

BASÍLIO MAGNO TAVARES SOTÃO NETO

Ocorrência de poluentes orgânicos persistentes (POPs) e produtos de cuidados pessoais (PCPs) nos sedimentos superficiais da Baía de Todos os Santos (Bahia - Brasil)

São Paulo

2020

BASÍLIO MAGNO TAVARES SOTÃO NETO

Ocorrência de poluentes orgânicos persistentes (POPs) e produtos de cuidados pessoais (PCPs) nos sedimentos superficiais da Baía de Todos os Santos (Bahia - Brasil)

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Rosalinda Carmela Montone

Coorientadora: Profa. Dra. Tatiane Combi

São Paulo

2020

SOTÃO NETO, Basílio Magno Tavares. **Ocorrência de poluentes orgânicos persistentes (POPs) e produtos de cuidados pessoais (PCPs) nos sedimentos superficiais da Baía de Todos os Santos (Bahia - Brasil)**. Dissertação (Mestrado) apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química.

Aprovado em: ___/___/_____.

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição _____

Julgamento _____ Assinatura _____

Prof. Dr. _____ Instituição _____

Julgamento _____ Assinatura _____

Prof. Dr. _____ Instituição _____

Julgamento _____ Assinatura _____

Aos meus queridos pais, Nelma e Carlos, a quem dedico com todo meu carinho e gratidão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à professora Rosalinda Montone por ter aceitado a me orientar no mestrado!! Obrigado professora...pelas oportunidades concedidas, pela positividade transmitida, pelo carinho e conselhos me dado, pelos desafios propostos e por confiar no meu trabalho.

Agradeço à Satiê, a "tie", a "Taniguchi" todas em uma só!!! Gratidão é a palavra para você. Obrigado pela paciência, dedicação, carinho, simpatia, disponibilidade a todo sempre, conselhos...a mãe do Labqom!!! Obrigado por ter confiado em mim.....esse trabalho também é seu.

Agradeço à Tatiane Combi, por ter aceitado a ser minha co-orientadora!! Combi é por sua causa que os rótulos dos produtos de cuidados pessoais não deixarão de ser mais despercebidos. Obrigado pela amizade, oportunidades, incentivos e paciência. Obrigado por tudo combite.

Agradeço à Senhora Professora Márcia Bicego (vai ser sempre assim Márcia!!) e ao professor Rafael Lourenço. Obrigado professores pelas oportunidades, disponibilidade, conhecimentos transmitidos, dúvidas sanadas, momentos divertidos...obrigado por tudo!!! Ao Lourival, Josi e a todos os amigos e colegas do Labqom, pela companhia, aprendizado e amizade. Valeu família LabQOM!!

Agradeço ao Francesco Chioatto, pelo companheirismo, incentivo, encorajamento e amizade ao longo desse último ano. Obrigado coioote!

Agradeço à Dani ("migolete") por sempre ter estado ao meu lado. Obrigado Dani pelo carinho!

Agradeço aos meus amigos do "Perdidos da USP" (Bia, Jamis, Déb, Pet, Luca, Lu, Tony, Veni, Paty, Matheus). Obrigado pela amizade, histórias, momentos e risadas.

Agradeço à Raíssa Basti (Pixtula Car.....)!!! Pixts obrigado por ter me ajudado a concluir mais essa etapa da minha vida. Obrigado pelo carinho e parceria. Vai ser pra sempre.....CAOS É NÓS!! Gostaria de agradecer também a todos os amigos que fiz durante esses anos em SP. Obrigado pelo acolhimento e carinho que tive de vocês.

Agradeço à professora Ana Cecília Rizzatti de Albergaria-Barbosa pela disponibilização das amostras de sedimentos analisadas no presente estudo. Aproveito para agradecer pela sua ajuda, atenciosidade e carinho!!!

Agradeço à Universidade de São Paulo e ao Instituto Oceanográfico pela oportunidade de realização do mestrado e disponibilidade de laboratórios e infraestrutura.

Agradeço a todo o corpo docente do IO pela troca de conhecimento e experiência. Aproveito para agradecer todos os técnicos e funcionários pela simpatia e disponibilidade. Um obrigado especial para a Alê, Ana e o Dani.....obrigado por terem me aturado durante esses anos. Vocês são uns queridos.

Agradeço à professora Samara Eschrique.....uma das grandes incentivadoras desse mestrado. Obrigado professora. Acabei!!! Aproveito a oportunidade, para agradecer meus professores de graduação da UFMA. Se hoje estou aqui, muito foi pelo conhecimento que adquiri com vocês. Obrigado.

Agradeço à minha família e aos meus amigos pela torcida e apoio durante esse tempo que estive longe!! Dedico a vocês esse trabalho.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado.

Agradeço ao projeto nº 2016/18348-1 da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela utilização do cromatógrafo em fase gasosa acoplado a um espectrômetro de massas com triplo quadrupolo (GC/MS/MS).

Agradeço a todos!!!

“Todo progresso acontece fora da zona de conforto”

(Michael John Bobak)

RESUMO

SOTÃO NETO, Basílio Magno Tavares. **Ocorrência de poluentes orgânicos persistentes (POPs) e produtos de cuidados pessoais (PCPs) nos sedimentos superficiais da Baía de Todos os Santos (Bahia - Brasil)**. 2020. 118 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a ocorrência dos poluentes orgânicos persistentes (POPs) e produtos de cuidados pessoais (PCPs) nos sedimentos superficiais da Baía de Todos os Santos (BTS), que abriga uma heterogeneidade de ecossistemas, assim como inúmeras atividades ligadas aos setores industriais, portuários e petroquímicos. Os POPs e PCPs dos sedimentos foram extraídos via Soxhlet com solvente orgânico, e quantificados através de um cromatógrafo em fase gasosa acoplado a um espectrômetro de massas com triplo quadrupolo (GC/MS/MS). Os PCBs e DDTs foram os únicos contaminantes detectáveis dentre os POPs, com concentrações relativamente baixas que variaram de $<0,0025$ a $4,56 \text{ ng g}^{-1}$ e $<0,005$ a $0,95 \text{ ng g}^{-1}$, respectivamente. As maiores concentrações desses compostos foram encontradas nas regiões próximas aos centros urbanos de Salvador e Itaparica. A ocorrência dos PCBs esteve associada principalmente à deposição atmosférica, enquanto que a dos DDTs foi relacionada a uma utilização antiga. Para os PCPs (fragrâncias e filtros UV), as concentrações variaram de $<0,25$ a $27,48 \text{ ng g}^{-1}$, e suas ocorrências foram relacionadas com o lançamento direto e contínuo de efluentes urbanos e industriais ao longo de toda a baía. De maneira geral, a relativa homogeneidade das concentrações dos POPs e PCPs na BTS, ocorreu principalmente em função da alta hidrodinâmica local. Os DDTs foram os únicos compostos que apresentaram correlação com o carbono orgânico total e granulometria. Os resultados obtidos nesse estudo podem contribuir para diminuir a escassez de informações a respeito dos níveis de contaminação por POPs e PCPs na BTS.

Palavras-chaves: Pesticidas organoclorados (OCPs). Bifenílos policlorados (PCBs). Contaminantes emergentes. Fragrâncias. Filtros UV.

ABSTRACT

SOTÃO NETO, Basílio Magno Tavares. **Occurrence of persistent organic pollutants (POPs) and personal care products (PCPs) in the superficial sediments of the Todos os Santos Bay (Bahia - Brazil)**. 2020. 118 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

The present work aimed to evaluate the occurrence of persistent organic pollutants (POPs) and personal care products (PCPs) of superficial sediments of the Todos os Santos Bay (BTS), which houses a heterogeneity of ecosystems, as well as numerous activities related to the industrial, port and petrochemical sectors. POPs and PCPs from sediments samples were extracted via Soxhlet with organic solvent, and quantified using a gas chromatograph coupled to a triple quadrupole mass spectrometer (GC/MS/MS). PCBs and DDTs were the only detectable contaminants among POPs, with relatively low concentrations ranging from $<0,0025$ to $4,56 \text{ ng g}^{-1}$ and $<0,005$ to $0,95 \text{ ng g}^{-1}$, respectively. The highest concentrations of these compounds were found in the regions close to the urban centers of Salvador and Itaparica. The occurrence of PCBs was mainly associated with atmospheric deposition, whereas that of DDTs was related to an old use. For PCPs (fragrances and UV filters), concentrations ranged from $<0,25$ to $27,48 \text{ ng g}^{-1}$, and their occurrences were related to the direct and continuous release of urban and industrial effluents throughout the bay. In general, the relative homogeneity of the concentrations of POPs and PCPs in BTS, occurred mainly due to the high local hydrodynamics. DDTs were the only compounds that showed a correlation with total organic carbon and granulometry. The results obtained in this study can contribute to reduce the scarcity of information regarding the levels of contamination by POPs and PCPs in BTS.

Keywords: Organochlorine pesticides (OCPs). Polychlorinated biphenyls (PCBs). Emerging contaminants. Fragrances. UV filters.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Mapa de localização geográfica da Baía de Todos os Santos (Bahia-Brasil) e das estações de coleta de sedimento	28
Figura 2 - Fluxograma do método adotado para a determinação dos POPs e PCPs	41
Figura 3 - Rampas de temperatura utilizadas nas análises de (A) POPs e (B) PCPs no GC/MS/MS.....	43
Figura 4 - Composição granulométrica (%) dos sedimentos superficiais da BTS	53
Figura 5 - Distribuição do COT (%) nos sedimentos superficiais da BTS.....	55
Figura 6 - Distribuição do NT (%) nos sedimentos superficiais da BTS	56
Figura 7 - Correlação linear entre os teores de COT (%) e NT (%) dos sedimentos superficiais da BTS	57
Figura 8 - Diagramas da relação entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e C/N (A) e $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ (B) obtidos para os sedimentos da BTS.....	59
Figura 9 - Distribuição espacial (ng g^{-1}) dos POPs ((A) PCBs e (B) DDTs) e PCPs (fragrâncias – (C) galaxolida e (D)tonalida; e filtros UV – (E) EHMC e (F) 4-MBC) nos sedimentos superficiais da BTS.....	65
Figura 10 - Distribuição das concentrações dos PCBs totais (ng g^{-1}) nos sedimentos superficiais da BTS	66
Figura 11 - Distribuição percentual dos PCBs nos sedimentos superficiais da BTS, em função do grau de cloração (Leves – 2 a 5 CBs; Pesados – 6 a 10 CBs)	68
Figura 12 - Distribuição das concentrações dos DDTs totais (ng g^{-1}) nos sedimentos superficiais da BTS	70
Figura 13 - Distribuição percentual dos metabólitos de DDT nos sedimentos superficiais da BTS.....	72

Figura 14 - Relação entre DDT/(DDD+DDE) e p,p' DDD/p,p' DDE nos sedimentos da BTS 73

Figura 15 - Distribuição das concentrações das fragrâncias (galaxolida e tonalida) (ng g^{-1}) nos sedimentos superficiais da BTS.....76

Figura 16 - Distribuição das concentrações dos filtros UV (EHMC e 4-MBC) (ng g^{-1}) nos sedimentos superficiais da BTS.....77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Localização geográfica das estações oceanográficas onde foram coletadas as amostras de sedimentos superficiais	29
Tabela 2 - Especificação da composição de cada solução (padrão interno, padrão surrogate, mix de POPs e mix de PCPs) com suas respectivas concentrações finais.....	31
Tabela 3 - Valores individuais dos brancos do método para os POPs e PCPs	34
Tabela 4 - Recuperação (%) dos congêneres de OCPs, PCBs e PBDEs no branco fortificado	35
Tabela 5 - Valores do PRD (%) da amostra em duplicata.....	36
Tabela 6 - Recuperação (%) dos POPs e PCPs na amostra fortificada	37
Tabela 7 - Valores obtidos a partir do exercício de intercomparação com o material de referência (IAEA-417 - 2002) (Continua)	38
Tabela 8 - Recuperação do padrão surrogate (%) no branco, branco fortificado, amostras de sedimentos, amostra fortificada e material de referência certificado	40
Tabela 9 - Recuperação do padrão surrogate (%) nas amostras sedimentares	40
Tabela 10- Transições e energias de colisão (eV) utilizadas para a identificação dos POPs e PCPs no GC/MS/MS (continua).....	44
Tabela 11 - Concentração total (ng g ⁻¹) dos POPs (PCBs e DDTs) e PCPs (fragrâncias – galaxolida e tonalida; e filtros UV – EHMC e -MBC) nos sedimentos superficiais da BTS...	61
Tabela 12 - Comparação das concentrações de PCBs (ng g ⁻¹) no sedimentos superficiais de outras regiões do Brasil e do mundo	61
Tabela 13 - Comparação das concentrações de DDTs (ng g ⁻¹) no sedimentos superficiais de outras regiões do Brasil e do mundo (ND - não detectado; <LD – Abaixo do limite de detecção)	62

Tabela 14 - Comparação das concentrações das fragrâncias (galaxolida e tonalida) e filtros UV (EHMC e 4-MBC) (ng g^{-1}) no sedimentos superficiais de outras regiões do Brasil e do mundo (ND - não detectado; <LD – Abaixo do limite de detecção).....63

LISTA DE SIGLAS

4-MBC	4-Methylbenzylidene-camphor
AHNT	Tonalida
Br	Branco do método
Brf	Branco fortificado
BTS	Baía de Todos os Santo
CEs	Contaminantes emergentes
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Cma	Concentração medida do analito na amostra
Cmd	Concentração medida do analito na amostra duplicata
COT	Carbono Orgânico Total
DCM	Diclorometano
DDTs	1,1,1-trichloro-2,2-bis (4-chlorophenyl) ethane
EHMC	2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate
FAPESB	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia
FUNASA	Fundação Naciona de Saúde
HHCB	Galaxolida
HQ	<i>Hazard coefficient</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IOUSP	Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo
LABQOM	Laboratório de Química Orgânica Marinha
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MEC	<i>Measured environmental concentration</i>
MEL/IAEA	<i>Marine Environmental Laboratory of International Atomic Energy</i>
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MRC	Material de referência certificado
Na ₂ SO ₄	Sulfato de Sódio
ND	Não detectado
NOEC	<i>Non observed effect concentration</i>
NT	Nitrogênio total
OCPs	Pesticidas organoclorados
PBDEs	Éteres difenílicos polibromados
PCBs	Bifenilos policlorados
PCPs	Produtos de cuidados pessoais
PI	Padrão Interno
PNEC	<i>Predicted non effect concentrations</i>
POPs	Poluentes orgânicos persistentes

PRD	Percentual relativo da diferença
PS	Padrão <i>surrogates</i>
RLAM	Refinaria Landulpho Alves
SIG	Software de informação geográfica
TCMX	2,3,5,6-tetracloro-m-xileno
USEPA	<i>U.S. Environmental Protection Agency</i>
UV	Ultra violeta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
1.1 Poluentes orgânicos persistentes	18
1.1.1 Pesticidas organoclorados (OCPs)	19
1.1.2 Bifenilas policloradas (PCBs)	20
1.1.3 Éteres difenílicos polibromados (PBDEs).....	21
1.2 Contaminantes emergentes	22
1.3 Baía de Todos os Santos: o cenário de contaminação	24
2 OBJETIVOS.....	26
3 ÁREA DE ESTUDO	27
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	29
4.1 Amostragem	29
4.2 Método analítico	30
4.2.1 Limpeza das vidrarias e preparação dos solventes e reagentes	30
4.2.2 Preparação dos padrões	30
4.2.3 Avaliação do método de POPs e PCPs.....	32
4.2.3.1 Linearidade (curva analítica)	32
4.2.3.2 Limite de quantificação	33
4.2.3.3. Controle de qualidade analítica.....	33
4.2.3.3.1 Branco do método.....	33
4.2.3.3.2 Branco fortificado.....	35
4.2.3.3.3 Amostra duplicata.....	36
4.2.3.3.4 Amostra fortificada.....	37
4.2.3.3.5 Material de referência certificado.....	38

4.2.3.3.6 Recuperação do Surrogate	39
4.2.4 Análise de POPs e PCPs	41
4.2.5 Análise cromatográfica.....	42
4.2.6 Identificação e Quantificação	43
4.3 Análise sedimentar	48
4.3.1 Determinação da granulometria do sedimento	48
4.3.2 Análise elementar e isotópica do sedimento.....	48
4.4 Inventário.....	49
4.5 Avaliação de Risco	50
4.6 Análise estatística	50
4.7 Modelo de dispersão.....	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 Características granulométricas, elementar e isotópica dos sedimentos	52
5.2 POPs e PCPs nos sedimentos superficiais da BTS.....	60
5.2.1 Distribuição e fontes de PCBs	64
5.2.2 Distribuição e fontes de DDTs	69
5.2.3 Distribuição e fontes de PCPs	74
5.3 Inventário e avaliação de risco	78
6 CONCLUSÕES	81
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
8 APÊNDICE	110

1 INTRODUÇÃO

De acordo com estimativas demográficas, milhares de pessoas são adicionadas, diariamente, aos 7,2 bilhões que já vivem na terra (PIMENTEL; BURGESS, 2018; GOUJON, 2019). Esse vertiginoso crescimento demográfico, que vem ocorrendo principalmente pós Segunda Guerra Mundial, em parte, foi possível em virtude do acelerado desenvolvimento tecnológico, que por conseguinte possibilitou a melhoria da qualidade de vida dos seres humanos (GRANOT, 1996; SCHUMANN, 2014; SILVA et al., 2014b). Nesse contexto, em 2015, calculava-se que mais de 85 mil compostos químicos, de natureza orgânica e inorgânica, eram produzidos e utilizados cotidianamente em todo o mundo (MCKNIGHT et al., 2015).

Grande parte desses produtos utilizados pelo homem pode chegar ao ambiente através de diversas fontes, como descargas de efluentes industriais e domésticos, lixiviação de solos, volatilização ou aportes diretos (ZHOU et al., 2001; BREIVIK et al., 2002; LITSKAS et al., 2012). Uma fração significativa acaba atingindo principalmente áreas costeiras e marinhas ao redor do mundo, onde os sedimentos geralmente representam o destino final da maior parte dos compostos (SAHU et al., 2009). Dependendo das características físico-químicas, alguns grupos de contaminantes podem se acumular e persistir no sedimento por longos períodos de tempo, tornando-os uma ferramenta útil para avaliação da distribuição, risco e níveis em um determinado ambiente (MARTINS et al., 2010; RUIZ-FERNÁNDEZ et al., 2012). Os sedimentos podem atuar também como uma fonte secundária de contaminação, pois os mesmos podem sofrer remobilização e/ou transporte decorrentes de processos como bioturbação, eventos climáticos extremos e atividades humanas, como dragagens (HOLOUBEK; KLÁNOVÁ, 2008). Assim, a presença desses compostos na matriz sedimentar pode ser considerada uma ameaça ambiental pois diversos deles causam efeitos tóxicos podendo, inclusive, sofrer acumulação na teia trófica, afetando a biota local e até mesmo os seres humanos (VALLACK et al., 1998; BORGÅ; GABRIELSEN; SKAARE, 2001).

Em meio a essa diversidade de contaminantes encontram-se desde aqueles utilizados diariamente pela indústria, agropecuária e área farmacêutica até compostos que são considerados contaminantes ambientais. Destes, destacam-se os poluentes orgânicos persistentes (POPs), que englobam diversos grupos de compostos produzidos de modo intencional pelo ser humano desde a década de 1930, muitos dos quais foram amplamente utilizadas após a Segunda Guerra Mundial, em práticas agrícolas e industriais, assim como no

combate de doenças e epidemias (USEPA, 2002). Além disso, com o constante desenvolvimento de novos produtos e compostos químicos, novos contaminantes também têm sido identificados, sendo genericamente denominados de contaminantes emergentes. Esses contaminantes podem ser orgânicos ou inorgânicos e englobam um vasto número de compostos, incluindo produtos de cuidados pessoais (PCPs), compostos organofosforados, fármacos, disruptores endócrinos, nanopartículas, entre outros (MARUYA et al., 2014; PINTADO-HERRERA; GONZÁLEZ-MAZO; LARA-MARTÍN, 2016a).

1.1 Poluentes orgânicos persistentes

Os poluentes orgânicos persistentes (POPs), como os pesticidas organoclorados, bifenilos policlorados e éteres difenílicos polibromados, são compostos orgânicos sintéticos, reconhecidos principalmente pela elevada persistência ambiental, em função da sua resistência a processos fotolíticos, físico-químicos e biológicos de degradação (JONES; DE VOOGT, 1999; SOARES et al., 2014). Associada a essa resistência natural, a propriedade semi-volátil dos POPs, permite que esses contaminantes sejam transportados para locais distantes das fontes emissoras, tornando-os substâncias ubíquas em todo o globo terrestre (CORSOLINI et al., 2002; DALLA VALLE; CODATO; MARCOMINI, 2007; JEONG et al., 2019).

Os POPs, de forma geral, são caracterizados também, por serem substâncias hidrofóbicas e lipofílicas, que estão suscetíveis a sofrerem bioacumulação nos tecidos gordurosos e biomagnificação ao longo das cadeias tróficas, causando potenciais efeitos adversos à saúde humana e aos ambientes naturais (LI et al., 2006b). Dentre os efeitos causados por esses compostos, pode-se citar, a habilidade de causar desregulação endócrina, teratogenia, imunossupressão, disfunções nos sistemas reprodutivos e diminuição da capacidade mental (VASSEUR; COSSU-LEGUILLE, 2006; NOURIZADEH-LILLABADI et al., 2009; LYCHE et al., 2010; ASHRAF, 2017; CHEN et al., 2019).

Frente a essas ameaças à saúde do homem e ao meio ambiente, foi a partir de 2001 com a Convenção de Estocolmo, na Suécia, que as primeiras medidas de controle relacionadas a todas as etapas de produção, importação, exportação, uso e destinação final dos POPs foram adotadas e ratificadas por 50 países, dentre os quais está incluso o Brasil (MMA, 2015). Inicialmente, foram listadas 12 substâncias prioritárias (“Os 12 POPs iniciais” – entre agrotóxicos, produtos químicos e industriais, e subprodutos), que deveriam ter suas produções eliminadas, restritas e reduzidas. Apartir de 2009, após decisões tomadas nas Conferência das

Partes, a lista dos POPs tem sido atualizada, em um intervalo de dois em dois anos: 2009 – 9 substâncias (Alpha HCH, Beta HCH, clordecona, hexabromobifenil (HBB), éter octabromodifenílico, Lindano, pentaclorobenzeno, Ácido perfluorooctanessulfônico, éter pentabromodifenílico); 2011 – 1 substância (Endossulfan); 2013 – 1 substância (hexabromociclododecano); 2015 – 3 substâncias (Hexaclorobutadieno (HCB), pentaclorofenol (PCP) e Naftaleno policlorado (PCNs); 2017 – 3 substâncias (éter decabromodifenílico (DecaBDE), parafinas cloradas de cadeia curta (SCCPs) e Hexaclorobutadieno (HCB); e 2019 – 2 substâncias (Dicofol, Ácido perfluorooctanóico). (MMA, 2015; JEONG et al., 2019; UNEP, 2020).

1.1.1 Pesticidas organoclorados (OCPs)

Os pesticidas organoclorados (OCPs) estão entre os principais contaminantes químicos sintéticos, utilizados em grande escala e quantidade, principalmente na agricultura e na saúde pública (DA SILVA et al., 2016; JAYARAJ; MEGHA; SREEDEV, 2016). Entre os OCPs, o DDT (1,1,1-trichloro-2,2-bis (4-chlorophenyl) ethane) foi o primeiro pesticida sintético produzido no mundo (no ano de 1939), e ganhou popularidade durante a Segunda Guerra Mundial, no combate de insetos transmissores de doenças como malária e tifo (FOGHT et al., 2001; PURNOMO et al., 2011). A produção e comercialização em grande escala do DDT iniciou-se em 1945, sendo também muito utilizado na agricultura, para o controle de pragas agrícolas e florestais (D'AMATO; TORRES; MALM, 2002; TURUSOV,VLADIMIR RAKITSKY,VALERY AND TOMATIS, 2002).

Outros pesticidas, bastante utilizados nas práticas agrícolas e industriais foram:

- os “drins”(Aldrin, Endrin, Dieldrin e Isodrin), caracterizados por serem compostos sintéticos e que foram intensamente utilizados no setor agropecuário para o tratamento de sementes de algodão e arroz, assim como em aplicações destinadas ao controle de cupins e formigas (MMA, 2015);
- o mirex, no combate de formigas, largatas, cupins, térmitas e outros insetos, sendo também utilizado como retardante de chama em plásticos, borrachas e materiais elétricos (CETESB, 2012; PINTO; PINTO; MACIEL FILHO, 2007);
- o hexaclorobenzeno (HCB), utilizado no tratamento de sementes de produtos agrícolas como trigo, cevada e aveia, para impedir o crescimento de fungos, e como agente

preservador de madeira (TONG; YUAN, 2012). Na indústria, o HCB teve uso na fabricação de fogos de artifícios e borrachas sintéticas (BAILEY, 2001);

- entre os isômeros (α , β , δ e γ) do hexaclorociclohexano (HCH), o lindano (γ -HCH) foi o único pesticida utilizado no tratamento de sementes e de solo, em aplicações foliares, no tratamento de árvores e madeira e em aplicações veterinárias e humanas contra ectoparasitas (DE LA TORRE et al., 2018; CETESB, 2018). Os demais isômeros foram utilizados principalmente como produto farmacêutico para o controle de piolhos e sarnas (DE LA TORRE et al., 2018);
- o endossulfam, usado como acaricida e inseticida em culturas de algodão, cacau, café, cana-de-açúcar e soja, assim como no controle de formigas (DA SILVA et al., 2016; CETESB, 2018);
- o heptacloro, muito utilizado como inseticida de uso agrícola, no tratamento de sementes de arroz e milho, rebolos de cana-de-açúcar. Foi utilizado como preservativo de madeira no controle de cupins (CETESB, 2018);

1.1.2 Bifenilas policloradas (PCBs)

Os bifenilos policlorados são compostos organoclorados que possuem na sua estrutura química dois anéis benzênicos e um número variado de átomos de cloro. A fórmula molecular dos PCBs é $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, onde n é o número de átomos de cloro na molécula, e que pode variar de 1 a 10 (BORJA et al., 2005; WU et al., 2012). Teoricamente, existem 209 congêneres de PCBs formados a partir das possíveis combinações dos átomos de cloro nos anéis benzênicos (MERHABY et al., 2019).

As propriedades físico-químicas dos PCBs como a elevada capacidade calorífica, boa estabilidade química, não inflamáveis e excelente resistividade elétrica, permitiram uma ampla utilização desses compostos em diversos setores industriais, como fluidos dielétricos em capacitores e transformadores, lubrificantes hidráulicos, retardantes de chamas e entre outras aplicações (tintas, adesivos, plásticos, pesticidas) (VEITH; LEE, 1971; PENTEADO; VAZ, 2001; GLASS et al., 2005; MING-CH'ENG ADAMS; BAKER; KJELLERUP, 2016).

No ambiente, a presença dos PCBs é associada com uma introdução, sobretudo no passado, a partir da liberação de efluentes industriais, vazamentos em transformadores e

capacitores, acidentes ou perdas durante o manuseio de fluídos contendo o produto comercial com PCBs (PENTEADO; VAZ, 2001; BOJAKOWSKA; GLIWICZ, 2005). Além desses, constitui-se também possíveis fontes adicionais de PCBs para o meio, o armazenamento irregular de resíduos e incineração de produtos contendo PCBs (GIOIA et al., 2011; CHATEL; NAFFRECHOUX; DRAYE, 2017).

1.1.3 Éteres difenílicos polibromados (PBDEs)

Os éteres difenílicos polibromados (PBDEs) são substâncias orgânicas halogenadas cuja estrutura química apresenta um átomo de oxigênio de uma função éter ligado a dois grupos fenil (ANNUNCIACÃO et al., 2018). Similar aos PCBs, os PBDEs podem conter até 10 átomos de bromo ligados aos anéis aromáticos, possibilitando a existência de 209 congêneres (LI et al., 2012). Comercialmente, os PBDEs foram produzidos em três formulações, sendo estes os pentabromodifenil éter (penta-BDE), octabromodifenil éter (octa-BDE) e decabromodifenil éter (deca-BDE) (ALAEI et al., 2003).

No geral, as maiores utilizações dos PBDEs foram feitas a partir da década de 1960, também no setor industrial, como retardantes de chamas (LI et al., 2012; GUO et al., 2016). Em função da elevada resistência térmica, os PBDEs foram utilizados como aditivos em polímeros especialmente na fabricação de uma ampla variedade de aparelhos eletrônicos, incluindo televisores e computadores, materiais de construção sintéticos, têxteis, plásticos e automóveis (SAMARA; TSAI; AGA, 2006; MOON et al., 2007). Apesar das restrições de utilização, grandes quantidades dos materiais contendo PBDEs estão no fluxo de reciclagem global e continuarão a ser usados em produtos de consumo por um longo período (SHAW et al., 2010).

Os PBDEs podem ser facilmente liberados no ambiente durante a produção, uso e descarte de produtos e resíduos que contenham PBDEs, uma vez que eles apenas estão dissolvidos nos polímeros sem uma ligação química (RAHMAN et al., 2001; LI et al., 2012). Outros possíveis mecanismos pelos quais essas substâncias são introduzidas no ambiente marinho, relacionam-se com a descarga direta de efluentes domésticos e industriais, e a deposição atmosférica (MACÍAS-ZAMORA et al., 2016).

Devido às suas propriedades, comuns aos POPs, como elevada persistência e toxicidade, os PBDEs também bioacumulam e biomagnificam, causando efeitos adversos para os indivíduos vivos, incluindo o ser humano (HITES, 2004; LAVANDIER et al., 2016; SHANG et al., 2016; BARTALINI et al., 2019). Além do mais, a ubiquidade dos PBDEs é reportada para outros compartimentos abióticos como sedimentos (LIU et al., 2005; YOGUI; SERICANO, 2009), água (UENO et al., 2008; OLUTONA et al., 2017) e atmosfera (CETIN; ODABASI, 2008; CHEN et al., 2009) do mundo inteiro.

1.2 Contaminantes emergentes

Os contaminantes emergentes (CEs), diferentemente dos POPs, são compostos químicos sintéticos ou naturais, os quais a grande maioria não está regulamentado frente à alguma legislação ambiental, e os conhecimentos a respeito de sua ocorrência, destino e efeitos para o meio ambiente e à saúde humana ainda são limitados (KUSTER et al., 2008; VANDERMEERSCH et al., 2015; NAIDU et al., 2016; LORENZO; CAMPO; PICÓ, 2018). Mesmo que muito desses compostos não sejam necessariamente novos, considerando que estão presentes há muito tempo no ambiente, como os fármacos, foi somente com o desenvolvimento de novos métodos analíticos mais sensíveis que eles puderam ser identificados em matrizes ambientais (PINTADO-HERRERA et al., 2017; LORENZO; CAMPO; PICÓ, 2018).

De acordo com Gogoi et al. (2018), os CEs são classificados e categorizados de acordo com três grupos principais: os fármacos (analgésicos, anti-inflamatórios, antibióticos), os produtos de cuidados pessoais (fragrâncias, filtros solares UV, repelentes) e os desreguladores endócrinos (hormônios e esteróis). São considerados também os aditivos industriais (ésteres ftalatos e alquifenóis), os retardantes de chamas (ésteres organofosforados), os aditivos alimentares, e seus respectivos metabólitos e produtos de transformação (LAPWORTH et al., 2012; YAN et al., 2014; OMAR et al., 2019).

Produzidos em grande escala e volume, os CEs são utilizados diariamente para inúmeros fins como saúde, higiene pessoal, atividades industriais e agrícolas (MAHUGO-SANTANA et al., 2011; MARTÍN-POZO et al., 2019). As fontes de introdução mais comuns desses compostos para o ambiente incluem os efluentes oriundos das estações de tratamento de esgoto, hospitais, aterros sanitários, efluentes domésticos e industriais, aquicultura, agropecuária e atividades turísticas (LI et al., 2019). Embora os CEs apresentem constantes taxas de transformação e degradação, a sua contínua introdução no meio ambiente, permite que eles

sejam caracterizados como “pseudo persistentes” (PETROVIĆ; GONZALEZ; BARCELÓ, 2003), e sejam detectados em vários compartimentos abióticos e bióticos (água, sedimentos, água para beber, atmosfera, esgoto, ser humano, animais marinhos) (PECK; LINEBAUGH; HORNBUCKLE, 2006; RODIL et al., 2012; CLAESSENS et al., 2013; FABBRI; FRANZELLITTI, 2016).

Amplamente utilizadas como ingredientes ativos em produtos comerciais como sabões, detergentes, protetores solares, perfumes, xampus, maquiagens e produtos domésticos, as fragrâncias sintéticas almíscares (ou termo em inglês – *Synthetic Musks*) compreendem uma ampla variedade de compostos quimicamente distintos, os quais estão inclusos os almíscares policíclicos (ou termo em inglês – *Polycyclic musk*), almíscares nitro (*Nitro musk*) e almíscares macrocíclicos (*Macrocyclic musk*) (HEBERER, 2002; TSENG; TSAI, 2019). Entre os almíscares policíclicos, a galaxolida (HHCB) e a tonalida (AHTN) são as principais fragrâncias sintéticas produzidas e utilizadas mundialmente (TANABE, 2005).

Os filtros UV, consumidos mundialmente em grandes volumes, principalmente em decorrência da crescente conscientização a respeito dos potenciais riscos associados a exposição da luz solar, como queimaduras e câncer de pele, são substâncias que têm como objetivo proteger a pele a partir da absorção das radiações UVA (320-400 nm) e/ou UVB (280-320 nm), sendo amplamente usados em uma enorme variedade de cosméticos (produtos para cabelo e pele, cremes, protetores solares, perfumes) em concentrações permitidas de até 10% (SALVADOR; CHISVERT, 2005; DÍAZ-CRUZ; BARCELÓ, 2009; SCHNEIDER; LIM, 2019; TSUI et al., 2019). Por possuírem propriedades fotoestabilizantes e alta resistência a oxidação, os filtros UV também são utilizados como aditivos em produtos industriais, embalagens de alimentos, plásticos, tintas, roupas e outros materiais que demandam proteção solar (BRONIEWSKA et al., 2016). Fazem parte desse grupo de PCPs uma gama de outros compostos como o 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate (EHMC) e 4-Methylbenzylidene-camphor (4-MBC).

Mesmo possuindo propriedades lipofílicas e a capacidade de bioacumularem e biomagnificarem em animais aquáticos e até no homem, o conhecimento a respeito da ocorrência e toxicidade das fragrâncias e filtros UV ainda é limitado (GATERMANN et al., 1999; TSUI et al., 2019). Estudos identificaram possíveis efeitos adversos associados a esses compostos. Por exemplo, o 4-MBC pode provocar desregulação endócrina, afetando órgãos

reprodutores e o sistema nervoso central (SCHLUMPF et al., 2004; GILBERT et al., 2013). A bioacumulação do EHMC, assim como de outros filtros (a exemplo do octocrileno e benzofenona-3), em tecidos de corais pode causar branqueamento e mortalidade das suas estruturas (DOWNS et al., 2013; HE et al., 2019). Para as fragrâncias, tanto a galaxolida como a tonalida foram detectadas em elevados níveis em tecidos adiposos de humanos, e ambas já demonstraram associação à atividade estrogênica (SCHIAVONE et al., 2010; SIMMONS et al., 2010).

1.3 Baía de Todos os Santos: o cenário de contaminação

Localizada no litoral do estado da Bahia, a Baía de Todos os Santos (BTS) revela-se como um ambiente fortemente vulnerável aos impactos antrópicos, que historicamente se iniciaram no período de colonização do Brasil, e têm avançado até a atualidade (HATJE; DE ANDRADE, 2009). Embora a cultura canavieira, no século XVI, tenha proporcionado as primeiras mudanças no entorno da baía, como a destruição da vegetação primária e o surgimento do complexo urbano de Salvador, foi somente a partir de 1950, com a implantação da refinaria Landulpho Alves (RLAM) e o desenvolvimento da indústria petroquímica, que a BTS experimentou uma transformação significativa da sua paisagem natural (HATJE; BARROS, 2012).

Atualmente, um contingente populacional superior a 3,5 milhões de pessoas vivem distribuídos nos 14 municípios que cercam a BTS, na qual se destaca a cidade de Salvador, considerada a terceira região metropolitana mais populosa do Brasil (IBGE, 2010; DE ALMEIDA et al., 2018; REBOUÇAS et al., 2020). As atividades relacionadas aos setores industriais (químicas, petroquímicas, metalúrgicas, siderúrgicas, naval, alimentos, fertilizantes), portuário, agrícola, também constituem fontes potenciais de poluição para os compartimentos bióticos e abióticos, a partir de lançamentos de efluentes industriais e domésticos, de emissões atmosféricas, e do uso de pesticidas e agroquímicos (HATJE et al., 2009; DA ROCHA et al., 2012).

Tendo em vista o cenário descrito acima, durante as últimas três décadas foram desenvolvidos estudos visando avaliar a contaminação ambiental da BTS em diversos compartimentos abióticos e bióticos (água, sedimento, material particulado em suspensão e biota) (HATJE et al., 2009). Contudo, ressalta-se que a grande maioria dos registros existentes estão focados em grupos específicos de compostos, a exemplo principalmente dos metais

(ONOFRE et al., 2007; CELINO et al., 2008; HATJE et al., 2010; HATJE; BARROS, 2012; EÇA; PEDREIRA; HATJE, 2013; KRULL et al., 2014; MILAZZO et al., 2014; BEZERRA et al., 2015; PEREIRA et al., 2015; FOSTIER; DO N. COSTA; KORN, 2016; ANDRADE et al., 2017; DE SANTANA et al., 2017) e hidrocarbonetos (MACHADO, 1996; CARDOSO, 1999; SILVA, 2002; OLIVEIRA, 2003; CELINO; QUEIROZ, 2006; CELINO et al., 2008; SANTA'ANNA JÚNIOR et al., 2010; WAGENER et al., 2010; SILVA et al., 2014a; SILVA; BERETTA; TAVARES, 2014c; DE OLIVEIRA et al., 2017; NASCIMENTO et al., 2017; DE ALMEIDA et al., 2018; SANTOS; SANTOS; DE ANDRADE, 2018; DO Ó MARTINS et al., 2019).

Para outros grupos de contaminantes, como os POPs e PCPs, os estudos são escassos. Alguns dos poucos trabalhos publicados para a região da BTS foram os desenvolvidos por Tavares et al. (1988), Sericano et al. (1995), Costa (1997), Tavares, Beretta e Costa (1999) e Oliveira (2002), no qual se determinou PCBs e OCPs em sedimentos superficiais e em bivalves. Entre os contaminantes emergentes, específicos do presente estudo, somente as fragrâncias (galaxolida e tonalida) foram determinadas nos sedimentos superficiais por Beretta et al. (2014). Para os filtros solares, os registros ainda são inexistentes, sendo este trabalho um dos primeiros para a região.

Os sedimentos são considerados os principais reservatórios de um conjunto de contaminantes, contudo, apesar da sua função ecológica de aprisionar essas substâncias, podem constituir uma ameaça tóxica para as espécies bentônicas e cadeia alimentar associada, além de oferecer contínua remobilização para a coluna d'água, a partir de processos naturais (bioturbação, variações nos parâmetros geoquímicos, marés, tempestades) e antropogênicos (dragagem para obras portuárias e infraestruturais, pesca) (EGGLETON & THOMAS, 2004; SCHAANNING; BREYHOLTZ ; SKEI, 2006; GÓMEZ-GUTIÉRREZ et al., 2007).

Desta maneira, tendo em vista os possíveis efeitos tóxicos dos POPs e PCPs para a saúde humana e os ecossistemas naturais, assim como a escassez de estudos que abordem suas ocorrências nos sedimentos superficiais da BTS, a importância do presente trabalho está em preencher a lacuna de informações a respeito dos níveis de contaminação atual desses compostos, auxiliando a compreensão dos seus respectivos padrões de distribuição e fontes. Além disso, a determinação dos POPs e PCPs fornecerá ferramentas para a identificação das pressões antrópicas e dos possíveis riscos desses para os organismos bentônicos associados aos sedimentos da BTS.

2 OBJETIVOS

Avaliar a ocorrência e a distribuição espacial dos POPs (OCPs, PCBs e PBDEs) e PCPs (fragrâncias e filtros UV) nos sedimentos superficiais da Baía de Todos os Santos (Bahia – Brasil).

Para que os objetivos acima sejam alcançados, as seguintes etapas foram realizadas:

- a. Determinação da composição granulométrica dos sedimentos superficiais da BTS;
- b. Caracterização da matéria orgânica sedimentar a partir da determinação dos teores de carbono orgânico total, nitrogênio total, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$;
- c. Determinação das concentrações dos POPs e PCPs nos sedimentos superficiais da BTS;
- d. Avaliação das possíveis fontes dos POPs e PCPs para a região da BTS;
- e. Cálculo das massas (quantidades) dos contaminantes contidos nos sedimentos superficiais através do cálculo do inventário;
- f. Avaliação dos potenciais riscos ecológicos oriundos da presença dos POPs e PCPs nos sedimentos da BTS;

3 ÁREA DE ESTUDO

A Baía de Todos os Santos (BTS) está localizada no estado da Bahia entre as coordenadas 12°50'S e 38°38'W (Figura 2), e é considerada a terceira maior baía do Brasil, com uma área total e comprimento aproximado de 1233 km² e 80 km, respectivamente (LESSA et al., 2018). Com características tipicamente marinhas, a BTS possui duas conexões com a plataforma continental, Canais de Itaparica e Salvador, sendo o último, o principal responsável pela troca de água entre o oceano e o seu interior (LESSA et al., 2000). A circulação das massas d'água na baía é controlada pelas marés semi-diurnas, que se amplificam e se propagam para o seu interior, sobretudo nas regiões mais estreitas e rasas (CIRANO; LESSA, 2007; LESSA et al., 2009)

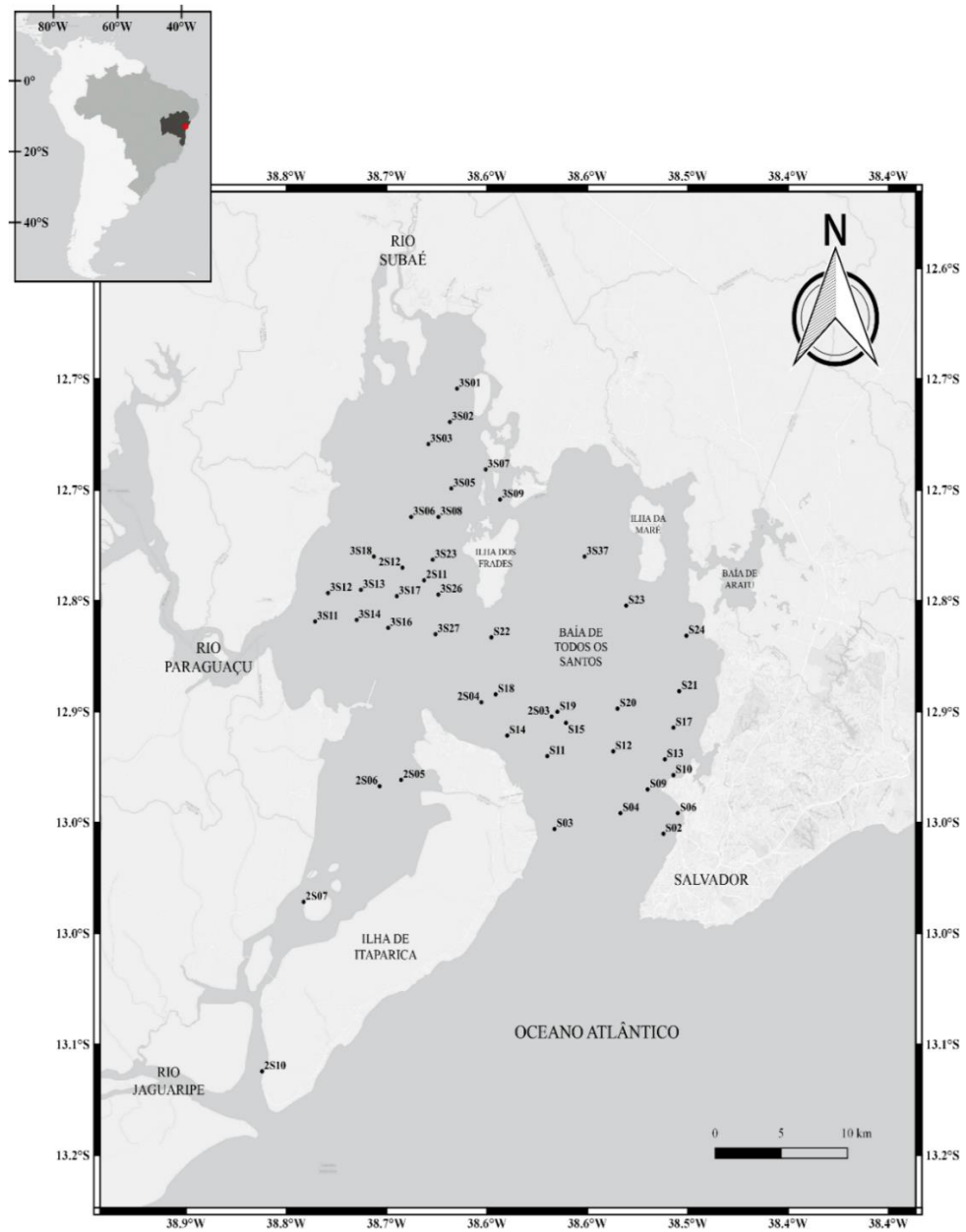
O clima da região caracteriza-se como tropical úmido, com a presença de ciclos sazonais marcantes (MILAZZO; CRUZ; MELO, 2016). A temperatura média anual do ar é de 25 °C, com máximas ocorrendo entre os meses de janeiro a março (verão – valores próximos a 30 °C), e mínimas entre julho e setembro (inverno – valores próximos a 21 °C), sendo estas últimas associadas às frentes frias provenientes da região sul do país (LESSA et al., 2009; DOMINGUEZ, 2006). A precipitação anual média é de 2.100 mm, com os menores índices ocorrendo entre os meses de novembro e fevereiro, e os maiores entre os meses de março e julho, quando 60% de toda precipitação total ocorre (CIRANO; LESSA, 2007; COSTA et al., 2015).

A hidrografia da BTS é constituída por três sub-bacias principais (Bacia do Rio Paraguaçu, Bacia do Rio Subaé e Bacia do Rio Jaguaripe), e por 93 pequenos tributários periféricos, que juntos totalizam uma área de drenagem correspondente a 61.110 km² (LIMA; LESSA, 2002). Entre os maiores rios da região, o Rio Paraguaçu é considerado o principal contribuinte de água doce da BTS, com uma área de 56.300 km², e uma descarga média anual de 75,8 m³ s⁻¹ (1987 – 2003) (GENZ; LESSA; CIRANO, 2008). Contudo, desde 1986, a vazão do rio tem sido regulada pela Barragem da Pedra do Cavalo (GENZ; LESSA, 2015).

No contexto geológico, a BTS origina-se a partir das falhas tectônicas de Salvador e Maragogipe, datadas do Cretáceo Inferior, e que formaram a bacia sedimentar do Recôncavo, na qual a mesma se encontra inserida (CIRANO; LESSA, 2007). A fácies texturais dos sedimentos superficiais da BTS apresentam um padrão na distribuição espacial bastante

diferenciada, onde na metade norte, ocorrem predominantemente os sedimentos lamosos (fração silte e argila), associados à drenagem das rochas sedimentares da formação, enquanto que os depósitos arenosos estão presentes nos canais de entrada da baía (Salvador e Itaparica), na margem oeste e nas proximidades das desembocaduras dos rios (LEAO; DOMINGUEZ, 2000; CIRANO; LESSA, 2007).

Figura 1- Mapa de localização geográfica da Baía de Todos os Santos (Bahia-Brasil) e das estações de coleta de sedimento



4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Amostragem

As amostras utilizadas no presente estudo fazem parte do projeto financiado pela FAPESB (n° do projeto 9017/2014), intitulado “Avaliação da concentração e distribuição de contaminantes no material particulado em suspensão e nos sedimentos depositados na Baía de Todos os Santos”.

Os sedimentos superficiais foram coletados em 47 estações oceanográficas na BTS (Figura 1, Tabela 1), com um amostrador do tipo *van-Veen*, durante três períodos amostrais: primeira campanha, entre os meses de julho e agosto de 2015, para as amostras identificadas de S02 a S24; segunda campanha, no mês de abril de 2016, para as nomeadas de 2S03 a 2S12; e terceira campanha, no mês de fevereiro de 2017, para as amostras nomeadas de 3S01 a 3S37.

Após a amostragem, os sedimentos foram armazenados em recipientes de vidro, limpos e calcinados, sendo em seguida mantidos e conservados congelados a – 20 °C, até o início da fase processamento, quando foram liofilizados, macerados e homogeneizados.

Tabela 1- Localização geográfica das estações oceanográficas onde foram coletadas as amostras de sedimentos superficiais

Estação	Latitude (°S)	Longitude (°W)	Estação	Latitude (°S)	Longitude (°W)
S02	12°57'26.05"	38°31'2.920"	2S08	13° 0'11.35"	38°46'44.69"
S03	12°57'15.38"	38°35'37.39"	2S10	13° 6'27.17"	38°47'50.96"
S04	12°56'39.50"	38°32'52.60"	2S11	12°47'50.16"	38°41'5.22"
S06	12°56'40.08"	38°30'26.13"	2S12	12°47'20.58"	38°41'58.68"
S09	12°55'45.08"	38°31'42.10"	3S01	12°40'34.17"	38°39'42.24"
S10	12°55'13.84"	38°30'37.52"	3S02	12°41'52.51"	38°39'59.73"
S11	12°54'29.91"	38°35'53.95"	3S03	12°42'42.74"	38°40'53.28"
S12	12°54'20.98"	38°33'9.540"	3S05	12°44'22.46"	38°39'55.19"
S13	12°54'36.08"	38°30'58.33"	3S06	12°45'25.86"	38°41'35.67"
S14	12°53'43.38"	38°37'35.90"	3S07	12°43'38.43"	38°38'29.61"
S15	12°53'15.74"	38°35'6.120"	3S08	12°45'28.45"	38°40'27.11"
S17	12°52'9.340"	38°38'4.540"	3S09	12°44'46.05"	38°37'53.07"
S18	12°53'24.46"	38°30'37.13"	3S11	12°49'25.74"	38°45'39.09"
S19	12°51'51.01"	38°35'29.06"	3S12	12°48'20.99"	38°45'4.15"
S20	12°51'41.71"	38°32'59.37"	3S13	12°48'10.40"	38°43'42.49"
S21	12°52'4.030"	38°30'23.59"	3S14	12°49'19.54"	38°43'52.74"
S22	12°50'1.290"	38°38'16.34"	3S16	12°49'38.78"	38°42'33.45"
S23	12°48'50.12"	38°32'34.86"	3S17	12°48'25.83"	38°42'9.55"
S24	12°49'57.43"	38°30'6.220"	3S18	12°46'55.63"	38°43'8.08"
2S03	12°52'58.80"	38°35'42.00"	3S23	12°47'4.13"	38°40'39.72"
2S04	12°52'26.40"	38°38'38.40"	3S26	12°48'22.83"	38°40'27.62"
2S05	12°55'26.05"	38°42'2.01"	3S27	12°49'51.77"	38°40'33.89"
2S06	12°55'37.93"	38°42'54.62"	3S37	12°46'55.85"	38°34'17.91"
2S07	13° 0'2.50"	38°46'7.63"			

4.2 Método analítico

4.2.1 Limpeza das vidrarias e preparação dos solventes e reagentes

No intuito de eliminar contaminações externas, toda a vidraria e utensílios utilizados foram previamente lavados com detergente Extran alcalino Merck[®], por um período de 8 horas, sendo em seguida, enxaguados em água corrente e colocados para secagem na estufa, a uma faixa de temperatura entre 150 °C a 200 °C. Após a secagem, com o objetivo de retirar a contaminação orgânica interferente, todo o material foi calcinado por aproximadamente 4 horas a 450 °C, em forno mufla. Ressalta-se que os materiais volumétricos foram secos em temperatura ambiente e limpos com uma mistura de n-hexano e diclorometano (DCM) (1:1,v:v) antes do uso.

Os adsorventes utilizados na técnica cromatográfica (sulfato de sódio e alumina neutra – Merck[®]), também foram previamente calcinados em forno mufla durante 4 horas a 450 °C, com o mesmo objetivo exposto acima, e posteriormente armazenados em frascos de vidro e estocados em dessecadores a vácuo, a fim de evitar absorção de umidade.

Especificamente para a alumina neutra, o processo de calcinação faz com que o adsorvente atinja um estado de ativação máxima, ou seja, maior será a sua propriedade de adsorção. Em seguida, são adicionados 5% em massa de água ultra-pura Milli-Q, extraída cinco vezes com o *n*-hexano. Desta forma, com um estado de 5% de desativação, a alumina tem sua polaridade diminuída.

4.2.2 Preparação dos padrões

As soluções dos padrões de organoclorados e organobromados utilizadas foram adquiridas da AccuStandard (EUA), enquanto que os padrões de PCPs foram obtidos do Sigma Aldrich (EUA) e Dr. Ehrenstorfer (Alemanha). A partir desses padrões certificados, foram preparados quatro tipos de soluções: solução de padrão interno (PI), solução de *surrogates* (PS), solução mix de POPs (PBDEs, PCBs e OCPs) e solução mix de PCPs. As informações referentes aos compostos constituintes de cada solução, assim como as respectivas concentrações, encontram-se detalhados na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2 - Especificação da composição de cada solução (padrão interno, padrão surrogate, mix de POPs e mix de PCPs) com suas respectivas concentrações finais

Solução	Composto(s) constituinte(s)	Concentração final
Solução de Padrão Interno (PI)	TCMX (2,3,5,6-tetracloro-m-xileno)	100 pg μL^{-1}
Solução de Padrão Surrogate (PS)	PCBs 103 e 198	10 pg μL^{-1}
Mix de POPs	PBDEs – 7 congêneres (IUPAC # 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183); PCBs – 51 congêneres (IUPAC # 8, 18, 28, 31, 33, 44,49, 52, 56/60, 66, 70, 74, 77,81, 87, 95, 97, 99, 101, 105, 110, 114, 118, 123, 126, 128, 132, 138, 141, 149, 151, 153, 156, 157, 158, 167, 169, 170, 174, 177, 180, 183, 187, 189, 194, 195, 199, 203, 206, 209); OCPs – 25 compostos [DDTs e metabólitos (o,p'-DDD; p,p'-DDD; o,p'-DDE; p,p'-DDE; o,p'-DDT; p,p'-DDT), HCHs (alfa-HCH; beta-HCH; gama-HCH (Lindano); delta-HCH); clordanas (cis-clordana; trans-clordana; Heptacloro; Heptacloro epóxido), drins (Aldrin; Isodrin; Dieldrin; Endrin), Endossulfans I e II, Hexaclorobenzeno (HCB), Metoxicloro e Mirex].	5 pg μL^{-1}
Mix de PCPs	Emergentes – 4 compostos (galaxolida, tonalida, 2-Ethyl-hexyl-4-methoxycinnamate - EHMC, 4-Methylbenzylidene-camphor – 4-MBC).	100 pg μL^{-1}

4.2.3 Avaliação do método de POPs e PCPs

A avaliação de um método analítico consiste em um estudo de caráter experimental, que busca avaliar a adequabilidade do mesmo diante dos objetivos propostos, assegurando, desta forma, a sua credibilidade e eficiência durante as rotinas laboratoriais (BRITO et al., 2003). Além do mais, avaliar um método analítico, possibilita conhecer as capacidades e limitações das técnicas que são utilizadas, permitindo assim, que ocorram reajustes e adequações, a fim de se gerar resultados confiáveis e com boa qualidade (MAPA, 2011).

A realização de um processo validatório, pode ser composta por certos parâmetros analíticos que serão descritos abaixo.

4.2.3.1 Linearidade (*curva analítica*)

A linearidade corresponde à capacidade do método de fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de uma faixa analítica especificada. Em termos matemáticos, a linearidade pode ser expressa como uma equação de reta denominada de curva analítica (BARROS NETO; PIMENTEL; ARAÚJO, 2002).

No intuito de se estimar os coeficientes de uma curva analítica, o modelo matemático conhecido como regressão linear, descrito pela equação $y = ax + b$, é bastante utilizado para esse fim, onde **b** representa a interseção da reta no eixo y, e **a** a sua inclinação, assim como a sensibilidade do método (INMETRO, 2011). Outro parâmetro possível de se calcular a partir da regressão linear, é o coeficiente de correlação (r^2), que consiste em uma medida de associação linear entre duas variáveis (x e y), e permite estimar a qualidade da curva analítica, a partir dos valores obtidos (FILHO; JÚNIOR, 2009). Para essa relação, o valor de r^2 varia de -1 a 1, no qual, em uma condição ideal, quanto mais próximo de 1 esse coeficiente, maior será o grau de dependência estatística linear entre as duas variáveis, e menor será a dispersão do conjunto de pontos e a incerteza dos coeficientes estimados pela regressão linear (RIBANI et al., 2004; FILHO; JÚNIOR, 2009). No presente estudo, aceitou-se valores de r^2 acima de 0,995 para cada composto analisado.

A linearidade do método foi avaliada através das curvas analíticas obtidas para cada composto de interesse, e seus respectivos valores de " r^2 ". Considerando-se que as curvas analíticas devam ser construídas a partir, no mínimo, de 6 concentrações conhecidas do composto (CASSIANO et al., 2009), as concentrações utilizadas do mix de padrões para a

construção das curvas foram 0,01; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 pg μL^{-1} para os POPs, e de 5,0; 10,0; 20,0; 50,0; 100; 200; 300; 400 e 500 pg μL^{-1} para os PCPs.

4.2.3.2 Limite de quantificação

O Limite de Quantificação do método (LQ) pode ser definido como a menor concentração do analito que pode ser medida com exatidão. Como critério, para a determinação do LQ utilizou-se o método baseado nos parâmetros da curva analítica, que é estatisticamente mais confiável (RIBANI et al., 2004), e adotou-se como LQ a concentração mais baixa da curva analítica (INMETRO, 2011). Os valores de limite de quantificação de cada composto estão presentes no APÊNDICE A.

4.2.3.3. Controle de qualidade analítica

O controle de qualidade de um procedimento analítico consiste em um conjunto de técnicas e procedimentos operacionais, que visam demonstrar que o método de análise empregado é capaz de garantir a qualidade e a confiabilidade dos resultados gerados em termos de identificação e quantificação, avaliando ao mesmo tempo a precisão, exatidão, seletividade e sensibilidade do mesmo. Os parâmetros e procedimentos definidos para avaliação do controle de qualidade foram baseados em Wade e Cantillo (1994), sendo eles: branco do método (Br), branco fortificado com padrões externos (Brf), amostra fortificada com padrões externos (Sedf), amostra em duplicata (Sed1 e Sed2) e material de referência (Mr).

4.2.3.3.1 Branco do método

O branco do método é gerado por uma matriz isenta dos compostos de interesse, submetida a análise, de forma a detectar a existência de contaminações provenientes do procedimento analítico adotado (vidrarias, reagentes, solventes, adsorventes, equipamentos). O branco do método foi feito com 2 g de sulfato de sódio (Na_2SO_4).

Considerando que qualquer contaminação encontrada no branco foi supostamente adquirida por todas as amostras durante as etapas analíticas, emprega-se como procedimento padrão descontar tal contaminação do resultado das amostras. Abaixo, na Tabela 3, encontram-se os valores dos brancos do método obtidos para cada compostos analisado.

Tabela 3 - Valores individuais dos brancos do método para os POPs e PCPs (pg μL^{-1})

Composto	Branco	Composto	Branco
o,p' DDD	0,000	PCB 101	2,083
p,p' DDD	0,000	PCB 105	0,508
o,p' DDE	0,003	PCB 110	1,845
p,p' DDE	0,069	PCB 114	0,020
o,p' DDT	0,000	PCB 118	1,157
p,p' DDT	0,000	PCB 123	0,067
Mirex	0,000	PCB 126	0,000
Hexaclorobenzeno	0,024	PCB 128 e 167	0,192
Endosulfan I	0,000	PCB 132	0,491
Endosulfan II	0,000	PCB 138	1,098
Heptacloro Ep. A	0,000	PCB 141	0,189
Heptacloro Ep. B	0,000	PCB 149	0,790
Heptacloro	0,382	PCB 151	0,163
Metoxicloro	0,000	PCB 153	0,686
γ-HCH	3,431	PCB 156	0,092
β-HCH	0,000	PCB 157	0,044
α-HCH	0,000	PCB 158	0,160
δ-HCH	0,063	PCB 169	0,000
Aldrin	0,597	PCB 170	0,119
Dieldrin	0,000	PCB 174	0,080
Endrin	0,000	PCB 177	0,070
Isodrin	0,000	PCB 180	0,168
α-Clordana	0,030	PCB 183	0,060
γ-Clordana	0,000	PCB 187	0,081
Oxi-Clordana	0,000	PCB 189	0,000
PCB 8	0,068	PCB 194	0,000
PCB 18	0,177	PCB 195	0,000
PCB 28 e 31	0,696	PCB 199	0,000
PCB 33	0,348	PCB 203	0,018
PCB 44	0,950	PCB 206	0,000
PCB 49	0,467	PCB 209	0,000
PCB 52	1,322	BDE 28	0,001
PCB 56 e 60	0,503	BDE 47	0,031
PCB 66	0,801	BDE 99	0,000
PCB 70	1,397	BDE 100	0,000
PCB 74	0,442	BDE 153	0,000
PCB 77	0,090	BDE 154	0,000
PCB 81	0,027	BDE 183	0,000
PCB 87	1,173	Galaxolida	192,7
PCB 95	1,476	Tonalida	53,0
PCB 97	0,714	EHMC	53,5
PCB 99	0,669	4-MBC	38

4.2.3.3.2 Branco fortificado

O branco fortificado do método é realizado para avaliar o comportamento dos compostos de interesse, em termos de percentual de recuperação, durante todo o processamento analítico, sem o efeito da matriz de análise. Para isto, foram adicionados 100 µL do mix padrão de POPs, a uma concentração conhecida de 5 pg µL⁻¹, em 2 g de Na₂SO₄.

O critério de recuperação adotado foi de 80% dos analitos no limite entre 50 a 120% (WADE; CANTILLO, 1994). Os resultados para os valores do branco fortificado estão expressos nas Tabelas 4. Todos os critérios foram atendidos, com 100% dos analitos apresentando uma recuperação entre 55 a 112%.

Tabela 4 - Recuperação (%) dos congêneres de OCPs, PCBs e PBDEs no branco fortificado

Composto	Branco Fort	Composto	Branco Fort.	Composto	Branco Fort.
o,p' DDD	82	PCB 28 e 31	104	PCB 151	89
p,p' DDD	84	PCB 33	112	PCB 153	84
o,p' DDE	93	PCB 44	92	PCB 156	97
p,p' DDE	95	PCB 49	100	PCB 157	93
o,p' DDT	84	PCB 52	90	PCB 158	101
p,p' DDT	99	PCB 56 e 60	90	PCB 169	99
Mirex	84	PCB 66	94	PCB 170	101
Hexaclorobenzeno	76	PCB 70	76	PCB 174	90
Endosulfan I	87	PCB 74	101	PCB 177	102
Endosulfan II	75	PCB 77	87	PCB 180	92
Heptacloro Ep. A	85	PCB 81	95	PCB 183	90
Heptacloro Ep. B	101	PCB 87	80	PCB 187	93
Heptacloro	93	PCB 95	70	PCB 189	106
Metoxicloro, p,p'	95	PCB 97	89	PCB 194	104
γ-HCH	75	PCB 99	83	PCB 195	102
β-HCH	102	PCB 101	66	PCB 199	98
α-HCH	90	PCB 105	88	PCB 203	98
δ-HCH	89	PCB 110	71	PCB 206	108
Aldrin	93	PCB 114	89	PCB 209	103
Dieldrin	84	PCB 118	80	BDE 28	87
Endrin	79	PCB 123	92	BDE 47	98
Isodrin	97	PCB 126	99	BDE 99	96
α-Clordana	83	PCB 128 e 167	91	BDE 100	77
γ'-Clordana	89	PCB 132	86	BDE 153	69
Oxi-Clordana	99	PCB 138	81	BDE 154	103
PCB 8	91	PCB 141	90	BDE 183	55
PCB 18	93	PCB 149	80		

4.2.3.3.3 Amostra duplicata

A amostra duplicata visa demonstrar a homogeneidade da amostra e a repetibilidade do método analítico. Uma amostra e sua duplicata foram preparadas a partir de um mesmo sedimento, escolhido aleatoriamente, no qual ambas passam pelos processos completos de análise.

A análise da amostra duplicata deve apresentar um percentual relativo da diferença (PRD) menor ou igual a 25%, calculado pela Equação 1:

$$PRD (\%) = \left\{ \frac{(Cma - Cmd)}{\frac{(Cma + Cmd)}{2}} \right\} X 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde, Cma é a concentração medida do analito na amostra, e o Cmd é a concentração medida do analito na amostra duplicata. Na Tabela 5 abaixo, estão apresentados os valores obtidos com a análise da amostra duplicata, com valores de PRD variando de 0 a 39%.

Tabela 5 - Valores do PRD (%) da amostra em duplicata

Composto	PRD	Composto	PRD	Composto	PRD	Composto	PRD
o,p' DDD	5	Isodrin	0	PCB 105	0	PCB 183	4
p,p' DDD	0	α-Clordana	0	PCB 110	15	PCB 187	0
o,p' DDE	0	γ'-Clordana	0	PCB 114	0	PCB 189	0
p,p' DDE	14	Oxi-Clordana	0	PCB 118	0	PCB 194	0
o,p' DDT	18	PCB 8	1	PCB 123	0	PCB 195	0
p,p' DDT	18	PCB 18	0	PCB 126	0	PCB 199	0
Mirex	0	PCB 28 e 31	7	PCB 128 e 167	17	PCB 203	0
Hexaclorobenzeno	11	PCB 33	0	PCB 132	0	PCB 206	0
Endosulfan I	0	PCB 44	21	PCB 138	12	PCB 209	0
Endosulfan II	0	PCB 49	0	PCB 141	0	BDE 28	0
Heptacloro Ep. A	0	PCB 52	13	PCB 149	5	BDE 47	0
Heptacloro Ep. B	0	PCB 56 e 60	18	PCB 151	0	BDE 99	0
Heptacloro	0	PCB 66	0	PCB 153	6	BDE 100	0
Metoxicloro	0	PCB 70	13	PCB 156	14	BDE 153	0
γ'-HCH	0	PCB 74	6	PCB 157	0	BDE 154	0
β-HCH	0	PCB 77	0	PCB 158	0	Galaxolida	22
α-HCH	0	PCB 87	11	PCB 169	0	Tonalida	24
δ-HCH	0	PCB 95	17	PCB 170	11	EHMC	39
Aldrin	17	PCB 97	1	PCB 174	5	4-MBC	12
Dieldrin	0	PCB 99	0	PCB 177	10		
Endrin	0	PCB 101	16	PCB 180	7		

4.2.3.3.4 Amostra fortificada

Similarmente ao branco fortificado do método, a amostra fortificada visa avaliar a exatidão e eficiência (recuperação dos compostos) do método, contudo, considerando-se o efeito da matriz sedimentar. Para isto, foram adicionados 100 μL do mix padrão de POPs (5 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$), e 100 μL do mix padrão de PCPs (100 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$), em 2 g de sedimento.

O critério de recuperação adotado foi de 80% dos analitos no limite entre 50 a 120% (WADE; CANTILLO, 1994). Os resultados de recuperação dos analitos na amostra fortificada estão expressos nas Tabelas 6, com uma faixa variação de 53 a 143 %.

Tabela 6 - Recuperação (%) dos POPs e PCPs na amostra fortificada

Composto	Amostra	Composto	Amostra	Composto	Amostra
o,p' DDD	77	PCB 33	99	PCB 156	103
p,p' DDD	84	PCB 44	109	PCB 157	102
o,p' DDE	74	PCB 49	104	PCB 158	88
p,p' DDE	77	PCB 52	105	PCB 169	110
o,p' DDT	83	PCB 56 e 60	80	PCB 170	104
p,p' DDT	95	PCB 66	117	PCB 174	91
Mirex	63	PCB 70	117	PCB 177	84
Hexaclorobenzeno	69	PCB 74	112	PCB 180	97
Endosulfan I	72	PCB 77	88	PCB 183	87
Endosulfan II	83	PCB 81	85	PCB 187	88
Heptacloro Ep. A	98	PCB 87	81	PCB 189	117
Heptacloro Ep. B	100	PCB 95	64	PCB 194	113
Heptacloro	96	PCB 97	82	PCB 195	108
Metoxicloro	101	PCB 99	77	PCB 199	101
γ-HCH	79	PCB 101	76	PCB 203	100
β-HCH	77	PCB 105	93	PCB 206	97
α-HCH	75	PCB 110	77	PCB 209	92
δ-HCH	80	PCB 114	87	BDE 28	112
Aldrin	107	PCB 118	88	BDE 47	119
Dieldrin	77	PCB 123	85	BDE 99	93
Endrin	118	PCB 126	103	BDE 100	113
Isodrin	102	PCB 128 e 167	99	BDE 153	107
α-Clordana	53	PCB 132	83	BDE 154	118
γ-Clordana	60	PCB 138	94	BDE 183	108
Oxi-Clordana	88	PCB 141	90	Galaxolida	143
PCB 8	83	PCB 149	78	Tonalida	96
PCB 18	85	PCB 151	77	EHMC	102
PCB 28 e 31	97	PCB 153	87	4-MBC	117

4.2.3.3.5 Material de referência certificado

A análise do material de referência certificado é uma das mais importantes etapas de avaliação metodológica, visando garantir a exatidão do método analítico e uma maior confiabilidade dos resultados obtidos. O material de referência certificado é uma matriz similar à matriz de estudo, no qual suas propriedades foram certificadas por um procedimento metrologicamente válido, sendo comparado a um certificado que fornece o valor de propriedade especificada, sua incerteza associada e uma declaração de rastreabilidade metrológica (INMETRO, 2011; RIBANI et al., 2004).

No presente estudo foi realizada a análise do sedimento de referência IAEA-417 - 2002, somente em uma amostra, preparado pela “*Marine Environmental Laboratory of International Atomic Energy Agency*” (MEL/IAEA). Foram considerados aceitáveis os resultados de análise que estiveram próximos aos valores certificados com erro máximo de $\pm 35\%$, em pelo menos 80% dos compostos.

Como materiais de referência para PCPs ainda não estão disponíveis (PINTADO-HERRERA; GONZÁLEZ-MAZO; LARA-MARTÍN, 2016a), a Tabela 7 apresenta os resultados somente obtidos para os POPs.

Tabela 7 - Valores obtidos (ng g^{-1}) a partir do exercício de intercomparação com o material de referência (IAEA-417 - 2002) ((Continua)

Composto	Valor obtido	Valor Certificado	Faixa intervalo de confiança 95%		Faixa intervalo de confiança 35%	
			Mín	Máx	Mín	Máx
DDD, o,p'	6,3	11,0	6,0	16,0	5,7	16,4
DDD, p,p'	21,7	21,0	10,0	32,0	9,7	32,4
DDE, p,p'	15,2	14,0	7,1	20,9	6,8	21,3
DDT, o,p'	1,9	2,5	<LQ	5,1	<LQ	5,5
DDT, p,p'	13,6	19,0	7,0	31,0	6,7	31,4
Hexaclorobenzeno	0,5	1,2	0,4	2,0	0,1	2,4
Endosulfan I	0,0	14,0	<LQ	33,0	<LQ	33,4
Endosulfan II	0,0	5,1	1,4	8,8	1,1	9,2
Heptacloro Ep. B	0,2	4,8	0,5	9,1	0,2	9,5
Heptacloro	0,0	2,0	0,0	4,0	<LQ	4,4
α-HCH	0,1	0,3	0,1	0,5	<LQ	0,8
Aldrin	0,3	1,6	0,5	2,7	0,2	3,1
Endrin	0,4	7,1	0,7	13,5	0,4	13,9
α-Clordana	0,3	1,8	0,1	3,5	<LQ	3,9
γ-Clordana	0,2	1,2	0,5	1,9	0,1	2,3

(Continua)

(Conclusão)

Composto	Valor obtido	Valor Certificado	Faixa intervalo de confiança 95%		Faixa intervalo de confiança 35%	
			Mín	Máx	Mín	Máx
PCB 8	1,1	1,8	0,6	3,0	0,3	3,4
PCB 18	1,9	1,8	0,6	3,0	0,3	3,4
PCB 44	7,9	9,7	5,1	14,3	4,8	14,7
PCB 49	5,4	7,8	4,9	10,7	4,6	11,1
PCB 52	12,9	17,0	9,1	24,9	8,8	25,3
PCB 66	6,7	23,0	7,0	39,0	6,7	39,4
PCB 70	14,3	20,0	10,1	29,9	9,8	30,3
PCB 74	4,3	5,1	3,0	7,2	2,7	7,6
PCB 87	17,9	19,0	13,0	25,0	12,7	25,4
PCB 95	10	20	18,5	21,5	18,2	21,9
PCB 97	10,6	9,1	7,8	10,4	7,5	10,8
PCB 101	40,7	42	27	57	26,7	57,4
PCB 110	28,2	42	27	57	26,7	57,4
PCB 114	1,5	25	<LQ	65	<LQ	65,4
PCB 118	42,7	43	25	61	24,7	61,4
PCB 138	54,1	45	23	67	22,7	67,4
PCB 141	7,6	5,2	3,1	7,3	2,8	7,7
PCB 149	25,1	25	14	36	13,7	36,4
PCB 151	3,6	3,9	3,7	4,1	3,4	4,4
PCB 153	38,7	39	19	59	18,7	59,4
PCB 156	4,6	5,9	4,7	7,1	4,4	7,5
PCB 158	4,6	6	3,2	8,8	2,9	9,2
PCB 170	12,5	8,1	3,8	12,4	3,5	12,8
PCB 174	1,9	3,1	2,2	4	1,8	4,4
PCB 177	2	1,8	1,2	2,4	0,8	2,8
PCB 180	18,8	16	8,6	23,4	8,3	23,8
PCB 183	2,8	3,4	2	4,8	1,7	5,2
PCB 187	5,8	8,1	4,8	11,4	4,5	11,8
PCB 189	0,5	0,4	0,2	0,6	-0,2	1
PCB 194	4,1	2,7	1,4	4	1,1	4,4
PCB 195	1,3	1,2	0,7	1,7	0,3	2,1
PCB 199	3,3	3,8	1	6,6	0,7	7
PCB 206	1,1	1,8	0,8	2,8	0,5	3,1
PCB 209	1	1,2	0,5	1,9	0,2	2,3

4.2.3.3.6 Recuperação do Surrogate

A recuperação do surrogate é definida como a recuperação da quantidade do analito de concentração conhecida (padrão surrogate – PS), adicionada na amostra na fase inicial do procedimento, que é extraída e passível de ser quantificada, sendo usada para acompanhar todo o processo e atestar a eficiência do método (RIBANI et al., 2004; INMETRO, 2011).

No caso deste estudo, o padrão surrogate foi utilizado para corrigir as variações do método. O cálculo de recuperação do surrogate foi feito de maneira indireta, através da adição de um padrão interno (PI) (TCMX). Considerando que o PI é adicionado no final do processo e não sofreu perdas, a relação da quantidade de PI e do PS possibilita calcular a recuperação do PS (WADE; CANTILLO, 1994)

No presente estudo, aceitou-se uma faixa de recuperação entre 50 a 120% (WADE; CANTILLO, 1994), para todas as amostras, incluindo as do controle de qualidade. Em todas as análises, os resultados de recuperação do padrão surrogate variaram dentro do limite estabelecido, de 55 a 104% para as amostras do controle de qualidade (Tabela 8), e de 50 a 104% para as amostras sedimentares (Tabela 9).

Tabela 8 - Recuperação do padrão surrogate (%) no branco, branco fortificado, amostras de sedimentos, amostra fortificada e material de referência certificado

Matriz	Recuperação (%)
Branco do método	55
Branco fortificado	58
Amostra-sedimento A	84
Amostra-sedimento B	70
Amostra-sedimento fortificado	85
Material de referência	104

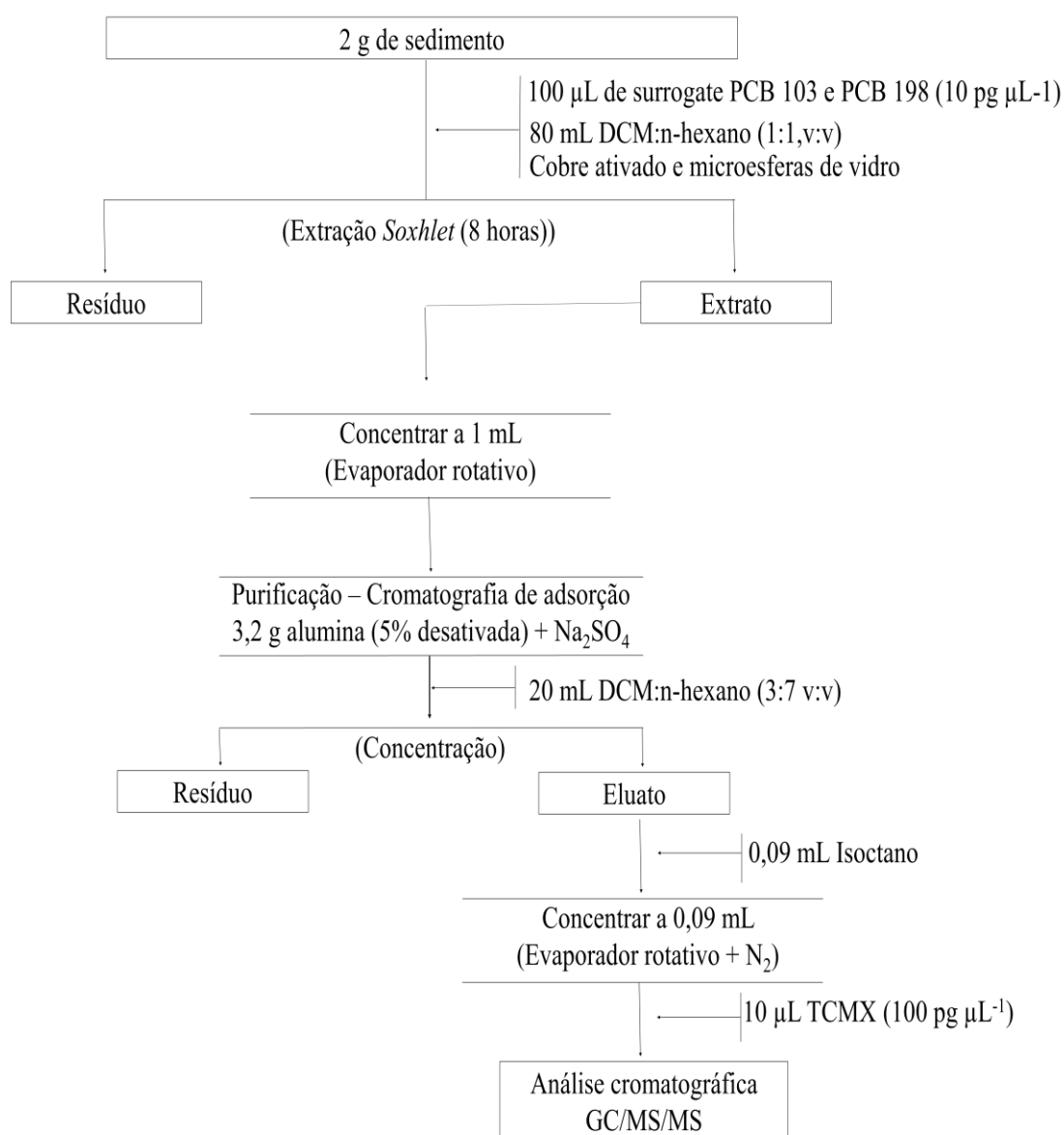
Tabela 9 - Recuperação do padrão surrogate (%) nas amostras sedimentares

Amostra	Recuperação PS	Amostra	Recuperação PS
S02	74	2S08	83
S03	50	2S10	69
S04	84	2S11	69
S06	80	2S12	55
S09	99	3S01	71
S10	54	3S02	104
S11	100	3S03	75
S12	80	3S05	86
S13	91	3S06	80
S14	81	3S07	64
S15	71	3S08	77
S17	72	3S09	75
S18	64	3S11	65
S19	69	3S12	76
S20	59	3S13	86
S21	60	3S14	70
S22	74	3S16	66
S23	103	3S17	84
S24	63	3S18	74
2S03	67	3S23	60
2S04	73	3S26	50
2S05	76	3S27	50
2S06	97	3S37	77
2S07	81		

4.2.4 Análise de POPs e PCPs

O procedimento analítico para a determinação dos POPs e PCPs foi baseado no Protocolo do Programa Ambiental das Nações Unidas (UNEP, 1992) com modificações e adaptações, descritas em Bicego et al. (2006) e Combi et al. (2013a, 2013b). Na Figura 2 abaixo estão ilustradas as etapas realizadas do procedimento analítico adotado para a determinação dos compostos estudados, que foram feitas no Laboratório de Química Orgânica Marinha (LabQOM) do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP).

Figura 2 - Fluxograma do método adotado para a determinação dos POPs e PCPs



Inicialmente, 2 g de sedimento seco e homogêneo foram extraídos via Soxhlet com 80 mL de uma mistura de diclorometano (DCM) e n-hexano (1:1 v:v), por um período de 8 horas. A cada balão de extração foram adicionados fios de cobre ativado para a eliminação do enxofre inorgânico e, microesferas de vidro como núcleo de ebulição. Antes do início do processo de extração, em cada alíquota de sedimento, foram adicionados 100 μL da solução de surrogates PCB 103 e PCB 198 ($10 \text{ pg } \mu\text{L}^{-1}$). Após o procedimento de extração, os extratos foram concentrados a 1 mL em evaporador rotativo a vácuo.

A etapa seguinte consistiu no processo de purificação do extrato concentrado por meio da cromatografia de adsorção em coluna de vidro, contendo 3,2 g de alumina 5% desativada e sulfato de sódio. A eluição na coluna foi realizada com 20 mL da mistura de DCM e n-hexano (3:7 v:v). Em seguida, foram adicionados 0,09 mL de isoctano, que tem ponto de ebulição mais alto ao n-hexano, ao eluato, sendo novamente concentrado a 0,09 mL em evaporador rotativos a vácuo e sob fluxo de nitrogênio gasoso ultrapuro.

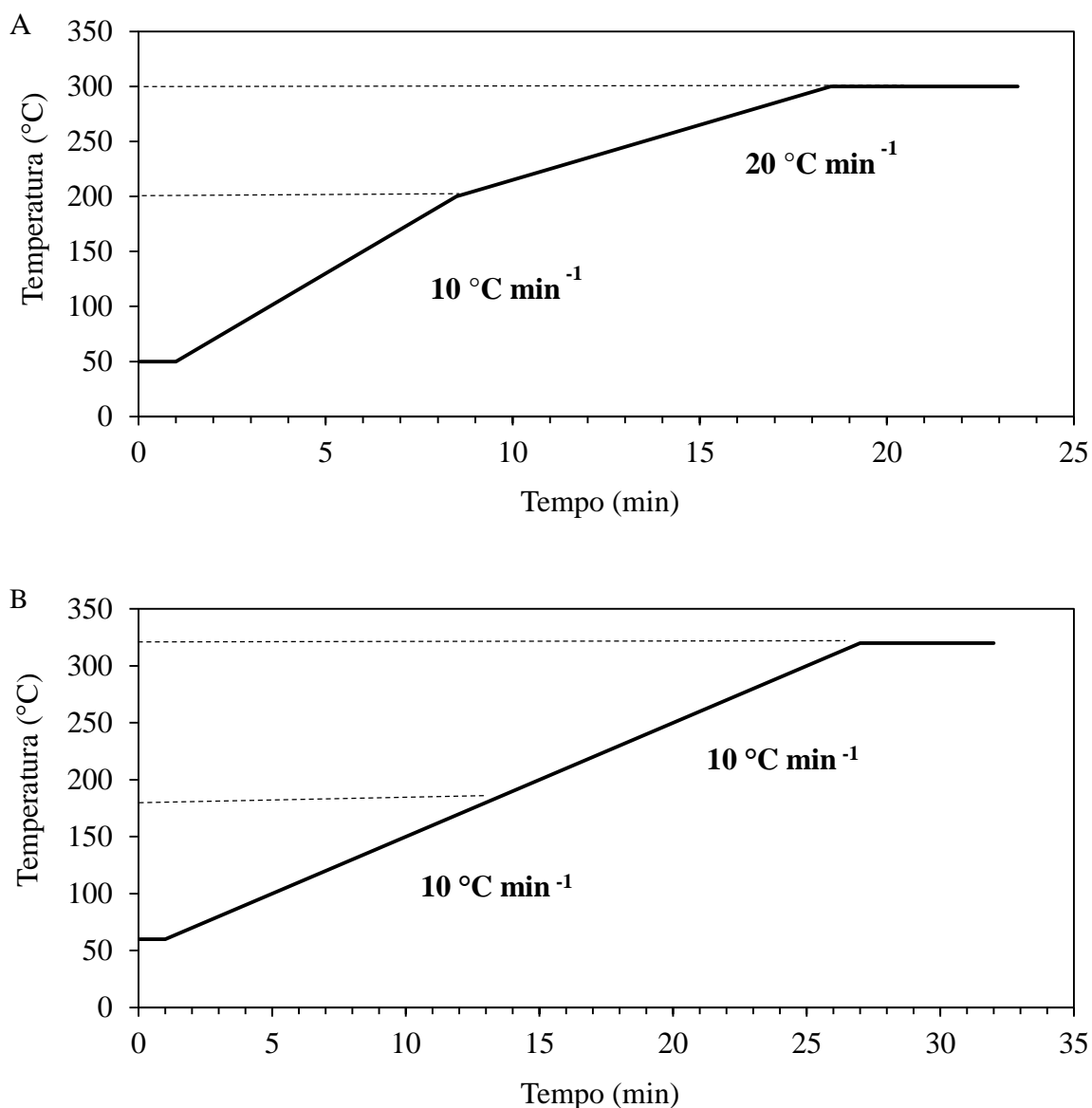
Anterior à injeção do extrato no cromatógrafo, foi adicionado 0,01 mL de padrão interno TCMX ($100 \text{ pg } \mu\text{L}^{-1}$), totalizando um volume final de 0,1 mL.

4.2.5 Análise cromatográfica

Para a análise de POPs e PCPs, os extratos finais foram injetados em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas com triplo quadrupolo (GC/MS/MS), operando em um monitoramento de reação múltipla (MRM). A coluna cromatográfica utilizada foi do tipo ultra inerte da Agilent J&W com 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme de 5% fenilmetilsiloxana. O gás de arraste utilizado foi o hélio (He) com fluxo constante $1,2 \text{ mL min}^{-1}$. O volume injetado foi de 1 μL no modo sem divisão de fluxo.

A rampa de temperatura utilizada para separação dos POPs teve início a 50°C durante 1 minuto, aumentando a uma taxa de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ até 200°C , e por último aumentando a uma taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 300°C , onde permaneceu constante durante 5 minutos (Figura 3A). Para os PCPs, a rampa de temperatura foi adaptada de Pintado-Herrera, González-Mazo e Lara-Martín (2016a), iniciando a 60°C durante 1 minuto, aumentando a uma taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 180°C , e por último aumentando a uma taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 320°C , onde permaneceu constante durante 5 minutos (Figura 3B).

Figura 3 - Rampas de temperatura utilizadas nas análises de (A) POPs e (B) PCPs no GC/MS/MS



4.2.6 Identificação e Quantificação

A identificação dos POPs e PCPs foi realizada com base na comparação entre as ordens de eluição e os tempos de retenção dos compostos da amostra e padrões. Além do procedimento acima, os compostos também foram identificados a partir dos fragmentos de íons provenientes de transições específicas (de quantificação e de confirmação) operadas no modo MRM. As informações referentes às transições utilizadas, assim como a energia de colisão (EC), respectivo a cada composto estão na Tabela 10. Para a quantificação dos analitos, a técnica utilizada foi a da padronização interna e baseado também no procedimento das curvas analíticas de cada composto, com $r^2 \geq 0,995$. A concentração final é expressa em ng g^{-1} .

Tabela 10- Transições e energias de colisão (eV) utilizadas para a identificação dos POPs e PCPs no GC/MS/MS (continua)

Composto	Íon precursor	Íon produto	Ec (eV)
DDD, o,p'	235	199,1	15
DDD, o,p'	235	165,1	30
DDD, p,p'	235	199,1	20
DDD, p,p'	235	165,1	25
DDE, o,p'	246	211	20
DDE, o,p'	246	176,1	40
DDE, p,p'	246	176,1	40
DDE, p,p'	246	175,1	40
DDT, o,p'	235	199,1	20
DDT, o,p'	235	165,1	30
DDT, p,p'	235	199,1	20
DDT, p,p'	235	165,1	30
Mirex	271,9	236,9	15
Mirex	271,9	116,9	40
Hexaclorobenzeno	283,9	248,8	25
Hexaclorobenzeno	283,9	213,9	35
Endosulfan I	240,9	205,9	15
Endosulfan I	240,9	136	40
Endosulfan II	195	159	10
Endosulfan II	195	125	25
Heptaclor Epóxido A	183	154,9	15
Heptaclor Epóxido A	183	118,9	30
Heptaclor Epóxido B	183	154,9	15
Heptaclor Epóxido B	183	118,9	30
Heptacloro	271,9	236,8	25
Heptacloro	271,9	116,9	40
Metoxicloro, p,p'	227,1	169,1	30
Metoxicloro, p,p'	227,1	141,1	40
γ-HCH	181	145	15
γ-HCH	181	109	30
β-HCH	181	145	15
β-HCH	181	109	30
α-HCH	181	145	15
α-HCH	181	109	30
δ-HCH	181	145	15
δ-HCH	181	109	30
Aldrin	292,9	257,91	10
Aldrin	292,9	185,93	30
Dieldrin	262,9	192,9	40
Dieldrin	262,9	190,9	35
Endrin	262,9	193	35
Endrin	262,9	190,9	35
Isodrin	262,9	192,93	30
Isodrin	262,9	190,93	30
α-Clordana	230	160	40
α-Clordana	230	195	25
γ'-Clordana	230	195	25
γ'-Clordana	230	160	40

(Continua)

(Continuação)

Composto	Íon precursor	Íon produto	Ec (eV)
Oxi-Clordana	184,9	121	15
Oxi-Clordana	114,9	51,1	25
PCB 18	258	188	25
PCB 18	256	186	25
PCB 28 e 31	258	188	25
PCB 28 e 31	256	186	25
PCB 33	258	188	25
PCB 33	256	186	25
PCB 44	292	222	25
PCB 44	292	220	25
PCB 49	292	222	25
PCB 49	292	220	25
PCB 52	292	222	25
PCB 52	292	220	25
PCB 56 e 60	292	222	25
PCB 56 e 60	292	220	25
PCB 66	292	222	25
PCB 66	292	220	25
PCB 70	292	222	25
PCB 70	292	220	25
PCB 74	292	222	25
PCB 74	292	220	25
PCB 77	292	222	25
PCB 77	292	220	25
PCB 81	292	222	25
PCB 81	292	220	25
PCB 87	328	256	30
PCB 87	326	256	30
PCB 95	328	256	30
PCB 95	326	256	30
PCB 97	328	256	30
PCB 97	326	256	30
PCB 99	328	256	30
PCB 99	326	256	30
PCB 101	328	256	30
PCB 101	326	256	30
PCB 105	328	256	30
PCB 105	326	256	30
PCB 110	328	256	30
PCB 110	326	256	30
PCB 114	328	256	30
PCB 114	326	256	30
PCB 118	328	256	30
PCB 118	326	256	30
PCB 123	328	256	30
PCB 123	326	256	30
PCB 126	328	256	30
PCB 126	326	256	30
PCB 128 e 167	362	290	30
PCB 128 e 167	360	290	30
PCB 132	362	290	30
PCB 132	360	290	30

(Continua)

(Continuação)

Composto	Íon precursor	Íon produto	Ec (eV)
PCB 138	362	290	30
PCB 138	360	290	30
PCB 141	362	290	30
PCB 141	360	290	30
PCB 149	362	290	30
PCB 149	360	290	30
PCB 151	362	290	30
PCB 151	360	290	30
PCB 153	362	290	30
PCB 153	360	290	30
PCB 156	362	290	30
PCB 156	360	290	30
PCB 157	362	290	30
PCB 157	360	290	30
PCB 158	362	290	30
PCB 158	360	290	30
PCB 169	362	290	30
PCB 169	360	290	30
PCB 170	396	326	30
PCB 170	394	324	30
PCB 174	396	326	30
PCB 174	394	324	30
PCB 177	396	326	30
PCB 177	394	324	30
PCB 180	396	326	30
PCB 180	394	324	30
PCB 183	396	326	30
PCB 183	394	324	30
PCB 187	396	326	30
PCB 187	394	324	30
PCB 189	396	326	30
PCB 189	394	324	30
PCB 194	429,8	357,8	25
PCB 194	427,8	357,8	25
PCB 195	429,8	357,8	25
PCB 195	427,8	357,8	25
PCB 199	429,8	357,8	25
PCB 199	427,8	357,8	25
PCB 203	429,8	357,8	25
PCB 203	427,8	357,8	25
PCB 206	463,7	393,8	30
PCB 206	461,7	391,8	30
PCB 209	427,7	357,8	30
PCB 209	427,7	355,9	30
BDE 47	485,7	326	28
BDE 47	483,7	324,1	32
BDE 99	565,7	403	30
BDE 99	403,8	294,5	25
BDE 100	565,7	403	30
BDE 100	403,8	294,5	25

(Continua)

(Conclusão)

Composto	Íon precursor	Íon produto	Ec (eV)
BDE 153	643,6	483,8	20
BDE 153	483,7	374,9	40
BDE 154	643,6	483,8	20
BDE 154	483,7	374,9	40
BDE 183	561,7	454,9	45
BDE 183	721,6	561,8	17
Tonalida	243	159	20
Tonalida	243	187	10
Galaxolida	243	171	20
Galaxolida	243	213	15
4-MBC	254	155	30
4-MBC	254	239	10
EHMC	178	161	20
EHMC	178	132	20

4.3 Análise sedimentar

4.3.1 Determinação da granulometria do sedimento

A granulometria do sedimento foi realizada no Laboratório de Estudos do Petróleo na Universidade Federal da Bahia (UFBA). Nesse procedimento, calcinou-se (450 °C por 8 horas) cerca de 2 g de cada amostra. Em seguida, realizou-se um tratamento com peróxido de hidrogênio para remoção de conteúdo orgânico residual. A determinação das frações granulométricas foi realizada através de peneiras de aço inoxidável, para as frações sedimentares maiores que 500 µm. Para as frações menores que 500 µm foi utilizado um analisador de partículas com difração a laser (modelo Cilas 1064). A classificação textural dos sedimentos foi baseada na porcentagem relativa das diferentes faixas de tamanhos das frações: <4 µm fração argila; 4-63 µm silte; 63-2000 µm areia.

4.3.2 Análise elementar e isotópica do sedimento

A composição elementar e isotópica do sedimento foi determinada segundo os seguintes parâmetros: teor de carbono orgânico total (% COT), nitrogênio total (%NT) e razão isotópica do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e do nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$).

O teor de carbono orgânico total e razão isotópica de carbono foram determinados em alíquota de sedimento submetido à remoção do CaCO_3 por ácido clorídrico (HCl – 10%). Aproximadamente 10 mg de sedimento livre de carbonato foram acondicionados em cartuchos de estanho (5 x 9 mm) e submetidos a análise elementar e isotópica no analisador elementar *Costec Instruments Elemental Combustion System* acoplado ao detector de espectrometria de massas com razão isotópica *Thermo Scientific Delta V Advantage Isotope Ratio MS* (EA-IRMS). Para a determinação do nitrogênio total e da sua razão isotópica foram pesadas e armazenadas em cápsulas de estanho, alíquotas de aproximadamente 8 mg de amostra seca e homogeneizada, sem a remoção de CaCO_3 , que foram em seguida submetidas a análise elementar e isotópica no EA-IRMS.

Os teores de TOC e NT, foram expressos em porcentagem (%), e quantificados a partir do padrão Solo LECO 502-309 – Leco Corporation, cujo teor de carbono é 13,77 % e de nitrogênio 0,092 %. Para a análise de repetibilidade, utilizou-se um padrão secundário desenvolvido em laboratório – Solo Ubatuba.

As razões isotópicas do carbono orgânico e nitrogênio foram expressas na notação δ (‰), e foram calculadas segundo a equação 2:

$$\delta = [(R_{\text{amostra}}/R_{\text{padrão}}) - 1] \times 1000 \quad \text{Equação 2}$$

Onde R amostra corresponde a razão isotópica medida na amostra, e R padrão a razão isotópica medida no padrão de referência.

A calibração das análises isotópicas foi feita através dos padrões certificados USGS-40 (ácido glutâmico: $\delta^{13}\text{C} = -26,389\text{‰}$ vs PDB; $\delta^{15}\text{N} = -4.5\text{‰}$ vs ar atmosférico) e IAEA-600 (cafeína: $\delta^{13}\text{C} = -27.771\text{‰}$ vs PDB; $\delta^{15}\text{N} = +1.0\text{‰}$ vs ar atmosférico).

4.4 Inventário

A massa total dos contaminantes contida nos sedimentos superficiais da BTS foi estimada a partir do cálculo do inventário de cada composto. Os inventários podem auxiliar na avaliação dos sedimentos como potenciais fontes de contaminação para o ecossistema marinho (COMBI et al., 2016a). Desta forma, o inventário (ng cm^{-2}) dos POPs e PCPs foi calculado usando a equação 3:

$$I = \sum C_i d_i \rho_i \quad \text{Equação 3}$$

Onde C_i é a concentração do contaminante na amostra (ng g^{-1}), d é a espessura do sedimento coletado (cm) and ρ_i a densidade média do sedimento (g cm^{-3}). No presente trabalho, a espessura do sedimento coletado foi de 3 cm, e a densidade média do sedimento foi de $0,37 \text{ g cm}^{-3}$ (ANDRADE et al., 2017).

4.5 Avaliação de Risco

A avaliação de risco ecológico dos contaminantes foi estimada, calculando-se o coeficiente de risco (*hazard quotients* – HQ) com base nas diretrizes da *U.S. Environmental Protection Agency* (USEPA, 1998), a partir da equação 4:

$$\text{HQ} = \text{MEC}/\text{PNEC} \qquad \text{Equação 4}$$

Onde MEC (*“measured environmental concentration”*) é a concentração média dos compostos encontrada nos sedimentos superficiais analisados (ng g^{-1}), e PNEC (*“predicted non effect concentrations”* em ng g^{-1}) são as concentração dos contaminantes para as quais não se espera que ocorra efeitos adversos para as espécies aquáticas bentônicas (NANTABA et al., 2020).

Os valores de PNECs são calculados a partir da divisão da concentração do poluente que não causa efeito observado (*“non observed effect concentration”* – NOEC) por um fator de 100 (ensaio crônico), ou através da divisão EC_{50} ou LC_{50} (concentração do poluente que causa 50% de efeito ou mortalidade, respectivamente), por um fator de 1000 (ensaio agudo) (COMBI et al., 2016a). Para o presente trabalho, os dados de PNEC foram obtidos a partir de dados disponíveis na literatura (PINTADO-HERRERA et al., 2017), e estão apresentados no APÊNDICE E. Os resultados obtidos foram classificados segundo o critério proposto por Lemly (1996), no qual $\text{HQ} < 0,1$ representa “sem risco”, $0,1 \leq \text{HQ} < 1$ “risco baixo”, $1 \leq \text{HQ} < 10$ “risco moderado” e $\text{HQ} \geq 10$: “risco elevado” – à biota associada ao sedimento.

4.6 Análise estatística

As análises estatísticas foram realizadas no Software Past 3.21 (HAMMER; HARPER; RYAN, 2001). Inicialmente, foi verificada a normalidade dos dados com o teste de Shapiro-Wilk e a presença de discrepâncias (*“outliers”*) do conjunto de dados. Com o pressuposto da normalidade dos dados negada, a correlação entre as concentrações dos contaminantes e os parâmetros sedimentológicos (COT e granulometria) foi estimada através do coeficiente de Spearman (r).

Não foram considerados na análise estatística os emergentes tonalida e 4-MBC, haja vista que mais de 50% de suas concentrações ficaram abaixo do limite de quantificação, realizando-se somente uma análise descritiva.

4.7 Modelo de dispersão

Visando prever e visualizar a distribuição espacial das concentrações dos POPs e PCPs na região da BTS, realizou-se uma modelagem de dispersão baseada no método de interpolação dos vizinhos naturais por meio da utilização de software de informação geográfica (SIG).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Características granulométricas, elementar e isotópica dos sedimentos

As informações completas referentes às características granulométricas dos sedimentos e da matéria orgânica sedimentar da BTS estão apresentadas no APÊNDICE G.

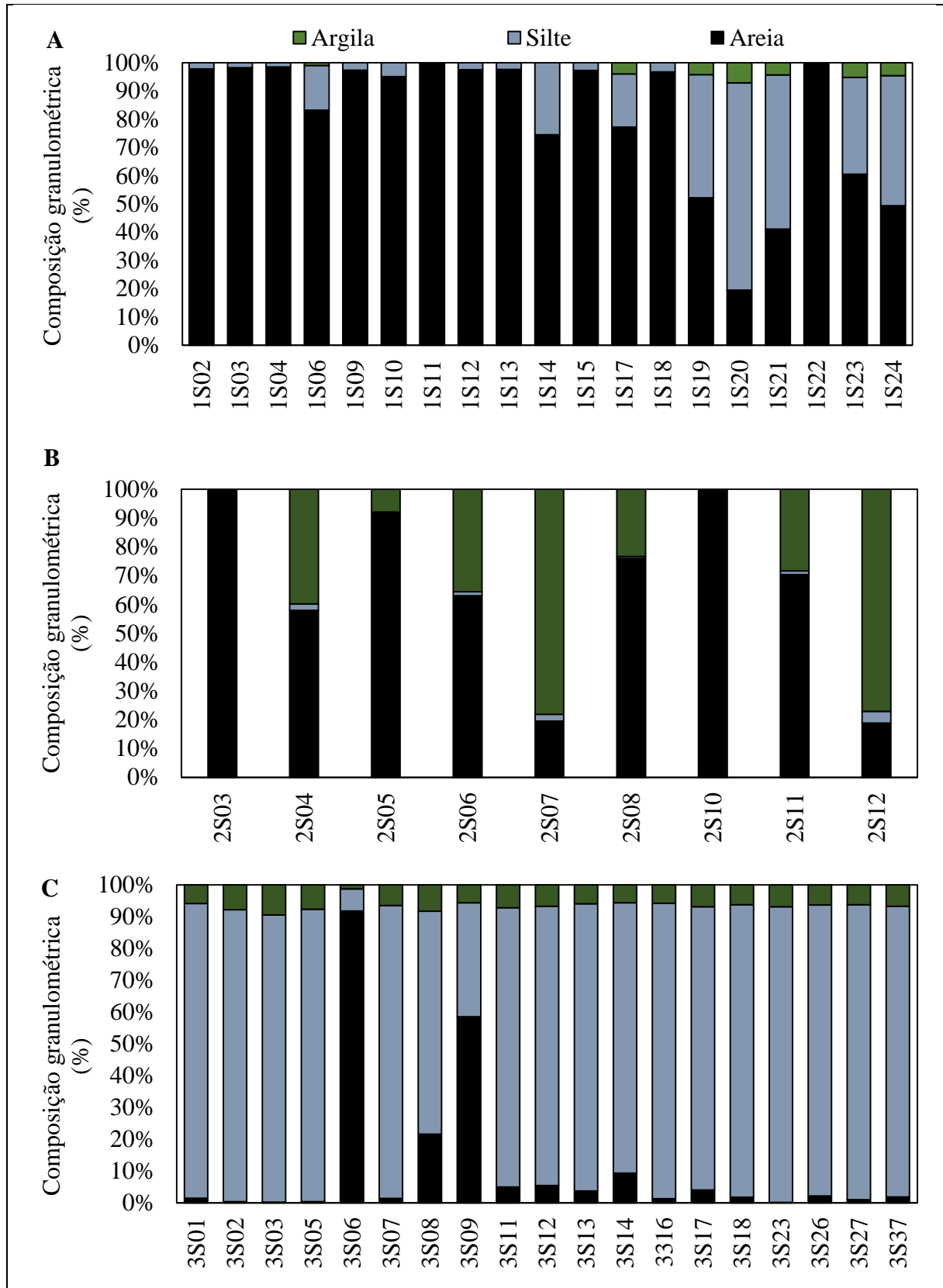
A fração arenosa variou de 0,15% (3S23) a 100% (1S11, 1S22, 2S03 e 2S10), e ocorreu predominantemente na porção sul, a qual compreende as regiões de entrada da baía – Canais de Salvador e Itaparica (Figura 4A e 4B). De acordo com Lessa e Dias (2009), aproximadamente 764 Km² da área total de 1233 Km² do fundo da BTS está coberto por areias, que são relativas a sedimentos alóctones de origem marinha (Canal de Salvador) e continental (Canal de Itaparica, praias na margem oeste da baía), ou autóctones, com origem associada à fragmentação de material biológico como algas calcárias, corais e carapaças carbonáticas.

A fração lamosa, representada pelo somatório de silte e argila, variou de 0 a 99,85% (3S23), e foi dominante na porção norte da baía (Figura 4C). Os depósitos lamosos da BTS ocupam uma área aproximada de 460 km² (~ 40%), sendo sua ocorrência relacionada à desagregação do embasamento cristalino drenado pelo Rio Paraguaçu e outros pequenos tributários (BITTENCOURT; FERREIRA; NAPOLI, 1976; LESSA; DIAS, 2009).

Vale ressaltar também, a presença de fácies sedimentares mistas, caracterizadas pela mistura, em diferentes proporções, de areia quartzosa, lama e fragmentos carbonáticos, e que estão localizadas na foz do Rio paraguaçu e na parte central da baía (BITTENCOURT; FERREIRA; NAPOLI, 1976). Provavelmente os pontos 1S19, 1S20, 1S21, 1S23, 1S24 e 2S04 estão inseridos nessa região, como pode ser evidenciado em suas proporções granulométricas, destacadas na Figura 5.

De modo geral, essa zonação bastante diferenciada da granulometria nos sedimentos superficiais da BTS, com um predomínio de areia na porção sul (entrada) e silte na porção norte, reflete a influência de condições hidrodinâmicas fortes e relativamente fracas, respectivamente, para essas zonas (BITTENCOURT; FERREIRA; NAPOLI, 1976). Os resultados obtidos no presente estudo foram similares aos descritos por outros estudos na região (BITTENCOURT; FERREIRA; NAPOLI, 1976; CIRANO; LESSA, 2007; LESSA; DIAS, 2009).

Figura 4 - Composição granulométrica (%) dos sedimentos superficiais da BTS



As concentrações de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) variaram de 0,04 a 2,69 % ($1,36 \pm 0,78$ %), e de 0 a 0,23% ($0,12 \pm 0,07$ %), respectivamente, com uma

distribuição espacial relativamente homogênea, sobretudo nas estações localizadas ao norte da baía, onde há o predomínio de partículas sedimentares finas (silte e argila) (Figura 5 e Figura 6). Sendo assim, considerando que os sedimentos finos possuem maior capacidade de adsorção da matéria orgânica, e aliado às condições hidrodinâmicas mais fracas, é compatível ter encontrado as maiores concentrações de COT e NT na porção norte da BTS (BITTENCOURT; FERREIRA; NAPOLI, 1976; FROEHNER et al., 2009).

A intercomparação dos valores de COT e NT obtidos no presente estudo com os valores reportados por outros trabalhos para a mesma região mostram que as faixas de variação foram similares com as encontradas por: de Souza et al. (2017) (TOC – 0,7 a 1,6%, NT – 0,10 a 0,30%); Costa et al. (2011) (COT – 0,95 a 2,59%; NT – 0,10 a 0,33%); Celino et al. (2008) (COT – 1,04 a 2,59%; NT – 0,14 a 0,27%); Onofre et al. (2007) (COT – 0,07 a 9,16%; NT – 0,01 a 0,32%); Santos et al. (2013) (COT – 0,09 a 2,05%).

No intuito de avaliar a influência da fração fina (Silte+Argila) e dos conteúdos de COT na distribuição dos POPs e PCPs nos sedimentos superficiais, foi realizada uma análise de correlação de Spearman. Embora os sedimentos finos e o COT sejam parâmetros que contribuam para a adsorção de compostos químicos no sedimento (LEE; TANABE; KOH, 2001), é possível inferir, a partir da fraca correlação obtida entre esses, que a distribuição dos POPs e PCPs na BTS não foi influenciada pelos parâmetros sedimentológicos (GAGO-FERRERO; DÍAZ-CRUZ; BARCELÓ, 2011; COMBI et al., 2016a; LOU et al., 2016). O único contaminante que apresentou uma correlação moderada e significativa com o COT foi o DDT ($r=0,61$; $p<0,05$).

A falta de correlação de alguns compostos com os sedimentos finos e COT, pode ser atribuída a algumas razões como a presença de concentrações muito baixas, a exemplo do PCBs, e a capacidade que alguns contaminantes possuem de se fracionar para outras fases (ex. água) em ambientes aquáticos dinâmicos (TSUI et al., 2015; APEL; TANG; EBINGHAUS, 2018). Além disso, uma pequena variação dos valores de COT também pode resultar em uma correlação baixa (APEL; TANG; EBINGHAUS, 2018).

Figura 5 - Distribuição do COT (%) nos sedimentos superficiais da BTS

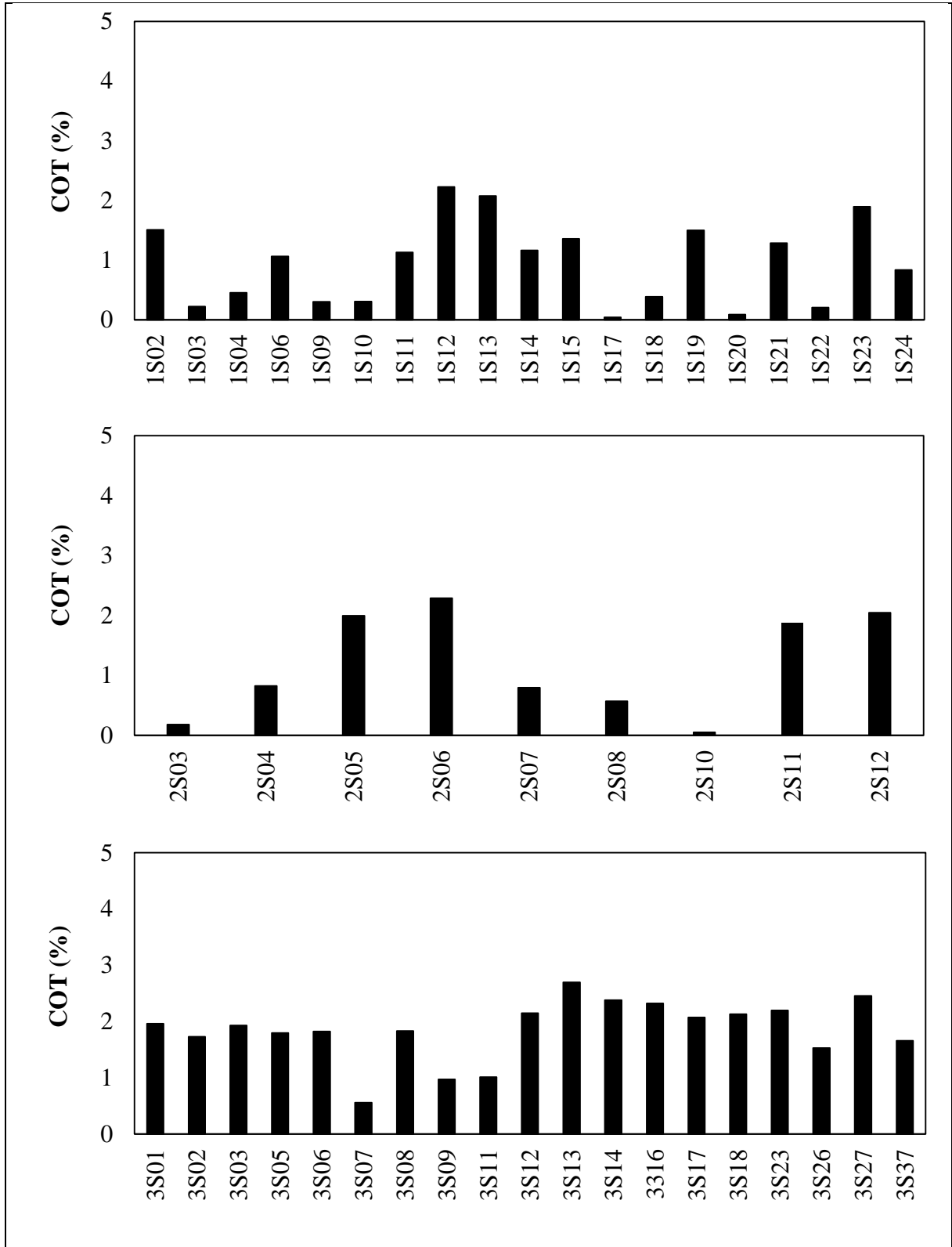
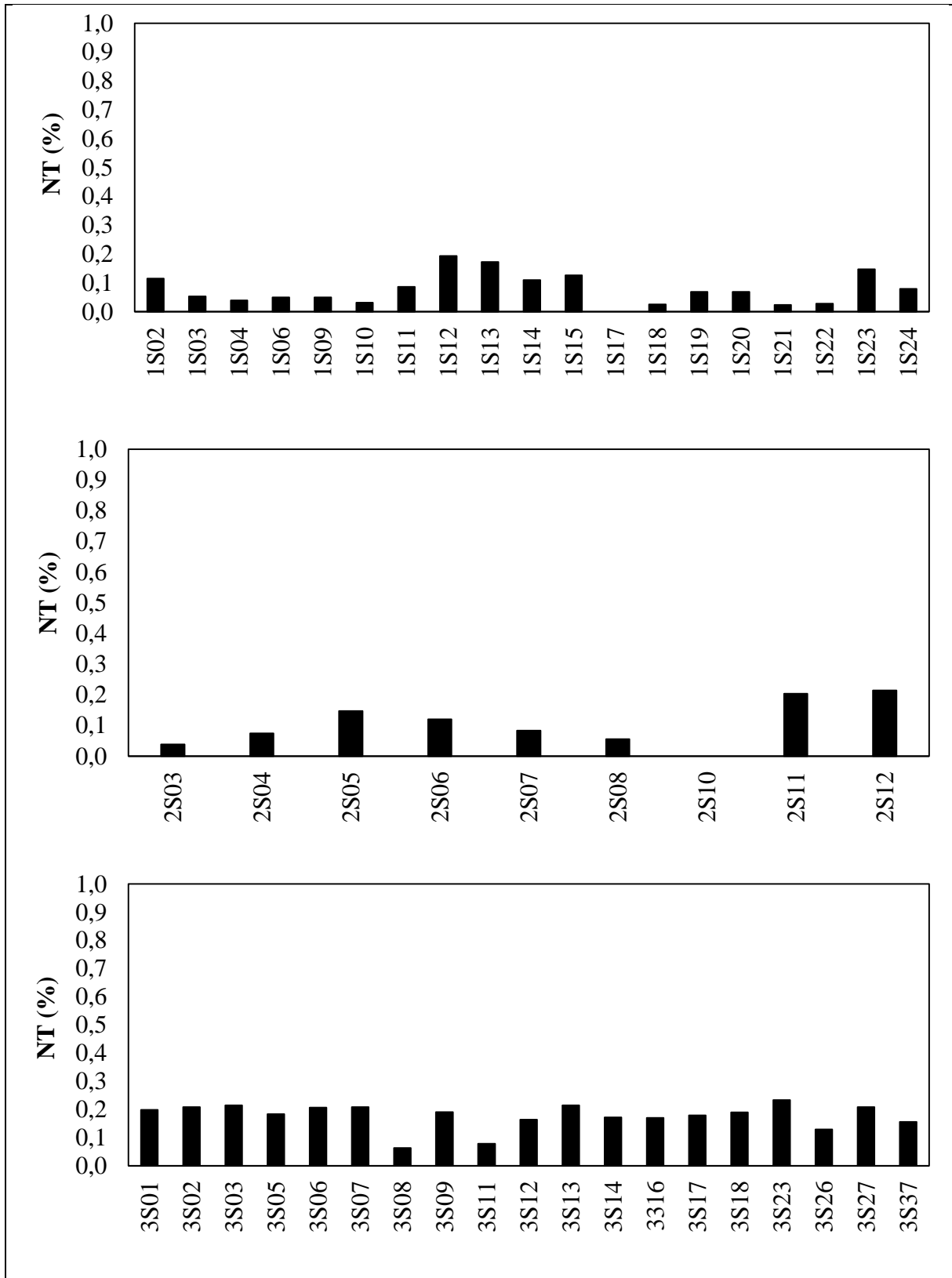


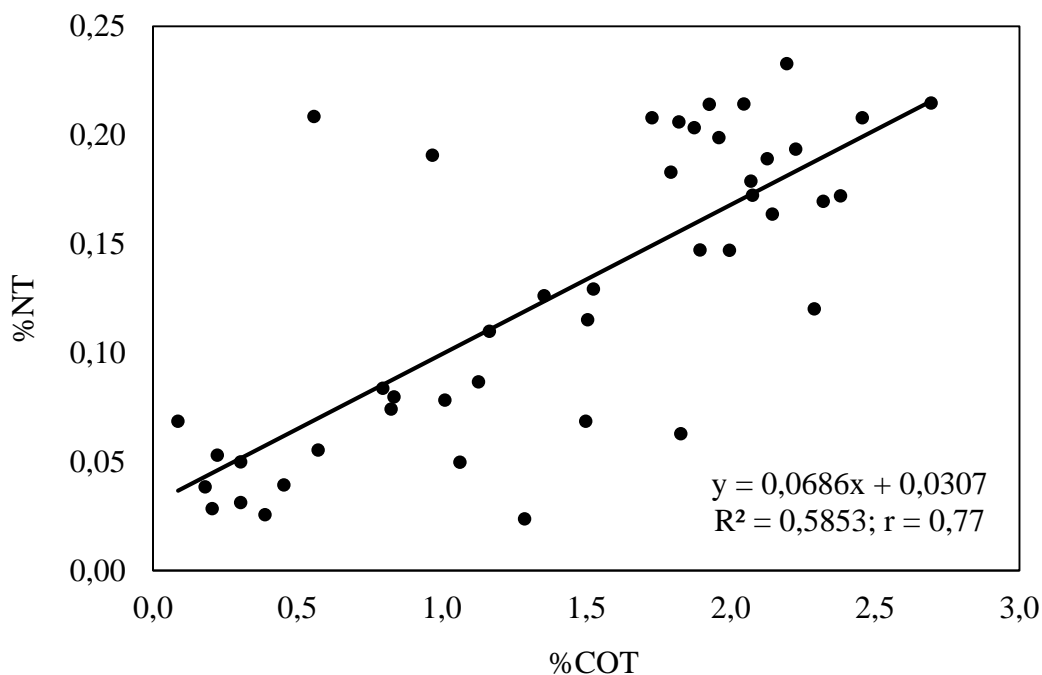
Figura 6 - Distribuição do NT (%) nos sedimentos superficiais da BTS



Foi feita também uma análise conjunta com os valores da razão C/N e da composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$), a fim de se obter informações sobre as fontes da matéria orgânica sedimentar (CONTRERAS et al., 2018).

No primeiro momento, verificou-se a natureza (orgânica ou inorgânica) do nitrogênio presente nos sedimentos da BTS, realizando uma regressão linear simples com os teores de COT e NT (Figura 7). De acordo com a análise, a correlação entre os parâmetros foi positiva e significativa ($r^2 = 0,585$, $r = 0,7$ e $p < 0,05$). Apesar de não apresentar um forte coeficiente de correlação linear (r^2 próximo de 1), a linha de regressão interceptou próximo à origem do gráfico, sugerindo que os teores de nitrogênio inorgânico foram insignificantes nas contribuições do NT (ALBERGARIA-BARBOSA, 2013). Sendo assim, assume-se que o nitrogênio total é composto principalmente por nitrogênio orgânico, e que é adequado utilizar os conteúdos de COT e NT na forma da razão $C_{\text{org}}/N_{\text{org}}$ (razão C/N) para avaliar as fontes da matéria orgânica sedimentar na BTS (RUMOLO et al., 2011).

Figura 7 - Correlação linear entre os teores de COT (%) e NT (%) dos sedimentos superficiais da BTS

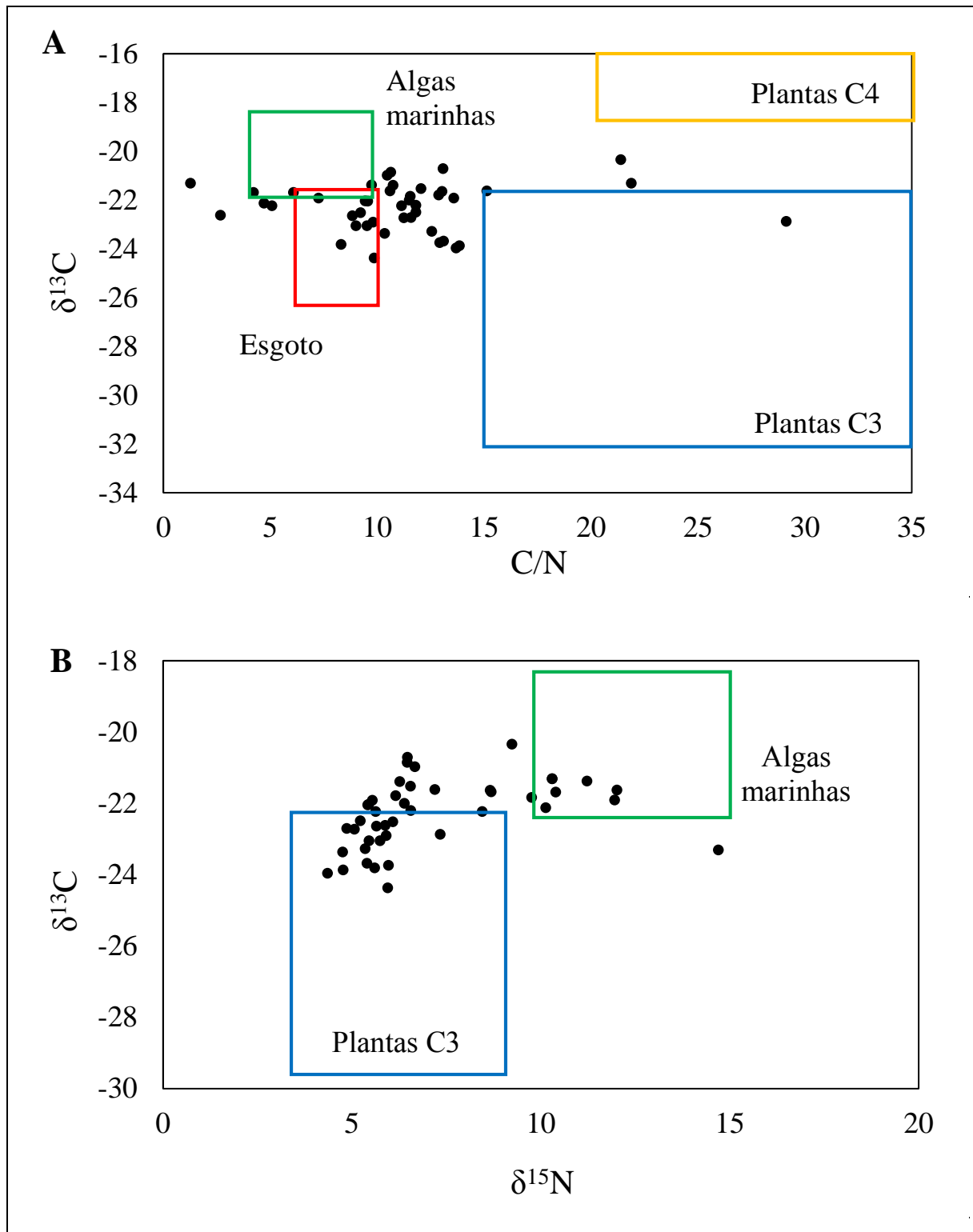


A razão C/N tem sido amplamente utilizada por muitos estudos como um “proxy” geoquímico na distinção entre a matéria orgânica sedimentar de origem terrestre e marinha (MEYERS, 1994; RUMOLO et al., 2011; LEE et al., 2019). Para a região da BTS, os valores da razão C/N variaram de 0 a 29, com um valor médio de 11, o que mostra o predomínio de sedimentos contendo uma mistura de matéria orgânica tanto de origem marinha como continental (MEYERS, 1994; AHMAD; DAVIES, 2017). Essa mesma tendência é corroborada pelos resultados obtidos por Costa et al. (2011) e de Souza et al. (2017) para a mesma área de estudo.

Juntamente com a razão C/N, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ se caracterizam como sendo uma importante ferramenta de identificação de fontes da matéria orgânica para os sedimentos (PAN et al., 2019). Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ variaram de -24,67 a -7,14 ‰ ($-21,96 \pm 2,45\%$), e de 4,35 a 14,7‰ ($7,16 \pm 2,38\%$), respectivamente. Tendo em vista os valores típicos de $\delta^{13}\text{C}$ atribuídos a matéria orgânica de origem marinha (-22‰ a -18‰) e terrestre (-32‰ e -22‰) (MEYERS, 1994; HU et al., 2009), os resultados obtidos sugerem novamente que os sedimentos superficiais da BTS, estão sob influência combinada de aportes terrestres e marinhos. Na Figura 8, na qual estão representados os diagramas de relação entre $\delta^{13}\text{C}$ e C/N (A) e $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ (B), é possível confirmar essa tendência.

De acordo com a Figura 8A, também é possível observar uma contribuição da matéria orgânica de origem associada a esgoto ($\delta^{13}\text{C}$ – -26‰ a -22‰) (BARROS et al., 2010), assim como foi reportado por de Souza et al. (2017) em estudo pretérito na BTS. Como abordado anteriormente, um dos grandes problemas ambientais da BTS, relaciona-se com a introdução de efluentes urbano-industriais por toda a sua área. Os setores mostrados nos diagramas foram obtidos e adaptados a partir da literatura (MEYERS, 1994; LAMB; WILSON; LENG, 2006; HU et al., 2009; BARROS et al., 2010; LEE et al., 2019).

Figura 8 - Diagramas da relação entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e C/N (A) e $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ (B) obtidos para os sedimentos da BTS



5.2 POPs e PCPs nos sedimentos superficiais da BTS

As concentrações dos POPs e dos PCPs nos sedimentos superficiais da BTS estão apresentadas na Tabela 11. Os valores de limite de quantificação de cada composto estão presentes no APÊNDICE F.

Entre os POPs, somente os PCBs e DDTs foram detectados nos sedimentos superficiais da BTS em concentrações acima do limite de quantificação do método. As concentrações dos PCBs totais (Σ PCBs) apresentaram uma variação de <LQ a $4,66 \text{ ng g}^{-1}$ ($0,60 \pm 0,98 \text{ ng g}^{-1}$) (Tabela 11), sendo que em 80 % das amostras, as mesmas estavam abaixo de 1 ng g^{-1} . As concentrações dos DDTs totais (Σ DDTs) foram relativamente baixas, variando de <LQ a $0,95 \text{ ng g}^{-1}$ ($0,30 \pm 0,21 \text{ ng g}^{-1}$), no qual em apenas 5 das 47 amostras ultrapassou-se $0,5 \text{ ng g}^{-1}$.

Os PCPs foram detectados em todas as amostras sedimentares analisadas. Dentre o grupo das fragrâncias, a galaxolida foi o composto predominante em 100% das amostras, com concentrações que variaram de $3,57$ a $27,48 \text{ ng g}^{-1}$ ($13,72 \pm 5,46$). A tonalida esteve presente em apenas 30% dos sedimentos analisados, e os valores variaram entre <LQ a $13,23 \text{ ng g}^{-1}$ ($1,31 \pm 2,79 \text{ ng g}^{-1}$). Para os filtros UV, o EHMC apresentou uma frequência de detecção de 100% das amostras, e concentrações que variaram de $1,04$ a $20,16 \text{ ng g}^{-1}$ ($3,68 \pm 3,14 \text{ ng g}^{-1}$). O 4-MBC foi detectado em somente 50% dos sedimentos analisados, com concentrações que variaram de <LQ a $1,34 \text{ ng g}^{-1}$ ($0,29 \pm 0,33 \text{ ng g}^{-1}$).

As informações publicadas em revistas indexadas a respeito da distribuição dos PCBs em sedimentos na costa brasileira são escassas (COMBI et al., 2013a; NEVES et al., 2018; YOGUI et al., 2018), sendo inexistentes para a região do estado da Bahia. As concentrações encontradas neste estudo são baixas quando comparadas com valores obtidos em regiões populosas e industrializadas, do Brasil e do mundo, como Estuário de Santos e Baía de Guanabara, Brasil (BÍCEGO et al., 2006; SOUZA et al., 2008), Baía de Galveston, EUA (OZIOLOR et al., 2018), Rio Po, Itália (LUIGI; GIUSEPPE; CLAUDIO, 2015), Mar do Caribe, Trinidad e Tobago (MOHAMMED et al., 2011) e Delta do Rio Pearl, China (WANG et al., 2019) (Tabela 12). Por outro lado, os valores encontrados na BTS foram similares e comparáveis às áreas onde não há indícios da presença de fontes de PCBs, como nas Baías de Guaratuba e Guajará, Brasil (COMBI et al., 2013a; NEVES et al., 2018), e na Baía do Almirantado, Antártica (MONTONE; TANIGUCHI; WEBER, 2001) (Tabela 12).

Tabela 11 - Concentração total (ng g⁻¹) dos POPs (PCBs e DDTs) e PCPs (fragrâncias – galaxolida e tonalida; e filtros UV – EHMC e -MBC) nos sedimentos superficiais da BTS

Estação	∑PCBs	∑DDTs	Galaxolida	Tonalida	EHMC	4-MBC
1S02	0,91	0,95	25,89	0,97	4,33	0,39
1S03	<LQ	0,16	8,19	8,73	2,08	0,61
1S04	4,18	0,32	6,23	<LQ	2,08	0,29
1S06	2,25	0,81	9,92	<LQ	2,53	<LQ
1S09	0,01	0,07	11,17	<LQ	4,17	<LQ
1S10	1,08	0,16	6,47	6,58	2,01	0,43
1S11	0,19	0,10	14,41	<LQ	6,56	<LQ
1S12	1,02	0,89	20,88	0,99	7,01	<LQ
1S13	0,28	0,55	15,43	<LQ	2,55	<LQ
1S14	1,67	0,60	10,57	<LQ	3,50	0,34
1S15	0,34	0,21	18,23	0,77	3,17	0,34
1S17	0,13	<LQ	17,39	4,86	2,60	0,42
1S18	0,65	0,46	13,23	<LQ	2,44	<LQ
1S19	4,66	0,22	22,76	<LQ	8,64	0,95
1S20	0,26	0,08	13,94	<LQ	2,19	<LQ
1S21	0,11	0,17	8,39	<LQ	7,57	<LQ
1S22	0,03	0,18	17,75	<LQ	2,82	<LQ
1S23	0,38	0,32	11,87	<LQ	3,12	<LQ
1S24	0,16	0,12	14,00	<LQ	2,08	<LQ
2S03	0,04	0,02	3,57	<LQ	1,04	<LQ
2S04	0,06	0,11	16,19	0,59	2,98	<LQ
2S05	0,07	0,32	3,99	<LQ	1,51	0,50
2S06	0,03	0,46	15,29	<LQ	1,38	<LQ
2S07	0,09	0,20	11,52	<LQ	1,70	0,46
2S08	<LQ	0,36	18,60	<LQ	2,63	<LQ
2S10	<LQ	0,05	12,85	<LQ	3,02	0,45
2S11	0,09	0,22	7,94	<LQ	1,04	<LQ
2S12	0,36	0,28	22,42	<LQ	2,75	<LQ
3S01	0,49	0,38	12,15	<LQ	1,40	1,34
3S02	0,18	0,33	17,12	<LQ	2,64	0,44
3S03	0,20	0,27	8,57	<LQ	9,64	0,72
3S05	0,24	0,28	11,02	<LQ	2,81	0,62
3S06	0,07	0,29	13,85	0,33	1,39	<LQ
3S07	0,20	0,07	27,48	<LQ	6,83	0,34
3S08	0,57	0,37	12,42	7,69	2,44	1,03
3S09	0,30	0,31	17,71	<LQ	2,08	0,36
3S11	<LQ	0,09	15,07	<LQ	2,83	<LQ
3S12	2,17	0,31	20,35	<LQ	4,30	<LQ
3S13	0,08	0,34	6,21	<LQ	3,65	<LQ
3S14	1,34	0,44	15,97	<LQ	20,16	<LQ
3S16	0,31	0,35	9,26	4,98	2,72	0,48
3S17	0,96	0,25	21,25	0,71	2,63	0,71
3S18	0,09	0,22	9,80	<LQ	2,87	0,78
3S23	1,01	0,38	14,46	6,66	4,83	0,43
3S26	0,31	0,35	7,85	7,71	5,05	0,50
3S27	0,58	0,33	13,02	10,18	2,65	0,48
3S37	0,11	0,16	12,08	<LQ	2,32	<LQ

LQ (PCBs – 0,0025 ng g⁻¹; DDTs – 0,005 ng g⁻¹; Fragrâncias e Filtros UV – 0,25 ng g⁻¹)

Tabela 12 - Comparação das concentrações de PCBs (ng g⁻¹) no sedimentos superficiais de outras regiões do Brasil e do mundo

Localização	∑PCBs	Referência
Baía de Todos os Santos, Brasil	<LQ – 4,7	Presente estudo
Estuário de Santos, Brasil	0,05 – 254	Bícego et al. (2006)
Baía de Guanabara, Brasil	17,8 – 184,2	De Souza et al. (2008)
Baía de Guaratuba, Brasil	<LQ – 5,6	Combi et al. (2013a)
Baía de Guajará, Brasil	0,05 – 4,6	Neves et al. (2018)
Baía de Galveston, EUA	4 – 100	Oziolor et al. (2018)
Rio Po, Itália	48,6 – 335	Luigi et al. (2015)
Caribe, Trinidad e Tobago	62 – 601	Mohammed et al. (2011)
Delta do Rio Pearl, China	16,2 – 477,9	Wang et al. (2019)
Baía do Almirantado, Antártica	0,85 – 2,47	Montone et al. (2001)

∑DDTs encontrados nos sedimentos da BTS apresentaram concentrações na mesma ordem de grandeza às reportadas em sedimentos como: Estuário de Suape, Estuário de Paranaguá, Baía de Guaratuba, no Brasil (YOGUI et al., 2018; SOUZA; COMBI; MARTINS, 2018; COMBI et al., 2013a;), Golfo de Batabanó, Cuba (ALONSO-HERNANDEZ; MESA-ALBERNAS; TOLOSA, 2014), Mar de Seto, Japão (ASAOKA et al., 2019), onde não houve evidências da introdução desses compostos. Contudo, as concentrações dos ∑DDTs foram baixas quando comparadas com níveis encontrados para áreas urbanizadas e industrializadas como Estuário de Santos-São Vicente e Baía de Guanabara, Brasil (BÍCEGO et al., 2006; SOUZA et al., 2008), e Baía de Masan, Coréia do Sul (HONG et al., 2003), e com regiões onde houve uso intensivo do pesticida no combate da malária, como a Baía de Guajará e Rio Tapajós (TORRES et al., 2002; NEVES et al., 2018), ambas localizadas na região norte do Brasil (Tabela 13).

Tabela 13 - Comparação das concentrações de DDTs (ng g⁻¹) no sedimentos superficiais de outras regiões do Brasil e do mundo (ND - não detectado; <LD – Abaixo do limite de detecção)

Localização	∑DDTs	Referências
Baía de Todos os Santos, Brasil	<LO – 0,95	Presente estudo
Estuário de Suape, Brasil	0,27 – 2,20	Yogui et al. (2018)
Estuário de Paranaguá, Brasil	<LD – 3,22	Souza et al. (2018)
Baía de Guaratuba, Brasil	ND – 0,49	Combi et al. (2013a)
Golfo de Batabanó, Cuba	0,02 – 1,27	Alonso-Hernandez et al. (2014)
Mar de Seto, Japão	0,01 – 2,51	Asaoka et al. (2019)
Estuário de Santos-São Vicente, Brasil	0,21 – 15,6	Bícego et al. (2006)
Baía de Guanabara, Brasil	10,6 – 37,4	Souza et al. (2008)
Baía de Masan, Coréia do Sul	0,28 – 89,2	Hong et al. (2003)
Baía de Guajará, Brasil	0,03 – 26,3	Neves et al. (2018)
Rio Tapajós, Brasil	3,2 – 61,5	Torres et al. (2002)

Realizando as comparações com os poucos estudos sobre os PCPs que existem ao redor do mundo, os níveis de galaxolida e tonalida nos sedimentos da BTS foram similares às regiões costeiras urbanizadas como a própria BTS (BERETTA et al., 2014), o Mar Adriático (COMBI et al., 2016a), o Estuário do Rio Pearl, China (PINTADO-HERRERA et al., 2016b) e Estuário do Rio Tamar, Inglaterra (SUMNER et al., 2010). Diferentemente, os resultados obtidos foram relativamente altos quando comparados com as concentrações das fragrâncias em regiões pristinas do Japão (KAMEDA; KIMURA; MIYAZAKI, 2011) e da plataforma continental no Atlântico Norte, França (AZAROFF et al., 2020), porém muito abaixo de sistemas fluviais antropizados como o Rio Lipper, Alemanha (DSIKOWITZKY; SCHWARZBAUER; LITTKKE, 2002), Rio Po, Itália (LUIGI; GIUSEPPE; CLAUDIO, 2015) e rios poluídos no Japão (KAMEDA; KIMURA; MIYAZAKI, 2011), onde os processos de diluição pelas águas marinhas são menos evidentes (Tabela 14).

Entre os filtros UV, as concentrações do EHMC na BTS apresentaram similaridade com regiões costeiras localizadas próximas às áreas urbanas, como o Estuário do Rio Pearl, China (PINTADO-HERRERA et al., 2016b) e Baía de Oslo, Noruega (LANGFORD et al., 2015). Ao contrário, os níveis do filtro foram baixos quando comparados com as concentrações detectadas nos sedimentos do Rio Iguaçu, caracterizado por ser o principal tributário e um dos mais impactados por esgoto do Estado do Paraná, Brasil (MIZUKAWA et al., 2017). Para o 4-MBC, a maioria dos estudos apresentou concentração abaixo do limite de detecção, similar aos encontrados nesse estudo (Tabela 14).

Tabela 14 - Comparação das concentrações das fragrâncias (galaxolida e tonalida) e filtros UV (EHMC e 4-MBC) (ng g⁻¹) no sedimentos superficiais de outras regiões do Brasil e do mundo (ND - não detectado; <LD - Abaixo do limite de detecção)

Localização	Galaxolida	Tonalida	EHMC	4-MBC	Referências
Baía de Todos os Santos, Brasil	3,57 – 27,5	<LQ – 13,2	1,04 – 20,2	<LQ – 1,3	Presente estudo
Baía de Todos os Santos, Brasil	2,39 – 14,54	2,81 – 27,9	–	–	Beretta et al. (2014)
Estuário do Rio Pearl, China	0 – 55,7	ND – 24,3	ND – 30,1	–	Pintado-Herrera et al. (2016b)
Estuário do Rio Tamar, Inglaterra	11 – 17	2 – 10	–	–	Summer et al. (2010)
Mar Adriático	<LD – 16	0,60 – 24,3	0,9 – 10,4	–	Combi et al. (2016a)
Rios preservados, Japão	0,4 – 7,8	–	3,8 – 30	ND	Kameda et al. (2011)
Rios poluídos, Japão	16 – 271	–	2,2 – 9,6	ND	Kameda et al. (2011)
Plataforma Continental, França	<LQ	<LQ – 0,2	<LQ – 6,5	0,2 – 5,3	Azaroff et al. (2020)
Rio Lipper, Alemanha	<LQ – 191	<LQ – 1399	–	–	Dsikowitzky et al. (2001)
Rio Po, Itália	<LD – 400	16 – 159	–	–	Luigi et al. (2015)
Baía de Oslo, Noruega	–	–	8,5 – 16,4	–	Langford et al. (2015)
Bacia hidrográfica do Rio Paraná	–	–	ND – 129,6	ND – 49,3	Mizukawa et al. (2017)
Mar de Bohai, China	–	–	<LD – 0,24	<LD	Apel et al. (2018)
Baía de Tóquio, Japão	–	–	0,3 – 54,5	<LD	Tsui et al. (2015)
Mar de Ariake, Japão	–	–	–	<LD	Nakata et al. (2015)

5.2.1 Distribuição e fontes de PCBs

No Brasil, o uso dos PCBs foi associado majoritariamente a aplicações no setor elétrico, seguido do setor industrial, como aditivo em óleos isolantes em equipamentos como disjuntores, capacitores e transformadores de alta-tensão (MMA, 2015; PENTEADO; VAZ, 2001). No início da década de 80, a Portaria Inteministerial 0019 de 1981, proibiu em todo o território nacional, a fabricação, comercialização e uso de PCBs (ANTONELLO et al., 2007; CETESB, 2018). Mesmo após a proibição e não havendo produção de PCBs no Brasil, no ano de 2015 estimava-se um inventário de aproximadamente 25 mil toneladas de PCBs, presentes por exemplo em estoques de óleo aguardando destinação apropriada, e em equipamentos abandonados ou fora de uso (MMA, 2015).

O armazenamento irregular e o descarte inadequado desses equipamentos podem constituir algumas das possíveis fontes desses compostos para o ambiente, como foi reportado para outras regiões, a exemplo da Baixada Santista (BÍCEGO et al., 2006; TANIGUCHI et al., 2016). Além disso, outra fonte de introdução dos PCBs no ambiente marinho relaciona-se com o transporte atmosférico a longa distância, reconhecido como a principal rota para a migração global de compostos orgânicos (BIDLEMAN, 1988; CHAKRABORTY et al., 2016), incluindo áreas remotas, localizadas distantes das fontes, como as regiões polares e montanhosas de alta altitude (MONTONE; TANIGUCHI; WEBER, 2001; GUZZELLA et al., 2016; POZO et al., 2017a; ASLAM et al., 2019).

Os PCBs foram encontrados em 43 das 47 amostras analisadas. Embora a distribuição espacial dos Σ PCBs tenha se mostrado relativamente homogênea na região da BTS, foi possível observar que os maiores valores foram detectados nas estações localizadas próximas aos centros urbanos e/ou industriais dos municípios de Salvador e Itaparica, e dos seus respectivos locais de disposição de efluentes e resíduos sólidos (CRA, 2004; COMBI et al., 2013b; SOUZA; COMBI; MARTINS, 2018) (Figura 9 e Figura 10).

Figura 9 - Distribuição espacial (ng g^{-1}) dos POPs ((A) PCBs e (B) DDTs) e PCPs (fragrâncias – (C) galaxolida e (D) tonalida; e filtros UV – (E) EHMC e (F) 4-MBC) nos sedimentos superficiais da BTS

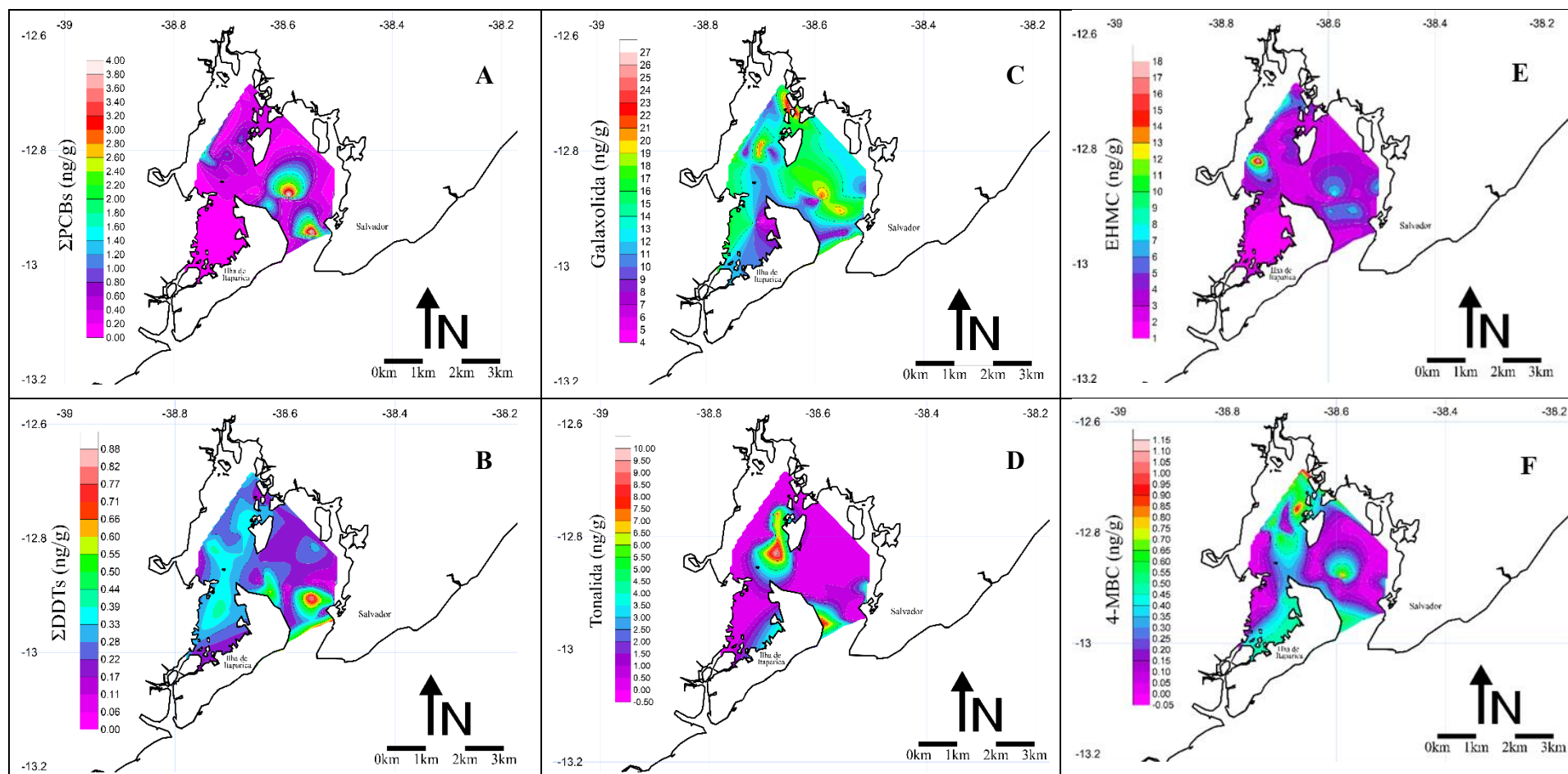
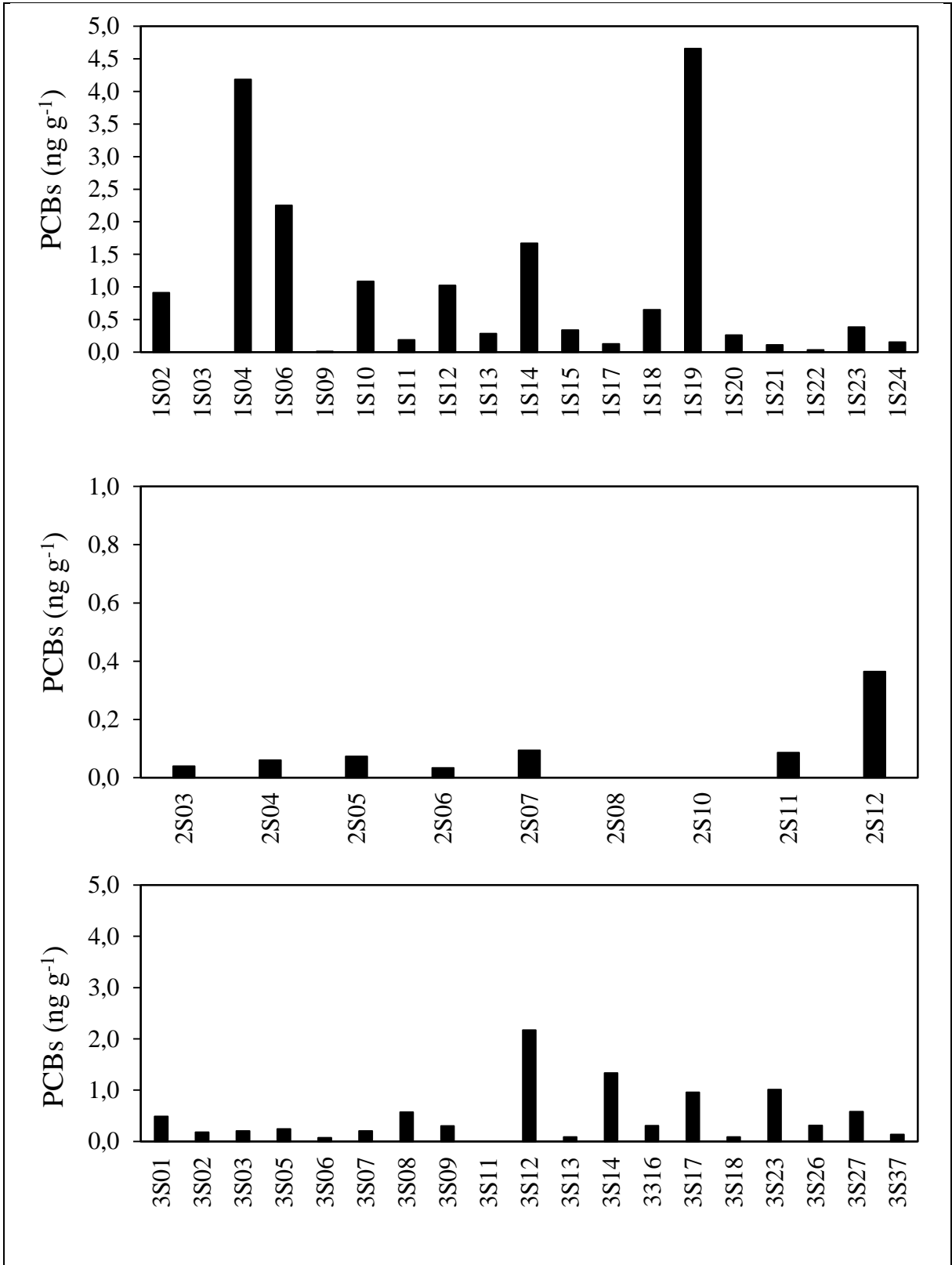


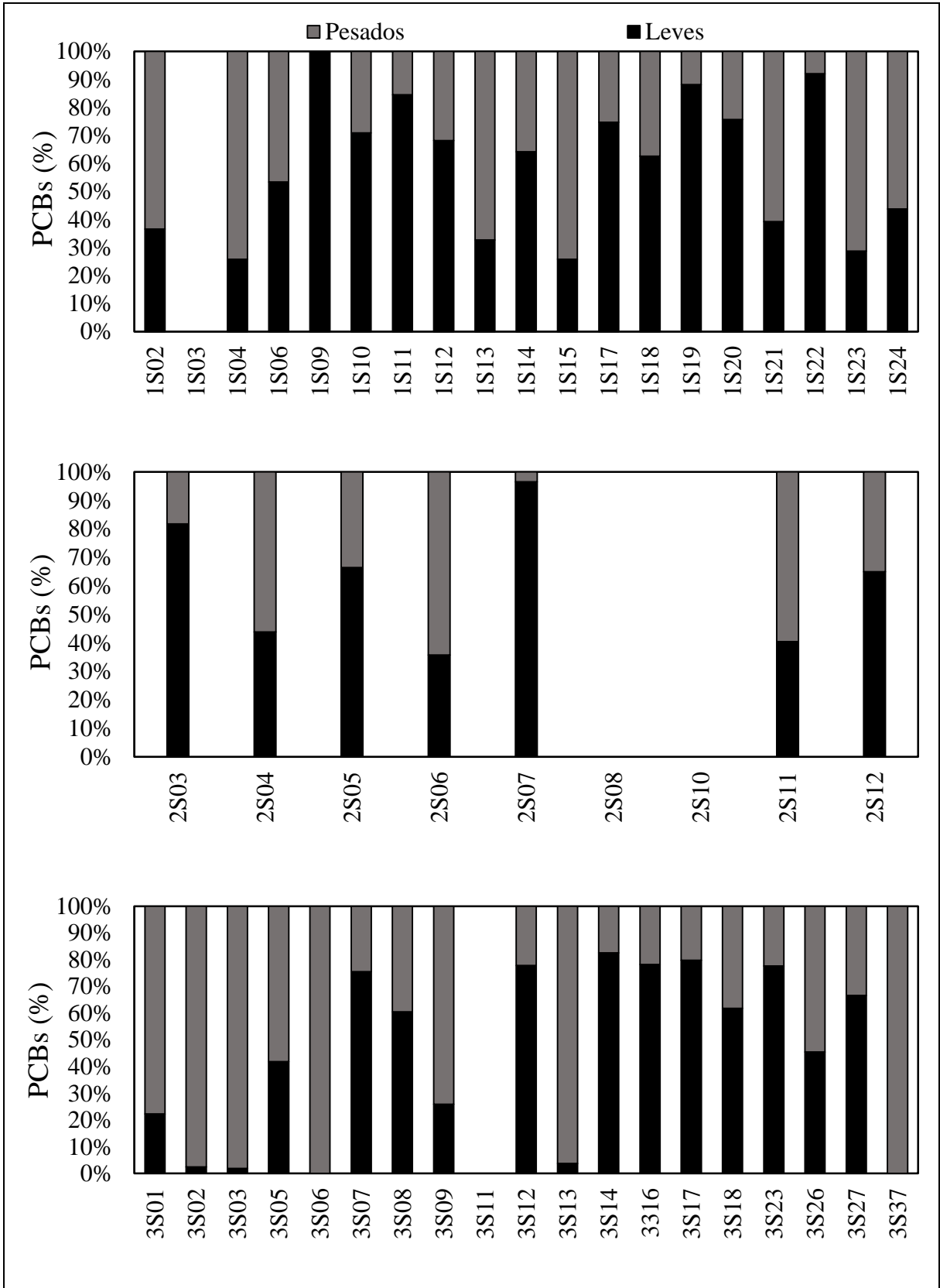
Figura 10 - Distribuição das concentrações dos PCBs totais (ng g^{-1}) nos sedimentos superficiais da BTS

Com o intuito de fornecer informações mais específicas sobre as possíveis fontes de PCBs para a BTS, foi feita a análise dos PCBs de acordo com o grau de cloração. Na Figura 11 é possível identificar que nos sedimentos superficiais da BTS, há a predominância dos PCBs leves (2 a 5 átomo de cloro) em relação aos congêneres pesados (6 a 10 átomos de cloro), cuja detecção foi restrita a pontos de amostragem próximos às regiões urbano-industriais da baía.

De modo geral, é possível avaliar o comportamento e destino no ambiente dos PCBs em função das propriedades físico-químicas, como volatilidade e lipofilicidade, expressos em termos pressão de vapor e K_{ow} , de cada congêner individual (MONTONE, 1995). Os congêneres leves são mais suscetíveis ao transporte atmosférico por apresentarem uma maior pressão de vapor, ou seja, são mais voláteis sob menores temperaturas (USEPA, 2012; ALEGRIA et al., 2016). Por outro lado, os congêneres mais pesados apresentam baixos valores de pressão de vapor e maiores de K_{ow} , sugerindo que são acumulados mais próximos às fontes (RAJENDRAN et al., 2005; SUN; NG; SMALL, 2018). A bifenila tetraclorada 52 e a hexaclorada 153, por exemplo, apresentam pressão de vapor de $1,50 \times 10^{-4}$ e $5,43 \times 10^{-6}$ torr, e K_{ow} de 6,30 e 6,90, respectivamente, o que pode justificar sua presença e distribuição no ambiente (USEPA, 2012; DA SILVA; FERREIRA, 2003).

No presente estudo, os PCBs leves que se destacaram foram as bifenilas pentacloradas seguidas pelas tetracloradas, e que apresentaram uma contribuição média de 33% e 28% dos PCBs totais, respectivamente. A predominância dos congêneres leves na matriz sedimentar já foi reportada em outros estudos, tendo sido relacionada à presença de PCBs oriundos de fontes distantes do local de estudo (YUAN et al., 2015; ALEGRIA et al., 2016). Para as estações onde predominaram os PCBs pesados, que são as regiões de influência dos complexos industrial e portuário de Salvador (S02, S04, S13, S21, S23 e S24), e da RLAM e do terminal aquaviário de Madre Deus, na porção norte (3S01, 3S02, 3S03, 3S05, 3S06, 3S09 e 3S37), houve a predominância das bifenilas heptacloradas (principalmente o PCB-180), seguido das hexacloradas (como os PCB-138, 153) e octacloradas (PCB-194), contribuindo respectivamente, com 35, 27 e 14 % do total de PCBs. Estudos em outras regiões do mundo, também associam a maior ocorrência dos congêneres pesados próxima às áreas de emissão desses compostos (GHOSH; ZIMMERMAN; LUTHY, 2003; DANIS et al., 2004; SPROVIERI et al., 2007; POZO et al., 2017b).

Figura 11 - Distribuição percentual dos PCBs nos sedimentos superficiais da BTS, em função do grau de cloração (Leves - 2 a 5 CBs; Pesados - 6 a 10 CBs)



5.2.2 Distribuição e fontes de DDTs

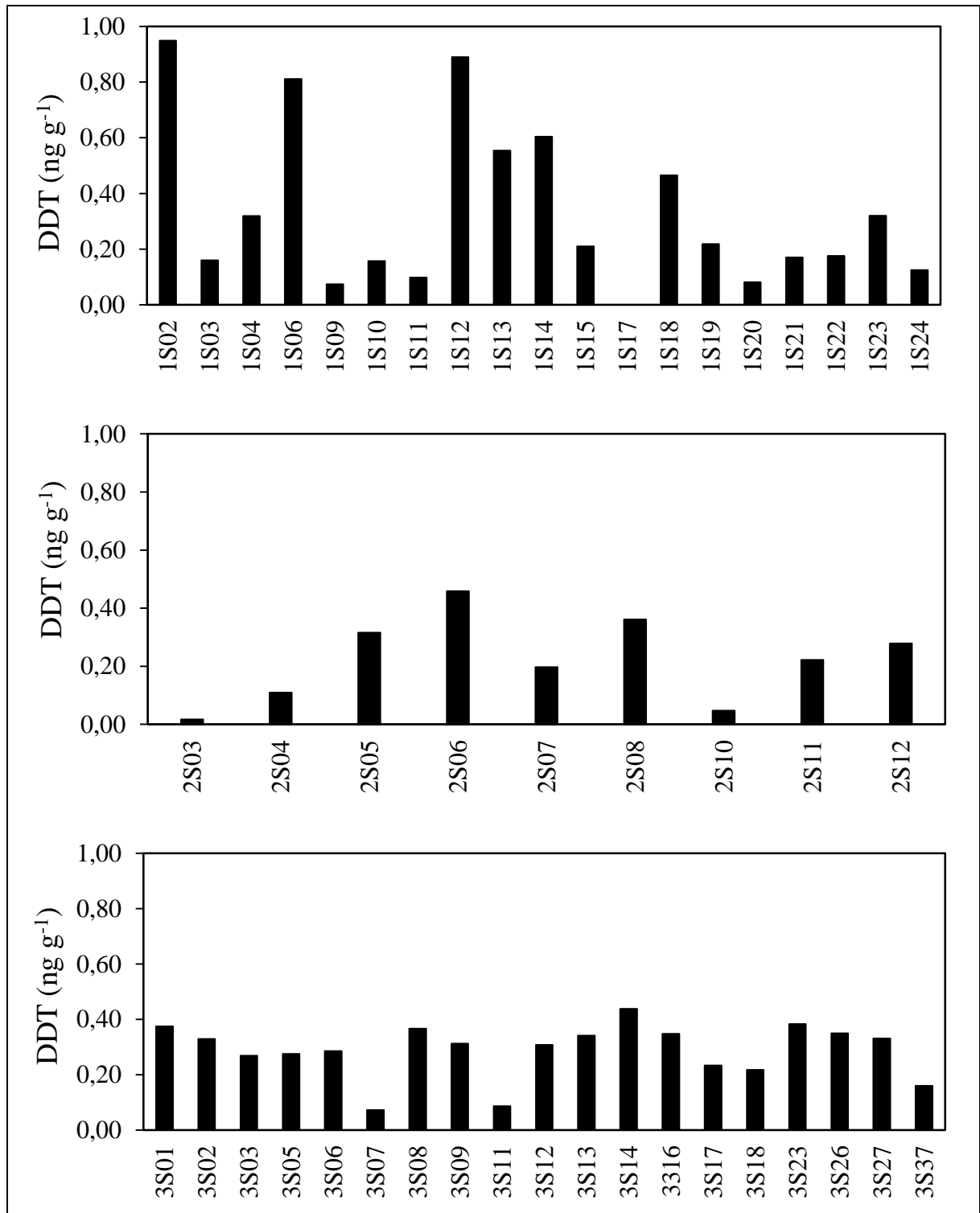
A produção do DDT no Brasil iniciou-se na década de 1950, sendo amplamente utilizado na agricultura e em campanhas sanitárias para o controle de doenças tropicais, como febre amarela, dengue e malária (CETESB, 2018; OLIVEIRA et al., 2016). Estima-se que o país foi responsável pelo uso aproximado de $2,12 \times 10^5$ toneladas dentre os $4,5 \times 10^6$ toneladas de DDT utilizados em todo o mundo (LI; MACDONALD, 2005). Em 1985, a utilização, comercialização e distribuição do pesticida em todo o território nacional foi proibida para fins agropecuários, sendo somente seu uso permitido em campanhas de saúde pública, até 1997 (D'AMATO; TORRES; MALM, 2002; FERREIRA; DE-OLIVEIRA; PAUMGARTTEN, 2011). Em 2009, com a Lei N° 11.936, o DDT foi proibido para todos os fins no país (BRASIL, 2009).

De modo similar aos PCBs, os Σ DDTs apresentaram as maiores concentrações próximo às áreas urbanas da cidade de Salvador e Itaparica (Tabela 11, Figura 9 e Figura 12). Entretanto, nas estações ao norte da baía (Figura 12), observou-se uma distribuição homogênea dos Σ DDTs. Como citado anteriormente, a existência de condições hidrodinâmicas relativamente fracas na porção norte da BTS favorecem o acúmulo de maiores teores de COT, que correlacionou positivamente com os DDTs ($r=0,6089$; $p<0,05$), e possivelmente influenciou sua distribuição (AAMIR et al., 2017). Estudos préteritos reportaram níveis bastante baixos para o composto de DDT e seus metabólitos em bivalves e sedimentos da BTS (TAVARES et al., 1988; TAVARES; BERETTA; COSTA, 1999). As maiores concentrações em bivalves (44 ng g^{-1}) e sedimento (32 ng g^{-1}), foram localizadas no canal de Itaparica e na foz do Rio Subaé, respectivamente, com a ocorrência associada às produções agrícolas de dendê, côco, cana-de-açúcar, e ao uso clandestino do pesticida.

Outra potencial fonte de DDT para o ambiente aquático são os vazamentos oriundos do locais de armazenamento de resíduos que não tiveram um descarte adequado (TÖRNQVIST; JARSJÖ; KARIMOV, 2011; MENDES et al., 2016). Segundo levantamentos da Fundação de Saúde Pública (FUNASA), no Brasil existem aproximadamente 128 depósitos que estocaram grandes quantidades de DDT e outros pesticidas. No estado da Bahia, foram identificados 11 locais que serviram para essa atividade, sendo 2 na cidade de Salvador (FUNASA, 2013). De acordo com esse documento, um desses depósitos está localizado no bairro de Calçadas, no

distrito portuário e industrial de Salvador, o que corrobora com as maiores concentrações de DDT encontradas nesta área.

Figura 12 - Distribuição das concentrações dos DDTs totais (ng g^{-1}) nos sedimentos superficiais da BTS

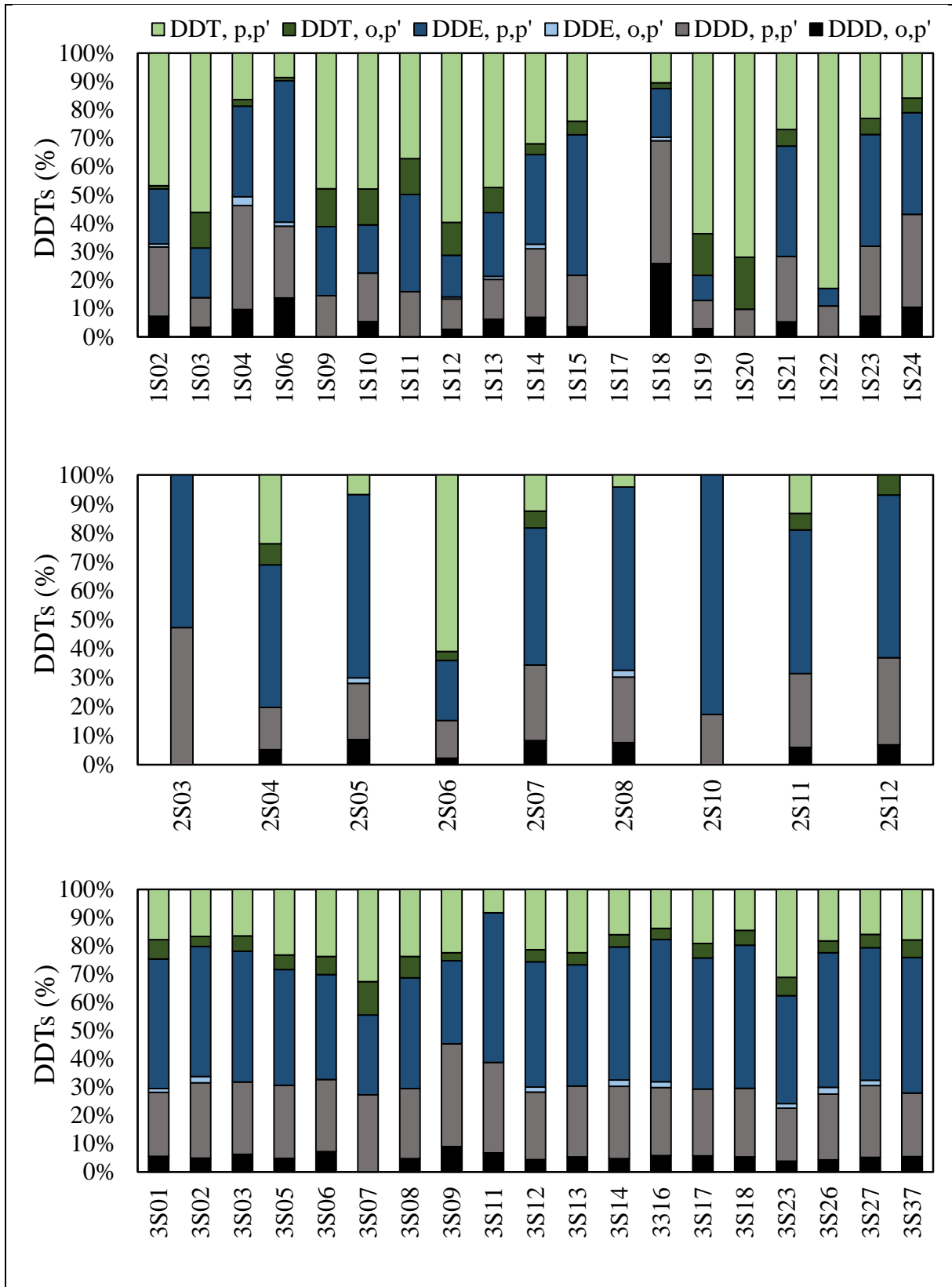


Alguns meios introdutórios do DDT para o ambiente marinho são as deposições atmosféricas e a lixiviação de áreas agrícolas e urbanas (PHAM; LUM; LEMIEUX, 1993; QIU; ZHU, 2010; OLIVEIRA et al., 2016). Após a entrada no ambiente, o DDT está sujeito a um conjunto de processos, tais como acumulação (biota e sedimento), transporte (dispersão na coluna d'água, transporte atmosférico) e transformação (química, fotoquímica e biológica) (DUKE, 1977; MENSAH; PALMER; MULLER, 2014). Degradado lentamente nos ambientes aquáticos (meia-vida aproximada de 150 anos) (USEPA, 1979), o DDT possui como produtos de transformação o DDE (condições aeróbicas) e DDD (condições anaeróbicas), que são considerados compostos mais estáveis e recalcitrantes que o produto original (DANNENBERGER; SEA, 1996; QUENSEN et al., 2001; PANDIT; SAHU; SADASIVAN, 2002; LI et al., 2006a; SYED et al., 2014; MUZYED; KUCUKSEZGIN; TUZMEN, 2017).

De acordo com a Figura 13, foi possível perceber uma composição heterogênea e homogênea do DDT e seus metabólitos, nas estações situadas na porções de entrada e ao norte da baía, respectivamente, diferente do produto técnico (75% p,p' DDT, 15% o,p' DDT, 5% p,p' DDE e os 5% de o,p' DDE, p,p' DDD e o,p' DDD) (KIM et al., 2002). Para os sedimentos localizados na entrada da BTS, a dominância foi do p,p' DDT, seguido do p,p'DDE e p,p'DDD. A maior ocorrência do p,p' DDT, assim como já reportado para outros locais no mundo, pode estar relacionada à lenta taxa de degradação do DDT que já se encontra no ambiente, assim como a uma recente introdução (PANDIT; SAHU; SADASIVAN, 2002; SUN et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2016), que pode ser proveniente tanto de locais de descarte, como de uso ilegal.

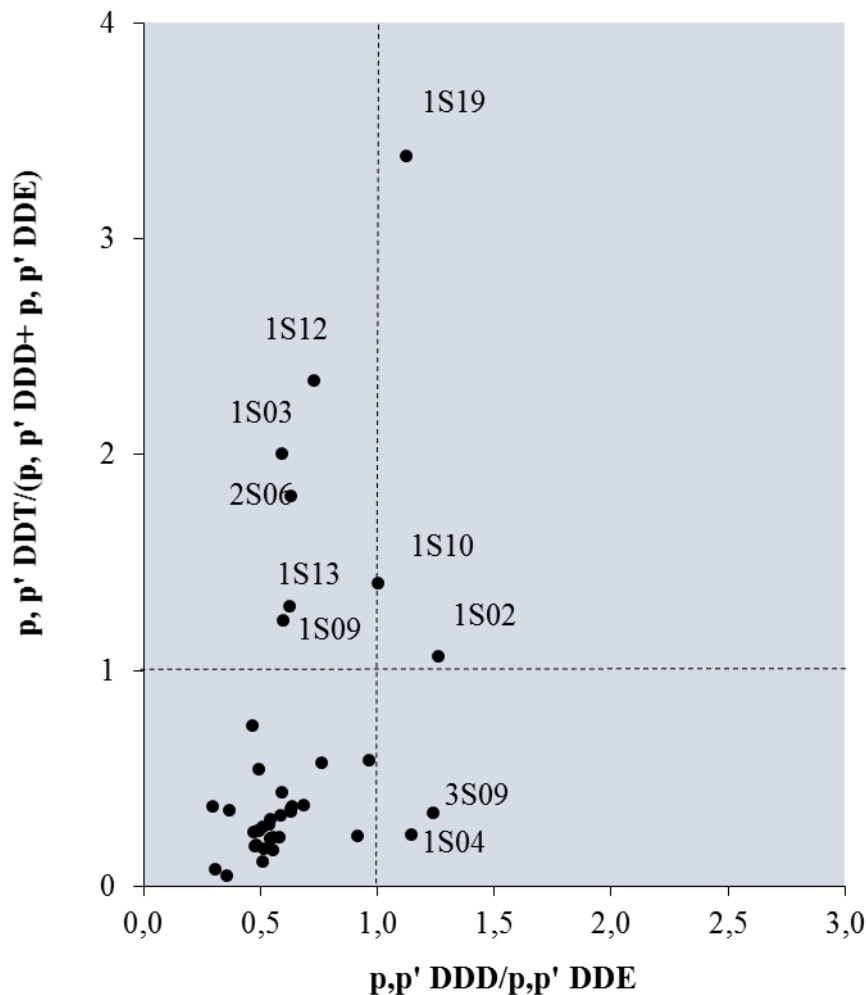
Para a região norte, a composição média dos compostos relativos ao DDT foi de 44% p,p' de DDE, 25% p,p' de DDD e 20% de p,p' DDT. As maiores contribuições do metabólitos DDE e DDD, associadas à distribuição uniforme desses, sugerem um uso antigo do DDT nessa região (PHAM; LUM; LEMIEUX, 1993). Para confirmar esse fato, utilizou-se a razão diagnóstica $p,p' \text{ DDT} / (p,p' \text{ DDD} + p,p' \text{ DDE})$ (Figura 14). Considerando que a maioria das amostras apresentou razão menor que 1 (Figura 14), é possível dizer que não há evidências de uma introdução recente de DDT na maioria das estações (LI et al., 2006a; BOTWE et al., 2017).

Figura 13 - Distribuição percentual dos metabólitos de DDT nos sedimentos superficiais da BTS



Outra razão bastante utilizada é p,p' DDD/ p,p' DDE (Figura 14), na qual indica as condições de degradação do DDT, aeróbicas ou anaeróbicas, que predominam na matriz sedimentar (LIU et al., 2016). Considerando que a maioria dos valores ficaram abaixo de 1, é possível deduzir que a redução do DDT se prossegue principalmente através de condições aeróbicas na BTS (ZHOU et al., 2014; AAMIR et al., 2017; BUAH-KWOFIE; HUMPHRIES, 2017). As condições aeróbicas para degradação podem ser resultantes dos intensos processos de ressuspensão do sedimento que ocorrem na BTS, influenciada pelas fortes correntes de maré atuantes (WAGENER et al., 2010; DE MIRANDA et al., 2011).

Figura 14 - Relação entre $DDT/(DDD+DDE)$ e p,p' DDD/ p,p' DDE nos sedimentos da BTS



5.2.3 Distribuição e fontes de PCPs

As fragrâncias e filtros UV passaram a ser considerados potenciais marcadores químicos da introdução de efluentes domésticos e industriais nos ambientes aquáticos devido ao fato de serem utilizadas em uma variedade de produtos comerciais, de uso domésticos (ex. sabões, detergentes, alvejantes) e pessoal (ex. sabonetes, xampus, perfumes, desodorantes, loções corporais, protetores solares) (RIMKUS, 1999; RICKING et al., 2003; BRONIOWSKA et al., 2016; CHEN et al., 2018). Tendo em vista que ocorre o lançamento de efluentes sem tratamento adequado em diversas regiões da BTS, estes podem ser considerados uma importante fonte de PCPs na região (CRA, 2004; HATJE et al., 2009). Especificamente para os filtros UV, uma das formas de introdução direta no ambiente é em função das atividades turísticas e recreativas (DÍAZ-CRUZ; BARCELÓ, 2009; FISCH; WANIEK; SCHULZ-BULL, 2017). Neste aspecto, é importante mencionar que a cidade de Salvador e os municípios vizinhos, que circundam a BTS, são um dos principais pólos turísticos do Brasil, no qual se desenvolvem inúmeras atividades relacionadas a lazer nas praias, esportes náuticos, mergulho, pesca, etc (CRA, 2004).

As concentrações de PCPs na BTS foram relativamente homogêneas, provavelmente devido a influência das fortes condições de ondas e correntes de maré, que podem agir dispersando esses contaminantes quando os mesmos são introduzidos na coluna d'água (Figura 9, Figura 15 e Figura 16). Além dos processos oceanográficos que ocorrem no ambiente, as concentrações e o destino das fragrâncias e filtros UV também dependem, por exemplo, das suas propriedades físico-químicas, como os elevados valores de K_{ow} dos compostos, e dos fenômenos de transporte e degradação dos mesmos (BESTER; THEOBALD, 2000; SUMNER et al., 2010; HU; SHI; CAI, 2011). Neste sentido, as maiores concentrações e frequência de detecção da galaxolida em comparação à tonalida ocorreram devido ao fato da tonalida ser mais rapidamente fotodegradada na água do que a galaxolida, apresentando um tempo de meia-vida de apenas 4 horas, enquanto que para a galaxolida esse tempo é de 135 horas (BUERGE et al., 2003). Já as concentrações do EHMC, que é um dos compostos mais utilizados globalmente em filtros solares e produtos que demandam proteção contra radiação UV (GACKOWSKA et al., 2018), podem ter sido relativamente baixas devido aos processos de degradação que o mesmo sofre na coluna d'água. Como a BTS é dominada por massas d'águas oceânicas, com salinidade média de 36 UPS (CIRANO; LESSA, 2007), os radicais halogenados livres (Cl^{\cdot} , $Cl_2^{\cdot-}$, $Br_2^{\cdot-}$ e $ClBr^{\cdot-}$) abundantes nesse meio podem atacar certos grupos de doação de elétrons

presentes na estrutura molecular do EHMC (exemplo, anéis benzênicos), diminuindo suas concentrações no ambiente (PARKER; MITCH, 2016; MANASFI et al., 2017; TSUI et al., 2019)

Outro fator importante que se deve levar em consideração a respeito da ocorrência de cada composto, relaciona-se com a sua produção e proporção nos produtos comerciais. Entre os almíscares policíclicos, a galaxolida e a tonalida são as duas fragrâncias mais produzidas, e representam juntas, 95% do mercado mundial (OSPAR COMMISSION, 2004; TUMOVÁ et al., 2019). Entretanto, a galaxolida tem um maior volume de produção e uso ao redor do mundo (REINER; KANNAN, 2006; VILLA et al., 2012; HOMEM et al., 2015; TSENG; TSAI, 2019). Embora os dados de produção da galaxolida e tonalida no Brasil não estejam disponíveis, a produção na Europa em 2000 foi estimada em 1427 e 358 toneladas, respectivamente (OSPAR COMMISSION, 2004). A baixa ocorrência do 4-MBC nas amostras analisadas pode estar relacionada com o limite do seu uso permitido nos produtos comerciais, e com uma tendência mundial de redução do seu uso (MANOVÁ et al., 2013). De acordo com o regulamento técnico para os países membros do Mercosul, a concentração máxima permitida para o 4-MBC em produtos comerciais como cremes e filtros solares é de 4%, enquanto que para o EHMC, por exemplo, a concentração máxima autorizada é de 10% (ANVISA, 2016; MIZUKAWA et al., 2017). Em outros países, como o Japão e Estados Unidos, o uso do 4-MBC já foi banido (KAMEDA et al., 2007; TSUI et al., 2014).

Vale ressaltar também que as diferenças observadas na distribuição e composição espacial dos filtros UV na BTS, assim como em outras regiões do mundo, podem ser atribuídas a um conjunto de aspectos, específicos de cada país, como a localização geográfica, o tipo e a preferência de consumo por determinado produto, a situação econômica da população, e a existência de regulamentos e legislação determinando os níveis máximos permitidos para cada filtro UV (BARÓN et al., 2013; OSTERWALDER; SOHN; HERZOG, 2014; SCHAAP; SLIJKERMAN, 2018).

Figura 15 - Distribuição das concentrações das fragrâncias (galaxolida e tonalida) (ng g^{-1}) nos sedimentos superficiais da BTS

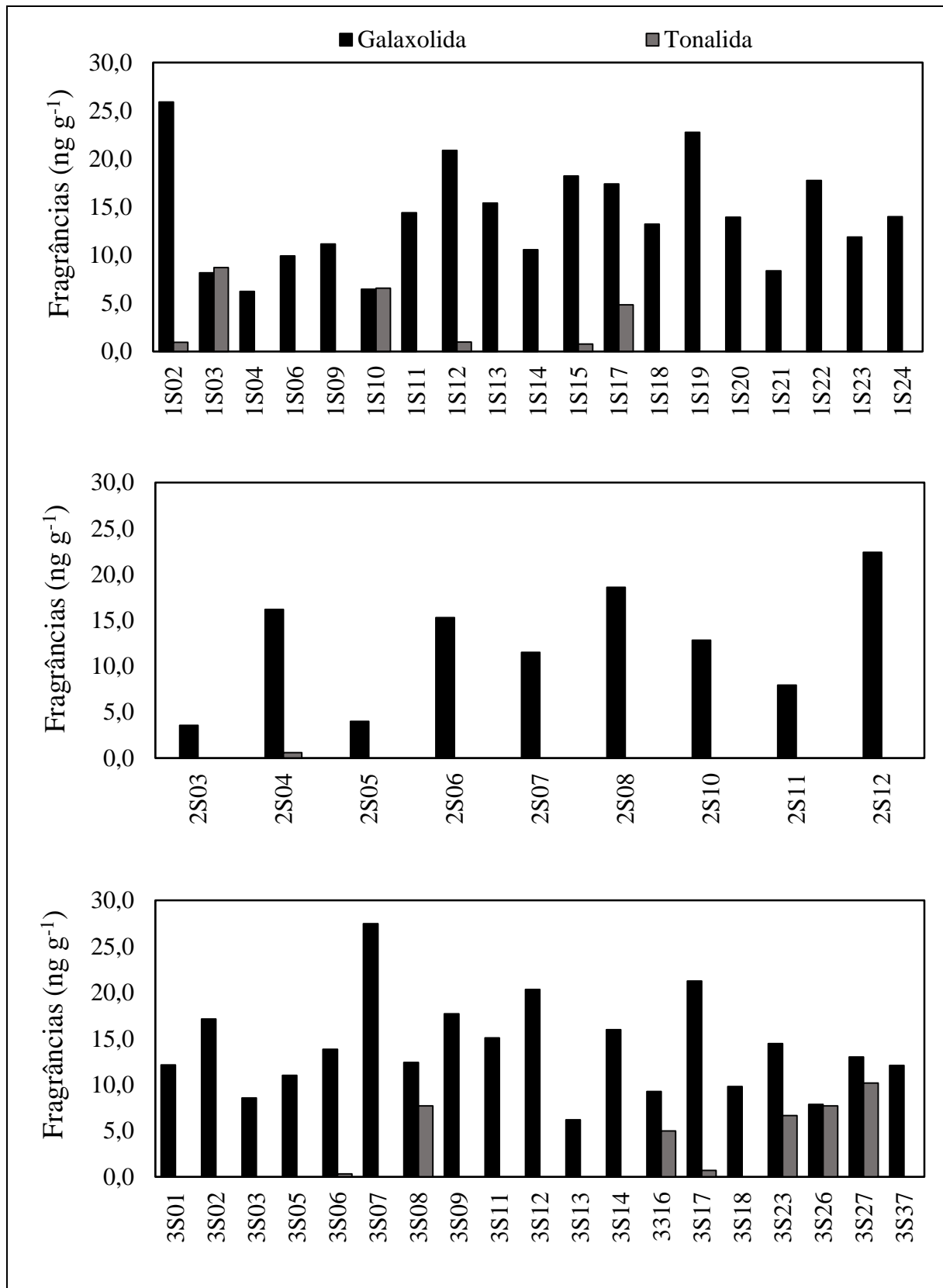
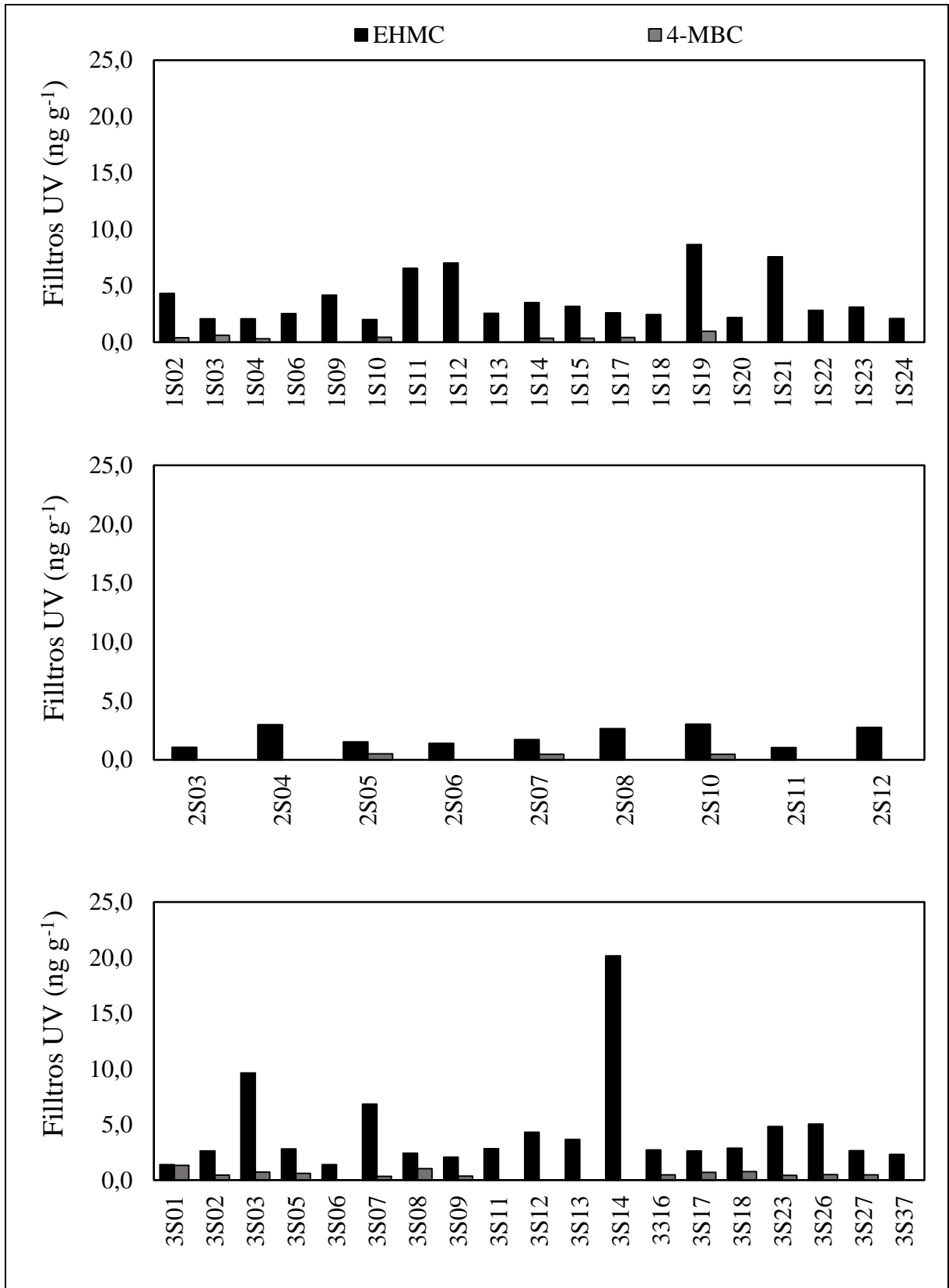


Figura 16 - Distribuição das concentrações dos filtros UV (EHMC e 4-MBC) (ng g^{-1}) nos sedimentos superficiais da BTS



5.3 Inventário e avaliação de risco

O inventário médio foi aproximadamente de $0,67 \pm 1,08 \text{ g cm}^{-2}$ para os PCBs e de $0,33 \pm 0,23 \text{ g cm}^{-2}$ para os DDTs. Mesmo com os maiores inventários localizados próximos às principais áreas urbanas e/ou industriais da BTS (DDTs – $4,84 \text{ g cm}^{-2}$ na estação S02; PCBs – $23,75 \text{ g cm}^{-2}$ na estação S019), os valores médios encontrados no presente estudo foram menores quando comparados às regiões fortemente antropizadas como o Estuário de Santos, Brasil (PCBs - 6943 g cm^{-2}) (DE SOUZA et al., 2018), o Estuário do Rio Pearl, China (PCBs - 1310 g cm^{-2}) (MAI et al., 2005), (DDTs - 1109 g cm^{-2}) (ZHANG et al., 2002), e Rio Po, Itália (PCBs - 256 g cm^{-2}) (COMBI et al., 2016b). Os valores do inventário de cada composto calculado para cada estação de coleta estão no APÊNDICE H.

Para os PCPs, os inventários médios foram de $15,2 \pm 6,1 \text{ ng cm}^{-2}$ para a galaxolida, $1,5 \pm 3,1 \text{ ng cm}^{-2}$ para a tonalida, e $4,1 \pm 3,5 \text{ ng cm}^{-2}$ para o EHMC, sendo comparáveis aos valores obtidos por Combi et al. (2016a), no Mar Adriático ($15 \pm 4 \text{ ng cm}^{-2}$ – galaxolida; $22,5 \pm 5,5 \text{ ng cm}^{-2}$ – tonalida; $16 \pm 4,5 \text{ ng cm}^{-2}$ – EHMC). Para o 4-MBC o inventário médio foi de $0,32 \pm 0,37 \text{ ng cm}^{-2}$.

No intuito de estimar e avaliar os potenciais riscos ecotoxicológicos dos POPs e PCPs nos sedimentos da BTS, foi calculado o coeficiente de risco (HQ) para cada contaminante. Entre os POPs, somente o p,p' DDE apresentou um risco moderado (HQ ~ 3,75), enquanto que os PCBs (HQ ~ 0,95), apresentaram um risco baixo para os organismos bentônicos. Vale ressaltar também, que embora as concentrações do p,p' DDE e dos PCBs sejam baixas, esses compostos ainda apresentam riscos nos sedimentos da BTS, similar ao que reportou Pintado-Herrera et al. (2016b) para os sedimentos do Rio Pearl, na China.

Os valores de HQ foram abaixo de 0,1 para a galaxolida, tonalida e 4-MBC, mostrando a inexistência de efeitos adversos para as espécies bêmicas da BTS. Esse mesmo cenário já foi reportado para os sedimentos do Mar de Bohai, China (APEL; TANG; EBINGHAUS, 2018a), Mar Báltico, norte da Europa (APEL; JOERSS; EBINGHAUS, 2018b), e do Rio Hun, China (ZENG et al., 2018). O EHMC foi o único PCP que revelou risco moderado ($1 < \text{HQ} < 10$) nos sedimentos superficiais da BTS, similar ao que reportou Combi et al. (2016a) para os sedimentos do Mar Adriático.

De modo geral, as informações disponíveis a respeito da toxicidade dos PCPs em sedimentos, assim como dos possíveis efeitos ecotoxicológicos para os organismos bentônicos e demais níveis tróficos são escassos (APEL; TANG; EBINGHAUS, 2018a; PINTADO-HERRERA; GONZÁLEZ-MAZO; LARA-MARTÍN, 2016a; PINTADO-HERRERA et al., 2017). Por conseguinte, há a necessidade de estudos envolvendo o monitoramento dos POPs e PCPs nos sedimentos, que visem compreender e avaliar os potenciais riscos ambientais da sua presença para as comunidades aquáticas (TSUI et al., 2015; COMBI et al., 2016a).

6 CONCLUSÕES

- Os PCBs e DDTs foram os únicos contaminantes detectáveis dentre os POPs, com concentrações relativamente baixas;
- A distribuição espacial relativamente homogênea dos POPs (PCBs e DDT) e PCPs (fragrâncias e filtros UV) está associado a processos de dispersão influenciados pelos padrões hidrodinâmicos atuantes na BTS;
- A baixa correlação entre os contaminantes e as características sedimentares (granulometria e COT) está relacionada com as baixas concentrações dos contaminantes, assim como a capacidade que esses possuem de se fracionar em outros compartimentos;
- A predominância dos congêneres de PCBs leves na BTS está associada possivelmente à deposição atmosférica, enquanto que a presença dos congêneres pesados está relacionada às áreas urbano-industriais;
- As maiores concentrações de DDE e DDD nos sedimentos indicam uma introdução antiga do DDT na BTS;
- A ocorrência das fragrâncias e filtros UV, também em baixas concentrações, está associada com o lançamento de efluentes urbanos e industriais nas águas da BTS, assim como com a introdução a partir das atividades turísticas e recreativas que se desenvolvem na baía.
- Embora os PCPs sofram rápidos processos de transformação e degradação de suas estruturas, existe a contínua introdução desses compostos através de efluentes urbanos-industriais;
- Apesar das baixas concentrações dos contaminantes, somente o p,p' DDE e EHMC apresentaram um risco moderado, enquanto que os PCBs apresentaram um risco baixo para os organismos bentônicos da BTS.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AAMIR, M. et al. Occurrence, enantiomeric signature and ecotoxicological risk assessment of HCH isomers and DDT metabolites in the sediments of Kabul River, Pakistan. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 39, n. 4, p. 779–790, 2017.

AHMAD, K.; DAVIES, C. Stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) based interpretation of organic matter source and paleoenvironmental conditions in Al-Azraq basin, Jordan. **Applied Geochemistry**, v. 78, p. 49–60, 2017.

ALAEI, M. et al. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. **Environment International**, v. 29, n. 6, p. 683–689, 2003.

ALBERGARIA-BARBOSA, A. C. R.. **Avaliação da influência do canal do Valo Grande na composição molecular e isotópica da matéria orgânica depositada no Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape-SP**. 2013. 124f. Doutorado – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

ALEGRIA, H. et al. Historical sediment record and levels of PCBs in sediments and mangroves of Jobos Bay, Puerto Rico. **Science of the Total Environment**, v. 573, p. 1003–1009, 2016.

ALONSO-HERNANDEZ, C. M.; MESA-ALBERNAS, M.; TOLOSA, I. Chemosphere Organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Gulf of Batabanó , Cuba. **Chemosphere**, v. 94, p. 36–41, 2014.

ANDRADE, R. L. B. et al. Chronology of anthropogenic impacts reconstructed from sediment records of trace metals and Pb isotopes in Todos os Santos Bay (NE Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 125, n. 1–2, p. 459–471, 2017.

ANNUNCIACÃO, D. L. R. et al. Éteres difenílicos polibromados (PBDE) como contaminantes persistentes: ocorrência, comportamento no ambiente e estratégias analíticas. **Química Nova**, v. 41, n. 7, p. 782–795, 2018.

ANTONELLO, I. et al. Determinação de ascarel em óleo isolante de transformadores. **Química**

Nova, v. 30, n. 3, p. 709–711, 2007.

[ANVISA] Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução da Diretoria Colegiada N° 69**. Disponível em: <
http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2863150/RDC_69_2016_COMP.pdf/5689ac91-e621-45b7-a122-b3163e4b3cc3> Acesso em Dez. 2019.

APEL, C.; JOERSS, H.; EBINGHAUS, R. Environmental occurrence and hazard of organic UV stabilizers and UV filters in the sediment of European North and Baltic Seas. **Chemosphere**, v. 212, p. 254–261, 2018a.

APEL, C.; TANG, J.; EBINGHAUS, R. Environmental occurrence and distribution of organic UV stabilizers and UV filters in the sediment of Chinese Bohai and Yellow Seas. **Environmental Pollution**, v. 235, p. 85–94, 2018b.

ASAOKA, S. et al. Persistent organic pollutants are still present in surface marine sediments from the Seto Inland Sea, Japan. **Marine Pollution Bulletin**, v. 149, p. 110543, 2019.

ASHRAF, M. A. Persistent organic pollutants (POPs): a global issue, a global challenge. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 5, p. 4223–4227, 2017.

ASLAM, S. N. et al. Trace elements and polychlorinated biphenyls (PCBs) in terrestrial compartments of Svalbard, Norwegian Arctic. **Science of the Total Environment**, v. 685, p. 1127–1138, 2019.

AZAROFF, A. et al. Priority and emerging micropollutants distribution from coastal to continental slope sediments: A case study of Capbreton Submarine Canyon (North Atlantic Ocean). **Science of the Total Environment**, v. 703, p. 135057, 2020.

BAILEY, R. E. Global hexachlorobenzene emissions. **Chemosphere**, v. 43, p. 167–182, 2001.

BARÓN, E. et al. Chemosphere Occurrence of hydrophobic organic pollutants (BFRs and UV-filters) in sediments from South America. **Chemosphere**, v. 92, n. 3, p. 309–316, 2013.

BARROS, G. V. et al. Stable isotopes of bulk organic matter to trace carbon and nitrogen

dynamics in an estuarine ecosystem in Babitonga Bay (Santa Catarina, Brazil). **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 10, p. 2226–2232, 2010.

BARROS NETO, B. de; PIMENTEL, M. F.; ARAÚJO, M. C. U. Recomendações para calibração em química analítica - PARTE I. Fundamentos e calibração com um componente (calibração univariada). **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 856–865, 2002.

BARTALINI, A. et al. Evaluation of PCDD/Fs, dioxin-like PCBs and PBDEs in sperm whales from the Mediterranean Sea. **Science of the Total Environment**, v. 653, p. 1417–1425, 2019.

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

BESTER, K.; THEOBALD, N. Results of non target screening of lipophilic organic pollutants in the German Bight V: Xanthen-9-one. **Water Research**, v. 34, n. 8, p. 2277–2282, 2000.

BEZERRA, M. F. et al. Food preferences and Hg distribution in *Chelonia mydas* assessed by stable isotopes. **Environmental Pollution**, v. 206, p. 236–246, 2015.

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

BIDLEMAN, T. F. Atmospheric processes - Wet and Dry Deposition. **Environ. Sci. Technol.**, v. 22, n. 4, p. 361–367, 1988.

BITTENCOURT, A. C. D. S. P.; FERREIRA, Y. D. A.; NAPOLI, E. DI. Alguns Aspectos Da Sedimentação Na Baía De Todos Os Santos, Bahia. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 6, n. 4, p. 246–263, 1976.

BOJAKOWSKA, I.; GLIWICZ, T. Chloroorganiczne pestycydy i polichlorowane bifenyle w osadach rzek Polski. **Przegląd Geologiczny**, v. 53, n. 8, p. 649–655, 2005.

BORGÅ, K.; GABRIELSEN, G. W.; SKAARE, J. U. Biomagnification of organochlorines

along a Barents Sea food chain. **Environmental Pollution**, v. 113, n. 2, p. 187–198, 2001.

BORJA, J. et al. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 6, p. 1999–2013, 2005.

BOTWE, B. O. et al. Assessment of DDT, HCH and PAH contamination and associated ecotoxicological risks in surface sediments of coastal Tema Harbour (Ghana). **Marine Pollution Bulletin**, v. 115, n. 1–2, p. 480–488, 2017.

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

BREIVIK, K. et al. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - A mass balance approach: 1. Global production and consumption. **Science of the Total Environment**, v. 290, n. 1–3, p. 181–198, 2002.

BRITO, N. M. et al. VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS: ESTRATÉGIA E DISCUSSÃO. **Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 113, p. 129–146, 2003.

BRONIOWSKA, Z. et al. The effect of UV-filters on the viability of neuroblastoma (SH-SY5Y) cell line. **NeuroToxicology**, v. 54, p. 44–52, 2016.

BUAH-KWOFIE, A.; HUMPHRIES, M. S. The distribution of organochlorine pesticides in sediments from iSimangaliso Wetland Park: Ecological risks and implications for conservation in a biodiversity hotspot. **Environmental Pollution**, v. 229, p. 715–723, 2017.

BUERGE, I. J. et al. Behavior of the Polycyclic Musks HHCB and AHTN in Lakes, Two Potential Anthropogenic Markers for Domestic Wastewater in Surface Waters. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 24, p. 5636–5644, 2003.

CARDOSO, A. C. **Determinação de n-alcanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em fauna da Baía de Todos os Santos**. 1999. Mestrado - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1999.

CASSIANO, N. M. et al. Validação em métodos cromatográficos para análises de pequenas

moléculas em matrizes biológicas. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 1021–1030, 2009.

CELINO, J. J. et al. Assessment of contamination by trace metals and petroleum hydrocarbons in sediments from the tropical estuary of Todos os Santos Bay, Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, n. 4, p. 753–760, 2008.

CELINO, J. J.; QUEIROZ, A. F. de S. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 3, p. 265–270, 2006.

[CETESB] Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2012. Ficha de Informação Toxicológica (FIT). Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Mirex.pdf>> Acesso em Jan. 2020.

[CETESB] Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2018. Introdução à Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/pops/wp-content/uploads/sites/19/2018/06/Hist%C3%B3rico-e-legisla%C3%A7%C3%A3o-de-poluentes-org%C3%A2nicos-persistentes-POPs-no-Brasil.pdf>> Acesso em Mar. 2018.

CETIN, B.; ODABASI, M. Atmospheric concentrations and phase partitioning of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Izmir, Turkey. **Chemosphere**, v. 71, n. 6, p. 1067–1078, 2008.

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

CHATEL, G.; NAFFRECHOUX, E.; DRAYE, M. Avoid the PCB mistakes: A more sustainable future for ionic liquids. **Journal of Hazardous Materials**, v. 324, p. 773–780, 2017.

CHEN, D. et al. Pollution characterization and diurnal variation of PBDEs in the atmosphere of an E-waste dismantling region. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 3, p. 1051–1057, 2009.

CHEN, H. et al. A review of toxicity induced by persistent organic pollutants (POPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) in the nematode *Caenorhabditis elegans*. **Journal of Environmental Management**, v. 237, p. 519–525, 2019.

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

CIRANO, M.; LESSA, G. C. Oceanographic characteristics of Baía de Todos os Santos, Brazil. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 25, n. 4, p. 363–387, 2007.

CLAESSENS, M. et al. Emerging contaminants in Belgian marine waters: Single toxicant and mixture risks of pharmaceuticals. **Marine Pollution Bulletin**, v. 71, n. 1–2, p. 41–50, 2013.

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

COMBI, T. et al. Sources and Temporal Patterns of Polychlorinated Biphenyls Around a Large South American Grain-Shipping Port (Paranaguá Estuarine System, Brazil). **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 64, p. 573–582, 2013b.

COMBI, T. et al. Distribution and fate of legacy and emerging contaminants along the Adriatic Sea : A comparative study. **Environmental Pollution**, p. 1–10, 2016a.

COMBI, T. et al. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the western Adriatic Sea: Sources, historical trends and inventories. **Science of the Total Environment**, v. 562, p. 580–587, 2016b.

CONTRERAS, S. et al. Organic matter geochemical signatures (TOC, TN, C/N ratio, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) of surface sediment from lakes distributed along a climatological gradient on the western side of the southern Andes. **Science of the Total Environment**, v. 630, p. 878–888, 2018.

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

COSTA, M. A. C. **Estudo dos Níveis Ambientais de DDT em Fauna e Sedimento na Região da Baía de Todos os Santos**. 1997. Mestrado - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1997.

COSTA, A. B. et al. Characterization of organic matter in sediment cores of the Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil, by elemental analysis and ^{13}C NMR. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 8, p. 1883–1890, 2011.

COSTA, P. et al. Are there general spatial patterns of mangrove structure and composition along estuarine salinity gradients in Todos os Santos Bay? **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 166, p. 83–91, 2015.

CRA (2004). Diagnóstico da concentração de metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos e biota da Baía de Todos os Santos, Consórcio BTS Hydros CH2MILL. Governo do Estado da Bahia, 2004.

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

DA ROCHA, G. O. et al. Contamination at Todos os Santos Bay. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 5, p. 583–610, 2012.

DA SILVA, A. M. F. et al. Organochlorines and polychlorinated biphenyl environmental pollution in south coast of Rio De Janeiro state. **Marine Pollution Bulletin**, v. 108, n. 1–2, p. 325–331, 2016.

DA SILVA, L. R.; FERREIRA, M. M. C. Estudo do coeficiente de partição octanol-água de bifenilas policloradas (PCBs) utilizando parâmetros topológicos. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 312–318, 2003.

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

DANIS, B. et al. Contaminant levels in sediments and asteroids (*Asterias rubens* L., Echinodermata) from the Belgian coast and Scheldt estuary: Polychlorinated biphenyls and

heavy metals. **Science of the Total Environment**, v. 333, n. 1–3, p. 149–165, 2004.

DANNENBERGER, D.; SEA, B. Chlorinated Microcontaminants in Surface Sediments of the Baltic Sea- Investigations in the Belt Sea , the Arkona Sea and the Pomeranian Bight. **Marine Pollution Bulletin**, v. 32, n. 11, p. 772–781, 1996.

DE ALMEIDA, M. et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of a Tropical Bay influenced by anthropogenic activities (Todos os Santos Bay, BA, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 137, p. 399–407, 2018.

DE LA TORRE, A. et al. HCH air levels derived from Bailín dumpsite dismantling (Sabiñánigo, Spain). **Science of the Total Environment**, v. 626, p. 1367–1372, 2018.

DE MIRANDA, L. B. et al. A descriptive analysis of the seasonal variation of physical oceanographic characteristics in the northern region of the todos os santos bay (Bahia, Brazil). **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 59, n. 1, p. 9–26, 2011.

DE OLIVEIRA, O. M. C. et al. Hydrocarbon Sources and Biotechnology Applications in Todos os Santos Bay, Brazil. **Oil Spill Environmental Forensics Case Studies**, p. 593–616, 2017.

DE SANTANA, C. O. et al. Assessment of health risk related to the ingestion of trace metals through fish consumption in Todos os Santos Bay. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 189, n. 5, 2017.

DE SOUZA, A. C. et al. Historical records and spatial distribution of high hazard PCBs levels in sediments around a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Brazil). **Journal of Hazardous Materials**, v. 360, n. April, p. 428–435, 2018.

DE SOUZA, J. R. B. et al. Geochemical markers of sedimentary organic matter in Todos os Santos Bay, Bahia – Brazil. Indicators of sources and preservation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 119, n. 2, p. 239–246, 2017.

DÍAZ-CRUZ, M. S.; BARCELÓ, D. Chemical analysis and ecotoxicological effects of organic UV-absorbing compounds in aquatic ecosystems. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 6, p. 708–717, 2009.

DO Ó MARTINS, A. B. et al. Concentration and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in oysters from Todos os Santos Bay (Bahia, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, p. 110781, 2019.

DOMINGUEZ, J. M. L. The coastal zone of Brazil. **Journal of Coastal Research**, n. 39, p. 16–20, 2006.

DOWNS, C. A. et al. Toxicological effects of the sunscreen UV filter, benzophenone-2, on planulae and in vitro cells of the coral, *Stylophora pistillata*. **Ecotoxicology**, v. 23, n. 2, p. 175–191, 2013.

DSIKOWITZKY, L.; SCHWARZBAUER, J.; LITTKER, R. Distribution of polycyclic musks in water and particulate matter of the Lippe River (Germany). **Organic Geochemistry**, v. 33, n. 12, p. 1747–1758, 2002.

DUKE, T.W. **Pesticides in Aquatic Environments: an Overview**. In: Khan M.A.Q. (Ed.) *Pesticides in Aquatic Environments*. 10rd ed. Boston, MA, p. 1-8, 1977.

EÇA, G. F.; PEDREIRA, R. M. A.; HATJE, V. Trace and major elements distribution and transfer within a benthic system: Polychaete *Chaetopterus variopedatus*, commensal crab *Polyonyx gibbesi*, worm tube, and sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 74, n. 1, p. 32–41, 2013.

ELGGLETON, J; THOMAS K. V. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. **Environment International**. 30, 973-980, 2004.

FABBRI, E.; FRANZELLITTI, S. Human pharmaceuticals in the marine environment: Focus on exposure and biological effects in animal species. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 35, n. 4, p. 799–812, 2016.

FERREIRA, C. P.; DE OLIVEIRA, A. C. A. X.; PAUMGARTTEN, F. J. R. Serum concentrations of DDT and DDE among malaria control workers in the Amazon region. **Journal of Occupational Health**, v. 53, n. 2, p. 115–122, 2011.

FILHO, D. B. F.; JÚNIOR, J. A. D. S. Desvendando os mistérios do coeficiente de correlação de Pearson (r). **Revista Política Hoje**, v. 18, n. 1, p. 115–146, 2009.

FISCH, K.; WANIEK, J. J.; SCHULZ-BULL, D. E. Occurrence of pharmaceuticals and UV-filters in riverine run-offs and waters of the German Baltic Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 124, n. 1, p. 388–399, 2017.

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

FOSTIER, A. H.; DO N. COSTA, F.; KORN, M. das G. A. Assessment of mercury contamination based on mercury distribution in sediment, macroalgae, and seagrass in the Todos os Santos bay, Bahia, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 19, p. 19686–19695, 2016.

FROEHNER, S. et al. Characterization of Granulometric and Chemical Composition of Sediments of Barigui River Samples and their Capacity to Retain Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 203, n. 1–4, p. 381–389, 2009.

FUNASA (2013). Relatório do levantamento de informações sobre locais de armazenamento de insumos utilizados nas atividades de controle de endemias pela Fundação Nacional de Saúde (FUNASA). Projeto Remediar, Brasília, 2013.

GACKOWSKA, A. et al. Estimation of physicochemical properties of 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamate (EHMC) degradation products and their toxicological evaluation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 16, p. 16037–16049, 2018.

GAGO-FERRERO, P.; DÍAZ-CRUZ, M. S.; BARCELÓ, D. Fast pressurized liquid extraction with in-cell purification and analysis by liquid chromatography tandem mass spectrometry for the determination of UV filters and their degradation products in sediments. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 400, n. 7, p. 2195–2204, 2011.

GATERMANN, R. et al. Polycyclic and nitro musks in the environment: a comparison between canadian and european aquatic biota. **Chemosphere**, v. 38, n. 14, p. 3431–3441, 1999.

GENZ, F.; LESSA, G. Twenty-six years of uneven changes in low flows due to different uses and operation of a large dam in a semiarid river. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, n. 2, p. 523–532, 2015.

GENZ, F.; LESSA, G.; CIRANO, M. Vazão Mínima para Estuários: Um Estudo de Caso no Rio Paraguaçu/BA. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 13, n. 3, p. 73–82, 2008.

GHOSH, U.; ZIMMERMAN, J. R.; LUTHY, R. G. PCB and PAH speciation among particle types in contaminated harbor sediments and effects on PAH bioavailability. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 10, p. 2209–2217, 2003.

GILBERT, E. et al. Commonly used UV filter toxicity on biological functions: Review of last decade studies. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 35, n. 3, p. 208–219, 2013.

GIOIA, R. et al. Evidence for major emissions of PCBs in the West African region. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 4, p. 1349–1355, 2011.

GLASS, T. R. et al. Simple immunoassay for detection of PCBs in transformer oil. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 13, p. 5005–5009, 2005.

GOGOI, A. et al. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 6, p. 169–180, 2018.

GÓMEZ-GUTIÉRREZ, A.; GARNACHO, E.; BAYONA, J. M.; ALBAIGÉS, J. Screening ecological risk assessment of persistent organic pollutants in Mediterranean sea sediments. **Environment International**. 33, 867-876, 2007.

GOUJON, A. Human Population Growth. **Encyclopedia of Ecology**, v. 4, p. 344–351, 2019.

GRANOT, H. The dark side of growth and industrial disasters since the Second World War. **Disaster Prevention and Management: An International Journal**, v. 7, n. 3, p. 195–204, 1996.

GUO, W. et al. PBDE levels in breast milk are decreasing in California. **Chemosphere**, v. 150, p. 505–513, 2016.

GUZZELLA, L. et al. POP and PAH contamination in the southern slopes of Mt. Everest (Himalaya, Nepal): Long-range atmospheric transport, glacier shrinkage, or local impact of tourism? **Science of the Total Environment**, v. 544, p. 382–390, 2016.

HAMMER, Ø.; HARPER, D. A. T.; RYAN, P. D. Past: paleontological statistics software package for education and data analysis. **Palaeontologia Electronica**, v. 4, n. 1, p. 1–9, 2001.

HATJE, V. et al. Contaminação Química. In: HATJE, V; ANDRADE, J. B. (Ed.). **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. 1rd ed., 2009. Cap. 7, p. 247-297.

HATJE, V.; ANDRADE, J. B. **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. Edufba, 2009.

HATJE, V. et al. Inorganic As speciation and bioavailability in estuarine sediments of Todos os Santos Bay, BA, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, n. 12, p. 2225–2232, 2010.

HATJE, V.; BARROS, F. Overview of the 20th century impact of trace metal contamination in the estuaries of Todos os Santos Bay: Past, present and future scenarios. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 11, p. 2603–2614, 2012.

HE, T. et al. Toxicological effects of two organic ultraviolet filters and a related commercial sunscreen product in adult corals. **Environmental Pollution**, v. 245, p. 462–471, 2019.

HEBERER, T. Occurrence, Fate, and Assessment of Polycyclic Musk Residues in the Aquatic Environment of Urban Areas — A Review. **Acta hydrochimica et hydrobiologica**, v. 30, n. 56, p. 227–243, 2002.

HITES, R. A. Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environment and in People: A Meta-Analysis of Concentrations. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 4, p. 945–956, 2004.

HOLOUBEK, I., KLÁNOVÁ, J. Spatial and Temporal Trends of Global, Regional, and Local POPs Distribution, in: Mehmetli, E., Koumanova, B. (Eds.), *The Fate of Persistent Organic Pollutants in the Environment*. Springer Netherlands, p. 219– 228, 2008.

HOMEM, V. et al. Long lasting perfume e A review of synthetic musks in WWTPs. **Journal**

of **Environmental Management**, v. 149, n. 1, p. 168–192, 2015.

HONG, S. H. et al. Horizontal and vertical distribution of PCBs and chlorinated pesticides in sediments from Masan Bay, Korea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, n. 2, p. 244–253, 2003.

HU, L. et al. Distributions and sources of bulk organic matter and aliphatic hydrocarbons in surface sediments of the Bohai Sea, China. **Marine Chemistry**, v. 113, n. 3–4, p. 197–211, 2009.

HU, Z.; SHI, Y.; CAI, Y. Reprint of: Concentrations, distribution, and bioaccumulation of synthetic musks in the Haihe River of China. **Chemosphere**, v. 85, n. 2, p. 262–267, 2011.

[IBGE] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2010. Censo Populacional 2010. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/ba/salvador/panorama>> Acesso em Out. 2019.

[INMETRO] Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. 2011. **Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos**. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_04.pdf> Acesso em Fev. 2019.

JAYARAJ, R.; MEGHA, P.; SREEDEV, P. Review Article. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 9, n. 3–4, p. 90–100, 2016.

JEONG, Y. et al. Accumulation and time trends (2003–2015) of persistent organic pollutants (POPs) in blubber of finless porpoises (*Neophocaena asiaeorientalis*) from Korean coastal waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 385, n. October 2019, p. 121598, 2019.

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

KAMEDA, Y. et al. Occurrence of Organic UV Filters in Surface Waters, Sediments, and Core Sediments in Tokyo Bay, -Organic UV Filters are New POPs? -. **Organohalogen Compounds**, v. 69, p. 263–266, 2007.

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

KIM, S. K. et al. Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in bivalves from coastal areas of South Korea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 45, n. 1–12, p. 268–279, 2002.

KRULL, M. et al. Integrated assessment of metal contamination in sediments from two tropical estuaries. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 106, p. 195–203, 2014.

KUSTER, M. et al. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). **Journal of Hydrology**, v. 358, n. 1–2, p. 112–123, 2008.

LAMB, A. L.; WILSON, G. P.; LENG, M. J. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material. **Earth-Science Reviews**, v. 75, n. 1–4, p. 29–57, 2006.

LANGFORD, K. H. et al. Environmental occurrence and risk of organic UV filters and stabilizers in multiple matrices in Norway. **Environment International**, v. 80, p. 1–7, 2015.

LAPWORTH, D. J. et al. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. **Environmental Pollution**, v. 163, p. 287–303, 2012.

LAVANDIER, R. et al. PCB and PBDE levels in a highly threatened dolphin species from the Southeastern Brazilian coast. **Environmental Pollution**, v. 208, p. 442–449, 2016.

LEAO, Z. M. A. N.; DOMINGUEZ, J. M. L. Tropical coast of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 41, p. 112–122, 2000.

LEE, J. et al. Natural and anthropogenic signatures on sedimentary organic matters across varying intertidal habitats in the Korean waters. **Environment International**, v. 133, p. 105166, 2019.

LEE, K. T.; TANABE, S.; KOH, C. H. Contamination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from Kyeonggi Bay and Nearby Areas, Korea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, n. 4, p. 273–279, 2001.

LEMLY, A. D. Evaluation of the hazard quotient method for risk assessment of selenium. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 35, n. 2, p. 156–162, 1996.

LESSA, G. C. et al. A reevaluation of the late quaternary sedimentation in Todos os Santos Bay (BA), Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 72, n. 4, p. 573–590, 2000.

LESSA, G.; DIAS, K. Distribuição espacial das litofácies de fundo da Baía de Todos os Santos. **Quaternary and Environmental Geosciences**, v. 1, n. 2, p. 84–97, 2009.

LESSA, G. C. et al. Oceanografia Física. In: HATJE, V; ANDRADE, J. B. (Ed.). **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. 1rd ed., 2009. Cap. 3, p. 71-119.

LESSA, G. C. et al. Brazilian Estuaries: A Geomorphologic and Oceanographic Perspective. Lana P., Bernardino A. (Ed.). **Brazilian Marine Biodiversity**. Springer, Cham, p 1-37, 2018.

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

LI, L. et al. Biochar as a sorbent for emerging contaminants enables improvements in waste management and sustainable resource use. **Journal of Cleaner Production**, v. 210, p. 1324–1342, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.087>>.

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

LI, Y. et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments of the coastal East China Sea: Occurrence, distribution and mass inventory. **Environmental Pollution**, v. 171, p. 155–161, 2012.

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

LIMA, G. M. P.; LESSA, G. C. The fresh-water discharge in Todos os Santos Bay (BA) and its significance to the general water circulation. **Pesquisas em geociências**, v. 28 (2), p. 85–97, 2002.

LITSKAS, V. D. et al. Occurrence of priority organic pollutants in Strymon river catchment, Greece: Inland, transitional, and coastal waters. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 8, p. 3556–3567, 2012.

LIU, J. et al. Contamination characteristics of organochlorine pesticides in multimatrix sampling of the Hanjiang River Basin, southeast China. **Chemosphere**, v. 163, p. 35–43, 2016.

LIU, Y. et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments and mussel tissues from Hong Kong marine waters. **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, n. 11, p. 1173–1184, 2005.

LORENZO, M.; CAMPO, J.; PICÓ, Y. Analytical challenges to determine emerging persistent organic pollutants in aquatic ecosystems. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 103, p. 137–155, 2018.

LOU, Y. hua et al. Determination of Synthetic Musks in Sediments of Yellow River Delta Wetland, China. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 97, n. 1, p. 78–83, 2016.

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

MACHADO, J. C. V. **Estudo do Grau de Contaminação por Hidrocarbonetos nos Sedimentos da Baía de Todos os Santos**. 1996. Mestrado - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1996.

LYCHE, J. L. et al. Natural mixtures of persistent organic pollutants (POP) increase weight gain, advance puberty, and induce changes in gene expression associated with steroid hormones

and obesity in female zebrafish. **Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues**, v. 73, n. 15, p. 1032–1057, 2010.

MACÍAS-ZAMORA, J. V. et al. On the sources of PBDEs in coastal marine sediments off Baja California, Mexico. **Science of the Total Environment**, v. 571, p. 59–66, 2016.

MAHUGO-SANTANA, C. et al. Application of new approaches to liquid-phase microextraction for the determination of emerging pollutants. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 5, p. 731–748, 2011.

MAI, B. et al. Abundances, depositional fluxes, and homologue patterns of polychlorinated biphenyls in dated sediment cores from the Pearl River Delta, China. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 1, p. 49–56, 2005.

MANASFI, T. et al. Degradation of Organic UV filters in Chlorinated Seawater Swimming Pools: Transformation Pathways and Bromoform Formation. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 23, p. 13580–13591, 2017.

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

[MAPA] Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2011. **Guia de Validação e Controle de Qualidade Analítica: Fármacos em Produtos para Alimentação Animal e Medicamentos Veterinários**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/laboratorios/arquivos-publicacoeslaboratorio/guia-de-validacao-controle-de-qualidade-analitica.pdf>> Acesso em Dez. 2018.

MARTÍN-POZO, L. et al. Analytical methods for the determination of emerging contaminants in sewage sludge samples . A review. **Talanta**, v. 192, p. 508–533, 2019.

MARTINS, C. C. et al. Depositional history of sedimentary linear alkylbenzenes (LABs) in a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Southeastern Brazil). **Environmental Pollution**, v. 158, n. 11, p. 3355–3364, 2010.

MARUYA, K. A. et al. An Adaptive, Comprehensive Monitoring Strategy for Chemicals of Emerging Concern (CECs) in California's Aquatic Ecosystems. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 10, n. 1, p. 69–77, 2014.

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

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

MENSAH, P. K.; PALMER, C. G.; MULLER, W. J. Lethal and Sublethal Effects of Pesticides on Aquatic Organisms: The Case of a Freshwater Shrimp Exposure to Roundup®. **Pesticides - Toxic Aspects**, p. 1163–185, 2014.

MERHABY, D. et al. Overview of sediments pollution by PAHs and PCBs in mediterranean basin: Transport, fate, occurrence, and distribution. **Marine Pollution Bulletin**, v. 149, n. May, p. 110646, 2019.

MEYERS, P. A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology**, v. 114, n. 3–4, p. 289–302, 1994.

MILAZZO, A.; CRUZ, M.; MELO, E. Physicochemical parameters in estuarine zones of the Todos os Santos Bay in Bahia, Brazil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 30, n. 2, p. 202–212, 2016.

MILAZZO, A. D. D. et al. The influence of seasonality (dry and rainy) on the bioavailability and bioconcentration of metals in an estuarine zone. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 149, p. 143–150, 2014.

MING-CH'ENG ADAMS, C. I.; BAKER, J. E.; KJELLERUP, B. V. Toxicological effects of polychlorinated biphenyls (PCBs) on freshwater turtles in the United States. **Chemosphere**, v. 154, p. 148–154, 2016.

MIZUKAWA, A. et al. Sediments as a sink for UV filters and benzotriazoles: the case study of Upper Iguaçú watershed, Curitiba (Brazil). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 22, p. 18284–18294, 2017.

[MMA] Ministério de Meio Ambiente. 2015. Plano Nacional de Implementação (NIP) – Convenção de Estocolmo. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/images/arquivo/80037/Convencao%20de%20Estocolmo/Plano%20de%20Implementacao%20NIP/Plano_NIP_Portugues%20-%20finalissimo.pdf> Acesso em Fev. 2019.

MOHAMMED, A. et al. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in harbor sediments from Sea Lots, Port-of-Spain, Trinidad and Tobago. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 6, p. 1324–1332, 2011.

MONTONE, R. C. **Determinação de Bifenilos Policlorados (PCBs) no Ambiente Antártico Marinho**. 1995. 98 f. Doutorado – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

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

MOON, H. B. et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and bivalves from Korean coastal waters. **Chemosphere**, v. 66, n. 2, p. 243–251, 2007.

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

NAIDU, R. et al. Chemosphere Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. **Chemosphere**, v. 154, p. 350–357, 2016.

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

NASCIMENTO, R. A. et al. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organic matter in surface sediments of an estuary under petroleum activity influence, Todos os Santos Bay, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 119, n. 2, p. 223–230,

2017.

NEVES, P. A. et al. Depositional history of polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an Amazon estuary during the last century. **Science of the Total Environment**, v. 615, p. 1262–1270, 2018.

NOURIZADEH-LILLABADI, R. et al. Transcriptional regulation in liver and testis associated with developmental and reproductive effects in male zebrafish exposed to natural mixtures of persistent organic pollutants (POP). **Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues**, v. 72, n. 3–4, p. 112–130, 2009.

OLIVEIRA, F. M. **Otimização de Metodologia Analítica por Cromatografia a Gás com Detetor de Massas tipo Íon Trap e Ejeção Ressonante para Determinação de Bifenilas Policloradas (PCBs) em moluscos da Bahia de Todos Os Santos**. 2002. Mestrado - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2002.

OLIVEIRA, R. **Determinação dos níveis de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em Biota na Baía de Todos os Santos**. 2003. Mestrado - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2003.

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

OLUTONA, G. O. et al. Concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in water from Asunle Stream, Ile-Ife, Nigeria. **Toxics**, v. 5, n. 2, 2017.

OMAR, T. F. T. et al. Occurrence and level of emerging organic contaminant in fish and mollusk from Klang River estuary , Malaysia and assessment on human health risk. **Environmental Pollution**, v. 248, p. 763–773, 2019.

ONOFRE, C. R. de E. et al. Biodisponibilidade de metais traços nos sedimentos de manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 7, n. 2, p. 65–82, 2007.

OSPAR COMMISSION, 2004. Musk xylene and other musks, hazardous substances series.

OSTERWALDER, U.; SOHN, M.; HERZOG, B. Global state of sunscreens. **Photodermatology Photoimmunology and Photomedicine**, v. 30, n. 2–3, p. 62–80, 2014.

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

PAN, Z. et al. Effects of abalone (*Haliotis discus hannai* Ino) and kelp (*Saccharina japonica*) mariculture on sources, distribution, and preservation of sedimentary organic carbon in Ailian Bay, China: Identified by coupling stable isotopes ($\Delta^{13}\text{C}$ and $\Delta^{15}\text{N}$) with C/N ratio. **Marine Pollution Bulletin**, v. 141, p. 387–397, 2019.

PANDIT, G. G.; SAHU, S. K.; SADASIVAN, S. Distribution of HCH and DDT in the coastal marine environment of Mumbai, India. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 4, n. 3, p. 431–434, 2002.

PARKER, K. M.; MITCH, W. A. Halogen radicals contribute to photooxidation in coastal and estuarine waters. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 113, n. 21, p. 5868–5873, 2016.

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

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

PEREIRA, T. de S. et al. Distribution and ecotoxicology of bioavailable metals and As in surface sediments of Paraguaçu estuary, Todos os Santos Bay, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 99, n. 1–2, p. 166–177, 2015.

PETROVIĆ, M.; GONZALEZ, S.; BARCELÓ, D. Analysis and removal of emerging

contaminants in wastewater and drinking water. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, p. 685–696, 2003.

PHAM, T.; LUM, K.; LEMIEUX, C. The occurrence, distribution and sources of DDT in the ST. Lawrence River, Quebec (Canada). **Chemosphere**, v. 26, n. 9, p. 1595–1606, 1993.

PIMENTEL, D.; BURGESS, M. **World Human Population Problems**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018.

PINTADO-HERRERA, M. G.; GONZÁLEZ-MAZO, E.; LARA-MARTÍN, P. A. In-cell clean-up pressurized liquid extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry determination of hydrophobic persistent and emerging organic pollutants in coastal sediments. **Journal of Chromatography A**, v. 1429, p. 107–118, 2016a.

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

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

PINTO, G. M. F.; PINTO, J. F.; MACIEL FILHO, R. AVALIAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL CAUSADA POR POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES UTILIZANDO SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL. **Quimica Nova**, v. 30, n. 3, p. 565–568, 2007.

POZO, K. et al. Persistent organic pollutants (POPs) in the atmosphere of coastal areas of the Ross Sea, Antarctica: Indications for long-term downward trends. **Chemosphere**, v. 178, p. 458–465, 2017a.

POZO, K. et al. Chemosphere Passive air sampling of persistent organic pollutants (POPs) and emerging compounds in Kolkata megacity and rural mangrove wetland Sundarban in India : An approach to regional monitoring ribylov a. **Chemosphere**, v. 168, p. 1430–1438, 2017b.

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

QIU, X.; ZHU, T. Using the o,p'-DDT/p,p'-DDT ratio to identify DDT sources in China. **Chemosphere**, v. 81, n. 8, p. 1033–1038, 2010.

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

RAHMAN, F. et al. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. **Science of the Total Environment**, v. 275, n. 1–3, p. 1–17, 2001.

RAJENDRAN, R. B. et al. Distribution of PCBs, HCHs and DDTs, and their ecotoxicological implications in Bay of Bengal, India. **Environment International**, v. 31, n. 4, p. 503–512, 2005.

REBOUÇAS, R. C. et al. Continental shelf habitats off a large South American metropolis: Salvador City, Eastern Brazil. **Seafloor Geomorphology as Benthic Habitat**, p. 473–485, 2020.

REINER, J. L.; KANNAN, K. A survey of polycyclic musks in selected household commodities from the United States. **Chemosphere**, v. 62, p. 867–873, 2006.

RIBANI, M. et al. VALIDAÇÃO EM MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS E ELETROFORÉTICOS. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.

RICKING, M. et al. Polycyclic aromatic musk compounds in sewage treatment plant effluents of Canada and Sweden - First results. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, n. 4, p. 410–417, 2003.

RIMKUS, G. G. Polycyclic musk fragrances in the aquatic environment. **Toxicology Letters**, v. 111, n. 1–2, p. 37–56, 1999.

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

RUIZ-FERNÁNDEZ, A. C. et al. ^{210}Pb -derived history of PAH and PCB accumulation in sediments of a tropical inner lagoon (Las Matas, Gulf of Mexico) near a major oil refinery. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 82, p. 136–153, 2012.

RUMOLO, P. et al. Stable isotopes and C/N ratios in marine sediments as a tool for discriminating anthropogenic impact. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, n. 12, p. 3399–3408, 2011.

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

SALVADOR, A.; CHISVERT, A. Sunscreen analysis: A critical survey on UV filters determination. **Analytica Chimica Acta**, v. 537, n. 1–2, p. 1–14, 2005.

SAMARA, F.; TSAI, C. W.; AGA, D. S. Determination of potential sources of PCBs and PBDEs in sediments of the Niagara River. **Environmental Pollution**, v. 139, n. 3, p. 489–497, 2006.

SANTA'ANA JR, N; BERETTA, M; TEXEIRA, S. M.; TAVARES, T. M. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos superficiais na Baía de Todos os Santos - Nordeste do Brasil. **Tropical Oceanography**, v. 38, n. 1, p. 42-58, 2010.

SANTOS, E. C. et al. Source and distribution of organic matter in surface sediments from mangroves on the island of Itaparica, Bahia/Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 12, p. 9857–9869, 2013.

SANTOS, L. O.; SANTOS, A. G.; DE ANDRADE, J. B. Methodology to examine polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) nitrated PAHs and oxygenated PAHs in sediments of the Paraguaçu River (Bahia, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 136, p. 248–256, 2018.

SCHAAP, I.; SLIJKERMAN, D. M. E. An environmental risk assessment of three organic UV-filters at Lac Bay, Bonaire, Southern Caribbean. **Marine Pollution Bulletin**, v. 135, p. 490–495, 2018.

SCHAANNING, M.; BREYHOLTZ, B.; & SKEI, J. Experimental results on effects of capping on fluxes of persistent organic pollutants (POPs) from historically contaminated sediments. **Marine Chemistry**. 102, 46-59, 2006.

SCHIAVONE, A. et al. Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated naphthalenes and polycyclic musks in human fat from Italy: Comparison to polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 2, p. 599–606, 2010.

SCHLUMPF, M. et al. Endocrine activity and developmental toxicity of cosmetic UV filters - An update. **Toxicology**, v. 205, n. 1- 2 SPEC. ISS., p. 113–122, 2004.

SCHNEIDER, S. L.; LIM, H. W. Review of environmental effects of oxybenzone and other sunscreen active ingredients. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 80, n. 1, p. 266–271, 2019.

SCHUMANN, A. Persistence of population shocks: Evidence from the occupation of West Germany after world war II. **American Economic Journal: Applied Economics**, v. 6, n. 3, p. 189–205, 2014.

SERICANO, J. L. et al. Trace Organic Contamination in the Americas: An Overview of the US National Status & Trends and the International “Mussel Watch” Programmes. **Marine Pollution Bulletin**, v. 31, p. 214–225, 1995.

SHANG, X. et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) in various marine fish from Zhoushan fishery, China. **Food Control**, v. 67, p. 240–246, 2016.

SHAW, S. D. et al. Halogenated flame retardants: Do the fire safety benefits justify the risks? **Reviews on Environmental Health**, v. 25, n. 4, p. 261–305, 2010.

SILVA, S. M. T. **Diagnóstico da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos individuais e totais em sedimentos da Baía de Todos os Santos**. 2002. Mestrado - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2002.

SILVA, C. S. et al. Spatial distribution and concentration assessment of total petroleum hydrocarbons in the intertidal zone surface sediment of Todos os Santos Bay, Brazil.

Environmental Monitoring and Assessment, v. 186, n. 2, p. 1271–1280, 2014a.

SILVA, J. A. B. et al. Á Urbanização No Mundo Contemporâneo E Os Problemas Ambientais. **Caderno de Graduação - Ciências Humanas e Sociais - UNIT**, v. 2, n. 2, p. 197–207, 2014b.

SILVA, S. M. T.; BERETTA, M.; TAVARES, T. M. Diagnóstico da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos sedimentos de mesolitoral da Baía de Todos os Santos, Brasil. **Revista eletrônica de gestão e tecnologias ambientais**, v. 2, n. 2, p. 193-204, 2014c.

SIMMONS, D. B. D. et al. Interaction of Galaxolide® with the human and trout estrogen receptor- α . **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 24, p. 6158–6164, 2010.

SOARES, P. A. et al. Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 2, p. 932–945, 2014.

SOUZA, A. C.; COMBI, T.; MARTINS, C. C. Occurrence of halogenated organic contaminants in estuarine sediments from a biosphere reserve in Southern Atlantic. **Marine Pollution Bulletin**, v. 133, p. 436–441, 2018.

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

SPROVIERI, M. et al. Heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in surface sediments of the Naples harbour (southern Italy). **Chemosphere**, v. 67, n. 5, p. 998–1009, 2007.

SUMNER, N. R. et al. Inputs and distributions of synthetic musk fragrances in an estuarine and coastal environment; a case study. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 1, p. 215–222, 2010.

SUN, J. et al. Distribution and sources of organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from upper reach of Huaihe River, East China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1–3, p. 141–146, 2010.

SUN, X.; NG, C. A.; SMALL, M. J. Modeling the impact of biota on polychlorinated biphenyls (PCBs) fate and transport in Lake Ontario using a population-based multi- compartment fugacity approach *. **Environmental Pollution**, v. 241, p. 720–729, 2018.

SYED, J. H. et al. Status, distribution and ecological risk of organochlorines (OCs) in the surface sediments from the Ravi River, Pakistan. **Science of the Total Environment**, v. 472, p. 204–211, 2014.

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

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

TAVARES, T. M. et al. Application of the mussel watch concept in studies of hydrocarbons, PCBs and DDT in the Brazilian Bay of Todos os Santos (Bahia). **Marine Pollution Bulletin**, v. 19, n. 11, p. 575–578, 1988.

TAVARES, T. M.; BERETTA, M.; COSTA, M. C. Ratio of DDT/DDE in the All Saints Bay, Brazil, and its use in environmental management. **Chemosphere**, v. 38, n. 6, p. 1445–1452, 1999.

TONG, M.; YUAN, S. Physiochemical technologies for HCB remediation and disposal: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 229–230, p. 1–14, 2012.

TÖRNQVIST, R.; JARSJÖ, J.; KARIMOV, B. Health risks from large-scale water pollution: Trends in Central Asia. **Environment International**, v. 37, n. 2, p. 435–442, 2011.

TORRES, J. P. M. et al. Dichlorodiphenyltrichloroethane in soil, river sediment, and fish in the Amazon in Brazil. **Environmental Research**, v. 88, n. 2, p. 134–139, 2002.

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

TSUI, M. M. P. et al. Seasonal occurrence, removal efficiencies and preliminary risk assessment of multiple classes of organic UV filters in wastewater treatment plants. **Water Research**, v. 53, p. 58–67, 2014.

TSUI, M. M. P. et al. Occurrence, distribution and ecological risk assessment of multiple classes of UV filters in marine sediments in Hong Kong and Japan. **Journal of Hazardous Materials**, v. 292, p. 180–187, 2015.

TSUI, M. M. P. et al. Organic ultraviolet (UV) filters in the South China sea coastal region: Environmental occurrence, toxicological effects and risk assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 181, n. May, p. 26–33, 2019.

TUMOVÁ, J. et al. Effect of polycyclic musk compounds on aquatic organisms: A critical literature review supplemented by own data. **Science of the Total Environment**, v. 651, p. 2235–2246, 2019.

TURUSOV, VLADIMIR RAKITSKY, VALERY AND TOMATIS, L. DDT Ubiquity persistence and risks. **Environmental Health Perspectives**, v. 110, n. 2, p. 125–128, 2002.

UENO, D. et al. Hydroxylated polybrominated diphenyl ethers (OH-PBDEs) in the abiotic environment: Surface water and precipitation from Ontario, Canada. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 5, p. 1657–1664, 2008.

[UNEP] **United Nations Environment Programme**. Determinations of Petroleum Hydrocarbons in Sediments. Reference Methods for Marine Pollution Studies 20, 75 pp, 1992.

[UNEP] **United Nations Environment Programme**. The new POPs under the Stockholm Convention. Disponível em: <<http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx>> Acesso em Set. 2020.

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

<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/P100K7FH.PDF?Dockey=P100K7FH.PDF>> **Acesso em Jan. 2020.**

[USEPA] **United States Environmental Protection Agency. 1998.** Guidelines for Ecological Risk Assessment. **Disponível em:** < https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-11/documents/eco_risk_assessment1998.pdf > **Acessado em Dez. 2019.**

[USEPA] **United States Environmental Protection Agency. 2002.** Persistent Organic Pollutants: A Global Issue, A Global Response. **Disponível em:** <<https://www.epa.gov/international-cooperation/persistent-organic-pollutants-Global-issue-global-response>> **Acessado em Out. 2018.**

[USEPA] **United States Environmental Protection Agency. 2012.** Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in school Buildings: **Sources, Environmental Levels, and Exposures.** **Disponível em:** < https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/pcb_epa600r12051_final.pdf > **Acessado em Jan. 2020.**

VALLACK, H. W. et al. Controlling persistent organic pollutants-what next?. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 6, p. 143-175, 1998.

VANDERMEERSCH, G. et al. Environmental contaminants of emerging concern in seafood - European database on contaminant levels. **Environmental Research**, v. 143, p. 29–45, 2015.

VASSEUR, P.; COSSU-LEGUILLE, C. Linking molecular interactions to consequent effects of persistent organic pollutants (POPs) upon populations. **Chemosphere**, v. 62, n. 7, p. 1033–1042, 2006.

VEITH, G. D.; LEE, G. F. Chlorobiphenyls (PCBs) in the Milwaukee River. **Water Research**, v. 5, n. 11, p. 1107–1115, 1971.

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

WADE, T. L.; CANTILLO, A. Y. **Use of standards and reference materials in the**

measurement of chlorinated hydrocarbon residues. Chemistry Workbook 1994. National Status and Trend Program for Marine Environmental Quality. NOAA, Silver Spring.

WAGENER, A. et al. Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. **Marine Chemistry**, v. 121, n. 1–4, p. 67–79, 2010.

WANG, W. et al. Occurrence, sources and ecotoxicological risks of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediment cores from urban, rural and reclamation-affected rivers of the Pearl River Delta, China. **Chemosphere**, v. 218, n. 19, p. 359–367, 2019.

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

YAN, C. et al. Selected emerging organic contaminants in the Yangtze Estuary, China: A comprehensive treatment of their association with aquatic colloids. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 14–23, 2014.

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

YOGUI, G. T.; SERICANO, J. L. Polybrominated diphenyl ether flame retardants in the U.S. marine environment: A review. **Environment International**, v. 35, n. 3, p. 655–666, 2009.

YUAN, X. et al. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in surface sediments from the sand flats of Shuangtaizi Estuary, China: levels, distribution, and possible sources. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 18, p. 14337–14348, 2015.

ZENG, X. et al. Occurrence, distribution and ecological risks of organophosphate esters and synthetic musks in sediments from the Hun River. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 160, p. 178–183, 2018.

ZHANG, G. et al. Sedimentary records of DDT and HCH in the Pearl River Delta, South China. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 17, p. 3671–3677, 2002.

ZHOU, J. L. et al. Polychlorinated biphenyl congeners and organochlorine insecticides in the water column and sediments of Daya Bay, China. **Environmental Pollution**, v. 113, n. 3, p. 373–384, 2001.

ZHOU, S. et al. Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Yangtze River Estuary and the adjacent East China Sea: Implication of transport, sources and trends. **Chemosphere**, v. 114, p. 26–34, 2014.

8 APÊNDICE

APÊNDICE A – Limites de quantificação (ng g⁻¹) individuais e totais dos POPs e PCPs.

Composto	LQ	Composto	LQ	Composto	LQ	Composto	LQ
DDD, o,p'	0,005	Isodrin	0,005	PCB 105	0,0025	PCB 187	0,0025
DDD, p,p'	0,005	α-Clordana	0,005	PCB 110	0,0025	PCB 189	0,0025
DDE, o,p'	0,005	γ'-Clordana	0,005	PCB 114	0,0025	PCB 194	0,0025
DDE, p,p'	0,005	Oxi-Clordana	0,005	PCB 118	0,0025	PCB 195	0,0025
DDT, o,p'	0,005	PCB 8	0,0025	PCB 123	0,0025	PCB 199	0,0025
DDT, p,p'	0,005	PCB 18	0,0025	PCB 126	0,0025	PCB 203	0,0025
∑DDTs	0,005	PCB 28 e 31	0,0025	PCB 128+167	0,0025	PCB 206	0,0025
Mirex	0,005	PCB 33	0,0025	PCB 132	0,0025	PCB 209	0,0025
Hexaclorobenzeno	0,005	PCB 44	0,0025	PCB 138	0,0025	∑PCBs	0,0025
Endosulfan I	0,005	PCB 49	0,0025	PCB 141	0,0025	BDE 28	0,005
Endosulfan II	0,005	PCB 52	0,0025	PCB 149	0,0025	BDE 47	0,005
Heptaclor Epóxido A	0,005	PCB 56 e 60	0,0025	PCB 151	0,0025	BDE 99	0,005
Heptaclor Epóxido B	0,005	PCB 66	0,0025	PCB 153	0,0025	BDE 100	0,005
Heptacloro	0,005	PCB 70	0,0025	PCB 156	0,0025	BDE 153	0,005
Metoxicloro, p,p'	0,005	PCB 74	0,0025	PCB 157	0,0025	BDE 154	0,005
γ-HCH	0,005	PCB 77	0,0025	PCB 158	0,0025	BDE 183	0,005
β-HCH	0,005	PCB 81	0,0025	PCB 169	0,0025	Galaxolida	0,25
α-HCH	0,005	PCB 87	0,0025	PCB 170	0,0025	Tonalida	0,25
δ-HCH	0,005	PCB 95	0,0025	PCB 174	0,0025	EHMC	0,25
Aldrin	0,005	PCB 97	0,0025	PCB 177	0,0025	4-MBC	0,25
Dieldrin	0,005	PCB 99	0,0025	PCB 180	0,0025		
Endrin	0,005	PCB 101	0,0025	PCB 183	0,0025		

APÊNDICE B – Concentrações dos pesticidas organoclorados (ng g⁻¹) nos sedimentos superficiais da BTS (continua)

Composto	S02	S03	S04	S06	S09	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S17	S18
DDD, o,p'	0,0654	0,0050	0,0287	0,1087	<LQ	0,0084	<LQ	0,0225	0,0330	0,0371	0,0065	<LQ	0,1187
DDD, p,p'	0,2208	0,0153	0,1087	0,1998	0,0097	0,0264	0,0142	0,0897	0,0741	0,1288	0,0331	<LQ	0,1980
DDE, o,p'	0,0095	<LQ	0,0091	0,0113	<LQ	<LQ	<LQ	0,0054	0,0056	0,0087	<LQ	<LQ	0,0058
DDE, p,p'	0,1753	0,0259	0,0948	0,3935	0,0162	0,0264	0,0306	0,1231	0,1188	0,1686	0,0904	<LQ	0,0789
DDT, o,p'	0,0102	0,0184	0,0069	0,0089	0,0089	0,0196	0,0113	0,0970	0,0466	0,0200	0,0087	<LQ	0,0090
DDT, p,p'	0,4223	0,0827	0,0485	0,0681	0,0319	0,0742	0,0332	0,4989	0,2502	0,1709	0,0438	<LQ	0,0480
Mirex	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Hexaclorobenzeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endosulfan I	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endosulfan II	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Heptaclor Epóxido A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Heptaclor Epóxido B	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Heptacloro	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Metoxicloro, p,p'	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
γ-HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
β-HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
α-HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
δ-HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Aldrin	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Dieldrin	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endrin	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Isodrin	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
α-Clordana	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
γ'-Clordana	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Oxi-Clordana	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

(Continua)

APÊNDICE C – Concentrações dos PCBs (ng g⁻¹) nos sedimentos superficiais da BTS (continua)

Congêneres	S02	S03	S04	S06	S09	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S17	S18
PCB 8	0,0228	0,0053	0,0258	0,0225	<LQ	<LQ	0,0031	0,0130	0,0094	0,0202	0,0079	<LQ	<LQ
PCB 18	0,0127	<LQ	0,0110	0,0111	0,0040	<LQ	0,0084	0,0156	0,0086	0,0110	0,0050	<LQ	<LQ
PCB 28 e 31	0,0251	0,0112	0,0443	0,0452	0,0099	0,0192	0,0317	0,0586	0,0290	0,0459	0,0124	<LQ	0,0118
PCB 33	0,0104	0,0057	0,0199	0,0254	0,0039	0,0098	0,0131	0,0301	0,0117	0,0264	0,0047	<LQ	0,0063
PCB 44	<LQ	0,0098	0,0150	0,0373	0,0031	0,0320	0,0272	0,0421	0,0169	0,0460	<LQ	<LQ	0,0165
PCB 49	0,0223	<LQ	0,0280	0,0410	0,0029	0,0150	0,0145	0,0254	0,0124	0,0333	<LQ	<LQ	0,0070
PCB 52	0,0087	<LQ	0,0368	0,0610	<LQ	0,0365	0,0285	0,0518	0,0203	0,0481	<LQ	<LQ	0,0140
PCB 56 e 60	0,0071	0,0104	0,0238	0,0366	<LQ	0,0325	0,0175	0,0262	0,0152	0,0482	0,0027	0,0168	0,0132
PCB 66	0,0183	0,0098	0,0568	0,0530	0,0028	0,0379	0,0232	0,0396	0,0251	0,0644	0,0065	0,0141	0,0170
PCB 70	0,0150	0,0138	0,0590	0,0870	0,0098	0,0612	0,0499	0,0557	0,0318	0,0905	0,0032	0,0060	0,0378
PCB 74	0,0044	<LQ	0,0202	0,0283	0,0032	0,0167	0,0153	0,0192	0,0108	0,0247	0,0025	0,0030	0,0125
PCB 77	0,0040	<LQ	0,0027	0,0050	<LQ	<LQ	<LQ	0,0027	0,0029	0,0084	0,0037	<LQ	<LQ
PCB 81	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 87	<LQ	<LQ	0,0136	0,0390	<LQ	0,0308	0,0057	0,0133	<LQ	0,0373	<LQ	<LQ	0,0161
PCB 95	0,0150	0,0151	0,1566	0,1188	0,0027	0,0704	0,0408	0,0543	0,0257	0,0970	<LQ	<LQ	0,0330
PCB 97	0,0030	<LQ	0,0431	0,0461	<LQ	0,0392	0,0162	0,0256	0,0108	0,0439	<LQ	<LQ	0,0177
PCB 99	0,0290	0,0098	0,0700	0,0804	<LQ	0,0531	0,0172	0,0258	0,0185	0,0624	0,0060	<LQ	0,0153
PCB 101	0,0500	0,0302	0,2698	0,2407	0,0106	0,1282	0,0659	0,0916	0,0560	0,1567	0,0062	0,0055	0,0634
PCB 105	0,0141	<LQ	0,0283	0,0247	<LQ	0,0364	0,0039	0,0163	0,0095	0,0309	0,0029	0,0064	0,0224
PCB 110	<LQ	<LQ	0,0416	0,0753	<LQ	0,0760	0,0033	0,0196	<LQ	0,0645	<LQ	0,0175	0,0258
PCB 114	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0027	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 118	0,0434	<LQ	0,0829	0,0912	<LQ	0,0667	0,0229	0,0418	0,0275	0,0828	0,0120	0,0069	0,0459
PCB 123	<LQ	<LQ	<LQ	0,0026	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 126	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 128+167	0,0208	<LQ	0,0500	0,0285	<LQ	0,0212	0,0033	0,0125	0,0110	0,0229	0,0104	<LQ	0,0135
PCB 132	0,0113	<LQ	0,0768	0,0460	<LQ	0,0269	<LQ	0,0106	0,0031	0,0172	<LQ	0,0055	0,0120
PCB 138	0,0826	<LQ	0,3163	0,1592	<LQ	0,0648	0,0104	0,0421	0,0322	0,0877	0,0219	<LQ	0,0377
PCB 141	0,0094	<LQ	0,0834	0,0360	<LQ	0,0126	<LQ	0,0065	0,0043	0,0096	<LQ	<LQ	0,0080
PCB 149	0,0358	<LQ	0,2209	0,1286	<LQ	0,0364	<LQ	0,0205	0,0122	0,0442	<LQ	<LQ	0,0161
PCB 151	0,0083	<LQ	0,0804	0,0381	<LQ	0,0064	<LQ	0,0038	0,0032	0,0100	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 153	0,0790	<LQ	0,3052	0,1609	<LQ	0,0455	0,0134	0,0325	0,0364	0,0824	0,0228	<LQ	0,0170
PCB 156	0,0111	<LQ	0,0408	0,0160	<LQ	0,0105	<LQ	0,0047	0,0065	0,0105	0,0040	<LQ	0,0067
PCB 157	0,0033	<LQ	0,0072	0,0027	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0034	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 158	0,0048	<LQ	0,0301	0,0158	<LQ	0,0067	<LQ	<LQ	<LQ	0,0075	<LQ	<LQ	0,0029
PCB 169	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 170	0,0408	<LQ	0,2198	0,0621	<LQ	0,0164	0,0061	0,0190	0,0235	0,0345	0,0143	<LQ	0,0111
PCB 174	0,0160	<LQ	0,1627	0,0374	<LQ	0,0095	<LQ	0,0087	0,0081	0,0114	0,0034	<LQ	0,0063
PCB 177	0,0164	<LQ	0,0880	0,0271	<LQ	0,0069	0,0033	0,0096	0,0120	0,0165	0,0092	<LQ	0,0045
PCB 180	0,0562	<LQ	0,4634	0,0872	<LQ	0,0231	<LQ	0,0264	0,0344	0,0490	0,0177	<LQ	0,0174
PCB 183	0,0131	<LQ	0,1033	0,0254	<LQ	0,0055	<LQ	0,0053	0,0076	0,0113	0,0046	<LQ	0,0031
PCB 187	0,0380	<LQ	0,2512	0,0541	0,0028	0,0095	0,0083	0,0173	0,0244	0,0389	0,0191	<LQ	0,0066
PCB 189	0,0034	<LQ	0,0078	0,0027	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0029	0,0031	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 194	0,0126	<LQ	0,1220	0,0088	<LQ	0,0060	<LQ	0,0042	0,0099	0,0130	0,0052	<LQ	<LQ
PCB 195	0,0039	<LQ	0,0425	0,0046	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0033	0,0037	0,0029	<LQ	<LQ
PCB 199	0,0097	<LQ	0,1358	0,0098	<LQ	<LQ	<LQ	0,0108	0,0047	0,0118	0,0056	<LQ	<LQ
PCB 203	0,0090	<LQ	0,1613	0,0109	<LQ	<LQ	<LQ	0,0028	0,0065	0,0086	0,0036	<LQ	<LQ
PCB 206	<LQ	<LQ	0,0437	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 209	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0041	0,0070	0,0247	<LQ	<LQ

(Continua)

(Conclusão)

Congênera	3S14	3S16	3S17	3S18	3S23	3S26	3S27	3S37
PCB 8	0,0878	0,0042	<LQ	<LQ	0,0055	0,0091	0,0102	<LQ
PCB 18	0,0356	0,0044	0,0036	<LQ	0,0123	0,0053	0,0090	<LQ
PCB 28 e 31	0,0676	0,0134	0,0486	<LQ	0,0526	0,0111	0,0284	<LQ
PCB 33	0,0318	0,0054	0,0252	<LQ	0,0213	0,0039	0,0133	<LQ
PCB 44	0,0622	0,0089	0,0497	<LQ	0,0583	<LQ	0,0211	<LQ
PCB 49	0,0369	0,0067	0,0256	<LQ	0,0362	0,0057	0,0118	<LQ
PCB 52	0,0803	0,0132	0,0442	<LQ	0,0594	0,0026	0,0155	<LQ
PCB 56 e 60	0,0342	0,0108	0,0451	<LQ	0,0463	0,0030	0,0201	<LQ
PCB 66	0,0506	0,0143	0,0613	<LQ	0,0514	0,0061	0,0223	<LQ
PCB 70	0,0916	0,0229	0,0916	<LQ	0,0759	0,0078	0,0319	<LQ
PCB 74	0,0326	0,0059	0,0231	<LQ	0,0295	0,0026	0,0100	<LQ
PCB 77	0,0037	<LQ	0,0032	<LQ	0,0055	<LQ	0,0044	<LQ
PCB 81	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0026	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 87	0,0342	<LQ	0,0246	<LQ	0,0190	<LQ	0,0098	<LQ
PCB 95	0,0987	0,0285	0,0603	<LQ	0,0590	0,0068	0,0315	<LQ
PCB 97	0,0376	0,0069	0,0247	<LQ	0,0245	<LQ	0,0185	<LQ
PCB 99	0,0461	0,0242	0,0301	<LQ	0,0417	0,0232	0,0253	<LQ
PCB 101	0,1472	0,0454	0,0994	<LQ	0,1054	0,0292	0,0565	<LQ
PCB 105	0,0104	0,0066	0,0187	<LQ	0,0138	0,0069	0,0106	<LQ
PCB 110	0,0455	<LQ	0,0383	<LQ	0,0291	<LQ	0,0240	<LQ
PCB 114	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 118	0,0406	0,0189	0,0457	<LQ	0,0367	0,0178	0,0189	<LQ
PCB 123	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 126	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LDQ	<LQ	<LQ
PCB 128+167	0,0060	0,0049	0,0099	<LQ	0,0107	0,0099	0,0090	<LQ
PCB 132	0,0096	<LQ	0,0116	<LQ	0,0076	0,0030	0,0096	<LQ
PCB 138	0,0240	0,0088	0,0352	<LQ	0,0408	0,0224	0,0330	<LQ
PCB 141	0,0055	<LQ	0,0066	<LQ	0,0049	0,0034	0,0034	<LQ
PCB 149	0,0237	0,0056	0,0210	<LQ	0,0147	0,0081	0,0089	<LQ
PCB 151	0,0067	<LQ	0,0039	<LQ	0,0041	<LQ	0,0026	<LQ
PCB 153	0,0254	0,0200	0,0247	<LQ	0,0445	0,0330	0,0309	0,0051
PCB 156	<LQ	<LQ	0,0047	<LQ	0,0046	0,0058	0,0033	<LQ
PCB 157	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 158	<LQ	<LQ	0,0037	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 169	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 170	0,0071	0,0062	0,0140	<LQ	0,0158	0,0138	0,0133	0,0093
PCB 174	0,0032	<LQ	0,0070	<LQ	0,0046	0,0033	0,0049	<LQ
PCB 177	0,0060	0,0050	0,0071	0,0031	0,0102	0,0113	0,0092	0,0065
PCB 180	0,0092	0,0070	0,0199	<LQ	0,0211	0,0142	0,0164	0,0113
PCB 183	0,0034	<LQ	0,0040	<LQ	0,0060	0,0046	0,0051	<LQ
PCB 187	0,0113	0,0096	0,0126	0,0062	0,0198	0,0225	0,0163	0,0146
PCB 189	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 194	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0061	0,0038	0,0031	0,0039
PCB 195	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0028	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 199	0,0028	<LQ	0,0083	0,0090	0,0033	<LQ	<LQ	0,0241
PCB 203	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0041	0,0040	0,0043	0,0034
PCB 206	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 209	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0116	<LQ

APÊNDICE E – Dados ecotoxológicos referenciados por Pintado-herrera et al., 2017 utilizados para o calculo do HQ.

Composto	Organismo	Concent.	Unid.	Concent. (ng/g)	Fator	PNEC (ng/g)	Referência	
p,p'-DDE	Especies diversas	EC50	27	ng/g	27	1000	0.027	Long et al., 1995
Total PCB		EC50	180	ng/g	180	1000	0.18	
Tonalide		PNEC	1.72	mg/kg	1720		1720	EU risk assessment
Galaxolide		PNEC	1.97	mg/kg	1970		1970	EU risk assessment
4-MBC	QSAR	PNEC	3	ng/g	3		3	QSAR
EHMC	<i>Potamopyrus antipodarum</i> (snail)	NOEC	0.08	mg/kg	80	100	0.8	Kaiser et al., 2012

APÊNDICE F – HQ individual de cada composto.

Estação	p,p DDE	PCBs	Galaxolida	Tonalida	4-MBC	EHMC
1S02	6,49	1,78	0,01	0,00	0,13	5,41
1S03	0,96	0,00	0,00	0,01	0,20	2,60
1S04	3,51	7,97	0,00	0,00	0,10	2,60
1S06	14,57	4,18	0,01	0,00	0,00	3,17
1S09	0,60	0,00	0,01	0,00	0,00	5,22
1S10	0,98	1,66	0,00	0,00	0,14	2,51
1S11	1,13	0,23	0,01	0,00	0,00	8,20
1S12	4,56	1,60	0,01	0,00	0,00	8,77
1S13	4,40	0,48	0,01	0,00	0,00	3,19
1S14	6,24	2,59	0,01	0,00	0,11	4,37
1S15	3,35	0,63	0,01	0,00	0,11	3,96
1S17	0,00	0,07	0,01	0,00	0,14	3,25
1S18	2,92	1,07	0,01	0,00	0,00	3,05
1S19	0,67	6,28	0,01	0,00	0,32	10,81
1S20	0,00	0,41	0,01	0,00	0,00	2,73
1S21	2,28	0,25	0,00	0,00	0,00	9,47
1S22	0,38	0,00	0,01	0,00	0,00	3,53
1S23	4,34	0,74	0,01	0,00	0,00	3,90
1S24	1,45	0,30	0,01	0,00	0,00	2,60
2S03	0,27	0,02	0,00	0,00	0,00	1,30
2S04	1,77	0,02	0,01	0,00	0,00	3,73
2S05	6,74	0,03	0,00	0,00	0,17	1,89
2S06	3,44	0,00	0,01	0,00	0,00	1,72
2S07	3,40	0,00	0,01	0,00	0,15	2,13
2S08	8,08	0,00	0,01	0,00	0,00	3,28
2S10	1,20	0,00	0,01	0,00	0,15	3,78
2S11	4,07	0,06	0,00	0,00	0,00	1,30
2S12	4,47	0,52	0,01	0,00	0,00	3,43
3S01	6,32	0,93	0,01	0,00	0,45	1,75
3S02	5,24	0,29	0,01	0,00	0,15	3,30
3S03	4,03	0,39	0,00	0,00	0,24	12,05
3S05	3,95	0,28	0,01	0,00	0,21	3,51
3S06	3,67	0,05	0,01	0,00	0,00	1,74
3S07	0,63	0,30	0,01	0,00	0,11	8,54
3S08	4,80	1,05	0,01	0,00	0,34	3,05
3S09	3,10	0,65	0,01	0,00	0,12	2,59
3S11	1,62	0,00	0,01	0,00	0,00	3,54
3S12	4,75	2,86	0,01	0,00	0,00	5,37
3S13	5,17	0,23	0,00	0,00	0,00	4,56
3S14	7,40	1,83	0,01	0,00	0,00	25,21
3S16	6,31	0,52	0,00	0,00	0,16	3,40
3S17	4,02	1,24	0,01	0,00	0,24	3,29
3S18	3,71	0,03	0,00	0,00	0,26	3,59
3S23	5,09	1,51	0,01	0,00	0,14	6,03
3S26	5,80	0,56	0,00	0,00	0,17	6,31
3S27	5,69	0,85	0,01	0,01	0,16	3,32
3S37	2,42	0,15	0,01	0,00	0,00	2,90

APÊNDICE G – Granulometria (%), COT (%), NT (%), C/N, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ dos sedimentos superficiais da BTS.

Amostra	Areia	Silte	Argila	COT	NT	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
1S02	97,85%	2,15%	0,00%	1,51	0,12	-20,71	6,47
1S03	98,23%	1,77%	0,00%	0,22	0,05	-21,68	10,40
1S04	98,52%	1,48%	0,00%	0,45	0,04	-21,83	9,76
1S06	83,20%	15,84%	0,96%	1,06	0,05	-20,34	9,23
1S09	97,42%	2,58%	0,00%	0,30	0,05	-21,68	8,69
1S10	95,10%	4,90%	0,00%	0,30	0,03	-21,38	11,22
1S11	100,00%	0,00%	0,00%	1,13	0,09	-21,63	8,66
1S12	97,55%	2,45%	0,00%	2,23	0,19	-22,00	6,39
1S13	97,61%	2,39%	0,00%	2,08	0,17	-21,52	6,55
1S14	72,97%	24,95%	0,00%	1,16	0,11	-21,61	7,20
1S15	97,31%	2,69%	0,00%	1,35	0,13	-21,39	6,27
1S17	77,27%	18,79%	3,94%	0,04	0,00	-24,67	n.d.
1S18	96,78%	3,22%	0,00%	0,39	0,03	-21,62	12,02
1S19	52,20%	43,59%	4,21%	1,50	0,07	-21,31	10,30
1S20	19,49%	73,37%	7,14%	0,09	0,07	-21,31	10,30
1S21	41,13%	54,63%	4,25%	1,29	0,02	-23,31	14,70
1S22	100,00%	0,00%	0,00%	0,21	0,03	-21,91	11,96
1S23	60,57%	34,22%	5,21%	1,89	0,15	-21,79	6,16
1S24	49,38%	46,10%	4,52%	0,83	0,08	-20,98	6,67
2S03	100,00%	0,00%	0,00%	0,18	0,04	-22,12	10,13
2S04	57,97%	2,23%	39,81%	0,82	0,07	-22,23	8,45
2S05	91,89%	0,20%	7,91%	2,00	0,15	-21,91	5,54
2S06	63,01%	1,39%	35,60%	2,29	0,12	-7,14	6,13
2S07	19,55%	2,34%	78,11%	0,80	0,08	-23,05	5,45
2S08	75,98%	0,69%	23,32%	0,57	0,06	-23,37	4,75
2S10	100,00%	0,00%	0,00%	0,05	0,00	-23,66	n.d.
2S11	70,38%	1,29%	28,34%	1,87	0,20	-22,51	6,09
2S12	18,87%	4,02%	77,12%	2,05	0,21	-22,04	5,42
3S01	1,44%	92,74%	5,82%	1,96	0,20	-24,37	5,95
3S02	0,36%	91,80%	7,85%	1,73	0,21	-23,81	5,60
3S03	0,20%	90,31%	9,49%	1,93	0,21	-23,05	5,75
3S05	0,32%	92,02%	7,67%	1,79	0,18	-22,90	5,90
3S06	91,78%	7,01%	1,21%	1,82	0,21	-22,64	5,65
3S07	1,37%	92,15%	6,47%	0,56	0,21	-22,62	5,88
3S08	21,57%	70,18%	8,25%	1,83	0,06	-22,87	7,34
3S09	58,57%	35,79%	5,65%	0,97	0,19	-22,23	5,63
3S11	4,93%	87,89%	7,18%	1,01	0,08	-23,74	5,97
3S12	5,45%	87,83%	6,72%	2,14	0,16	-23,68	5,40
3S13	3,74%	90,33%	5,93%	2,69	0,21	-23,27	5,35
3S14	9,33%	85,08%	5,59%	2,38	0,17	-23,87	4,77
3S16	1,27%	92,99%	5,74%	2,32	0,17	-23,96	4,35
3S17	4,01%	89,09%	6,90%	2,07	0,18	-22,71	4,87
3S18	1,76%	91,96%	6,27%	2,13	0,19	-22,72	5,07
3S23	0,15%	93,01%	6,83%	2,19	0,23	-22,03	5,45
3S26	2,11%	91,56%	6,33%	1,53	0,13	-22,20	6,56
3S27	0,99%	92,76%	6,25%	2,46	0,21	-22,49	5,22
3S37	1,87%	91,43%	6,69%	1,65	0,16	-20,85	6,47

APÊNDICE H – Inventário (g cm⁻²) dos POPs e PCPs no sedimentos superficiais da BTS

Estação	DDT	PCBs	Galaxolida	Tonalide	4-MBC	EHMC
1S02	1,05	1,01	28,74	1,07	0,43	4,81
1S03	0,18	0,00	9,09	9,69	0,68	2,31
1S04	0,35	4,64	6,92	0,00	0,33	2,31
1S06	0,90	2,50	11,01	0,00	0,00	2,81
1S09	0,08	0,01	12,40	0,00	0,00	4,63
1S10	0,17	1,20	7,18	7,31	0,48	2,23
1S11	0,11	0,21	16,00	0,00	0,00	7,28
1S12	0,99	1,14	23,18	1,10	0,00	7,79
1S13	0,61	0,32	17,12	0,00	0,00	2,83
1S14	0,67	1,85	11,74	0,00	0,38	3,88
1S15	0,23	0,38	20,24	0,85	0,37	3,52
1S17	0,00	0,14	19,31	5,39	0,47	2,89
1S18	0,52	0,72	14,68	0,00	0,00	2,71
1S19	0,24	5,17	25,27	0,00	1,06	9,60
1S20	0,09	0,29	15,48	0,00	0,00	2,43
1S21	0,19	0,13	9,31	0,00	0,00	8,41
1S22	0,20	0,04	19,70	0,00	0,00	3,13
1S23	0,35	0,43	13,18	0,00	0,00	3,46
1S24	0,14	0,17	15,54	0,00	0,00	2,31
2S03	0,02	0,04	3,96	0,00	0,00	1,15
2S04	0,12	0,07	17,97	0,65	0,00	3,31
2S05	0,35	0,08	4,43	0,00	0,56	1,68
2S06	0,51	0,04	16,97	0,00	0,00	1,53
2S07	0,22	0,10	12,79	0,00	0,51	1,89
2S08	0,40	0,00	20,64	0,00	0,00	2,92
2S10	0,05	0,00	14,26	0,00	0,50	3,36
2S11	0,25	0,10	8,81	0,00	0,00	1,15
2S12	0,31	0,40	24,89	0,00	0,00	3,05
3S01	0,42	0,54	13,49	0,00	1,48	1,56
3S02	0,37	0,20	19,01	0,00	0,49	2,93
3S03	0,30	0,23	9,51	0,00	0,80	10,70
3S05	0,31	0,27	12,23	0,00	0,69	3,12
3S06	0,32	0,08	15,38	0,37	0,00	1,54
3S07	0,08	0,23	30,51	0,00	0,38	7,58
3S08	0,41	0,63	13,78	8,54	1,15	2,70
3S09	0,35	0,34	19,66	0,00	0,40	2,30
3S11	0,10	0,00	16,73	0,00	0,00	3,14
3S12	0,34	2,41	22,59	0,00	0,00	4,77
3S13	0,38	0,09	6,89	0,00	0,00	4,05
3S14	0,49	1,48	17,72	0,00	0,00	22,38
3S16	0,39	0,34	10,28	5,52	0,53	3,02
3S17	0,26	1,06	23,59	0,79	0,79	2,92
3S18	0,24	0,10	10,88	0,00	0,86	3,19
3S23	0,43	1,12	16,05	7,40	0,48	5,36
3S26	0,39	0,35	8,72	8,56	0,56	5,60
3S27	0,37	0,65	14,45	11,30	0,54	2,95
3S37	0,18	0,15	13,41	0,00	0,00	2,58