuvoso encontrada nesse estudo pode ser considerada alta quando comparada ao estudo conduzido por Tyler

Mehler et al. (2019), onde os autores encontraram concentrações entre 2460 e 23100 mg/kg em sedimentos aquáticos de minas desativadas de extração de metal na Tasmânia, Austrália.

No presente estudo, o período chuvoso apresentou concentrações máximas de Hg (0,13 mg/kg) comparadas ao período de estiagem de 0,07 mg/kg. Em adição, a queima dos campos, durante o corte da cana, acelera o processo de remobilização do Hg do solo para a atmosfera, contribuindo para a ampla distribuição desse elemento. A correlação entre as concentrações de metais para silte e argila foram maiores durante o período seco, Cr (-0,76 para silte e -0,78 para argila) e Ni (-0,38 para silte e -0,34 para argila), as quais apresentaram correlações negativas para o período de estiagem. Todos os metais apresentaram correlações positivas para o período chuvoso. Al e As foram os metais que apresentaram as maiores correlações com o silte e a argila durante o período de estiagem.

O As apresentou mais correlação durante o período chuvoso se comparado ao período seco. Devido aos processos de adsorção, os metais tendem a acumular em sedimentos de partículas de tamanhos menores, explicando o quanto as análises granulométricas são importantes e podem revelar muito sobre a distribuição dinâmica dos poluentes (Gier e Johns, 2000). Desse modo, grandes correlações de metais foram observadas em frações de silte e argila para os dois períodos de amostragem (estiagem e chuvoso) (Figura 16). Metais são tipicamente concentrados em sedimentos finos, devido em parte à sua área de superfície especificamente alta e também à capacidade de adsorção e de atração iônica de pequenas partículas (Gao et al., 2018).

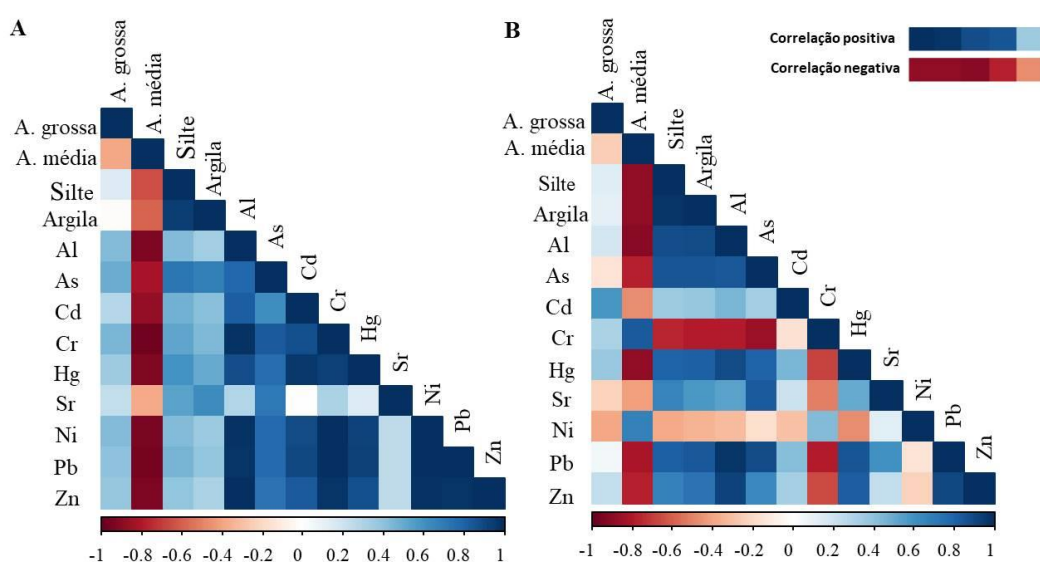


Fig. 16 Correlações entre as concentrações de metais e a granulometria do sedimento durante os períodos de amostragem **A** seco e **B** chuvoso no estuário do Rio Mamanguape-Brasil.

5.3.2 Concentração de metais em tecidos de *A. flexuosa*, *C. rhizophorae*, *L. schmitti* e *M. curema*

Os mesmos metais encontrados no sedimento foram também identificados em tecidos de *A. flexuosa* e *C. rhizophorae*, *L. schmitti* e *M. curema*. Em *Anomalocardia flexuosa*, *C. rhizophorae*, *Litopenaeus schmitti* e *Mugil curema* as concentrações de Al, As, Cd, Cr, Hg, Sr, Ni e Zn estiveram acima dos limites estabelecidos pela legislação para consumo humano (Tabela 8). De acordo com os valores de BAF, as concentrações de As, Cd, Ni, Hg e Zn em *A. flexuosa*; As, Cd, Sr e Zn em *C. rhizophorae*; Cd, Hg e Zn em *L. schmitti*; e Cd, Hg e Zn em *M. curema* (Tabela 8), indicaram bioacumulação (Klavinš et al., 1998; Voigt et al., 2014).

Altos montantes de Al no sedimento (700-17.300 mg/kg) e baixos montantes nos organismos podem estar relacionados às propriedades desse elemento, pois geralmente o Al não é bioacumulável, dado que a maior parte do Al presente nos sedimentos finos (aqueles que são ingeridos principalmente pelos organismos filtradores) é de silicatos de Aluminos. Essas partículas não são incorporadas pelo organismo em seus tecidos, entretanto, a biomagnificação não é esperada para ocorrer em cadeias alimentares devido a sua toxicidade para vários organismos aquáticos e o Al não é facilmente incorporado no corpo do animal e continua sendo excretado em sua fase juvenil (Rosseland et al., 1990). Todavia, *A. flexuosa* foi o único organismo que mostrou uma concentração maior de Al. Concentrações variaram de acordo com a classe morfométrica de 1-2, 2,1 – 2,4 e > 2.4 cm com 100, 200 e 200 mg/kg, respectivamente (Tabela 8). De acordo com a Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças, a bioacumulação de Al pode causar efeitos negativos durante o desenvolvimento neurológico e dos órgãos do sistema nervoso, com o máximo de 1 mg/kg de massa corporal recomendada por semana, segundo a Organização Mundial de Saúde.

Tabela 8 Concentrações de metais no período seco para *Anomalocardia flexuosa* (n=360, 120 por classe), *Crassostrea rhizophorae* (n=40), *Litopenaeus schmitti* (n=60, 20 por classe) e *Mugil curema* (2400g, 800g por tamanho) tecidos, resultados expressados em mg/kg, d.w.

Organismos	Concentração de metal mg/kg, d.w								
	Al	As	Cd	Cr	Hg	Sr	Ni	Pb	Zn
<i>A. flexuosa</i>									
1.0-2.0 cm	100*	<u>8</u> * (2)	0.07 * (7)	17*	0.04 (2)	91.3*	7.6* (0)	0.7	76* (5)
2.1-2.4 cm	200*	<u>9</u> * (2)	0.07 * (7)	30*	0.05 (3)	75.8*	14.1*(1)	0.6	61* (4)
> 2.4 cm	200*	<u>10</u> * (3)	0.12 * (17)	34*	0.05 (3)	84.4*	15.7*(1)	0.9	68* (5)
<i>C. rhizophorae</i>									
5-10 cm	100*	<u>5</u> * (2)	0.29 * (6)	9*	0.01	124*(6)	3.9*	0.4	623* (18)
<i>L. schmitti</i>									
Camarão completo	100*	3*	0.03 *	2*	0.11 (2)	197*	0.5*	0.2	65* (2)
Camarão semi-completo	100*	3*	0.01 *	1*	0.16 (2)	146*	0.5*	0.2	61* (2)
Camarão simples	100*	3*	0.17 * (2)	3*	0.15 (2)	19.4*	0.7*	0.3	55* (1)
<i>M. curema</i>									
≤16 cm	100*	2*	0.05 * (1)	5*	0.06 (1)	34.4*	1*	0.8	43* (1)
17-27 cm	100*	1*	0.01 *	3*	0.04 (1)	25.9*	0.5*	0.3	44* (1)
28-33 cm	100*	2*	0.01 *	13*	0.06 (1)	105*	4.2*	0.3	39* (1)

*indica os valores de referência de acordo com o MRLs (ATSDR, 2011; ATSDR, 2020; WHO, 2012), os números sublinhados indicam os valores de referência de acordo com a (ANVISA, 2013), os números em negrito indicam os valores de referência de acordo com a TWI (EFSA, 2011; EFSA, 2012; FAO/WHO, 2011), os números em parênteses indicam os valores de BAF.

As concentrações de As para *A. flexuosa* (todas as classes de tamanho) e *C. rhizophorae* se encontraram acima dos limites (1 mg/kg) autorizados pela Agência Nacional de Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA – Resolução da Diretoria Colegiada No. 42, de 29 de Agosto de 2013), a qual proporciona para o MERCOSUL – Regulação Técnica em Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. Todavia, níveis de As em algumas amostras de tecido excederam os parâmetros brasileiros, arsênicos em frutos do mar estão presentes em sua forma orgânica não-tóxica (Edmonds e Francesconi, 1993). As concentrações mais altas de As foram observadas em *A. flexuosa* na maior classe de tamanho (≥2,4 cm) com 10 mg/kg, *C. rhizophorae* 5 mg/kg, *L. schmitti* para todos os tamanhos 3 mg/kg, e *M. curema* 2 mg/kg nas classes ≤16 cm e 28-33 cm.

De acordo com a ATSDR (2020), os limites mínimos de risco para ingestão aguda de As são de 0,005 mg/kg/dia e a exposição oral aguda a altas doses de As inorgânico pode causar vômito, diarreia, efeitos cardiovasculares e encefalopatia. Os níveis mínimos de risco

(MRLs) para exposição oral aguda de 0,005 mg/kg/dia e intermediária de 0,0003 mg/kg/dia de As causam efeitos como: hiperpigmentação e hiperqueratose, verrugas, e neuropatia periférica. Existe um risco aumentado de câncer de pele, bexiga e pulmão em humanos (ATSDR, 2020). O Zn foi o elemento que mostrou a maior concentração para ostra (*C. rhizophorae*) com 623 mg/kg (Tabela 8). As MRLs para ingestão de Zn por humanos são de 0,3 mg/kg/dia (ATSDR, 2020). A exposição a altas doses orais de Zn pode resultar em irritação gastrointestinal, câibras abdominais, vômito e diarreia em humanos. As concentrações de Zn encontradas nesse estudo, especialmente na ostra (*C. rhizophorae*), podem ser devidas à presença de proteínas de ligação a metais ricos em cisteína que estão presentes nos tecidos de bivalves (Ng et al., 2007). Estudos nas espécies de ostra *Saccostrea cucullata*, *Isognomon alatus*, *C. angulate* e *C. hongkongensis* encontraram altas quantidades de Zn (He et al., 2016).

Litopenaeus schmitti, para todas as classes, foi o organismo que apresentou as maiores concentrações de Hg e Sr (Tabela 8). Depois da *A. flexuosa* para todas as classes morfométricas, o peixe *M. curema* foi o organismo que mostrou a maior concentração de Cr em relação aos outros organismos estudados. A ocorrência de Cr nesse organismo (*M. curema*) pode ser explicada levando em conta seus hábitos alimentares e por se alimentar de invertebrados pequenos e tendo se adaptado a filtrar a matéria orgânica suspensa na coluna de água, pois se alimenta dos fundos lodosos. Kwok et al. (2014) encontrou valores menores que os nossos quando analisada a tilapia de Mozambique (*O. mossambicus*), com concentrações de Cr (máximo de 2,48 mg/kg e mínimo de 1,66 mg/kg) para todas as classes de tamanho. Para o Zn, esses autores encontraram concentrações similares de 21,2-45,9 mg/kg como no presente estudo. Devido as consequências do consumo de Pb para a saúde, a FAO/WHO (2017) estabeleceu um limite máximo para Pb em peixe de 0,3 mg/kg de peso úmido, um valor próximo ao valor encontrado nesse estudo, o qual teve 0,2 mg/kg para peixe (*M. curema*) para a classe menor de tamanho (≤ 16 cm). A ordem de aumento da bioacumulação nos organismos estudados durante o período seco, para os nove elementos estudados, foi de *C. rhizophorae* > *A. flexuosa* > *L. schmitti* > *M. curema* com 868,1, 368,16, 287,14 e 208,61 mg/kg, respectivamente (Fig. 17). Quanto ao nível de concentração dos elementos, a ostra de mangue (*C. rhizophorae*) mostrou uma alta concentração em relação aos nove elementos estudados, com uma concentração total de 868,1 mg/kg.

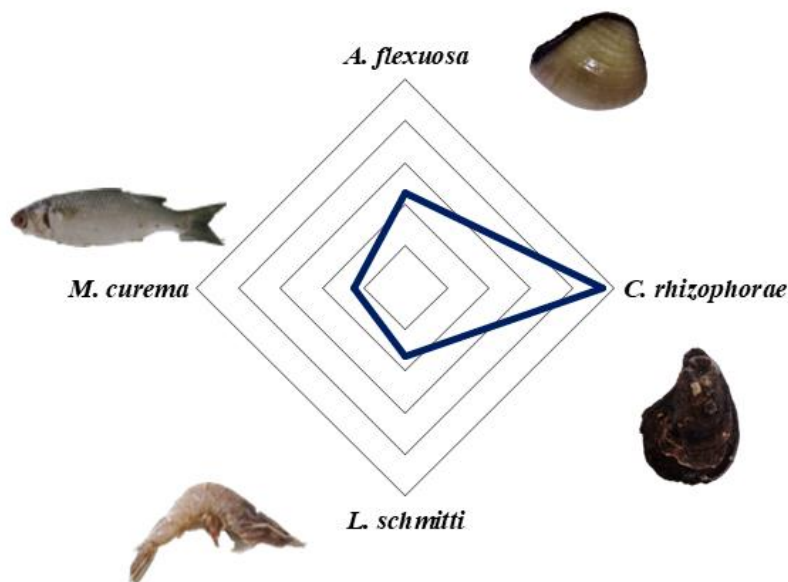


Fig. 17 As concentrações de metal em tecidos de *A. flexuosa*, *C. rhizophorae*, *L. schmitti* e *M. curema*. Valores expressados em mg/kg, d.w. As menores concentrações estão representados no centro do gráfico, e as maiores nas extremidades.

5.4 Conclusão

As concentrações de metais nos sedimentos variaram de acordo com os períodos (seco e chuvoso). As maiores concentrações de metais no sedimento foram observadas no período chuvoso. Correlações entre as concentrações de metais e granulometria de sedimentos finos foram encontradas para ambos os períodos amostrais, com exceção do Cr e Ni para o período chuvoso. Essa observação pode indicar que os metais estudados tenderam a se depositar em sedimentos mais finos. Os metais As e Cr, estiveram acima dos valores de referência TEL e PEL, Cr e Ni pela ERL e ERM para o período seco. Entretanto, para o período chuvoso o Hg também se apresentou acima dos limites para a TEL. As concentrações de metais nos tecidos dos organismos em ordem decrescente foram *C. rhizophorae* > *A. flexuosa* > *L. schmitti* > *M. Curema*. Porém, concentrações de As estiveram acima dos padrões estabelecidos pela legislação brasileira para consumo humano, sendo encontrado em *A. flexuosa* e *C. rhizophorae*. Elevados níveis de Zn também foram encontrados em *C. rhizophorae* e podem causar riscos à saúde humana. Entre os nove metais determinados, seis apresentaram BAFs ≥ 1 (As, Cd, Hg, Sr, Ni e Zn): As, Cd, Hg, Ni, e Zn em *A. flexuosa* e *L. schmitti*; As, Cd, Sr, Hg e Zn em *C. rhizophorae*; Cd, Hg, e Zn em *M. curema*. As concentrações encontradas para As,

Cr, e Hg em sedimentos podem ser originadas de fontes antropogênicas que são desenvolvidas ao longo do estuário, a distribuição inadequada das áreas de cultivo extensivo de cana-de-açúcar, bem como as atividades desenvolvidas na bacia hidrográfica do estuário. De acordo com as altas concentrações de metais no sedimento e nos organismos, bem como o BAF encontrado, é possível verificar os elevados níveis de risco à biota estuarina e seres humanos que consomem os organismos que foram estudados no estuário do Rio Mamanguape.

Referências

- Aesa, 2018. Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado da Paraíba. Precipitação média das Bacias no mês de 12/2017-06/2018. <http://www.aesa.pb.gov.br/aesa-website/meteorologia-chuvas/?formdate=2019-08-26&produto=bacia&periodo=mensal> (Accessed 12 April 2017).
- Alencar, A.E.B., 2010. Caracterização batimétrica sedimentológica e geoquímica do estuário do Rio Mamanguape - PB. UFPB, Pernambuco.
- Anvisa - Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Brasil), 2002. Nota técnica: Reavaliação toxicológica do ingrediente ativo MSMA. http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117761/NT_MSMA_FINAL_3.pdf/4b05e6fd-52b8-41f0-9de8-9e0775014af9 (Accessed 25 March 2020).
- Araujo, B.F., Carvalho, C.E.V., Andrade, D.R., Gomes, R.S., Souza, C.T., 2010. Distribuição de mercúrio total em tecido muscular de *Hypostomus affinis* (Steindachner, 1877) e *Hypostomus c.f. luetkini* (Barlenger, 1887) do Rio Muriaé, Itaperuna-RJ. J. Braz. Soc. Ecotoxicol. 5, 49–54. <https://doi.org/10.5132/jbse.2010.01.008>.
- ATSDR- Agency for Toxic Substances and Disease Registry US, 2011. Minimal Risk Levels (MRLs). <https://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/toxguide-22.pdf> (Accessed 02 January 2019).
- ATSDR- Agency for Toxic Substances and Disease Registry US, 2020. Minimal Risk Levels (MRLs) <https://www.atsdr.cdc.gov/mrls/pdfs/ATSDR%20MRLs%20-%20March%202020%20-%20H.pdf> (Accessed 03 January 2019).
- Barletta, M., Cysneiros, F.J.A., Lima, A.R.A., 2016. Effects of dredging operations on the demersal fish fauna of a South American tropical–subtropical transition estuary. J. of Fish Biol. 89, 890-920. <https://doi.org/10.1111/jfb.12999>.
- 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. Sci. Total Environ. 651, 1199–1218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.276>.

- Bergonci, P.E., Thomé, J.W., 2008. Vertical distribution, segregation by size and recruitment of the yellow clam *mesodesma mactroides* deshayes, 1854 (Mollusca, Bivalvia, Mesodesmatidae) in exposed sandy beaches of the Rio Grande do Sul state, Brazil. *Braz. J. Biol.* 68, 297–305. <https://doi.org/10.1590/S1519-69842008000200010>.
- Capello, M., Cutroneo, L., Consani, S., Dinelli, E., Vagge, G., Carbone, C., 2016. Marine sediment contamination and dynamics at the mouth of a contaminated torrent: The case of the Gromolo Torrent (Sestri Levante, north-western Italy). *Mar. Poll. Bull.* 109, 128–141. doi:10.1016/j.marpolbul.2016.06.010.
- CCME Canadian Council of Ministers of the Environment, 2002. Sediment Quality Index 1.0. <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/en/index.html#void> (Accessed 05 May 2019).
- Cruz, M.A.S., Oliveira, L.T.S.S., Lima, L.G.L.M., Jesus, T.B., 2013. Caracterização granulométrica e mineralógica dos sedimentos como suporte para análise de contaminação ambiental em nascentes do rio Subaé, Feira de Santana (BA). *Geochimica Brasiliensis.* 27, 49-62. <https://doi.org/10.21715/gb.v27i1.339>.
- Díaz-Jaramillo, M., Ferreira, J.L., Amado, L.L., Ventura-lima, J., Martins, A., Retamal, M.R., Di, M., Barra, R., Monserrat, J.M., 2010. Biomonitoring of antioxidant and oxidative stress responses in *Perinereis gualpensis* (Polychaeta : Nereididae) in Chilean estuarine regions under different anthropogenic pressure. *Ecotox Environ Safe.* 73, 515–523. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2009.12.004>.
- Edmonds, J.S., Francesconi, K.A., 1993. Arsenic in seafoods: Human health aspects and regulations. *Marine Poll. Bull.* 26, 665–674. doi:10.1016/0025-326x(93)90549-y.
- EFSA European Food Safety Authority, 2011. CONTAM Panel (Panel on Contaminants in the Food Chain). Scientific Opinion on tolerable weekly intake for cadmium. *EFSA J.* 9, 1-19. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2011.1975>.
- EFSA European Food Safety Authority, 2012. CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain). Scientific Opinion on the risk for public health related to the presence of mercury and methylmercury in food. *EFSA J.* 10, 1-241. doi:10.2903/j.efsa.2012.2985.
- FAO/WHO Food and Agriculture Organisation/World Health Organization, 2011. Avaliation of certain food additives and contaminants, Geneva. https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44515/WHO_TRS_960_eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y (Accessed 05 May 2019).
- FAO/WHO Food and Agriculture Organisation/World Health Organization, 2017. Joint FAO/WHO Food standards programme Codex committee on contaminants in foods. http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/es/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252FMeetings%252FCX-735-11%252FWD%252Fcf11_INF01x.pdf (Accessed 03 May 2019).
- Gao, J., Shi, H., Dai, Z., Mei, X., Zong, H., Yang, H., Li, S., 2018. Linkages between the spatial toxicity of sediments and sediment dynamics in the Yangtze River Estuary and

- neighboring East China. *Environ. Pollut.* 233, 1138–1146. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.023>.
- Gier, S., Johns, W.D., 2000. Heavy metal-adsorption on micas and clay minerals studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Appl. Clay Sci.* 16, 289–299. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00004-1](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00004-1).
- He, M., Lei, C.K., Li, T.H., 2016. Bioaccessibility and health risk assessment of Cu, Cd, and Zn in “Colored” Oysters. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 70, 595–606. <https://doi.org/10.1007/s00244-015-0194-z>.
- Hosokawa, S., Naito, R., Nakamura, Y., 2020. Spatial patterns of concentrations of Cu, Zn, Cd, and Pb in marine sediments from Japanese port areas. *Reg. Stud. Mar. Sci.* 35, 101135. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101135>.
- IBAMA Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Portaria Normativa IBAMA n.84, de 15 de outubro de 1996. http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/mma_ibama/1996/prt0084_15_10_1996.html (Accessed 26 March 2020).
- Kļaviņš, M., Briede, A., Parele, E., Rodinov, V., Kļaviņa, I., 1998. Metal accumulation in sediments and benthic invertebrates. *Chemosphere* 36, 3043–3053. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00010-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00010-1).
- Kwok, C.K., Liang, Y., Wang, H., Dong, Y.H., Leung, S.Y., Wong, M.H., 2014. Bioaccumulation of heavy metals in fish and Ardeid at Pearl River Estuary, China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 106, 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.04.016>.
- 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. *Environ. Manage.* 19, 81–97. <https://doi.org/10.1007/BF02472006>.
- Machado, K.S., Ferreira, P.A., Rizzi, J., Figueira, R., Froehner, S., 2017. Spatial and Temporal Variation of Heavy Metals Contamination in Recent Sediments from Barigui River Basin, South Brazil. *Environ. Pollut. Clim. Chang.* 01, 1–9. <https://doi.org/10.4172/2573-458X.1000108>.
- Ng, T.Y., Rainbow, P.S., Amiard-triquet, C., Amiard, J.C., Wang, W., 2007. Metallothionein turnover, cytosolic distribution and the uptake of Cd by the green mussel *Perna viridis* 84, 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2007.01.010>.
- Oliveira, D., Oliveira, R.C.B., Marins, R.V., 2011. Review Trace Metals Dynamics in Soil and Estuarine Sediment as a Major Factor Controlling Contaminants Contribution to the Aquatic Environment. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20110014>.
- R Core Team, 2018. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/> (Accessed 03 Mrch 2019).
- Rodrigues, G.S., Rodrigues, I.A., Buschinelli, C., Queiroz, J.F., Frighetto, R.T.S., Antunes, L.R., Neves, M.C.M., Freitas, G.L., Romana, R.B., 2008. Gestão Ambiental Territorial na

- Área de Proteção Ambiental da Barra do Rio Mamanguape (PB). J https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPMA/7706/1/boletim_50.pdf (Accessed March 2017)
- Rosseland, B.O., Eldhuset, T.D., Staurnes, M., 1990. Environmental effects of aluminium. *Environ. Geochem. Hlth.* 12, 1-2, 17–27. doi:10.1007/bf01734045.
- Singh, A.K., Srivastava, S.C., Verma, P., Ansari, A., Verma, A., 2014. Hazard assessment of metals in invasive fish species of the Yamuna River, India in relation to bioaccumulation factor and exposure concentration for human health implications. *Environ. Monit. Assess.* 186, 6 3823–3836. doi:10.1007/s10661-014-3660-6.
- Souza Machado, A.A., Spencer, K., Kloas, W., Toffolon, M., Zarfl, C., 2016. Metal fate and effects in estuaries: A review and conceptual model for better understanding of toxicity. *Sci. Total Environ.* 541, 268–281. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.045>.
- Sun, X., Fan, D., Liu, M., Tian, Y., Pang, Y., Liao, H., 2018. Source identification, geochemical normalization and influence factors of heavy metals in Yangtze River Estuary sediment. *Environ. Pollut.* 241, 938–949. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.050>.
- Tiwari, M.K., Bajpai, S., Dewangan, U.K., Tamrakar, R.K., 2019. Seasonal assessment of surface water for selected traces in the vicinity of a thermal power plant. *Environ. Nanotechnol. Monit.* 11, 100200. doi:10.1016/j.enmm.2018.100200.
- Tyler Mehler, W., Gagliardi, B., Keough, M.J., Pettigrove, V., 2019. Evaluating freshwater mining sediment toxicity in Tasmania: Achieving strong multiple lines of evidence. *Sci. Total Environ.* 651, 1243–1252. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.245>.
- Thompson, M., 1988. Variation of precision with concentration in an analytical system. *The Analyst.* 113, 10-1579. doi:10.1039/an9881301579.
- US EPA Environmental Protection Agency, 2000. Bioaccumulation Testing And Interpretation For The Purpose Of Sediment Quality Assessment Status and Needs. [+https://clu-in.org/download/contaminantfocus/sediments/bioaccum-status-and-needs.pdf](https://clu-in.org/download/contaminantfocus/sediments/bioaccum-status-and-needs.pdf) (Accessed 22 May 2019).
- US EPA Environmental Protection Agency, 2001. Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual. EPA 823-B-01-002. Off. Water, Washington, DC. 1–208. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/collectionmanual.pdf> (Accessed 03 April 2017).
- US EPA Environmental Protection Agency, 2007. Method 3051A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils, Revision 1. Washington, DC. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf> (Accessed 03 March 2017).
- Voigt, C.L., Silva, C.P., Doria, H.B., Randi, M.A.F., Oliveira, R.C.A., Campos, S.X., 2014.

Bioconcentration and bioaccumulation of metal in freshwater Neotropical fish *Geophagus brasiliensis*. *Environmental Science and Pollution Research*. 22, 8242–8252. doi:10.1007/s11356-014-3967-4.

Wei, T., Simko, V., Levy, M., Xie, Y., Jin, Y., & Zemla, J., 2017. Package ‘corrplot’. *Statistician*, 56, 316-324.

WHO World Health Organization. Additives Series 65, Safety evaluation of certain food additives and contaminants, Geneva, 2012. <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v64je01.pdf> (Accessed 28 April 2017).

Anexo C. Concentração de metais (mg/kg, dw) nos sites 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 para amostras de sedimentos no estuário do Rio Mamanguape -PB, Brasil.

Período de estiagem									
Metals	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Site 5	Site 6	Site 7	Site 8	Site 9
Al (mg/kg, d.w)	1900.0	1800.0	17300.0	14200.0	13800.0	16400.0	12700.0	3500.0	700.0
As (mg/kg, d.w)	1.0	1.0	6.0	7.0	8.0	9.0	9.0	4.0	4.0
Cd (mg/kg, d.w)	0.08	0.01	0.05	0.03	0.05	0.06	0.07	0.01	0.01
Cr (mg/kg, d.w)	477.0	513.0	42.0	32.0	33.0	40.0	36.0	18.0	364.0
Hg (mg/kg, d.w)	0.02	0.04	0.06	0.05	0.06	0.07	0.07	0.03	364.0
Sr (mg/kg, d.w)	8.1	8.5	41.9	352.4	406.1	546.8	397.9	56.4	329.7
Ni (mg/kg, d.w)	11.7	14.4	15.9	10.4	10.8	12.4	11.5	5.2	33.8
Pb (mg/kg, d.w)	2.0	2.3	15.6	10.8	12.4	14.9	12.5	4.1	4.8
Zn (mg/kg, d.w)	11.0	22.0	70.0	38.0	40.0	47.0	38.0	18.0	10.0
Período chuvoso									
Metals	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Site 5	Site 6	Site 7	Site 8	Site 9
Al (mg/kg, d.w)	2100.0	31300.0	30000.0	28800.0	23200.0	26200.0	28300.0	26300.0	1000.0
As (mg/kg, d.w)	1.0	5.0	4.0	6.0	6.0	6.0	6.0	9.0	1.0
Cd (mg/kg, d.w)	0.01	0.08	0.08	0.06	0.11	0.07	0.08	0.05	0.01
Cr (mg/kg, d.w)	9.0	51.0	50.0	49.0	49.0	47.0	50.0	48.0	10.0
Hg (mg/kg, d.w)	0.01	0.1	0.09	0.09	0.13	0.11	0.1	0.08	0.01
Sr (mg/kg, d.w)	8.5	65.4	81.5	99.9	69.1	73.7	80.3	475.1	45.4
Ni (mg/kg, d.w)	1.3	18.5	18.1	17.2	17.1	14.6	16.9	15.2	1.6
Pb (mg/kg, d.w)	2.6	21.6	22.3	20.3	21.5	17.9	20.4	18.5	1.7
Zn (mg/kg, d.w)	3.0	80.0	79.0	66.0	57.0	61.0	67.0	61.0	2.0

CONCLUSÃO GERAL

A partir do estudo realizado, conclui-se que, foram encontrados vários poluentes de origem orgânica e inorgânica no estuário do Rio Mamanguape. Dentre esses poluentes estão os ftalatos, o 2, 4 ditert butilfenol, os poluentes emergentes e os metais.

Os ftalatos e o 2,4 ditert butilfenol atuam nos organismos como compostos de desregulação do sistema endócrino. Esses poluentes foram identificados nas matrizes: água, sedimento e organismos, o que infere na contaminação estuário. Essas substâncias quando inseridas no meio ambiente, geram diversos impactos a biota local e podem ser transferidos para outros organismos da cadeia alimentar. Dentre os ftalatos encontrados o DEHP foi o ftalato mais frequente na água, sedimento e nos organismos. Isso indica que esse poluente foi transferido entre as matrizes estudadas. O DEHP foi encontrado em todos os organismos com exceção da *C. rhizophorae*.

Os poluentes emergentes identificados são utilizados de maneiras adversas por diferentes atividades antrópicas. De acordo com as formas de uso, a maioria dos poluentes encontrados foram classificados como agentes de produtos industriais, fármacos, agrotóxicos e produtos para uso pessoal. Entretanto, o fato desses poluentes estarem no estuário do Rio Mamanguape não prediz quais são as fontes poluidoras, pois existem várias formas de poluição ocorrendo no estuário. Essas fontes são geradas a partir de atividades antrópicas que são desenvolvidas na área, como também pela influência da bacia hidrográfica do rio Mamanguape e da entrada de substâncias que são trazidas pela ação das marés. No entanto, mesmo diante da dificuldade de identificação das fontes poluidoras, é possível considerar que o estuário está sendo impactado por uma diversidade de substâncias de diferentes origens. Muitas das substâncias identificadas são tóxicas para os organismos aquáticos. Os poluentes emergentes encontrados nos organismos são tóxicos as espécies aquáticas, a exemplo da p-cloroanilina encontrada na *C. rhizophorae*, *A. flexuosa* e *M. curema*. Essa substância é um subproduto de agrotóxicos, sendo considerada mais tóxica do que os seus produtos de origem. O *A. flexuosa* e o *M. curema* foi à espécie que apresentou o maior número de poluentes, em ambos os períodos amostrais. De modo geral, foram encontrados desde agrotóxicos, como mulcidas e herbicidas, na água e no sedimento a produtos como emulsificantes, surfactantes e fármacos. Dos poluentes emergentes identificados nas matrizes de estudo, os agentes de produtos industriais foram predominantes, seguido pelos fármacos, agrotóxicos e produtos para uso pessoal. Em ordem crescente para as matrizes ambientais estudadas, a que obteve

uma maior representatividade em número de poluentes acumulados no período de estiagem foi $A. flexuosa \geq M. curema > \text{sedimento} > L. schmitti > C. rhizophorae > \text{água}$. Enquanto que no período chuvoso, obteve-se $M. curema > A. flexuosa > C. rhizophorae > L. schmitti > \text{água} > \text{sedimento}$.

De acordo com as concentrações de metais encontradas, é possível concluir que o corpo hídrico está poluído por metais tóxicos e que esses causaram a contaminação dos organismos. Os moluscos *A. flexuosa* e *C. rhizophorae* foram às espécies com maiores concentrações. Quanto ao sedimento, houve diferença nas concentrações de metais para o período de estiagem e chuvoso. Os metais estudados apresentaram correlações positivas entre a concentração de metais no sedimento e a granulometria fina (silte e argila). Os metais estudados apresentaram concentrações acima do permitido pelas legislações nacionais e internacionais. Desta forma, quanto ao sedimento, no período de estiagem As, Cr e Ni e As e Hg para o período chuvoso estiveram acima das concentrações permitidas internacionalmente. Para os organismos *A. flexuosa* (todas as classes), *M. curema*, *L. schmitti*, *C. rhizophorae* tiveram concentrações de Al, As, Cd, Cr, Ni, Sr e Zn acima do permitido para algumas agências internacionais. O As também apresentou concentrações acima do permitido para ingestão humana de acordo com a agência nacional ANVISA, em *C. rhizophorae* e *A. flexuosa*.

Diante do exposto, considera-se que o etuário do Rio Mamanguape está sendo impactado por atividades antrópicas, pois, a maioria dos poluentes identificados não era para estarem presentes no corpo hídrico assim como nos organismos, uma vez, que estas substâncias estão presentes em antioxidantes, fungicidas, estabilizadores de UV e em produtos petrolíferos. A incorporação dos poluentes em *M. curema*, *A. flexuosa*, *C. rhizophorae* e *L. schmitti* pode implicar em sérios danos aos humanos que se nutrem desses organismos, além de influenciar negativamente a sua qualidade sanitária. Por fim, o estudo mostra que a legislação a qual as APAs brasileiras estão sujeitas, não são capazes de preservar os recursos ambientais locais contra os impactos negativos causados pelo desenvolvimento de diversas atividades antrópicas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

No Brasil existe uma lacuna quanto à legislação para estuários, pois são quase inexistentes as informações sobre essas substâncias nesse tipo de corpo hídrico e quais os seus efeitos e concentrações permitidas para a água, o sedimento e a biota. Fazendo-se necessária uma fiscalização rígida e uma legislação que seja efetivamente cumprida.

O estuário do rio Mamanguape merece mais atenção por parte dos pesquisadores e gestores, pois, esse corpo hídrico possuiu vários atributos que devem ser preservados. Dentre eles, estão: ser o habitat para muitas espécies, ter organismo que são fonte de alimento e renda para a comunidade local, estar em uma área de proteção ambiental e por ser um dos locais escolhidos para preservação do peixe-boi (*Trichechus manatus*).

Como sugestões futuras, sugerimos que outros organismos, pertencentes a outros níveis tróficos, sejam analisados e que a legislação brasileira forneça informações a respeito da qualidade dos seus corpos aquáticos, assim como uma legislação que contemple os níveis permitidos para a presença dos poluentes emergentes nos estuários brasileiros.