

CARACTERIZAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO ANTRÓPICA, POR HORMÔNIOS SEXUAIS FEMININOS NO LITORAL DO PARANÁ-BRASIL

Alinne Mizukawa ⁽¹⁾

Graduada em Química Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR, Mestranda em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental na Universidade Federal do Paraná/UFPR

Fernanda Dittmar Cardoso ⁽²⁾

Graduanda em Processos Ambientais pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR.

Mauricius Marques dos Santos ⁽²⁾

Graduando em Química Tecnológica com ênfase Ambiental /Licenciatura em Química pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR.

Alessandra Honjo Ide ⁽²⁾

Graduanda em Química Tecnológica com ênfase Ambiental e em Processos Ambientais pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR.

Júlio César Rodrigues de Azevedo ^(1,2)

Graduado em Química pela PUC-PR. Mestrado em Química pela Universidade Estadual de Maringá. Doutorado em Ecologia de Ambientes Aquáticos Continentais. Professor Adjunto do Departamento Acadêmico de Química e Biologia da UTFPR

Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal do Paraná-UFPR. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental - PPGERHA. Jardim das Américas- Curitiba - PR - CEP: 81531-990 - Brasil - Tel: (41) 3361-3143- e-mail: alimizu@yahoo.com.br.

Endereço⁽²⁾: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba. Departamento Acadêmico de Química e Biologia-DAQBi. Avenida Sete de Setembro, 3165 - Rebouças - Curitiba - PR - CEP: 80230-901 - Brasil - Tel: (41) 3310-4666.

Abstract

Disordered occupations by the population, caused by the high population growth, have caused changes in the characteristics of aquatic environments, due to the incorporation of different substances from irregular domestic effluents discharges. Therefore, this article consists in the characterization, through female sex hormones, of the anthropogenic contamination by domestic effluents, since that group of substances can be detected and indicate the level of contamination in aquatic ecosystems. These compounds can be produced naturally by female organisms or produced synthetically, as they are components of female contraceptives. Thus, we analyzed the α -ethinylestradiol (synthetically produced), β -estradiol and estrone (both produced naturally by female organisms) on the coast of Parana State, in Brazil. Samples were collected in July 2010 (low season and low demand of tourists), in December 2010 (early season) and in March 2011 (high season). These samples were taken in 6 different places, all situated in rivers in the region and in the ocean. The female sex hormones concentration were found in high season, the maximum concentration found was in Port of Paranaguá, 5,546 $\mu\text{g/L}$.

Keywords: Coast of Paraná, female sex hormones, anthropogenic pollution.

Introdução

O grande crescimento demográfico e o conseqüente consumo de produtos industrializados motivaram o desenvolvimento tecnológico aplicado na produção de substâncias químicas sintéticas que busquem tanto satisfazer necessidades básicas, como criar novos mercados consumidores para essa população emergente (RAIMUNDO, 2007). Os anticoncepcionais são exemplos de novos compostos, criados como uma alternativa eficiente de conter essa expansão demográfica (MACHADO, 2010).

Os hormônios sexuais estrogênicos são proteínas derivadas de esteróides, responsáveis pelo desenvolvimento de características femininas, essenciais na diferenciação sexual, pré e pós-nascimento, atuam nos sistema imunológico e cardiovascular, além de

influenciarem no comportamento (RAIMUNDO, 2007; LOPES *et al.*, 2008; MACHADO, 2010). São utilizados em contraceptivos e na reposição hormonal, e dentre os principais compostos estrogênicos, que despertam maior preocupação tanto pela potência estrogênica como pela quantidade continua introduzida no meio ambiente, pode-se citar o 17 β -Estradiol (Figura 1 A), produzida tanto sintética como naturalmente, e a Estrona (Figura 1 B), de fonte exclusivamente natural. E importante mencionar também o 17 α -Etinilestradiol (Figura 1 C), produzido a partir do 17 β -Estradiol, sendo o estrogênio sintético mais utilizado na formulação de anticoncepcionais (REIS FILHO *et al.*, 2006; RAIMUNDO, 2007). Em geral, os estrogênios tanto naturais como sintéticos, são rapidamente absorvidos pelo organismo e então metabolizados no fígado (Champe *et al.*, 2006). Depois de metabolizados, sua eliminação ocorre diariamente pela urina e em menor proporção pelas fezes (Raimundo, 2007).



Figura 1. Fórmula estrutural dos estrogênios. A)17 β -Estradiol B)Estrona C)17 α -Etinilestradiol.

Os desreguladores endócrinos são substâncias químicas encontradas no meio ambiente, em concentrações da ordem de ng (nanograma) a μ g (micrograma) por litro, e que podem influenciar no sistema endócrino de humanos e outros animais e, com isso, afetar a saúde, manutenção, reprodução, desenvolvimento e comportamento dos organismos. Existem várias substâncias que podem comprometer o sistema endócrino, como substâncias sintéticas e naturais, dentre elas os pesticidas, ftalatos, policlorados de bifenilas (PCD), bisfenol A, substâncias farmacêuticas, além dos hormônios sexuais. (BILA & DEZOTTI, 2007; CAMPANI *et al.*, 2010). Essas substâncias são introduzidas no mercado sem a preocupação de que possam causar possíveis impactos ambientais e, na grande maioria das vezes, os estrogênios tem como destino final os corpos d'água, por meio do escoamento superficial e do lançamento de esgotos. O principal problema deste fato e que estudos já mostraram que hormônios presentes no meio ambiente, provenientes de anticoncepcionais, podem causar efeitos nocivos, mesmo em baixas concentrações, da ordem de ng/L (GHISELLI, 2007; LOPES *et al.*, 2007; RAIMUNDO, 2007; VERBINENN *et al.*, 2010).

Os estrogênios naturais são lançados no meio ambiente de maneira contínua, através de águas residuárias tratadas ou não, assim persistem no meio, apesar da meia-vida curta (de 2 a 6 dias). Mesmo sendo metabolizados e excretados na forma inativa, microorganismos presentes nas áreas de despejo de efluentes produzem enzimas capazes de biotransformar os estrogênios em compostos passíveis de provocar efeitos adversos à biota e aos seres humanos (PURDOM *et al.*, 1994; RAIMUNDO, 2007; CAMPANI *et al.*, 2010).

Os efeitos nocivos podem ser causados tanto os estrogênios de origem natural como sintética ambos tem a habilidade de interferir na glândula endócrina de animais e de seres humanos alterando o funcionamento normal do sistema endócrino e influenciando as etapas de desenvolvimento, crescimento e reprodução (Wen, 2006). Bila e Dezotti (2007) mencionaram algumas respostas biológicas já citadas na literatura associadas à exposição de animais a desreguladores endócrinos, tais como diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas, feminização de peixes machos, problemas no sistema reprodutivo em peixes (hermafroditismo), répteis, pássaros e mamíferos e alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos. Em humanos, algumas pesquisas indicaram que, dependendo da dose e do tempo de exposição, os estrogênios estão relacionados com a redução da quantidade de esperma, câncer de mama, testicular e de próstata, ovários policísticos e redução da fertilidade masculina (CHRISTIANSEN *et al.*, 2002; BILA & DEZOTTI, 2007; PONEZI *et al.*, 2006 apud MACHADO, 2010).

Como já mencionado, estrogênios naturais e sintéticos surgem no ambiente devido ao escoamento superficial, urbano e rural, e pelo lançamento irregular de esgotos em corpos d'água, ou seja, devido, principalmente, as deficiências no serviço de água e esgoto, seja pela falta de coleta, e conseqüente lançamento errático, como pela ineficiência do método de tratamento de remoção (SERVOS *et al.*, 2005).

Essas modificações causadas pelos hormônios sexuais femininos afetam profundamente áreas naturais, como os estuários e suas áreas adjacentes, tais como pântanos salgados, manguezais, planícies de lama e águas costeiras, os quais são de grande importância ecológica e estão entre os ecossistemas mais produtivos do planeta (ODUM, 1974). Por serem ambientes de transição entre o continente e o oceano e sofrerem uma intensa pressão de ocupação humana, as conseqüências ambientais de impactos antropogênicos costumam ser mais graves nestes que em outros ambientes (KENNISH, 1992; WEBER, 1992).

A intensa ocupação nessas regiões costeiras tem contribuído significativamente para o aumento dos níveis de contaminação no ambiente marinho, já que estes são freqüentemente utilizados para a construção de portos, indústrias e residências. Esta ocupação vem contribuindo para o lançamento de contaminantes nos estuários, seja por deposição atmosférica, aporte fluvial ou vazamentos, ocasionando muitas vezes o processo de eutrofização, colocando em risco a biota aquática do local (POLAKIEWICZ, 2008). Existem evidências de que muitos contaminantes podem se acumular, trazendo grande preocupação com relação aos contaminantes emergentes carregados nas águas residuais municipais, agrícolas e industriais (CHAN *et al.*, 1998; TERNES, 1998; HEBERER, 2002; KHANAL *et al.*, 2006; GHISELLI & JARDIM, 2007).

Desse modo, os ambientes aquáticos, habitat de muitos organismos da fauna e da flora, que comportam uma alta diversidade de espécies, ficam vulneráveis ao impacto das atividades antropogênicas humanas, seja pelo simples aporte de matéria orgânica, seja pelo aporte de contaminantes orgânicos ou inorgânicos, sintéticos ou naturais (WEBER, 1992).

Assim este trabalho busca caracterizar a intervenção antrópica no litoral paranaense através de avaliação de aporte de hormônios sexuais femininos e a caracterização limnológica no ambiente aquático.

Materiais e métodos

ÁREA DE ESTUDO

O litoral do Paraná é formado por sete municípios: Morretes, Paranaguá, Antonina, Matinhos, Guaratuba, Pontal do Paraná e Guaqueçaba, totalizando uma população de 265.362 pessoas (IBGE, 2010). Apresenta 93 km de extensão de praias balneáveis e uma área total de 6.135,45 km², que corresponde a 3% do território paranaense, limita-se ao norte com o Estado de São Paulo, ao sul com o Estado de Santa Catarina, a leste com o Oceano Atlântico e a oeste com a denominada Serra do Mar (LEAL, 2000).

A ocupação nessa região tem contribuído significativamente para o aumento dos níveis de contaminação no ambiente marinho devido a construção do porto, indústrias e residências, cujo contribuem para o lançamento de contaminante.

A cidade de Paranaguá, a maior do litoral paranaense, tem uma população de 140.450 habitantes (IBGE, 2010), devido sua atividade portuária e seu caráter urbano há um aumento progressivo nos despejos de efluentes domésticos, em sua maioria sem tratamento, que levam os níveis de contaminação nos ambientes aquáticos marinhos. Na cidade, apenas 25% da população é atendida com esgoto tratado e mais de dois terços dos domicílios não estão ligados à rede de esgoto, liberando efluentes domésticos *in natura* ao canal Cotinga (HADLICH, 2010) que se liga ao mar.

A cidade de Guaqueçaba sofre muito menos conurbação urbana, devido ao difícil acesso e pela mesma se encontrar inserida na área de proteção ambiental (APA) de Guaqueçaba. A APA de Guaqueçaba, criada pelo Decreto nº 90.883/85, abrange, além do município de Guaqueçaba, as cidades de Antonina, Paranaguá e Campina Grande do Sul. Foi criada com o principal objetivo de assegurar a proteção de uma das últimas áreas representativas da Floresta Pluvial Atlântica, assim como das espécies ameaçadas de

extinção, dos sítios arqueológicos, do complexo estuário e ecossistemas associados e das comunidades localizadas na região (IPARDES, 1995).

As cidades de Matinhos, Guaratuba e Pontal do Paraná, são as cidades que apresentam um aumento no fluxo de pessoas no período de temporada (verão) chegando a multiplicar sua população em dez vezes. Eis que surgem os problemas de infra-estrutura que afetam diretamente o saneamento básico e elevam os níveis de contaminação das águas (ÂNGULO, 2000). Essa contaminação além de ser degradante ao meio ambiente, afeta a balneabilidade e a saúde da população. No último relatório de balneabilidade apresentado pela Secretaria Estadual do Meio Ambiente (SEMA), juntamente com o Instituto Ambiental do Paraná (IAP), dos 13 pontos amostrado na cidade de Guaratuba, apenas 4 se apresentavam próprios para banho na temporada de verão de 2011. Já em Matinhos 4 pontos dos 16 amostrados são aptos para banho e Pontal do Paraná 5 pontos dos 9 amostrados (IAP, 2011).

COLETA DE AMOSTRA

Seis pontos de amostras foram estabelecidos ao longo do litoral paranaense (Tabela 1), estruturados na Figura 2 onde foram coletadas águas superficiais em três coletas: junho de 2010 (caracterizando baixa temporada), dezembro de 2010 (início de temporada) e março de 2011 (alta temporada).

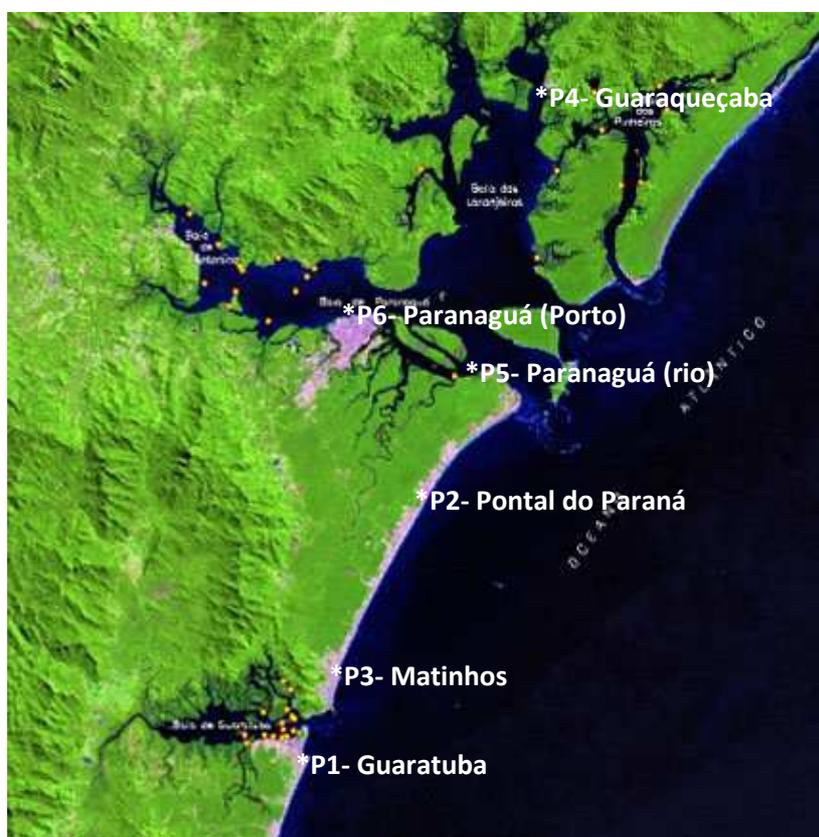


Figura 2. Pontos de coleta.

Tabela 1. Pontos de coleta.

Ponto	Nome	Cidade	Coordenada
P1	Morro do Cristo	Guaratuba	48°33'54" W / 25°53'22 " S
P2	Praia de Leste	Pontal do Paraná	48°28'23" W / 25 °41'37" S
P3	Rio Matinhos	Matinhos	48°32'03" W / 25°48'43" S
P4	Centro de Guaraqueçaba	Guaraqueçaba	48°19'52" W / 25°17'46" S

P5	Rio Embucuaçu	Paranaguá	48°24'56" W / 25°33'15" S
P6	Porto de Paranaguá	Paranaguá	48°30'44" W / 25°30' 02" S

As amostras líquidas foram coletadas com garrafa do tipo Van Dorn de 5 L e transferidas para frascos de vidros descontaminados. As amostras foram preservadas a 10°C até a chegada no laboratório. Em campo, foram medidos a temperatura do ar e da água, oxigênio dissolvido (OD), potencial redox, salinidade, condutividade, turbidez e pH.

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para preparação e análise dos hormônios sexuais femininos (HSFs) foi empregado o procedimento descrito em Machado (2010). Todos os solventes orgânicos: acetonitrila, metanol, hexano e acetona grau HPLC; padrões analíticos de 17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol e estrona da Sigma Aldrich.

Para extração das amostras líquidas, o pH foi reduzido a 3,0, para assim obter um aumento da afinidade dos compostos pelo cartucho de extração em fase sólida. Após a correção do pH, as amostras de água foram filtradas em membrana de 0,45 μ m de porosidade, e em seguida inseridas em cartuchos de extração em fase sólida (C18, Agilent Technologies), previamente condicionados com metanol e água. O conteúdo de estrogênios presente no cartucho foi eluído com acetonitrila, grau HPLC, pelo cartucho seco. Assim foi obtido um extrato purificado e concentrado 1000 vezes.

Para a detecção dos estrogênios, foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta resolução (HPLC), com um cromatografo equipado com bomba peristáltica modelo LC 20AT, degaseificador modelo DGU-20A e detector de ultravioleta com arraste de diodos modelo SPD M20A. O volume injetado de 20 μ L e a coluna cromatográfica utilizada ODS C18 (octadecilsilano) 4,6 mm x 15 cm da Shimadzu, com um fluxo de 1,4 mL/min, comprimento de onda 200 nm, fase móvel isocrática de acetonitrila e água na proporção de 50%. (MACHADO 2010).

Para melhor caracterização de influência antrópica, foram realizadas análises limnológica no local em estudo. Assim análises químicas da água foram realizadas em amostras *in natura* e filtradas (membranas Millipore de éster de celulose, 0,45 μ m), de acordo com métodos descritos em APHA (1998).

A concentração do fósforo total foi quantificada após a digestão com os ácidos HNO₃/H₂SO₄ e determinado com o método espectrofotométrico da reação com molibdato/ácido ascórbico. O ortofosfato foi determinado após reação com molibdato/ácido ascórbico (APHA, 1998). A concentração do nitrogênio amoniacal foi determinada pelo método espectrofotométrico do nitroprussiato/fenol. O nitrito, determinado por sulfanilamida/N-naftil assim como o nitrato após redução na coluna de cádmio (APHA, 1998). O nitrogênio total foi determinado após digestão da amostra, em autoclave, com persulfato de potássio em meio básico, oxidado todo o nitrogênio a nitrato foi reduzido a nitrito pela coluna de cádmio e determinado pelo método da sulfanilamida/N-naftil. O carbono orgânico total (mg.L⁻¹) foi determinado empregando o equipamento Thermo HiperToc Toc Analyzer. E a alcalinidade total foi determinada pelo método de Gran (CARMOUZE, 1994).

Resultados e discussão

Nas Tabelas abaixo constam os valores das concentrações encontradas de Estradiol (Tabela 2), Etinilestradiol (Tabela 3) e de Estrona (Tabela 4).

O Estradiol apenas se mostrou presente na coleta 1 na cidade de Paranaguá, rio Embucuaçu, que apresentam certa influência antrópica (esgotos) na região. Na coleta 3 foi determinado na cidade de Pontal de Paraná. Nas demais amostras encontraram-se abaixo do limite de detecção do método.

Tabela 2. Concentração de Estradiol no ambiente em estudo durante as três amostragens.

ESTRADIOL (µg/L)			
Ponto	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3
P1	ND	ND	ND
P2	ND	ND	1,438
P3	ND	ND	ND
P4	ND	ND	ND
P5	1,235	ND	ND
P6	ND	ND	ND

O Etilnilestradiol, substância de origem sintética e componente ativo de anticoncepcionais, foi detectado somente na coleta 3 nas cidades de Praia de Leste, Guaraqueçaba e Paranaguá (rio Embucuaçu).

Tabela 3. Concentração de Etinilestradiol no ambiente em estudo durante as três amostragens.

ETINILESTRADIOL (µg/L)			
Ponto	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3
P1	ND	ND	ND
P2	ND	ND	2,769
P3	ND	ND	ND
P4	ND	ND	1,941
P5	ND	ND	1,902
P6	ND	ND	ND

A Estrona, estritamente natural, foi observada em maiores proporções, sendo presente na coleta 1 em Paranaguá, tanto no rio Embucuaçu quanto no Porto, na coleta 2 em Matinhos e no rio Embucuaçu e na coleta três nas cidades de Guaratuba, Pontal do Paraná, Matinhos e no Porto de Paranaguá.

Tabela 4. Concentração de Estrona no ambiente em estudo durante as três amostragens.

ESTRONA (µg/L)			
Ponto	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3
P1	ND	ND	0,764
P2	ND	ND	0,209
P3	ND	1,677	1,158
P4	ND	ND	ND
P5	0,185	5,546	ND
P6	0,064	ND	0,764

As análises limnológicas foram realizadas para ajudar a identificar as fontes de contaminação antropogênica na região. Assim a Figura 3 apresenta a variação do pH e do oxigênio dissolvido durante o período de amostragem. O pH não mostrou variações significativas entre as coletas e os pontos amostrados, o que é normal. O oxigênio dissolvido apresentou diferenças entre coletas e pontos, sendo o ponto na Praia de Leste o que apresentou os menores valores de OD (0,2 mg/L de OD). Em Matinhos o oxigênio dissolvido se manteve constante na coleta 1 e 2 (4,56 e 4,29 mg/L, respectivamente), porém na alta temporada os valores de OD diminuíram para 0,15 mg/L, indicando a influência que o rio sofre na época de alta temporada, com o aumento da carga de esgotos.

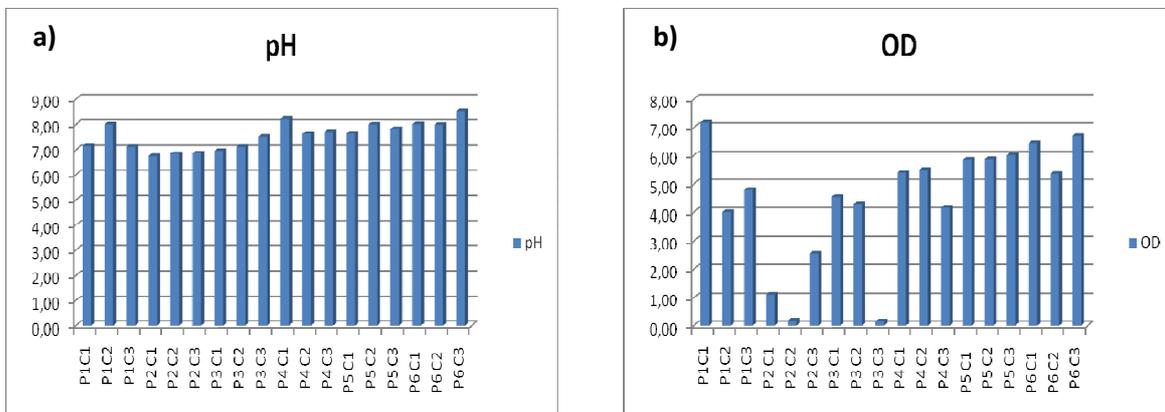


Figura 3. Variação de pH (a) e oxigênio dissolvido (b) nos diferentes pontos e coletas realizadas.

As variações das concentrações de nitrogênio amoniacal estão representadas na Figura 4A e Figura 4B. O ponto P2, na Praia de Leste (Pontal do Paraná) apresentou as maiores concentrações N-amoniacal, chegando a 3,86 mg/L, o qual ultrapassa os valores permitidos pelo CONAMA 357/05 (3,7 mg/L para pH menores que 7,5) da classe 1 de águas salinas. Os demais pontos estão de acordo com a legislação, sendo os pontos com maior influência antrópica apresentou concentrações mais elevadas de N-amoniacal. Alguns pontos se encontraram abaixo do limite de detecção no método, no caso dos pontos P4, P5 e P6 na coleta 1.

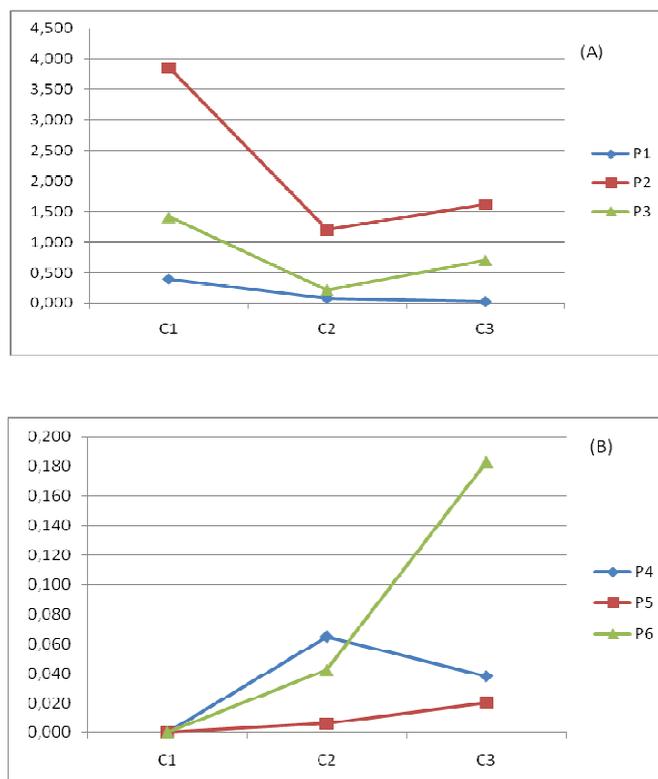


Figura 4. Variação da concentração de nitrogênio amoniacal durante período amostral.

A Figura 4 mostra a variação de ortofosfato durante o período de amostragem. Essa substância é utilizada para observação de contaminação por efluentes domésticos. Praia de Leste (Pontal do Paraná) apresentou as maiores concentrações, chegando a 0,282 mg/L de PO_4^{3-} na coleta 2. As menores concentrações dessa substância foi determinada na primeira coleta, nas coletas seguintes, 2 e 3 a concentrações aumentaram, isso pode ter sido ocorrido devido a maior demanda de pessoas na região durante essas coletas, já que estas foram realizadas no período de alta temporada de turistas no litoral.

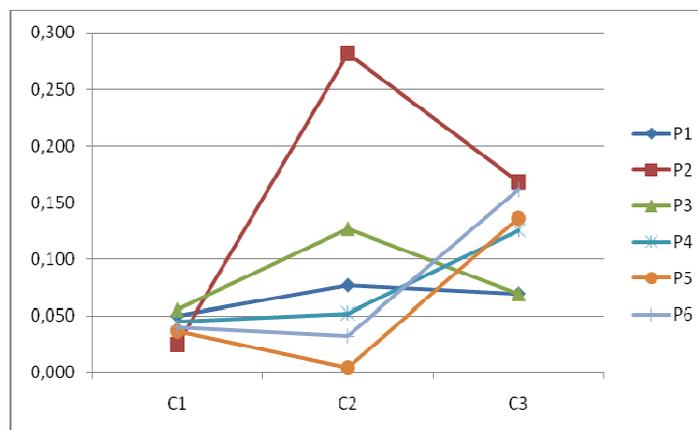


Figura 5. Variação da concentração de ortofosfato (PO_4^{3-}) durante período amostral.

Conclusões

Esses ambientes sobrem influência de contaminação antrópica por efluentes domésticos. A maior influência fica evidente na alta temporada de turistas na região (dezembro e março), que aumentam os níveis de contaminação do nitrogênio amoniacal e ortofosfato e diminuem o oxigênio dissolvido da água.

Em relação aos hormônios sexuais femininos conclui-se que não foram suficientes para caracterizar a contaminação da região, por serem encontrados no meio em baixas concentrações e a diluição ser muito grande, porém, a maior presença desses composto é perceptível na coleta 3, principalmente do Etilnilestradiol oriundo de substâncias sintéticas.

Assim o trabalho mostrou que a presença de substância como os hormônios femininos são presente em águas naturais, e maiores cuidados devem ser tomados para que as mesmas não se tornem mais prejudiciais ao meio e a saúde pública.

Referências

- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20. ed. Washington: APHA, 1998
- BILA, M. D.; DEZOTTI, M. **Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente: Efeitos e Conseqüências**. *Química Nova*. vol. 30, no. 3, p. 651-666, 2007.
- CAMPANI, B. D.; MARQUES, D. M. L. da M.; MULLER, G. T.; CENTENO, G. **Esteróides em Água Residuárias – Estado da Arte e Perspectivas de Tratamento**. *VII Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental*. Porto Alegre, Brasil, 2010.
- CARMOUZE, J. P. **O metabolismo dos ecossistemas aquáticos: Fundamentos Teóricos, Métodos de Estudo e Análises Químicas**. São Paulo, Edgar Blucher: FAPESP, p. 253, 1994.

CHAMPE, P.C., HARVEY, R. A., FERRIER, D.R. **Bioquímica Ilustrada**. 3ª Edição, Editora Artmed, 2006.

CHAN, K. H.; LAM, M. H. W.; POON, K. F.; YEUNG, H. Y.; CHIU, T. K. T. **Application of sedimentary fecal stanols and sterols in tracing sewage pollution in coastal waters**. *Water Research*, v.32, p.225–235, 1998.

CHRISTIANSEN, L. B.; NIELSEN, M. W.; HELWEG, C. **Feminisation of fish the effect of estrogenic compounds and their fate in sewage treatment plants and nature**. *Danish Environmental Protection Agency*, 184 p, 2002.

CONAMA. **Resolução 357-2005**. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Disponível em: [<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>], 2005. (Acesso em 17/06/2011)

GHISELLI, G. **Avaliação da Qualidade das Águas destinadas ao Abastecimento Público na Região de Campinas, Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos, Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal**. Tese (Doutorado em Química Analítica) Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

HADLICH, H. L. **Variabilidade espacial de associações de poliquetas ao longo de um gradiente de contaminação por esgotos no canal da cotinga (Baía de Paranaguá, Brasil)**. Dissertação (Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos) Centro de Estudos do Mar- Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná, 2010.

HEBERER, T. **Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water**. *Journal of Hydrology*, v.266, n.3–4, p. 175–189, 2002.

IAP- Instituto Ambiental do Paraná. **Monitoramento das condições de balneabilidade das praias do litoral paranaense. Boletim nº 13 - período de avaliação: 07/02 a 06/03/2011**, 2011.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Censo demográfico 2010*. Resultados do universo, Rio de Janeiro, 2010.

IPARDES. Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. *Diagnóstico ambiental da APA de Guaraqueçaba*. Curitiba, 1995

KHANAL, S.K.; XIE, B.; THOMPSON, M.L.; SUNG, S.; ONG, S.K.; LEEUWEN, V. **Fate, Transport, and Biodegradation of Natural Estrogens in the Environment and Engineered Systems**. *Environmental Science e Technology*, v. 40, n. 21, p. 6547-6556, 2006.

KENNISH, M.J. **Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects**. Ed. CRC Press, Florida, USA, 1992

LEAL C. T. Conselho **do litoral: Gestão democrática do espaço costeiro**. *Revista Paranaense de Desenvolvimento*, n. 99. p. 83-95, Curitiba, 2000.

LOPES, L. G.; MARCHI, M. R. R.; SOUZA, J. B. G.; MOURA, J. A. **Hormônios Estrogênicos no Ambiente e Eficiência das Tecnologias de Tratamento para Remoção em Água e Esgoto**. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*. Volume 13 n.4, 2008.

LOPES, L. G. **Estudo sobre a ocorrência de estrógenos em águas naturais e tratadas da região de Jaboticabal – SP**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

MACHADO, K.S. **Determinação de Hormônios Sexuais Femininos na Bacia do Alto Iguaçu, Região Metropolitana de Curitiba-PR**. Dissertação de Mestrado (Programa em Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). Departamento de Hidráulica e Saneamento - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ODUM, E.P. **Fundamentos de Ecologia**. 5th ed. Pioneira Thomson, Philadelphia, 1974.

POLAKIEWICZ, L. **Estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos estuários de Santos e São Vicente – SP utilizando diatomito como material adsorvente**. Dissertação de Mestrado. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares - Universidade de São Paulo, São Paulo 2008.

PONEZI, DUARTE E CLAUDINO. **Fármacos em Matrizes Ambientais- Revisão**. Centro Pluridisciplinar em Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas, Universidade estadual de Campina, 2006.

PURDOM, C.; HARDIMAN, P.; BYE, V.; ENO, N.; TYLER C.; SUMPTER, J.; ROUTLEDGE E. J. **Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works.** *Chemistry and Ecology*. v. 8, p. 275 – 285, 1994.

RAIMUNDO, C. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia.** Dissertação de Mestrado. Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

REIS FILHO, R. W.; ARAUJO, J. C.; VIEIRA, E. M. **Hormônios Sexuais Estrógenos: Contaminantes Bioativos.** *Química Nova*. vol. 29, no. 4, p. 817-822, 2006.

SERVOS, M. R.; BENNIE, D. T.; BURNISON B. K.; JORKOVIC, A.; MCINNIS, R.; NEHELI, T., SCHNELL, A.; SETO, P.; SMYTH, S. A; TERNES, T. A. **Distribution of estrogens, 17h-estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants.** *Science of the Total Environment*, v.336, p.155-170, 2005.

TERNES, T. A. **Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers.** *Water Research*, v.32, n.11, p.3245–3260, 1998.

VERBINNEN, R. T.; NUNES, S. G.; VIEIRA, E. M. **Determinação de Hormônios Estrógenos em água potável usando CLAE- DAD.** *Química Nova*, Vol. XY, No. 00, 1-6, 2010

WEBER, R.R. **Sistemas costeiros e oceânicos.** *Química Nova*, v.15, p.137-143, 1992.

WEN, Y.; ZHOU, B.S.; XU, Y.; JIN, S. W.; FENG, Y.Q. **Analysis of estrogens in environmental waters using polymer monolith in-polyether ether ketone tube solid-phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography.** *Journal of Chromatography*, v.1133, p. 21–28, 2006.