

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

OCORRÊNCIA E DISTRIBUIÇÃO DE CONTAMINANTES
EMERGENTES EM SOLOS, ÁGUAS SUPERFICIAIS E
SUBTERRÂNEAS NO MUNICÍPIO DE PORTO ALEGRE, RS.

PAULO HENRIQUE PRADO STEFANO

ORIENTADOR – Prof. Dr. Ari Roisenberg

COORIENTADORA – Profa. Dra. Cassiana Carolina Montagner

Porto Alegre, 2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

OCORRÊNCIA E DISTRIBUIÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM SOLOS, ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS NO MUNICÍPIO DE PORTO ALEGRE, RS.

PAULO HENRIQUE PRADO STEFANO

ORIENTADOR – Prof. Dr. Ari Roisenberg

COORIENTADORA – Profa. Dra. Cassiana Carolina Montagner

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Franciéle Schwanck Carlos – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Programa de Pós-graduação em Geociências

Prof. Dr. Pedro Antônio Roehe Reginato - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Tiago de Vargas - Centro Universitário da Serra Gaúcha

Tese de Doutorado apresentada
como requisito parcial para a
obtenção do Título de Doutor em
Geociências.

Porto Alegre, 2022

CIP - Catalogação na Publicação

Stefano, Paulo Henrique Prado
OCORRÊNCIA E DISTRIBUIÇÃO DE CONTAMINANTES
EMERGENTES EM SOLOS, ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS
NO MUNICÍPIO DE PORTO ALEGRE, RS. / Paulo Henrique
Prado Stefano. -- 2022.

167 f.

Orientador: Ari Roisenberg.

Coorientadora: Cassiana Carolina Montagner.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa de
Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, BR-RS,
2022.

1. Contaminantes Emergentes. 2. Contaminação de
Solos. 3. Contaminação de Água Subterrânea. 4.
Contaminação de Água Superficial. I. Roisenberg, Ari,
orient. II. Montagner, Cassiana Carolina, coorient.
III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para o meu crescimento profissional, acadêmico e pessoal. Primeiramente, gostaria de agradecer a minha família, em especial meus pais Cacia Stefano e Paulo Stefano (*In Memoriam*), que sempre me incentivaram e me apoiaram a seguir em frente. Gostaria também de agradecer a Rayssa Assunção por todo o apoio carinho e paciência ao longo desses anos de trabalho. Agradeço também a minha vó Leda Stefano por sempre ter uma palavra de carinho e tranquilidade.

Agradeço ao meu orientador e amigo, Dr. Ari Roisenberg, por ser essa pessoa tão especial na minha jornada não só acadêmica, mas também pessoal. Ao longo desses mais de 10 anos de trabalho (graduação, mestrado e doutorado) eu pude aprender com o Ari muito mais do que geologia, aprendi valores que vou levar para sempre. Agradeço a minha coorientadora, Profa. Dra. Cassiana Montagner que foi incrível ao longo desses anos de doutorado. Desde o primeiro momento que cheguei no LQA me senti em casa para realizar os trabalhos.

Agradeço aos colegas de Laboratório de Hidrogeoquímica, Elias Bittencourt, Matheus Rossi e Matheus Beretta por todo o apoio, sendo em atividades de campo ou em atividades de laboratório. Agradeço também aos meus colegas de LQA, Bianca Goulart, Raphael Acayaba, Mariana Dias, Nívea Guedes e Ingrid Ruanna que sempre me ajudaram e sempre tiveram paciência e carinho com um geólogo tentando realizar atividades de químico.

Agradeço aos meus queridos amigos Roberto Ullmann e Leuan Moreira que no meio de uma pandemia se disponibilizaram a me ajudar a realizar coletas nas águas do guaíba, vocês foram essenciais para que os resultados fossem alcançados.

Agradeço também a Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós-graduação em Geociências pela estrutura oferecida, assim como a toda a equipe do PPGGEO que sempre ajudou quando houve necessidade. Agradeço também ao CNPq pela bolsa de doutorado que foi crucial para a realização desse trabalho.

RESUMO

Contaminantes Emergentes (CEs) podem ser definidos como novos compostos ou moléculas que não eram conhecidas anteriormente ou que apareceram recentemente na literatura científica. Em algumas áreas urbanas do Brasil, a água subterrânea é normalmente consumida sem tratamento prévio, sendo necessário o monitoramento desses compostos. Assim, o objetivo principal deste trabalho é a análise da ocorrência e do comportamento de contaminantes no município de Porto Alegre, RS, com base em análises químicas realizadas por meio de Cromatografia Líquida Tandem e Espectrometria de Massas (LC-MS/MS), experimentos de coluna e mapas geoestatísticos. Primeiramente, foi investigado o comportamento de sete compostos em solos (atrazina, simazina, ametrina, tebutiuron, 2,4-D, fipronil e diclofenaco) por meio de experimentos de coluna de lixiviação para avaliar acúmulo e transferência em cinco tipos diferentes de solos de Porto Alegre. Os resultados mostraram que o solo derivado de sedimentos quaternários, com sedimentos arenosos bem selecionados, foi aquele em que os contaminantes apresentaram maior mobilidade. Esse solo também apresenta pH acima da média dos demais, fator que também pode ser responsável pela menor retenção de substâncias. O tebutiuron é a substância com maior potencial de lixiviação em geral. Além disso, a concentração e distribuição de 23 substâncias Per- e polifluoroalquil (PFAS) foram analisadas em amostras de águas subterrâneas e em amostras de águas superficiais. As concentrações totais de PFAS (Σ PFAS) em amostra de água subterrânea variaram entre 22 e 718 ng L⁻¹. Onze espécies de PFAS foram detectadas em águas subterrâneas, incluindo PFOA e PFOS. A maioria dos locais de amostragem com PFAS quantificados está localizada no aquífero poroso, que possui maior condutividade hidráulica do que o aquífero fraturado, fator que pode contribuir para a contaminação das águas subterrâneas. Dez espécies foram encontradas em águas superficiais, sendo que as predominantes foram PFOA, PFOS e PFHpA com frequência de detecção de 50%, 62%, 87%, respectivamente. Além disso, os corpos d'água tributários apresentaram maiores concentrações de PFAS do que o corpo d'água principal (Lago Guaíba), provavelmente devido a processos de diluição. Por fim, um total de 23 compostos CEs, incluindo pesticidas, produtos farmacêuticos e hormônios, foram determinados em amostras de águas subterrâneas. Os CEs mais abundantes foram atrazina e seus produtos de degradação, fipronil, simazina, tebuconazol, hexazinona e cafeína em

concentrações de até 300 ng L⁻¹. Todos os compostos estudados foram detectados nas águas subterrâneas em pelo menos uma amostra. Padrões nos dados por meio de mapas de SOM mostraram uma forte correlação positiva entre atrazina, hexazinona, simazina, tebutiuron, 2-hidroxiatrazina e 17 β -estradiol. Os hormônios estrona e testosterona também apresentam uma correlação positiva devido às suas propriedades químicas semelhantes. Por outro lado, a cafeína foi detectada em 90% das amostras, provavelmente devido ao hábito da população de ingerir chimarrão, associado aos baixos índices de esgoto doméstico tratado na área de estudo.

PALAVRAS-CHAVE

Contaminantes emergentes, Contaminação de solos, Contaminação de água, Experimentos de lixiviação, Porto Alegre.

ABSTRACT

Contaminants of emerging concern (CEC) can be defined as new compounds or molecules that were not previously known or have recently appeared in the scientific literature. CEC could also be defined as compounds whose environmental contamination issues were not fully realized or apprehended and also as contaminants that new information is changing the understanding of the environmental and human health risks. In addition, in some urban areas in Brazil, groundwater is normally consumed without previous treatment, and monitoring CEC is necessary. Thus, The main objective of this work is the analysis of occurrence and behavior of emerging contaminants in Porto Alegre, based on chemical analyses carried out through Liquid Chromatography tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS). laboratory column experiments and geostatistical maps. firstly, was investigated the fate of seven compounds (atrazine, simazine, ametrine, tebuthiuron, 2,4-D, fipronil and diclofenac) using leaching column experiments to evaluate accumulation and transfer in 5 different types of soils from Porto Alegre. The results showed that the soil derived from quaternary sediments, with well sorted sandy sediments was the one in which the contaminants had higher mobility. This soil also has a pH above the average of the others in the city, a factor that may also be responsible for less retention of substances. Tebuthiuron is the substance with the greatest leaching potential overall. In addition,

the concentration and distribution of 23 Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), were analyzed in groundwater samples collected from water wells in urbanized areas and in surface water samples. The total concentrations of PFAS (Σ PFAS) in a groundwater sample varied between 22 and 718 ng L⁻¹. Eleven PFAS species were detected in groundwater, including: PFOA and PFOS. Most of sample locations with quantified PFAS are in the porous aquifer, which has higher hydraulic conductivity than the fractured aquifer, fact than may contribute to groundwater contamination. Ten species were founded in surface water and the most dominant was PFOA, PFOS and PFHpA with detection frequency of 50%, 62%, 87%, respectively. PFOA was the most dominant specie in the study. In addition, tributaries water bodies had higher concentrations of PFAS than the mainly water body (Guaíba lake) probably due dilution process. Finally, a total of 23 CEC compounds including pesticides, pharmaceuticals, and hormones were determined in groundwater samples. The CEC most frequently detected were atrazine and degradation products, fipronil, simazine, tebuconazole, hexazinone, and caffeine in concentrations up to 300 ng L⁻¹. All compounds studied were detected in groundwater at least one sample. Patterns in the data through SOM have shown a strong positive correlation between atrazine, hexazinone, simazine, tebuthiuron, 2-hydroxyatrazine, and 17 β -estradiol. The hormones estrone and testosterone also shows a positive correlation due to their similar chemical properties. On the other hand, caffeine was detected in 90% of the samples, likely due to a population habit of taking daily a hot drink made of yerba mate associated with low rates of domestic sewage treated in the study area.

Key- words

Contaminants of emerging concern, Water contamination, Soil contamination, Leaching experiments, Porto Alegre.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Destino dos fármacos no meio ambiente (Extraído de Bila e Dezotti, 2003)	22
Figura 2 – Pesticidas encontrados em pelo menos uma amostra de água subterrânea no Brasil. (Extraído de Montagner <i>et al.</i> , 2017).	29
Figura 3 – Mapa do Brasil, em cinza escuro as regiões onde os contaminantes emergentes foram estudados, e as respectivas matrizes aquáticas estudadas (Extraído de Montagner <i>et al.</i> , 2017).	31
Figura 4 - Eficiência de remoção dos fármacos em ETE na cidade de Tóquio (Modificado de Nakada <i>et al.</i> , 2006)	39
Figura 5 - Esquema mostrando três dos principais tipos de experimentos de bancada. A) Experimento em solos insaturados. B) experimento em solos saturados em água C) colunas ligadas em série para observar a evolução de determinados parâmetros. Modificado de Banzhaf <i>et al.</i> , 2016.	45
Figura 6 – Amostragem de solo realizada no município de Porto Alegre.....	48
Figura 7 – Amostragem de água subterrânea.	49
Figura 8 – Amostragem de água superficial.	49
Figura 9 – Aplicação dos contaminantes nas colunas de solo.....	51
Figura 10- Estrutura montada para o experimento de lixiviação.....	51
Figura 11 – Mapa de localização da área de estudo.	54
Figura 12 - Mapa geológico do município de Porto Alegre.....	54
Figura 13 - Mapa hidrogeológico do município de porto alegre.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentrações de contaminantes emergentes encontrados no Brasil e as técnicas analíticas utilizadas, extraído de Montagner et al. (2017).....	20
Tabela 2– Principais fármacos encontrados e suas matrizes ambientais, extraído de Bila e Dezotti (2003).....	21
Tabela 3 – Substâncias classificadas como interferentes endócrinos, extraído de Ghiselli (2007)	25
Tabela 4 – Concentração de Fármacos na Represa Billings, extraído de Almeida (2009).....	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADONA	Dodecafluoro-3H-4,8-dioxananoate
br-PFHxS	Perfluorohexanesulfonic acid
br-PFOA	Perfluorooctanoic acid
br-PFOS	Perfluorooctanesulfonic acid
CEs	Contaminantes Emergentes
CNPq	Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento
HFPO-DA	2-(Heptafluoropropoxy)-2,3,3,3-tetrafluoropropionic acid
K _{ow}	Coeficiente de partição octanol-água
K _{oc}	coeficiente de partição de carbono orgânico
LC-MS	Cromatografica Líquida com espectrômetro de massas
NEtFOSAA	N-ethylperfluoro-1-octanesulfonamide
NMeFOSAA	N-methylperfluoro-1-octanesulfonamide
PFBA	Perfluoro-n-butanoic acid
PFBS	Perfluorobutanesulfonate
PFDA	Perfluorodecanoic acid
PFDoA	Perfluorododecanoic acid
PFDS	Perfluorodecanesulfonic acid,
PFHpA	Perfluoroheptanoic acid
PFHxA	Perfluorohexanoic acid
PFHxDA	Perfluorohexadecanoic acid
PFNA	Perfluorononanoic acid
PFODA	Perfluorooctadecanoic acid
PFPeA	Perfluoro-n-pentanoic acid
PFTeDA	Perfluorotetradecanoic acid
PFTrDA	Perfluorotridecanoic acid
PFUnA	Perfluoroundecanoic acid
SOM	Mapas Auto-Organizáveis

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1 Objetivos gerais da pesquisa.....	16
1.2 Objetivos específicos.....	16
2. ESTADO DA ARTE.....	17
2.1 TIPOS DE CONTAMINANTES EMERGENTES.....	19
2.1.1 Fármacos.....	20
2.1.2 Interferentes endócrinos.....	23
2.1.3 Cafeína.....	25
2.1.4 Produtos de Higiene Pessoal.....	26
2.1.5 Compostos industriais.....	26
2.1.6 Pesticidas.....	26
2.1.7 PFAS.....	29
2.2 ESTUDOS RELACIONADOS A COMPOSTOS EMERGENTES NO BRASIL	31
2.3 ESTUDOS DE COMPOSTOS EMERGENTES EM OUTROS PAÍSES.....	36
2.4 TRANSPORTE DE FÁRMACOS EM ÁGUA E SOLOS.....	40
2.5 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA ANÁLISE DE CONTAMINANTES EMERGENTES.....	42
2.5.1 Cromatografia associada a espectrometria de massa.....	42
2.5.2 Experimentos de bancada para o estudo de contaminantes emergentes	43
3. METODOLOGIA.....	47
3.1 Etapa 1 – Trabalhos Preliminares de Gabinete.....	47
3.2 ETAPA 2 - Trabalhos de campo.....	48
3.2.1 Coleta de amostras de solo.....	48
3.2.2 Coleta de amostras de água.....	49
3.3 Etapa de laboratório.....	50
3.3.1 Experimentos de bancada.....	50
3.3.2 Análises Químicas.....	51
3.3.3 Análises geoestatísticas.....	52
3.4 Etapa 4 – Interpretação dos resultados e elaboração de artigos científicos.....	53
4. ASPECTOS GERAIS, GEOLÓGICOS E HIDROGEOLÓGICOS DA ÁREA DE ESTUDO.....	53
4.1 Geologia da região.....	53
4.1.1 Gnaisses Porto Alegre.....	54
4.1.2 Granito Viamão.....	55
4.1.3 Granito Independência.....	55
4.1.4 Granito Canta Galo.....	55
4.1.5 Granito Ponta Grossa.....	55

4.1.6 Granito Santana.....	56
4.1.7 Diques.....	56
4.1.8 Cobertura sedimentar cenozoica.....	56
4.2 Hidrogeologia da região.....	56
4.2.1 Sistema Aquífero Fraturado Pré–Cambriano.....	57
4.2.2 Sistema Aquífero Poroso Cenozóico.....	58
4.3 Estações de tratamento de efluentes da área de estudo.....	58
5. RESUMO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS, INTERPRETAÇÕES DESENVOLVIDAS NOS ARTIGOS E DISCUSSÃO INTEGRADORA DOS RESULTADOS.....	59
6. PRINCIPAIS CONCLUSÕES.....	65
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67
8. ARTIGOS.....	83
8.1 ARTIGO 1 - TRANSPORT OF EMERGING CONTAMINANTS: A COLUMN EXPERIMENTAL STUDY IN GRANITIC, GNEISSIC AND ALLUVIAL SOILS FROM PORTO ALEGRE, BRAZIL.....	83
8.2 ARTIGO 2 - UNRAVELING THE OCCURRENCE OF CONTAMINANTS OF EMERGING CONCERN IN GROUNDWATER FROM URBAN SETTING: A COMBINED MULTIDISCIPLINARY APPROACH AND SELF-ORGANIZING MAPS.....	101
8.3 Artigo 3 - OCURRENCE AND DISTRIBUTION OF PER-AND POLYFLUOROALKYL SUBSTANCES (PFAS) IN SURFACE AND GROUNDWATER IN AN URBANIZED AND AGRICULTURAL AREA, SOUTHERN BRAZIL.....	135
9. ANEXOS.....	161
ARTIGO 1.....	161
ARTIGO 2.....	167
ARTIGO 3.....	162

SOBRE A ESTRUTURA DA TESE

Esta tese de doutorado cujo título é OCORRÊNCIA E DISTRIBUIÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM SOLOS, ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS NO MUNICÍPIO DE PORTO ALEGRE, RS está estruturada em três artigos submetidos em periódicos classificados pela CAPES como Qualis A. Assim, a organização deste trabalho compreende as seguintes partes principais:

1) Texto Integrador composto pela introdução com a formulação do problema de investigação, objetivos da pesquisa, estado da arte do tema da pesquisa, os materiais e métodos utilizados, o contexto geológico e hidrogeológico da área, resumo dos principais resultados e interpretações desenvolvidas nos artigos, conclusões e referências bibliográficas.

2) Artigos submetidos nas seguintes revistas:

1 - TRANSPORT OF EMERGING CONTAMINANTS: A COLUMN EXPERIMENTAL STUDY IN GRANITIC, GNEISSIC, AND QUATERNARY ALLUVIAL SOILS FROM PORTO ALEGRE, SOUTHERN BRAZIL. – Publicado na revista Environmental Monitoring and assessment, Qualis CAPES A2.
<https://doi.org/10.1007/s10661-021-09026-w>

2- UNRAVELING THE OCCURRENCE OF CONTAMINANTS OF EMERGING CONCERN IN A GROUNDWATER FROM URBAN SETTING: A COMBINED MULTIDISCIPLINARY APPROACH AND SELF-ORGANIZING MAPS -Publicado na revista CHEMOSPHERE, Qualis CAPES A1.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134395>

3- OCURRENCE AND DISTRIBUTION OF PER-AND POLYFLUOROALKYL SUBSTANCES (PFAS) IN SURFACE AND GROUNDWATER IN AN URBANIZED AND AGRICULTURAL AREA, SOUTHERN BRAZIL. – Submetido na revista Environmental Science and Pollution Research, Quails CAPES A2, em fase de revisão.

3) Anexos contendo os materiais suplementares dos respectivos artigos científicos citados no item 2.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de águas superficiais e subterrâneas é um dos problemas ambientais mais graves no mundo moderno e afeta a saúde das populações que dependem diretamente dos recursos hídricos. Essa situação é ainda mais preocupante em centros urbanos, onde a escassez de água tem aumentado nas últimas décadas e nos quais são precários os sistemas de esgotamento sanitário e tratamento de efluentes, que não são capazes de depurar todos os contaminantes presentes.

Tradicionalmente, os poluentes que mais despertavam a atenção dos especialistas eram os metais pesados, compostos nitrogenados e derivados do petróleo (em especial gasolina e solventes clorados). A mudança evolutiva das tecnologias e dos hábitos do homem moderno introduziu um grande número de novos compostos orgânicos e sintéticos no meio ambiente. Seu registro levou a comunidade científica ao reconhecimento de uma nova classe de contaminantes denominados contaminantes emergentes (CEs), que tomou especial destaque nas primeiras décadas do presente século. (Kolpin et al., 2002; Richardson & Kimura, 2019; Taheran, 2018; Noguera-Oviedo, 2016).

Estes contaminantes compreendem fármacos de uma maneira geral, pesticidas, produtos de higiene pessoal, detergentes, nanomateriais, entre outros e representam um sério risco aos ecossistemas naturais, particularmente à vida aquática podendo afetar duramente a saúde humana. (Sodré et al., 2010; Jardim et al., 2011; Sauv e & Desrosiers 2014; Stuart et al., 2012; Rivera-Utrilla, 2013; Sposito 2018; Naidu 2016).

Os CEs podem migrar para o meio ambiente a partir de várias fontes de contamina o, incluindo atividades industriais, escoamento superficial de áreas agrícolas, resíduos hospitalares, descargas de esgoto e esta o es de tratamento de esgoto ineficientes (Petrovic et al., 2008, Rodriguez-Narvaez, 2017) . Além disso, solos contaminados também podem ser uma fonte potencial de contamina o das águas subterrâneas por CEs, devido   lixivia o (Oppel et al., 2004; Xu et al., 2009).

Recentemente, há um interesse crescente no estudo de CEs em águas subterrâneas (Stuart et al., 2012; Sharma et al., 2016., 2019; Teijon et al., 2010). Os

aquíferos, em geral, apresentam menor probabilidade de apresentar contaminação do que os ambientes aquáticos superficiais, devido à atenuação química e biológica que ocorre em subsuperfície (Lapworth et al., 2015; Cabeza et al., 2012). No entanto, novos estudos mostram que a contaminação por contaminantes emergentes vem sendo regularmente detectada em águas subterrâneas (Lee et al., 2019; Marsala et al., 2020; Bartelt-Hunt et al., 2011, Standley et al., 2008, Bexfield et al., 2019; Dodgen et al., 2019, Phillips et al., 2015, López-Doval et al., 2017).

A literatura revela cerca de 3 milhões de compostos orgânicos sintéticos na atualidade com potencial de constituir contaminantes, embora nem todos sejam produzidos em escala industrial. Deste total, aproximadamente 100 mil são distribuídos regularmente no mercado. Não obstante esta dimensão gigantesca, de uma maneira geral, ainda é relativamente pequeno o número de contaminantes emergentes sujeitos à regulação ambiental, mesmo nos países mais desenvolvidos, onde são conhecidas dezenas de milhares de substâncias sintéticas presentes nas águas naturais (Richardson & Kimura, 2019).

O Brasil é considerado uma das maiores economias do mundo, o que reflete um consumo relativamente grande por parte da população, principalmente por novos produtos. No entanto, o país apresenta sérios problemas de saneamento básico em várias cidades, levando à contaminação das águas superficiais aquáticas e subterrâneas (Montagner et al., 2017). Além disso, poucas pesquisas foram realizadas com CEs no Brasil em águas subterrâneas. Pesticidas foram encontrados no Estado de São Paulo (Lanchote et al., 2000), Mato Grosso (Dores et al., 2006; Dores et al., 2008), Ceará (Milhome et al., 2015), Paraná (Almeida et al., 2019), Santa Catarina (Olivo et al., 2015) e Rio Grande do Sul (Caldas, 2010). Além disso, interferentes endócrinos e marcadores de atividade antrópica também foram encontrados em Sergipe (Maynard et al., 2019) e em São Paulo (Montagner et al., 2019)

Contaminantes emergentes também foram encontrados em águas superficiais no Brasil. Machado et al., (2016) estudaram a cafeína na água em 22 cidades do país, encontrando o composto em concentrações de até 1211 ng L⁻¹ em Porto Alegre. Perin

et al. (2021) encontraram CEs no Lago Guaíba, incluindo 15 produtos farmacêuticos e 25 pesticidas.

Dessa maneira, um estudo completo sobre os contaminantes emergentes no município de porto alegre, principalmente em águas subterrâneas, torna-se imprescindível, uma vez que a capital do estado do Rio Grande do Sul é uma das maiores cidades do país, apresentando tanto áreas densamente urbanizadas como áreas rurais.

1.1 Objetivos gerais da pesquisa

O Objetivo principal desta presente tese de doutorado é a análise da ocorrência e do comportamento de contaminantes emergentes no município de Porto Alegre, com base em análises químicas e experimentos laboratoriais.

1.2 Objetivos específicos

- A) Compreender o comportamento dos contaminantes emergentes atrazina, simazina, ametrina, tebutiuron, 2,4-D, fipronil e diclofenaco por meio de experimentos em coluna, a fim de avaliar o acúmulo e transporte desses compostos em diferentes tipos de solo do município de Porto Alegre.
- B) Determinar a ocorrência de contaminantes emergentes em águas subterrâneas nos aquíferos de Porto Alegre e identificar os compostos que apresentam tendências estaticamente semelhantes por meio de mapas auto-organizáveis (SOM), uma rede neural que organiza os dados em um espaço bidimensional de células.
- C) Avaliar a ocorrência de 23 espécies de PFAS em águas subterrâneas e também superficiais no município de Porto Alegre.

2. ESTADO DA ARTE

Os contaminantes emergentes (CEs) são, em sua maioria, substâncias novas utilizadas em atividades humanas que, até então, não eram comumente monitoradas. Esses compostos de ocorrência natural ou manufaturados são suspeitos de estarem presentes em vários compartimentos ambientais e sua toxicidade ou persistência podem alterar significativamente o metabolismo de um ser vivo. O composto deve permanecer classificado como 'emergente' se houver escassez de informações na literatura científica ou houver questões mal documentadas sobre os potenciais problemas associados que podem causar (Sauvé & Desrosiers, 2014). Dentre essas substâncias, pode-se destacar os produtos farmacêuticos, cafeína, hormônios, produtos de higiene pessoal, produtos de beleza, Produtos industriais como retardantes de chamas, pesticidas e drogas ilícitas. (Richardson & Kimura, 2015).

A presença de contaminantes emergentes em diversos ambientes, principalmente em águas subterrâneas, vem se tornando objeto de diversos estudos e o conhecimento da distribuição e transporte desses contaminantes, tanto no solo quanto nos aquíferos, torna-se de grande importância. (Banzhaf et al., 2016). Com o significativo avanço das tecnologias, tornou-se possível monitorar e conhecer os contaminantes emergentes que estão presentes, direta ou indiretamente, em águas superficiais e subterrâneas. Com isso, estudos sobre esses contaminantes tornam-se cada vez mais importantes, principalmente no Brasil, onde o conhecimento desses compostos é relativamente novo (Sodre et al., 2010).

Os contaminantes emergentes têm merecido a atenção crescente dos pesquisadores, pois afetam diretamente a saúde da população. Considerando o esgotamento sanitário deficiente da cidade e a qualidade da água que a população, torna-se imperioso uma investigação dos recursos hídricos subterrâneos, pois pesquisas médicas realizadas em hospitais (Barros, 2013) tem demonstrado uma crescente resistência dos pacientes aos antibióticos convencionais, o que pode estar relacionado à presença dessas substâncias e outros fármacos na água ingerida.

A cada ano um grande número novos produtos são lançados no mercado, sem estudos prévios que demonstrem o impacto nos ecossistemas. Estudos vêm sendo

aprofundados em vários países sobre a ocorrência de contaminantes emergentes em águas residuais distribuídas à população (Miao et al., 2004; Batt et al., 2006; Gulkowska et al., 2008; Kolpin, 2009; Fatta-Kassinos et al., 2011), a partir de plantas de tratamento de água. Os antibióticos merecem atenção especial dentre os contaminantes emergentes farmacêuticos e compreendem uma variedade de substâncias que tem como função inibir o desenvolvimento microbiano (Davies & Davies, 2010).

Nos Estados Unidos, cerca de 120 compostos presentes na água são regulados pela legislação e o ritmo de avaliação é lento, da ordem de 30 contaminantes por ano. No Brasil, aproximadamente 40 compostos orgânicos aparecem na portaria de consolidação 5 do Ministério da Saúde – MS /2017, mas não estão incluídos nos programas de monitoramento de rotina, Em outros países subdesenvolvidos o panorama pode ser ainda pior, face ao baixo nível de informação dos órgãos ambientais (Petrovic et al., 2008).

A disseminação dos contaminantes emergentes no meio rural tem sido marcante nas últimas décadas, devido à rápida expansão da agricultura mecanizada, que utiliza milhões de toneladas de defensivos e outros compostos destinados a maximizar as colheitas e controlar as pragas. Na zona rural, outro vetor importante de contaminação dos recursos hídricos está relacionado ao emprego maciço de fármacos na criação de animais, em especial antibióticos e hormônios que são regularmente administrados. No caso da criação de animais em confinamento, como em pocilgas e aviários, veterinários reconhecem que a administração de antibióticos e hormônios é ainda maior que o normal que nos animais criados no campo, pois a propagação de doenças é muito mais rápida. Não havendo tratamento de efluentes dos criadouros, estes causarão impacto na qualidade das águas superficiais e dos aquíferos rasos (Kivits et al., 2018).

No meio urbano o problema mais relevante relativo à saúde da população diz respeito à qualidade da água distribuída à população. É reconhecido que a tecnologia das estações de tratamento de águas residuais ou esgotos não é suficiente para a extração da maior parte dos contaminantes emergentes, que, em decorrência, se tornam presentes nos ecossistemas aquáticos. Justifica-se, assim, a importância de

investigar as concentrações desses contaminantes na água e as consequências que podem advir para o ecossistema, incluindo para a saúde humana.

Como consequências da exposição humana aos contaminantes emergentes através da ingestão de água, especialistas apontam a diminuição de inteligência, alteração de comportamento e desenvolvimento e diminuição da imunidade que pode afetar qualquer parte do corpo ou do sistema endócrino. Por mais que possam ser benéficos à saúde do homem e dos animais, se adequadamente utilizados, estes compostos podem causar efeitos biológicos adversos no meio ambiente, como a feminização de espécies (Halling-Sorenson et al., 1998), redução no sucesso da fertilização em animais, anormalidades fisiológicas, entre outras.

2.1 TIPOS DE CONTAMINANTES EMERGENTES

O elevado crescimento populacional visto em escala mundial, atrelado ao elevado índice de consumo são fatores importantes para que a cada ano novas substâncias sejam fabricadas. As condições precárias de saneamento básico, juntamente com a ineficiência das estações de tratamento de esgoto atuam para que esses contaminantes sejam lançados tanto em águas superficiais como em águas subterrâneas. A tabela 1 mostra os principais compostos emergentes encontrados em esgoto bruto, esgoto tratado, águas superficiais e águas subterrâneas no Brasil (Montagner et al., 2017).

Tabela 1 – Concentrações de contaminantes emergentes encontrados no Brasil e as técnicas analíticas utilizadas

Classes/ Compostos	Esgoto bruto		Esgoto tratado		Água superficial		Água subterrânea		Água de abastecimento público	
	Concentrações (ng/L)	Técnica Analítica	Concentrações (ng/L)	Técnica Analítica	Concentrações (ng/L)	Técnica Analítica	Concentrações (ng/L)	Técnica Analítica	Concentrações (ng/L)	Técnica Analítica
Fármacos	(13,9 - 3800)	LC-MS/MS GC-MS	(680 - 3800)	GC-MS	(0,50 - 30421)	LC-MS/MS HPLC-UV GC-MS			18,5	LC-MS/MS
Caféina					(0,29 - 753500)	LC-MS/MS HPLC-UV			(1,8 - 5800)	GC-MS LC-MS/MS
Hormônios	(0,56 - 3180)	LC-MS/MS GC-MS/MS GC-MS	(0,09 - 2080)	LC-MS/MS GC-MS/MS	(0,31 - 11130)	LC-MS/MS HPLC-UV HPLC-FDL			(1,0 - 340)	GC-MS LC-MS/MS HPLC-FDL
Produtos de higiene pessoal					(2,2 - 323,5)	LC-MS/MS GC-MS/MS	137	GC-MS/MS	(18 - 135,5)	LC-MS/MS GC-MS/MS
Drogas ilícitas	(174 - 9717)	LC-MS/MS			(3,0 - 5896)	LC-MS/MS			(6,0 - 652)	LC-MS/MS
Subprodutos do processo de desinfecção de águas									(100 - 41000)	GC-ECD
Bisfenol A	(55,7 - 308,8)	LC-MS/MS	(220 - 5310)	LC-MS/MS	(2,8 - 39860)	LC-MS/MS HPLC-FLD			160 - 3610	GC-MS LC-MS/MS HPLC-FLD GC-MS/MS
Ftalatos					(5,0 - 33100)	LC-MS/MS HPLC-UV			(24 - 247)	GC-MS/MS
Alquilfenóis			(3030 - 78250)	LC-MS/MS	(1,2 - 1435)	LC-MS/MS HPLC-UV			(0,04 - 4)	LC-MS/MS
Compostos perfluorados									(0,2 - 8,8)	LC-MS/MS
Bifenilas policloradas (PCB)					(5,0 - 330)	GC-MS/MS				
Pesticidas					(0,5 - 23000)	LC-MS/MS HPLC-UV HPLD-FLD HRGC-ECD GC-MS/MS GC-MS GC-NPD	(10 - 68790)	HPLC-UV HPLC-FLD GC-MS/MS GC-MS GC-NPD	(0,2 - 2600)	LC-MS/MS HPLC-UV HRGC-ECD GC-ECD

GC-ECD = Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons. HRGC-ECD = Cromatografia gasosa de alta resolução com detector de captura de elétrons. GC-NPD = Cromatografia gasosa com detector de nitrogênio-fósforo. GC-MS = Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. GC-MS/MS = Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas sequencial. HPLC-UV = Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultravioleta. Em alguns trabalhos o UV foi obtido pelo Detector de Arranjo de Diodos (DAD). HPLC-FLD = Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência. LC-MS/MS = Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas sequencial.

Extraído de Montagner *et al*, (2017)

2.1.1 Fármacos

Fármacos (Tabela 2) são substâncias químicas utilizadas para diagnósticos, tratamentos e prevenção de doenças, podendo ser empregadas tanto na medicina humana como na veterinária. Atualmente, o monitoramento desses compostos no meio ambiente vem ganhando foco, pois são frequentemente encontrados em águas superficiais, águas subterrâneas e estações de tratamento de esgoto, sendo, na maioria dos casos, persistentes no meio ambiente (Stumpf, 1999).

Tabela 2– Principais fármacos encontrados e suas matrizes ambientais.

Classe	Composto	Ocorrência (ng.L ⁻¹)		
		Esgoto sanitário	Efluente de ETE	Água superficial
Analgésicos	Ác. acetilsalicílico	-	<50	-
		-	-	<49–20.960
	Dipirona	36.400	23.700	-
		<2.200–8.970	<2.200–1.380	-
Paracetamol	18.100	59.000	<8.300	
Antibióticos	Sulfametoxazol	-	-	<0,2–106
		-	<1,9–124	-
	Trimetoprima	<1,9–151	<1,9–161	-
		-	-	<0,3–484
Amoxicilina	23–114	<1–88	-	
Tetraciclina	-	-	<0,1–1.284	
Anti-inflamatórios	Cetoprofeno	570	150–290	<10
		790	200–700	<10–60
	Diclofenaco	-	-	<14–115
		2.870	1.780	2.000–6.000
Ibuprofeno	<400–5.600	<400–1.900	-	
	-	<7–755	-	
Reguladores lipídicos	Bezafibrato	<7–240	<7–486	-
		350	70–600	<10
	Genfibrozil	-	-	<51
		54.200	48.400	<22.300
Naproxeno	600	120–600	<10–50	

Extraído de Aquino *et al.*, (2014)

Daughton e Ternes, (1999) afirmam que a quantidade de fármacos lançada no meio ambiente todo ano é semelhante à quantidade de pesticidas utilizados na agricultura para o mesmo período. De maneira geral, anti-inflamatórios, analgésicos, diuréticos, anti-hipertensivos e medicamentos para o trato do sistema cardiovascular e respiratório são os fármacos mais utilizados pela população mundial.

Fármacos são encontrados em quantidades consideráveis nas estações de tratamento de efluentes e também em águas naturais na faixa de µg/L e ng/L. Após a utilização, algumas dessas substâncias não são totalmente metabolizadas pelo organismo dos indivíduos, sendo despejadas no meio ambiente na forma de dejetos. Por exemplo, no caso do ibuprofeno, 15% do que é ingerido é eliminado na forma original, 26% é excretado como hidroxibuprofeno e 43% como carboxibuprofeno (Weigel *et al.*, 2004).

Segundo Mulroy et al. (2001), até 90% dos fármacos excretados permanecem inalterados no meio ambiente. Os principais problemas que o uso desenfreado de fármacos causa, principalmente os antibióticos, é a contaminação dos recursos hídricos e, conseqüentemente, a adaptação de alguns organismos à droga, tornando-os mais resistentes àquela substância. Dentre as principais características desses compostos, pode-se citar a baixa biodegradabilidade, grande potencial para bioacumulação e persistência no meio ambiente (Christensen et al., 1998).

Esses compostos não possuem limites ambientais estabelecidos e pouco se conhece sobre os efeitos que podem causar no meio ambiente. Esses efeitos dependem de variáveis como metabolismo, excreção, meia vida do composto, etc. A Figura 1 mostra os principais destinos dos fármacos no meio ambiente.

Tambosi (2010) afirma que diferentemente de contaminantes como pesticidas e produtos oriundos de indústrias, a concentração de fármacos no ambiente tende a aumentar gradativamente. Esse fato ocorre devido ao inevitável aumento do consumo dessas substâncias pela população.

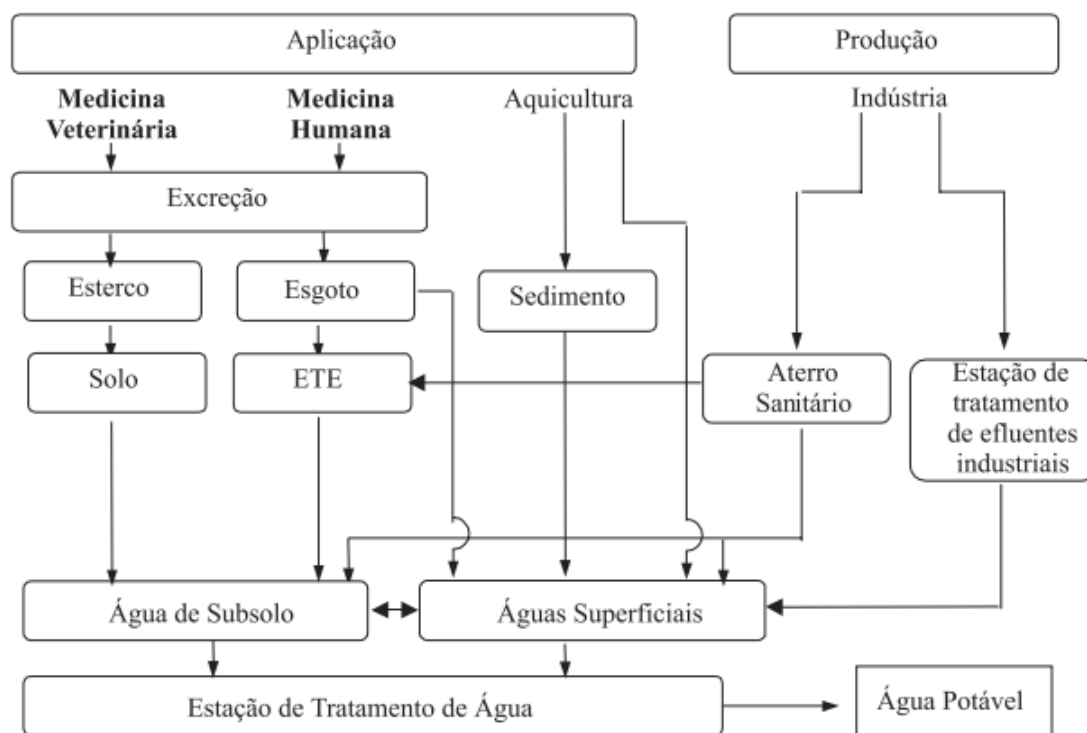


Figura 1 - Destino dos fármacos no meio ambiente (Extraído de Bila e Dezotti, 2003).

Somente nos Estados Unidos, mais de 25 milhões de quilos de antibióticos são produzidos por ano, sendo 60% para consumo humano e 40% para uso veterinário (Levy, 1998). As excreções de animais e humanos são as principais fontes de antibióticos no ambiente. Na maioria dos casos, esses compostos químicos não têm metabolismo completo nos organismos, tendo como destino os esgotos municipais. Muitos desses antibióticos continuam nas águas, mesmo após a passagem pelas estações de tratamento, tendo como destino final as águas destinadas para o abastecimento da população (Bila e Dezotti, 2003).

Dentre os principais problemas que os antibióticos podem causar ao ambiente estão listados os efeitos genotóxicos, problemas na ecologia marinha e, principalmente, o aumento da resistência das bactérias. O aumento da resistência de bactérias a antibióticos está tornando-se uma preocupação constante em países desenvolvidos. Mesmo os fármacos estando em concentrações baixas, a exposição em longo prazo no ambiente pode ser preocupante (Daughton and Ternes, 1999).

Na medicina veterinária, os antibióticos podem ser utilizados como promotores de crescimento, tratamentos antibacterianos, e ainda podem ser encontrados como aditivos em alimentos para peixes e suínos. Cerca de 80% dos antibióticos utilizados na veterinária são excretados diretamente no ambiente. Devido a esse problema, alguns países como a Suécia estão limitando o uso dos antibióticos em animais apenas para fins clínicos (Halling-Sørensen, 1998). A quantidade de material excretado vai depender do tipo de antibiótico, a dosagem e o tipo e idade do animal (Katz, 1980).

Analgésicos são medicamentos utilizados no alívio de dores em geral, podendo ser consumidos sem prescrição médica. No Brasil, a Dipirona é o analgésico mais utilizado. Já entre os anti-inflamatórios comercializados, o Ibuprofeno e o Diclofenaco são os mais utilizados pela população e, conseqüentemente, mais propícios a serem encontrados como contaminantes (Queiroz, 2014).

2.1.2 Interferentes endócrinos

Sumpter e Jonhson, (2005) definem os interferentes endócrinos como agentes exógenos que, de alguma maneira, interferem na síntese, transporte, ação ou

eliminação de hormônios naturais responsáveis pela reprodução, desenvolvimento ou comportamento dos seres vivos. Com isso, esses compostos podem causar efeitos significativos para organismos intactos e seus descendentes.

Esses compostos são representados por hormônios naturais (estrona e1, estradiol e2), hormônios sintéticos, muito utilizados em anticoncepcionais, compostos orgânicos sintéticos, pesticidas entre outros (Tabela 3). Tais substâncias têm a capacidade de interferir no sistema hormonal tanto de animais, como de seres humanos. Os efeitos causados vão desde a incidência de câncer de próstata e de mama até a feminização de peixes e pássaros (Sumpter e Jonhson, 2005).

O sistema endócrino dos seres vivos é composto por uma série de glândulas como tireoide e glândulas suprarrenais, e todos os hormônios que podem ser produzidos pelas mesmas. Esses hormônios, quando lançados na corrente sanguínea, coordenam o funcionamento do corpo (Ghiselli et al., 2007). Os interferentes endócrinos são geralmente classificados em três distintos grupos: Estrogênios naturais, estrogênios sintéticos e xenoestrogênios. Os estrogênios naturais são excretados diariamente pela urina e podem ser determinados nos corpos d'água. Dentre os principais representantes desse grupo estão o Estradiol a Estrona e Estriol, além da progesterona e testosterona (Ghiselli et al., 2007).

Os estrogênios sintéticos têm grande capacidade de interferir no sistema endócrino dos seres vivos, quando comparados as outras duas classes. Esses esteroides, que tiveram a estrutura molecular alterada, são os principais compostos em pílulas contraceptivas e tratamentos de reposição hormonal em geral. Dentre esses compostos, o 17 α -etinilestradiol se destaca por ser amplamente utilizado. Além disso, quando lançado no ambiente por excreção ou por descarte, o composto apresenta alta persistência no ambiente. O hormônio apresenta baixa taxa de fotodegradação e meia vida de aproximadamente 17 dias. Dentre as alterações observadas em populações aquáticas, destaca-se a significativa redução na taxa de fertilização e alterações no comportamento e acasalamento (Atkinson et al., 2011).

Os xenoestrogênios são substâncias artificiais que interferem os receptores celulares dos estrogênios no corpo humano. Esses compostos alteram a forma como os hormônios atuam e são produzidos ou metabolizados nos seres vivos. Dentro

desse grupo, enquadram-se os pesticidas, Hidrocarbonetos aromáticos, derivados de plástico, entre outros (Ghiselli, 2007). A maioria das substâncias classificadas como interferentes endócrinos são pesticidas, sendo que o Brasil é um dos maiores usuários desse tipo de substância.

Tabela 3 – Substâncias classificadas como interferentes endócrinos

SUBSTÂNCIAS	
Esteróides	Pesticidas
Etinilestradiol	Atrazina
17 β -Estradiol	Simazina
Estrona	Diclorvos
Mestranol	Endossulfan
Dietilestilbestrol	Trifluralina
Alquilfenóis	Demeton-S-metil
Nonilfenol	Dimetoato
Nonilfenol Etoxilado	Linuron
Octilfenol	Permetrina
Octilfenol Etoxilado	Lindano
Compostos Poliaromáticos	Clordano
Bifenilas Policloradas	Dieldrin
Retardantes de Chama	Hexaclorobenzeno
Hidrocarbonetos Policíclicos	Pentaclorofenol
Compostos com Oxigênio	Outros
Ftalatos	Dioxinas e Furanos
Bisfenol A	Tributilestanho

Extraído de Ghiselli, (2007)

2.1.3 Cafeína

A cafeína é um dos compostos mais utilizados do mundo, estando presente em diversos medicamentos, diversos tipos de plantas, chocolates, guaraná, entre outros. Dentre os efeitos da cafeína nos seres humanos, pode-se citar o aumento da atenção, diminuição da fadiga, redução do sono, entre outros. A absorção da cafeína é muito rápida, sendo absorvida pelo sistema central dos indivíduos (Castellanos, 2002).

A presença de cafeína em águas superficiais e subterrâneas é, em sua maioria, de origem antrópica. Montagner et al., (2011), mostra que apenas 3% do composto não é metabolizado pelos organismos quando ingerido. No entanto, essas pequenas

quantidades já são detectadas pelos métodos analíticos, principalmente os de cromatografia líquida. A cafeína é observada em altas concentrações em esgotos e, muitas vezes, não é eliminada nas estações de tratamento, estando presente nas águas disponíveis para abastecimento público.

2.1.4 Produtos de Higiene Pessoal

Na classe dos produtos de higiene pessoal se enquadram perfumes, cosméticos, protetores solares, cremes entre outros. O consumo dessas substâncias vem crescendo cada vez mais a nível mundial, bem como o número de novos compostos disponíveis a venda. Esses produtos possuem uma elevada tendência à bioacumulação e, em sua maioria, são apenas removidos parcialmente nas estações de tratamento (Richardson et al., 2015). O Brasil ocupa a terceira posição mundial no consumo desses produtos, ficando atrás apenas de EUA e Japão.

2.1.5 Compostos industriais

Os compostos industriais são amplamente lançados no meio ambiente e, para a maioria dos compostos, não há uma legislação delimitando quantidades máximas que podem ser colocadas no ambiente. Dentre os principais representantes desse grupo estão o Bisfenol A, os alquifenóis e retardantes de chamas (Richardson et al., 2015).

O Bisfenol A é um composto vastamente utilizado para a fabricação de resinas, embalagens, brinquedos, entre outros. Os alquifenóis são produtos utilizados para fabricação de óleo e lubrificantes em geral, bem como alguns plásticos e borrachas. Os retardadores de chamas são amplamente encontrados em amostras de águas superficiais e subterrâneas e são utilizados em eletrônicos, plásticos, tecidos, entre outros (Richardson & Ternes, 2019).

2.1.6 Pesticidas

Em 2020, mais de 685 mil toneladas de pesticidas foram vendidas no Brasil, tornando o país um dos maiores consumidores de agrotóxicos do mundo (IBAMA, 2022). Esses pesticidas, por exemplo, fipronil, têm sido frequentemente usados não apenas em áreas rurais, mas também em áreas urbanas como controle de pragas em

animais de estimação e controle de formigas em residências. Além disso, malathion e imidacloprid têm sido frequentemente utilizados em cidades brasileiras para o controle do mosquito *Aedes Aegypti* (ANVISA, 2022). fipronil, ametrina, atrazina, diuron, carbendazim, hexazinona, imidacloprid, simazina e tebutiuron, apesar de estarem proibidos na União Européia, são muito utilizados no Brasil.

O comércio de pesticidas cresce a cada ano. Dentre eles, o Herbicida Glifosato ($C_3H_8NO_5P$), que apresenta grande uso para eliminar ervas daninhas, e é o pesticida mais utilizado no Brasil. Há estudos que mostram que o uso contínuo desse produto pode criar uma resistência por algumas espécies. O glifosato tende a ser adsorvido pelo solo e isso pode dificultar sua passagem para águas subterrâneas (Queiroz, 2011). O glifosato é uma substância muito utilizada em culturas como arroz, café, maçã, pêssigo, milho, soja entre outros. Muitas vezes, aparece misturado com outros pesticidas como terbutilazina, simazina, atrazina e diuron. O pesticida em questão tem meia vida que varia em torno de 50 a 70 dias. Amarante Jr. et al. (2002) mostra que o glifosato é fortemente adsorvido em solos com a presença de matéria orgânica e argilominerais. Uma vez adsorvido, o composto pode persistir por anos no solo. Delmonico et al. (2014) estudaram as concentrações de glifosfato e de seu metabólito principal, o Aminometilfosfonico (AMPA) em águas de abastecimento público no município de Maringá, PR. O município em questão utiliza uma ampla variedade de herbicidas em diversas culturas e, nos últimos anos, teve um grande aumento no uso do Glifosato. Foram encontradas concentrações na faixa de 2,1-2,9 $\mu\text{g/L}$ para o Glifosato e 2,3-3,3 $\mu\text{g/L}$ para o AMPA. Com isso, ficou comprovado que composto permanece em água tratada após passagem pela estação de tratamento de efluente (ETE).

A Atrazina é um dos pesticidas mais utilizados no Brasil para combater ervas daninhas. O composto é amplamente utilizado em culturas como cana de açúcar. Outro dado importante sobre o composto é que ele apresenta uma elevada persistência em águas subterrâneas, tendo uma meia vida de aproximadamente 6 meses (Montagner et al., 2017). O Tebuconazol é um dos fungicidas mais utilizados no mundo e também já foi reportado em altas concentrações em zonas não agrícolas Nowell et al. (2018). De acordo com o mesmo autor, córregos agrícolas apresentaram

frequências de detecção e concentrações de inseticidas mais baixas do que em córregos urbanos.

Pesticidas são amplamente utilizados para o controle de doenças, pragas e insetos não apenas em zonas agrícolas, mas também em áreas urbanizadas. Além disso, quando os agrotóxicos são aplicados em pequena escala, como em residências em área urbana, a população tende a ignorar as doses de agrotóxicos utilizadas (Wittmer et al., 2010). Assim, esta alta dose pode contaminar o subsolo através da lixiviação em águas subterrâneas. Meftaul et al. (2020) mostraram que devido ao seu uso indiscriminado em áreas urbanas, a contaminação de agrotóxicos representa uma séria ameaça ao meio ambiente. Além disso, agrotóxicos como simazina, atrazina, carbofuran, 2,4-D, diuron, imidacloprid e malathion são comumente encontrados em ambientes urbanos. Mahler et al. (2009) detectaram resíduos de fipronil em um complexo de apartamentos no Texas, EUA. Jiang et al. (2016) relataram que pesticidas foram detectados em 99,4% das amostras em áreas residenciais. A presença de pesticidas nas águas subterrâneas pode ter impactos negativos na saúde humana, pois este composto pode atuar como um interferente do sistema endócrino (Lin et al., 2013, Jin et al., 2014).

No Brasil, Francisco et al. (2019) estudaram agrotóxicos em águas subterrâneas da cidade de Caarapó e detectaram os agrotóxicos imidacloprid e 2-hidroxiatrazina em concentrações de até 130 ng L^{-1} em uma área localizada na divisa entre áreas urbanizadas e agrícolas. Perin et al. (2021) encontraram pesticidas no Lago Guaíba, o qual é a principal captação de água da cidade de Porto Alegre. simazina e atrazina foram encontradas no corpo hídrico com concentrações de até 200 ng L^{-1} .

O inseticida carbofurano é conhecido por seu uso em plantações, como cana-de-açúcar, café e banana. Este composto ainda é encontrado em amostras de águas superficiais no país, embora esteja proibido no Brasil desde 2017 (ANVISA, 2017). Além disso, o carbofurano tem um alto potencial de lixiviação para águas subterrâneas com base em suas propriedades químicas como coeficiente de partição de carbono orgânico (K_{OC}) e solubilidade em água.

Segundo o IBAMA (2022), 2,4-D, atrazina e malathion estão entre os 10 compostos mais vendidos no Brasil em 2019. Além disso, para o estado do Rio Grande do Sul, 2,4-D, atrazina e tebuconazol estão entre os mais vendidos no mesmo período (IBAMA, 2022). Ribeiro et al. (2007) relatam a importância de se estudar os pesticidas na matriz subterrânea. A contaminação, nesse caso, depende da natureza química de cada composto, do tipo de aquífero e das condições da zona insaturada. Montagner et al. (2017) faz uma síntese dos pesticidas estudados no Brasil e que foram quantificados em pelo menos uma amostra de água subterrânea (Figura 2).

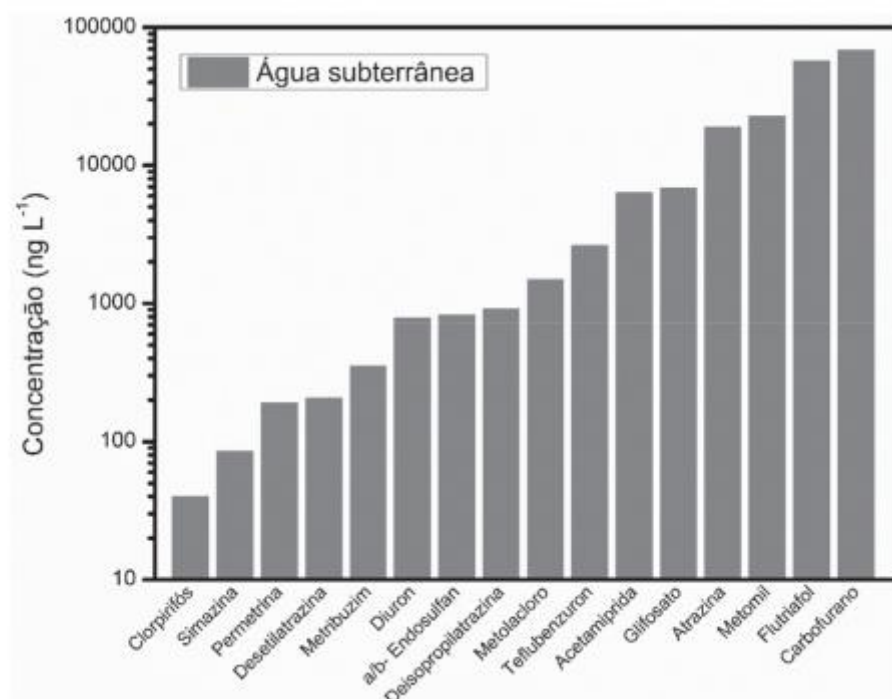


Figura 2 – Pesticidas encontrados em pelo menos uma amostra de água subterrânea no Brasil. (Extraído de Montagner *et al.*, 2017).

2.1.7 PFAS

Substâncias per e polifluoroalquil conhecidas como (PFAS), são contaminantes emergentes detectados em diferentes matrizes ambientais como águas superficiais e subterrâneas, ar e alimentos (Domingo et al., 2019, Sunderland et al., 2019, Sharma et al. al., 2016, Ghisi et al., 2019). Esses compostos artificiais têm sido utilizados em indústrias em todo o mundo desde a década de 1940. PFAS têm uma grande estabilidade química e alta hidrofobicidade, por isso são usados como tensoativos, protetores de superfície, retardadores de chama, espuma de combate a incêndio e até mesmo pesticidas. (Liu et al., 2017, Xu et al., 2021, USEPA,

2019, Cousins et al., 2019, Kwiatkowski et al., 2020, Gluge et al., 2020). Além disso, a alta resistência ao processo de degradação mostra que podem ser muito persistentes no meio ambiente (Kissa, 2001, Sáez et al., 2008, Cousins et al., 2020). Esses compostos foram detectados em todo o mundo em baixos níveis de concentração na água (ng L^{-1}) e podem ser um risco para a saúde humana na exposição a longo prazo (Sharma et al., 2016, Domingo & Nadal, 2019, Garg et al., 2020, De Silva et al., 2021, Lohmann et al., 2020).

Existem mais de 40 substâncias reconhecidas como PFAS detectadas em água. O ácido perfluorooctanóico (PFOA) e o Ácido perfluorooctanessulfônico (PFOS) têm sido os mais produzidos e estudados (Stahl, 2009, Ahrens, 2011, Xiao, 2015, Zareitalabad, 2013, Wang et al., 2015, Rahman, 2014, Li et al., 2018, Cordner et al., 2019). No entanto, também existem estudos envolvendo outras espécies de PFAS, como PFHxA (Taniyasu et al., Nakayama et al., 2010, Ateia et al., 2019, Brendel, 2018, Li et al. 2020). Muramaki et al. (2009), concluíram que o componente PFOS era mais abundante no estudo em águas subterrâneas do que em águas superficiais. Eles atribuíram isso ao fato de a formação desse composto ocorrer partir da união de precursores (PFAS de cadeia curta) no ambiente subterrâneo. Em outro estudo, Bai et al. (2021) encontraram uma concentração total de PFAS no Rio Truckee de $441,7 \text{ ng L}^{-1}$. Na localidade denominada Las Vegas Wash, o PFHxA foi o composto predominante nas amostras. Dalahmeh et al, (2018) estudaram 26 tipos de PFAS, em águas superficiais, águas residuais e solos e descobriram que as concentrações totais de PFAS eram de até 12 ng L^{-1} no pântano de Nakivubo e no Lago Victoria em Kampala, Uganda. Os principais PFAS encontrados foram PFHxS em águas residuais e PFOA em águas superficiais. Li et al. (2011) relataram que as concentrações de nove PFAS variaram entre 40 a 174 ng L^{-1} no Canal de Drenagem de Dagu e 12 a 74 ng L^{-1} no Rio Haihe, China.

Atualmente, há uma falta de dados sobre o comportamento e o impacto dos PFAS em águas subterrâneas urbanas (Hepburn, 2019, Wei et al., 2018). Além disso, existem poucos estudos desses compostos no Brasil, o que pode ser prejudicial à população, visto os efeitos demonstrados por esses compostos na saúde humana. Entre os estudos relatados no Brasil, Quinete et al. (2009) estudaram substâncias como PFOS, PFOA e PFHxS em amostras de água potável da cidade do Rio de Janeiro e encontraram concentrações de até 6 ng L^{-1} . A substância EtFOSA que é amplamente utilizada para o controle de formigas no Brasil também foi encontrada

(Gilljam et al., 2016). Nascimento et al. (2018) detectaram PFOS e PFOA em rios localizados próximos a uma área agrícola no país. Os dados de águas subterrâneas de um poço tubular também exibiram contaminação por PFAS de até 5 ng L^{-1} .

Schwanz et al. (2016) estudaram 16 espécies de PFAS em águas minerais comercializadas e água de torneira do Brasil, França e Espanha. No Brasil, a concentração média de PFAS total na água mineral foi de 15 ng L^{-1} e a média da água da torneira foi 48 ng L^{-1} . PFAS também foram encontrados em áreas costeiras do Brasil em concentrações de até 10 ng L^{-1} (González-Gaya et al., 2014).

2.2 ESTUDOS RELACIONADOS A COMPOSTOS EMERGENTES NO BRASIL

Segundo Montagner et al. (2017), os estudos dos contaminantes emergentes no Brasil vêm sendo realizados desde 1995. Até o ano de 2017, foram realizados estudos em 11 dos 26 estados brasileiros, sendo que mais de 60% dos trabalhos publicados são na região sudeste, seguidos de Sul (16%), centro oeste (13%), nordeste (7%) e norte (2%) (Figura 3).



Figura 3 – Mapa do Brasil, em cinza escuro as regiões onde os contaminantes emergentes foram estudados, e as respectivas matrizes aquáticas estudadas (Extraído de Montagner et al., 2017).

Em amostras de águas tratadas no Brasil, foram identificados mais de 100 diferentes compostos como hormônios, fármacos, cafeína, drogas ilícitas, entre

outros. (Montagner et al., 2017). As concentrações máximas encontradas em águas para abastecimento da população brasileira estão mostradas na Figura 4.

Stumpf et al. (1999) detectaram a presença de fármacos em águas superficiais, efluentes e águas tratadas no Estado do Rio de Janeiro, Brasil. Os resíduos encontrados são derivados da própria excreção humana. Dentre os compostos, ácido clofibríco, naproxeno e diclofenaco foram encontrados em rios e riachos da região em concentrações próximas a 0.1 mg/L. As concentrações dos fármacos tenderam a diminuir a medida que as amostras foram coletadas mais afastadas dos grandes centros urbanos.

Estrógenos (Estrona (E1), 17-Estradiol (E2), 17 α -etinilestradiol (EE2)) e contraceptivos sintéticos foram estudados por Ternes (1997) tanto em águas superficiais como em águas tratadas no município do Rio de Janeiro. Após a passagem pela ETE, os compostos em questão foram eliminados em até 80%. No entanto, observa-se que os compostos ainda estão persistentes na água tratada, tornando-se um possível contaminante.

Sodré et al. (2010), realizaram um trabalho na região do município de Campinas, SP visando estudar as concentrações dos compostos emergentes (fármacos) em águas superficiais da região. 83% das amostras observadas no estudo mostraram a existência dos compostos em questão. A presença dos fármacos em água foi atribuída ao descarte de esgoto bruto e tratado em estações de tratamento na região. Os autores ainda evidenciam a necessidade de se obter novas tecnologias no tratamento de águas, uma vez que as estações de tratamento no país se mostram ineficazes para esse tipo de composto. As concentrações dos fármacos na água aumentam em períodos de menor pluviosidade. Isso ocorre, pois nessas épocas, tende a ocorrer uma menor diluição dos compostos em água.

Quinágua et al. (2017) estudaram interferentes endócrinos no estado de São Paulo utilizando o método BLYES (Bioluminescent Yeast Estrogen Screen), o qual é baseado em leveduras bioluminescentes. Dos 78 pontos de amostra coletados no estudo, apenas 6 obtiveram resultados superiores ao limite de detecção do método, sendo que nenhum dos 6 pontos apresentam valores maiores do que os de referência

para esses compostos. Sendo assim, os contaminantes em questão não foram considerados como um risco para a saúde na região da área de estudo.

Pasquini (2016) monitorou os fármacos atenolol, metoprolol, nadolol, propranolol, diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno e piroxicam na região compreendida pelo Ribeirão Quilombo, localidade que abrange os municípios de Campinas, Americana, Sumaré, Nova Odessa e Hortolândia no estado de São Paulo. Todos os fármacos citados foram encontrados na localidade do estudo. Para o diclofenaco, foram encontradas concentrações de até 2700 µg/L próximas ao município de Sumaré. Por não ter uma rede de tratamento de esgoto adequada, o município de Sumaré apresentou as maiores concentrações dos compostos durante o estudo. Além disso, essas concentrações maiores estavam localizadas a jusante da área urbana.

Gonçalves (2012) mostra que as maiores concentrações de fármacos geralmente são encontradas em riachos e rios de pequeno porte. Isso mostra importância de maiores vazões na diluição dos contaminantes nos rios. Dessa maneira, quanto menor o corpo d'água, maior a tendência a existir maiores concentrações dos contaminantes. Por fim, foi observado que quanto maior a densidade demográfica na região compreendida por uma bacia de drenagem, maiores tendem a serem os níveis de contaminação.

Shihomatsu (2015) realizou um estudo na Represa de Guarapiranga, SP com o objetivo de caracterizar as concentrações de 21 tipos diferentes de fármacos de diversas classes, incluindo antibióticos, antiinflamatórios e antidepressivos. As concentrações dos compostos carbamazepina e diclofenaco foram maiores que as encontradas na literatura para águas de reservatório, porém, dentro dos limites encontrados para águas de rio. A presença dos fármacos nas águas do reservatório confirmou o descarte irregular de águas residuais na região, prática essa que está cada vez mais tornando-se frequente na localidade do estudo e no país de modo geral.

Oliveira (2014) utilizou biomarcadores enzimáticos para avaliar a toxicidade dos fármacos diclofenaco, paracetamol e propranolol em corpos d'água no Estado de São Paulo. Com relação a concentração de fármacos em água, na região de

Guavirutuba, o paracetamol apresentou concentrações de mais de 500 µg/L. Os dados de toxicidade mostram que ocorreram efeitos adversos na reprodução de determinadas espécies. O propranolol causou aumento na fecundidade e nas taxas de crescimento populacional para a espécie *C. Silvestrii*. No entanto, para a espécie *D. Magna*, o mesmo composto causou uma diminuição das taxas de crescimento populacional. Os fármacos paracetamol e diclofenaco podem causar danos no sistema neurotransmissor de determinadas espécies.

Borrely et al. (2012) realizaram ensaios ecotoxicológicos para avaliar os efeitos do composto cloridrato de fluoxetina (antidepressivo) em ambientes aquáticos e também avaliar a eficiência das estações de tratamento na redução do composto em questão. Os ensaios biológicos realizados com o organismo anfípoda *H. Azteca* mostraram que com concentrações de fluoxetina maiores que 0,3 ppm já ocorrem sinais de efeitos na sobrevivência do organismo. Concentrações maiores que 1,25 ppm acarretaram na morte dos organismos no ensaio com 96 horas de exposição.

O comportamento do fármaco nimesulida foi estudado por Miranda et al. (2015) em amostras de água em estações de tratamento de esgoto no estado do Paraná, bem como no Lago de Itaipu, destino final para as águas tratadas na região. O composto em questão é pouco solúvel em água e foi encontrado em concentrações relativamente elevadas em efluentes da ETE. Além disso, foi notado que o composto continua persistente após a passagem pela ETE.

O composto diclofenaco foi estudado por Prazeres (2017) na região metropolitana da cidade de São Paulo. Foram identificadas concentrações elevadas do fármaco nas águas superficiais antes e depois da passagem por estações de tratamento de esgoto (ETE). A baixa remoção da substância após a ETE mostra a ineficiência da mesma para a retirada dos compostos fármacos. Os danos causados pelo diclofenaco em ambientes aquáticos vão de alterações na dinâmica de crescimento e fecundidade de populações, até, em alguns casos, levando a mortalidade de algumas espécies (Costa, 2008).

Katsumata (2014) estudou a degradação de fármacos como diclofenaco, Ibuprofeno e Atenolol em solução aquosa por meio de processos de fotólise e peroxidação foto assistida. Foi constatado que quanto menor a concentração inicial

do fármaco utilizado no experimento, mais rapidamente ocorreu a degradação do composto. O diclofenaco foi o composto que se degradou mais rapidamente, independente do processo utilizado.

Almeida (2009) realizou um estudo com o objetivo de quantificar os fármacos em sedimentos oriundos da Represa Billings, São Paulo e as concentrações dos elementos estão mostradas na tabela 4. Os fármacos ibuprofeno e diclofenaco foram os que resultaram em maiores concentrações. As concentrações elevadas de fármacos na represa são oriundas de um grande volume de efluentes recebidos, além de existir na bacia hidrográfica diversas indústrias farmacêuticas que também podem estar contribuindo para as concentrações significativas encontradas na localidade.

Tabela 4 – Concentração de fármacos na Represa Billings.

Composto	Concentrações (ng/g)
Cafeína	1,9 a 14,7
Diclofenac	3,2 a 20,1
Diazepam	1,2 a 8,1
Ibuprofen	0,9 a 18,4
Atenolol	0,6 a 10,5
Bezafibrate	1,7 a 3,8
Buformin	4,4 a 16,2
Acetaminofen	0,3 a 7,3

Extraído de Almeida (2009)

A cafeína foi analisada em águas tratadas por Canela et al. (2014) em 21 capitais estaduais e no Distrito Federal. O composto esteve presente em 93% das amostras em concentrações que variam de 1,8 até 2760 ng/L. Porto Alegre, São Paulo e Belo Horizonte foram as capitais com maiores concentrações da cafeína. Nessas capitais, outros compostos emergentes também foram detectados, como por exemplo bisfenol A, fenolftaleína e triclosan.

Olivo et al. (2015) estudaram o glifosato em águas subterrâneas oriundos de 13 poços tubulares no município de Chapecó SC. A concentração máxima do composto foi de 6.80 µg/L em um poço próximo a áreas agrícolas. Américo et al., (2012) analisou uma ETE no município de Três Lagoas, MS. Dentre os fármacos estudados (diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, paracetamol e piroxicam) o

naproxeno, ibuprofeno e diclofenaco foram os compostos com maiores concentrações nas amostras de esgoto bruto. Por ser muito utilizado em tratamentos de doenças como dengue, era esperado encontrar altas concentrações de ibuprofeno nas amostras de esgoto bruto. No entanto, isso não ocorre provavelmente devido a processos de adsorção e biodegradação desse composto. Quando comparada a amostras de esgoto tratado, as concentrações dos fármacos reduziram significativamente, no entanto, ainda permaneceram em concentrações consideráveis, mostrando que a ETE apresenta baixa eficiência no tratamento desses compostos. Como exemplo, as concentrações de diclofenaco no esgoto bruto era de 2,471 µg/L ficando com concentração de 0,273 µg/L no esgoto tratado.

Ferreira (2005) analisou o comportamento dos estrógenos E2, EE2 e dos compostos bisfenol A e alquifenóis em uma ETE do estado do Rio de Janeiro. Após o tratamento, observou-se que não houve remoção significativa dos estrógenos. Para o bisfenol A e alquifenóis, a remoção foi de aproximadamente 80% do valor inicial da concentração dos compostos.

Pessoa et al. (2014) compararam o método da lagoa de estabilização com o método do lodo ativado em ETEs do estado do Ceará. Dentre os compostos estudados (hormônios), o índice de remoção das lagoas de estabilização foi de 44%, enquanto que na ETE com lodo ativado a remoção foi maior que 95% da concentração inicial do composto.

A eficiência de remoção de fármacos, estrógenos e bisfenol A foi analisada em uma ETE na cidade de Belo Horizonte, MG que utilizava o método dos reatores UASB por Queiroz et al. (2014). Apesar de esse método ter um baixo custo operacional e ser muito eficiente para compostos orgânicos, a remoção na ETE foi considerada ineficiente para todos os compostos estudados.

2.3 ESTUDOS DE COMPOSTOS EMERGENTES EM OUTROS PAÍSES

Sacher et al. (2001) na Alemanha, analisaram amostras para determinar 60 tipos de fármacos em águas subterrâneas na região, incluindo tranquilizantes, β -

bloqueadores, antibióticos, antiepilépticos, entre outros. Das 105 amostras, 39 delas mostraram contaminação por algum tipo de fármaco. Dentre os compostos que mais foram encontrados no estudo, citam-se a carbamazepina, diclofenaco e sulfonamida.

Reddersen et al. (2002) estudaram concentrações de fanezona e seus metabólitos em águas subterrâneas e águas tratadas em Berlim, Alemanha. Concentrações acima de 1 mg/L foram encontradas em amostras de água subterrânea, sendo que a origem da contaminação foi atribuída a uma fábrica de medicamentos localizada a norte da cidade de Berlim.

Marchese et al. (2003) adquiriram dados de concentração de analgésicos que podem ser comprados sem prescrição médica, como ibuprofeno, naproxeno, e diclofenaco. O composto ibuprofeno obteve as maiores concentrações em águas não tratadas. Boyd et. al., (2003) detectaram a presença de naproxeno e ácido clofíbrico em águas superficiais nos estados da Luisiana, EUA e Ontario, Canada na ordem de 22 – 107 ng/L. No entanto, medicamentos como Ibuprofeno e fluoxetina não foram encontrados no estudo.

Larsson et al. (2007) estudaram amostras de efluentes na região de Patancheru, Índia, que é considerada uma das maiores regiões de fabricação de medicamentos do mundo. As concentrações de fármacos obtidas no trabalho foram extremamente altas, chegando a 31,000 µg/L.

O comportamento de 166 diferentes tipos de compostos emergentes foi analisado por Cabeza et al. (2012) em águas subterrâneas e águas tratadas na cidade de Barcelona, Espanha. O aquífero confinado da região do estudo é recarregado artificialmente com águas oriundas de tratamento nas quais foram encontrados 38 tipos de fármacos, 9 tipos de pesticidas e 9 diferentes produtos de higiene pessoal. Analisando a água do aquífero, foi possível notar que alguns desses compostos não estavam presentes nas águas subterrâneas, ou seja, de alguma maneira foram degradados no ambiente após a injeção. O estudo também encontrou nas águas subterrâneas 10 compostos que não estavam presentes nas águas tratadas, mostrando que o aquífero tem outras fontes de contaminação.

Avisar et al. (2009) analisaram o antibiótico sulfametoxazol em uma região próxima de Tel Aviv, Israel, em um aquífero livre. O aquífero é recarregado com água proveniente de plantas de tratamento. Amostras de água foram retiradas em profundidades de 28m, encontrando o composto em concentrações de até 37ng/L, mostrando que os compostos ainda estão presentes na água consumida pela população.

Batt et al. (2006) estudaram amostras de poços tubulares que são utilizados para consumo próprio da população no estado de Idaho, Estados Unidos. Os poços se encontram a jusante de um centro operação concentrada de alimentação animal, onde antibióticos são largamente utilizados para promover o crescimento. As águas subterrâneas mostraram-se contaminadas com antibióticos veterinários (sulfonamidas). Também foram observadas elevadas concentrações de nitrato e amônia nas amostras.

Ferrari et al. (2003) estudaram o comportamento de carbamazepina, ácido clófrico e diclofenaco em águas na região compreendida por França, Suécia, Grécia e Itália. Dentre os compostos estudados, a carbamazepina mostrou-se como o mais tóxico a população humana, uma vez que apresentou as maiores concentrações, tanto em efluentes brutos, como em amostras tratadas após a ETE.

Em um estudo realizado no rio Mankyung, Coréia do Sul, Kim et al. (2009) analisaram amostras de 11 tipos de fármacos, incluindo ibuprofeno, carbamazepina, propranol, entre outros. Dentre os cinco pontos de coleta de amostra analisados, aquele localizado após a estação de tratamento foi o que apresentou maiores concentrações dos compostos químicos. Com isso, foi confirmada a ineficiência da ETE para retirar os fármacos das águas, sendo o destino final destes a água de consumo utilizada pela população.

Resíduos de fármacos foram encontrados em águas superficiais de efluentes de uma ETE em países como Estados Unidos e Alemanha. Dentre os principais anti-inflamatórios estudados, estão diclofenaco, ibuprofeno e resíduos de fenazona. Os compostos analisados permanecem em água mesmo após o tratamento na ETE, mostrando que o sistema de tratamento não é eficaz (Mulroy, 2001).

Brown et al. (2006) observou o comportamento de 11 tipos de antibióticos em efluentes oriundos de hospitais e residências na região de Albuquerque, Novo México, EUA. Aproximadamente 60% das amostras apresentaram ao menos 1 antibiótico, sendo que mais de 25% das amostras continham no mínimo três tipos diferentes de antibióticos. Após o tratamento na ETE, as amostras apresentaram uma redução na concentração dos fármacos de até 77%, mas ainda assim, mostrando que os fármacos ainda ficam contidos na água.

Muitos fatores podem interferir na modificação da concentração de fármacos nas ETEs. Essas diferenças nas concentrações podem ser observadas quando comparado o efluente bruto e o efluente tratado. Stumpf et al. (1999) mostraram que cerca de 80% do naproxeno que estava em amostras de efluentes brutos não se encontrava no efluente tratado. Nakada et al. (2006) mostra que a retirada do Naproxeno variou de 0 a 80% em ETE na cidade de Tóquio. Compostos como a carbamazepina, por ter uma baixa hidrofobia, teve um baixo índice de retirada, enquanto que o ibuprofeno, que apresenta alta hidrofobia, foi praticamente todo retido na ETE (Figura 4).

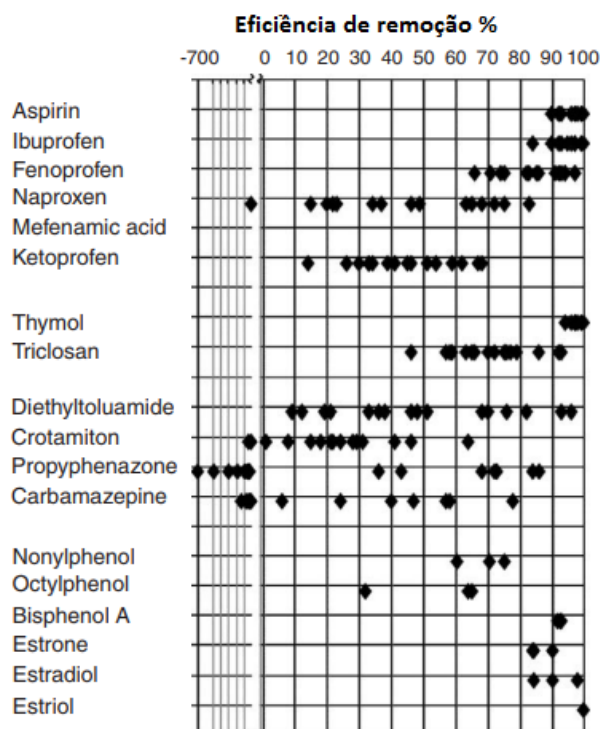


Figura 4 - Eficiência de remoção dos fármacos em ETE na cidade de Tóquio (Modificado de Nakada *et al.*, 2006)

Para o composto ibuprofeno, Carballa et al. (2004) verificou em uma ETE na cidade de Galícia, Espanha que 70% foi retirado do efluente. Sui et al. (2010) utilizaram 10 tipos diferentes de fármacos para testar a eficiência de uma ETE na cidade de Pequim, China. No estudo, foram testados métodos convencionais e métodos avançados de retirada dos compostos dos efluentes. Os métodos convencionais, de maneira geral, mostraram-se ineficientes na remoção dos fármacos.

2.4 TRANSPORTE DE FÁRMACOS EM ÁGUA E SOLOS

Quando um contaminante é introduzido no ambiente, vários tipos de processos físico-químicos podem ocorrer. O tipo de processo que ocorrerá em um determinado composto vai depender de suas características físico-químicas como solubilidade em água, pressão de vapor, Constante de Henry Coeficiente de partição octanol-água, coeficiente de partição água-solo (K_{oc}), e o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}). (Schwarzenbach *et al.*, 1993). Geralmente, os contaminantes emergentes são absorvidos pelos mais diversos tipos de organismos e podem sofrer reações metabólicas. No entanto, uma grande quantidade dessas substâncias originais e seus metabólitos são excretados pelos organismos, sendo frequentemente encontrados no esgoto doméstico.

Richardson et al. (1985) descreve três principais destinos possíveis para os contaminantes emergentes. No primeiro caso, o composto pode ser biodegradável, ou seja, mineralizado a gás carbônico e água, como por exemplo, o ácido acetilsalicílico; no segundo caso, pode passar por algum processo metabólico ou ser degradado parcialmente, como as penicilinas; por último, o composto pode ser persistente no ambiente como o clofibrato. No entanto, pouco se conhece sobre as rotas de muitos compostos no meio ambiente. Os antibióticos, por exemplo, podem ser utilizados na criação de gado e porcos, podendo de alguma maneira contaminar solos e águas superficiais e subterrâneas. Outro tipo de contaminação pode ocorrer por meio do uso do lodo proveniente das ETE na agricultura. Além disso, se tem conhecimento de que muitos fármacos provenientes de indústrias farmacêuticas que são depositados em aterros sanitários são possíveis contaminantes para os solos.

Halling-Sorensen et al. (2003) descrevem que cerca de 30% dos fármacos desenvolvidos são lipofílicos, ou seja, tendem a sedimentar-se em ambientes aquáticos ou ser transferidos para a fase biótica. O estudo também mostra que os compostos emergentes podem também contaminar sedimentos e solos, principalmente em regiões onde há predominância de pecuária.

O tipo de argilomineral presente no solo é determinante para que ocorra ou não a sorção de um contaminante. Pinck et al. (1961) mostra que antibióticos podem formar complexos com montmorilonitas, vermiculitas, ilitas e caulinitas. Alguns compostos são instáveis na presença de argilas alcalinas, já outros compostos são estáveis. O fármaco bacitracin (antibiótico) teve baixa absorção com ilitas e vermiculitas, uma vez que é uma substância de carga neutra. Já outros tipos de fármacos podem agir como um cátion em solução ácida, sendo adsorvidos mais facilmente pelas argilas. Além disso, ilitas e caulinitas tendem a adsorver menos as partículas por serem minerais não-expansivos, e por consequência, terem menos capacidade de troca catiônica. Já as bentonitas e montmorilonitas possuem capacidade de troca maior (Hillel et al., 1980).

Cheftz et al. (2008) realizaram um estudo de laboratório em uma amostra de solo uniforme de 25 cm a fim de compreender a passagem dos contaminantes emergentes através desse meio. Como resultado, notou-se que os fármacos como o diclofenaco tendem a ficar retidos em solos com quantidades maiores de matéria orgânica, quando comparado a outros tipos de solos.

Zentner et al. (2015) analisaram o comportamento de fármacos e produtos de higiene pessoal através da zona de vadosa de uma determinada área com espessura de 27 metros. Nessa região, é utilizada água de reuso oriunda de uma ETE para fins de irrigação. Com base em 6 furos realizados, foi concluído que tanto os fármacos quanto os produtos de higiene pessoal conseguem penetrar uma camada espessa e estar presente em águas subterrâneas.

Candela et al. (2010) observaram o comportamento do composto glifosato. As análises foram realizadas em solos oriundos de granitos intemperizados em condições de irrigação e não- irrigação. O composto foi encontrado em profundidades superiores a 0,5m em ambos cenários, sendo que o esperado, baseado no coeficiente

de retardação do elemento era de aproximadamente 0,05m. A passagem do composto pelo solo foi atribuída ao baixo conteúdo de argilas e matéria orgânica do mesmo, fatores esses que tendem a reter os contaminantes (Sprankle, 1975).

2.5 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA ANÁLISE DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Muitos métodos analíticos para a análise de contaminantes emergentes são reportados na literatura. No entanto, a análise principalmente em meio aquoso necessita de técnicas analíticas muito sensíveis e com limites de detecção muito baixos para se obter concentrações na ordem de ng/L. Hao et al. (2007) faz uma síntese dos métodos que existem para se estudar as concentrações de fármacos, sendo que todos os métodos em questão envolvem técnicas de cromatografia.

2.5.1 Cromatografia associada a espectrometria de massa

Por definição, cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada pela distribuição desses componentes em duas fases - móvel e estacionária (Vekey, 2001).

Técnicas de cromatografia podem ser combinadas com diferentes sistemas de detecção, como por exemplo, espectrômetros de massa. A união da cromatografia com o espectrômetro é muito útil, pois reúne a seletividade e eficiência de separação dos métodos de cromatografia com as informações que podem ser obtidas via espectrometria (Vekey, 2001). Além disso, com a espectrometria, é possível reconhecer elementos com concentrações muito baixas na solução.

Contaminantes emergentes são geralmente determinados utilizando cromatografia líquida ou cromatografia gasosa associada aos espectrômetros. As propriedades físico-químicas dos compostos serão determinantes no tipo de cromatografia adotada no estudo (Radjenovic et al., 2007).

Como muitos dos contaminantes emergentes são voláteis, a análise por cromatografia gasosa torna-se mais difícil. No entanto, Verenitch et al. (2006) mostra que é possível realizar o processo para determinados compostos químicos. Com o

avanço das técnicas tanto de cromatografia como de espectrometria, cada vez mais tem sido possível detectar contaminantes em concentrações cada vez menores.

A cromatografia líquida juntamente com a espectrometria de massas torna possível a determinação tanto de moléculas com baixa massa atômica como fármacos e agrotóxicos bem como composto com massas atômicas mais elevadas (Moracci, 2008).

Suchara (2007) mostra que a metodologia para o estudo de fármacos no meio ambiente pode ser facilitada aplicando estudos semelhantes a análise de resíduos dos agrotóxicos. Essa metodologia em questão engloba as etapas de 1. Extração do material, 2. Pré-Concentração. 3. Eliminação de interferentes 4. Detecção e quantificação dos analitos.

Segundo Montagner et al. (2017) a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas vem sendo o mais utilizado para análises de compostos emergentes em água tratada no Brasil. Isso ocorre devido à alta detectabilidade e exatidão nas medidas, uma vez que a ordem de grandeza é muito baixa.

A análise de efluentes e de água é precedida por uma preparação que consiste em filtragem com filtro de fibra de vidro de 0,7 μm de porosidade com o objetivo de extrair o material particulado sólido. A seguir o líquido é acidificado com HCl 37% a um pH entre 2 e 3, sendo disposto em cartuchos descartáveis que contém uma resina de poliestireno divinilbenzeno. Os cartuchos são secos com nitrogênio gasoso e o conteúdo é eluído com éter diclorometano-dietil. O produto da eluição é preservado em freezer com temperatura de 20 graus negativos, até a realização da análise com equipamento UHPLC-RID-UV (Ultimate 3000). A quantificação dos compostos é obtida através da construção de curvas de calibração. Todos os procedimentos analíticos preveem a creditação dos métodos com emprego de duplicatas e amostras de branco analítico.

2.5.2 Experimentos de bancada para o estudo de contaminantes emergentes

A presença de contaminantes emergentes em vários meios e principalmente em águas subterrâneas vem, cada vez mais, sendo objeto de novos estudos. Devido

a isso, um conhecimento da distribuição e transporte desses contaminantes, tanto na zona de vadosa como no aquífero, torna-se de grande importância. Além disso, diferentes classes de contaminantes como fármacos e pesticidas, podem apresentar comportamentos muito diferentes (Banzhaf et al., 2016).

O transporte e comportamento dos contaminantes dependem de propriedades físico-químicas dos componentes e do tipo de material do aquífero ou da zona de vadosa. Reações químicas e de biodegradação, precipitação, dissolução são mecanismos que podem alterar a velocidade de transporte do contaminante emergente no meio. Para estudar essas diferenças de comportamento dos contaminantes, experimentos de coluna têm sido utilizados. O princípio básico dos experimentos de coluna para contaminantes emergentes é injetar água no sistema com uma composição específica, incluindo os solutos a serem analisados. Visto que um dos principais objetivos do experimento é observar o comportamento dos contaminantes, primeiramente é colocada uma solução neutra, equilibrada com o substrato do experimento. Após a estabilização dessa primeira solução, o líquido contendo o elemento a ser analisado é acrescentado (Burke et al., 2013).

A Figura 5 apresenta três tipos clássicos de experimentos. Geralmente as colunas são colocadas na posição vertical, permitindo o fluido percolar pela zona de vadosa até alcançar o aquífero. Os experimentos podem ser realizados tanto em solos insaturados, simulando o comportamento do soluto em zona de vadosa, bem como pode ser realizado em uma coluna saturada em água, a qual simula a zona saturada do aquífero. Caso o objetivo do estudo seja estudar alguma característica específica do contaminante em função do tempo, como, por exemplo, taxa de biodegradação, sugere-se colocar várias colunas em série (Banzhaf et al., 2016).

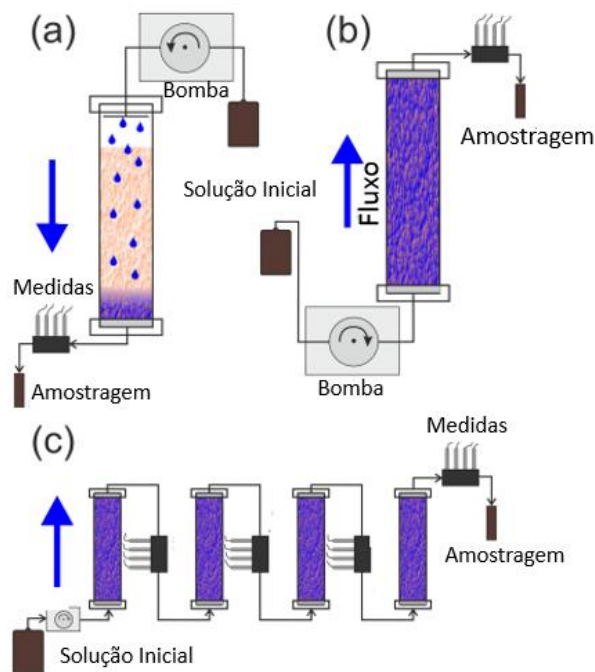


Figura 5 - Esquema mostrando três dos principais tipos de experimentos de bancada. A Experimento em solos insaturados. B experimento em solos saturados em água C colunas ligadas em série para observar a evolução de determinados parâmetros. Modificado de Banzhaf et al. (2016).

Unold et al. (2009) mostra que as colunas geralmente são feitas de aço inoxidável para prevenir qualquer interação do material com o contaminante a ser estudado. Hebig et al. (2017) utiliza material de acrílico para a coluna, uma vez que esse material é inerte para muitos compostos orgânicos. Além disso, as colunas de acrílico permitem ter uma visibilidade maior do processo. Burke et al, (2014) utiliza colunas de PVC, uma vez que o material também é inerte para a maioria dos compostos e tem um custo menor do que os outros materiais citados.

As dimensões das colunas não são padronizadas e variam de acordo com o tipo de estudo a ser realizado. Se a razão diâmetro/comprimento da coluna é pequeno, o fluxo principal na coluna tende a ocorrer preferencialmente nas bordas do experimento. No entanto, se o diâmetro da coluna é muito grande, pode ocorrer dispersão transversal do elemento estudado. Dessa maneira, é sugerida uma razão 1:4 para esse tipo de experimento (Lewis e Sjostrom, 2010).

Em determinados experimentos bombas são utilizadas para que o fluido entre no experimento de maneira constante. Todavia, na maioria dos casos, o fluido é adicionado apenas pela ação da gravidade. Para evitar que o fluido penetre o experimento de maneira heterogênea, uma camada de quartzo bem selecionado é colocada tanto na borda inferior, como na borda superior da coluna (Xu et al., 2010). Para evitar fluxo diferencial nas bordas das paredes, é aconselhável que as mesmas tenham ranhuras, ou seja, não sejam lisas.

A concentração utilizada de contaminante não é normatizada e depende muito do tipo de estudo que está sendo realizado. Banzhaf et al. (2016) mostra que geralmente os estudos utilizam uma média entre 60 ng/l até 2 mg/l. Entretanto, algumas investigações utilizam a concentração real encontrada do contaminante em um corpo d'água ou em uma estação de tratamento, podendo, em algumas vezes, utilizar concentrações ainda maiores.

Existem alguns trabalhos que relatam o comportamento de fármacos no ambiente utilizando experimentos de bancada. Mersmann et al. (2002) estudaram o comportamento de carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno, e ácido clorídrico utilizando um experimento em condições saturadas. Os compostos em questão não sofreram alteração devido a mudanças de Ph, temperatura, oxigênio dissolvido e teor de ferro na água.

Muller et al. (2013) investigaram a influência do carbono total dissolvido no transporte de carbamazepina e do antibiótico sulfametoxazol. Segundo os autores, a carbamazepina tende a ficar retida na presença de matéria orgânica. O sulfametoxazol mostrou não ter relação com o teor de carbono dissolvido. Hebig et al. (2016) encontrou uma forte relação entre o teor de matéria orgânica do solo e a retenção dos fármacos ibuprofeno e carbamazepina. Os autores ainda concluíram que sulfametoxazol e cafeína foram muito degradados na presença da matéria orgânica. A carbamazepina tende a sofrer uma rápida biodegradação principalmente em experimentos sob condições saturadas (Banzhaf et al., 2012, Patterson et al., 2010).

Siemens et al. (2010) observaram o comportamento de naproxeno, ibuprofeno, e diclofenaco em solos não saturados. Segundo os autores, solos com maior teor de

argilominerais presentes tendem a reter mais os compostos do que solos mais ricos em partículas tamanho areia. Salvia et al. (2014) estudaram o comportamento de sulfonamidas, carbamazepina e paracetamol em estudos de coluna em um solo não saturado em água. Os autores afirmam que a retenção dos compostos está diretamente relacionada com o teor e tipo de argila dos solos e com o pH dos mesmos. Quanto maior o teor de argila, maior a retenção dos compostos e quanto menor o pH dos solos, maior a tendência a ocorrer a retenção. Scheytt et al. (2006) observaram que diclofenaco e ibuprofeno possuem características de mobilidade muito similares tanto em colunas saturadas como em colunas instauradas. No entanto, a carbamazepina mostrou ter uma menor sorção em ambientes insaturados do que em ambientes saturados em água.

Para os pesticidas, a maioria dos estudos de coluna foi feita em condições insaturadas, simulando os ambientes originais de agricultura. Bertelkamp et al. (2014) realizou um estudo com o pesticida atrazina sob condições saturadas e concluiu que o composto é persistente no solo, geralmente realizando trocas catiônicas com os minerais presentes no solo. Dousset et al. (2004) estudaram o comportamento dos herbicidas hexazinona e glifosato utilizando experimentos de coluna com solos usados para o cultivo de pinheiros de natal na França. Do total de contaminante aplicado na simulação, a hexazinona teve uma recuperação de 11%, enquanto que o glifosato obteve apenas 0,01%.

3. METODOLOGIA

Para a realização desta tese de doutorado, as atividades foram divididas em quatro etapas, as quais serão listadas a seguir.

3.1 Etapa 1 – Trabalhos Preliminares de Gabinete

Nesta etapa foi realizado o levantamento bibliográfico sobre contaminantes emergentes em várias matrizes ambientais, tanto no Brasil como em outros países. Ainda nesta etapa, foi realizado um estudo da área, compilando dados geológicos, hidrogeológicos, e dados das estações de tratamento de efluentes da região. Além disso, foi realizado um levantamento georreferenciado dos poços de água

subterrânea existentes na área, a partir de informações constantes nos arquivos da Prefeitura Municipal de Porto Alegre, Corsan e CPRM de modo a realizar a escolha dos poços tubulares para a realização do trabalho. Os poços tubulares para a realização das coletas foram escolhidos utilizando os seguintes critérios a) Profundidade e posição dos filtros, sendo que foram escolhidos tanto poços com filtros mais próximos da superfície como poços mais profundos. B) foram escolhidos poços próximos a possíveis fontes de contaminação, como áreas densamente urbanizadas, próximas a hospitais, bem como alguns poços na área rural de porto alegre.

3.2 ETAPA 2 - Trabalhos de campo

3.2.1 Coleta de amostras de solo

Cinco amostras de solo foram coletadas de 0-100 cm de profundidade, horizonte B, em locais de Porto Alegre oriundos dos Granitos Santana, Viamão, Ponta Grossa, Gnaisse Porto Alegre e sedimentos arenosos quaternários. As amostras foram coletadas por meio de amostrador próprio para solo (Figura 6) Além disso, foram realizadas análises químicas dos pelo Laboratório de Solos da UFRGS (Porto Alegre, Brasil) e análises de difratometria de raios X, realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências da UFRGS.



Figura 6 – Amostragem de solo realizada no município de Porto Alegre.

3.2.2 Coleta de amostras de água

Amostras de água subterrânea foram coletadas nos pontos previamente selecionados (Figura 7). As amostras foram coletadas em frascos de vidro âmbar (1 L), previamente lavadas com água ultrapura, etanol (99%) e acetona, e aquecidas a 400°C por 4 horas e em frascos de polietileno para a análise de PFAS. As amostras de água foram refrigeradas a 4°C após a amostragem e analisadas em até 14 dias. Amostras de água subterrânea foram coletadas em 20 locais. Além disso, para o artigo 2, foram realizadas oito coletas de pontos de água superficiais no rio Guaíba e em determinados afluentes utilizando um barco (Figura 8).



Figura 7 – Amostragem de água subterrânea.



Figura 8 – Amostragem de água superficial.

3.3 Etapa de laboratório

As etapas de laboratório foram divididas entre A) Experimentos de bancada B) Cromatografia Líquida (LC) combinada com Espectrometria de Massa.

3.3.1 Experimentos de bancada

Os experimentos de lixiviação foram realizados no laboratório de hidrogeoquímica da UFRGS. O ensaio foi adaptado do guia da OECD No. 312 (Leaching in Soil Columns). Foram construídas colunas de PVC com 30 cm de altura e 5,0 cm de diâmetro interno. Ranhuras foram feitas internamente para evitar fluxo diferencial nas bordas das paredes. Lã de vidro foi colocada no fundo de cada coluna para evitar a perda de material, coberta por uma camada de 5 cm de areia quartzosa, fina. As colunas foram então preenchidas com solo adicionando-se pequenas porções.

Cada solo foi saturado com uma solução 0,01M de CaCl_2 em água destilada. Após drenagem da coluna por 24h, os contaminantes foram aplicados pela parte superior, utilizando 5 ml de uma solução mista 10 mg L^{-1} diluída em metanol contendo atrazina, simazina, ametrina, tebutiuron, 2,4-D, fipronil e diclofenaco (Figura 9). O experimento de lixiviação começou 24 horas após a aplicação dos contaminantes. O volume de 250 mL de chuva simulada foi aplicado em cada coluna por 48 horas por meio de bomba peristáltica (Figura 10).

Após o processo de lixiviação, os solos foram retirados das colunas e separados em cinco segmentos de cinco centímetros cada. Cada segmento de solo foi analisado e o lixiviado coletado após 24 horas e novamente após 48 horas. O experimento das colunas foi operado em uma sala escura climatizada (20°C). Após esse processo, as amostras foram encaminhadas para o Laboratório de Química Ambiental (LQA) da UNICAMP, Campinas, Brasil para análises de LC-MS.



Figura 9 – Aplicação dos contaminantes nas colunas de solo.



Figura 10 - Estrutura montada para o experimento de lixiviação.

3.3.2 Análises Químicas

As análises químicas para determinação dos contaminantes emergentes tanto em solos como em águas superficiais e subterrâneas foram realizadas por meio de cromatografia líquida associada a espectrometria de massas (LC-MS). As análises para os artigos 1 e 3 foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental (LQA) da

UNICAMP, Campinas, Brasil. As análises para o artigo 2 foram realizadas pela empresa Mériux NutriSciences, Piracicaba, São Paulo, Brasil.

3.3.3 Análises geoestatísticas

Pesquisas envolvendo hidrogeologia, usualmente envolvem o estudo de grandes conjuntos de dados hidrogeológicos e/ou hidrogeoquímicos. Para uma maior representatividade, geralmente são utilizadas técnicas geoestatísticas como a análise de componentes principais (ACP) (Cloutier et al., 2008; Owen & Cox, 2015;). Porém, essa metodologia permite correlacionar apenas parte dos parâmetros entre si de maneira simultânea. Dessa maneira, entre outras técnicas de inteligência artificial, os mapas auto-organizáveis (SOM – *self-organizing maps*), proposto por Kohonen (1982), têm sido cada vez mais utilizados para o estudo de aquíferos (Choi et al., 2014; Wagh et al., 2018). O SOM faz parte de um conjunto de modelos computacionais controlados por algoritmos em uma relação específica de equações matemáticas organizadas em uma rede sequencial.

Os resultados obtidos por meio de SOM são representações, geralmente bidimensionais, que mantêm a topologia original dos dados, ajustada após um número específico de etapas, em que a cada etapa é organizada uma melhor relação entre os parâmetros dos dados de entrada (Kohonen, 2013). Essas representações podem ser geradas para cada parâmetro utilizado. Dessa maneira, torna-se possível a comparação simultânea de todos os parâmetros entre si.

Basicamente, o método é iniciado com a definição do tamanho de uma rede de neurônios, dispostos geometricamente em linhas e colunas, representada visualmente por um plano de componentes. A partir de uma sequência de passos iterativos, a posição de cada célula é ajustada nos neurônios, organizada de maneira que elementos com similaridade em seus atributos são aproximados na rede, aproximando-os na vizinhança ou até mesmo posicionando-os no mesmo neurônio (Kohonen, 1990). O método do SOM foi utilizado durante a realização do artigo 3 para a correlação dos parâmetros estudados.

3.4 Etapa 4 – Interpretação dos resultados e elaboração de artigos científicos

Durante essa etapa, foram interpretados os dados obtidos durante o trabalho e foram elaborados três artigos científicos submetidos em revistas QUALIS CAPES A.

4. ASPECTOS GERAIS, GEOLÓGICOS E HIDROGEOLÓGICOS DA ÁREA DE ESTUDO

Porto Alegre é a capital do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil e possui uma área de aproximadamente 480 Km² (Figura 11). A população do Município é de aproximadamente 1.500.000 habitantes, sendo que a zona metropolitana de Porto Alegre, que consiste em 30 municípios, tem uma população de mais de 4.500.000 habitantes (CENSO, 2010).

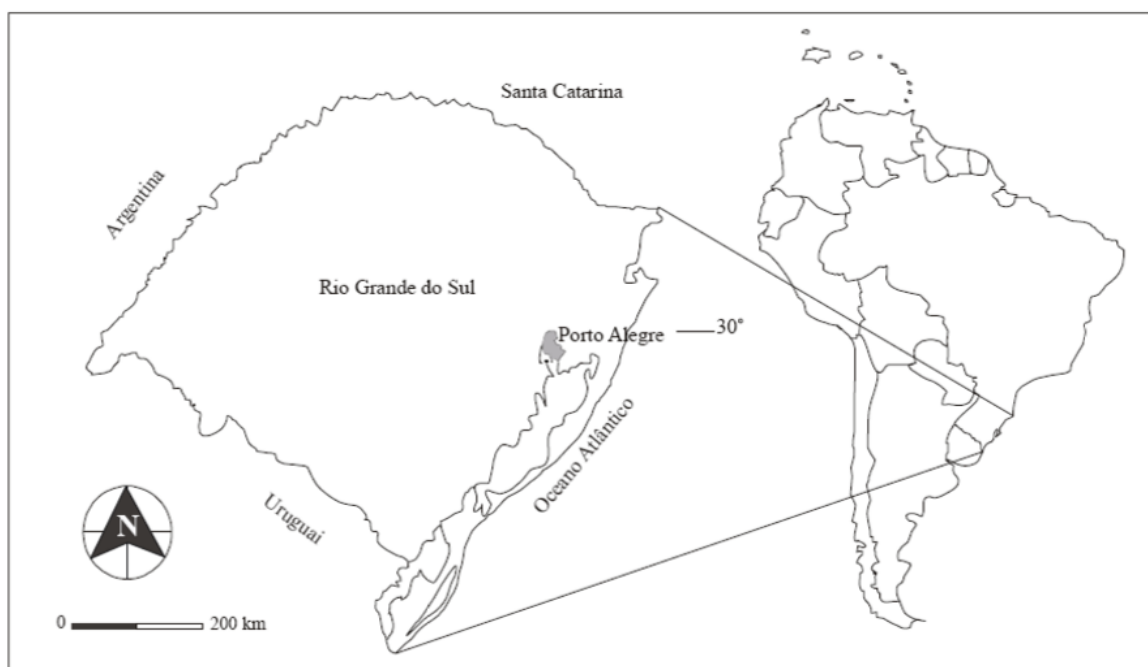


Figura 11 – Mapa de localização da área de estudo.

4.1 Geologia da região

O município de Porto Alegre encontra-se na área do denominado Batólito de Pelotas, o qual consiste em múltiplas injeções magmáticas (Fragoso César et al., 1986). A geologia da região pode ser representada por dois domínios, sendo o embasamento cristalino Pré-Cambriano e a cobertura sedimentar Cenozóica.

O embasamento Pré-Cambriano consiste em granitos e gnaisses que muitas vezes são intrudidos por diques ácidos a básicos. Os granitos e gnaisses são divididos em seis unidades litológicas distintas: Gnaiss Porto Alegre, Granito Viamão, Granito independência, Granito Canta Galo, Granito Ponta Grossa e Granito Santana (Philipp, 2008). As unidades mais antigas do batólito são o Granito Viamão e Granito Independência, os quais são cortados pelo Granito Canta Galo, Granito Santana e Granito Ponta Grossa (Figura 12) (Philipp et al., 2004).

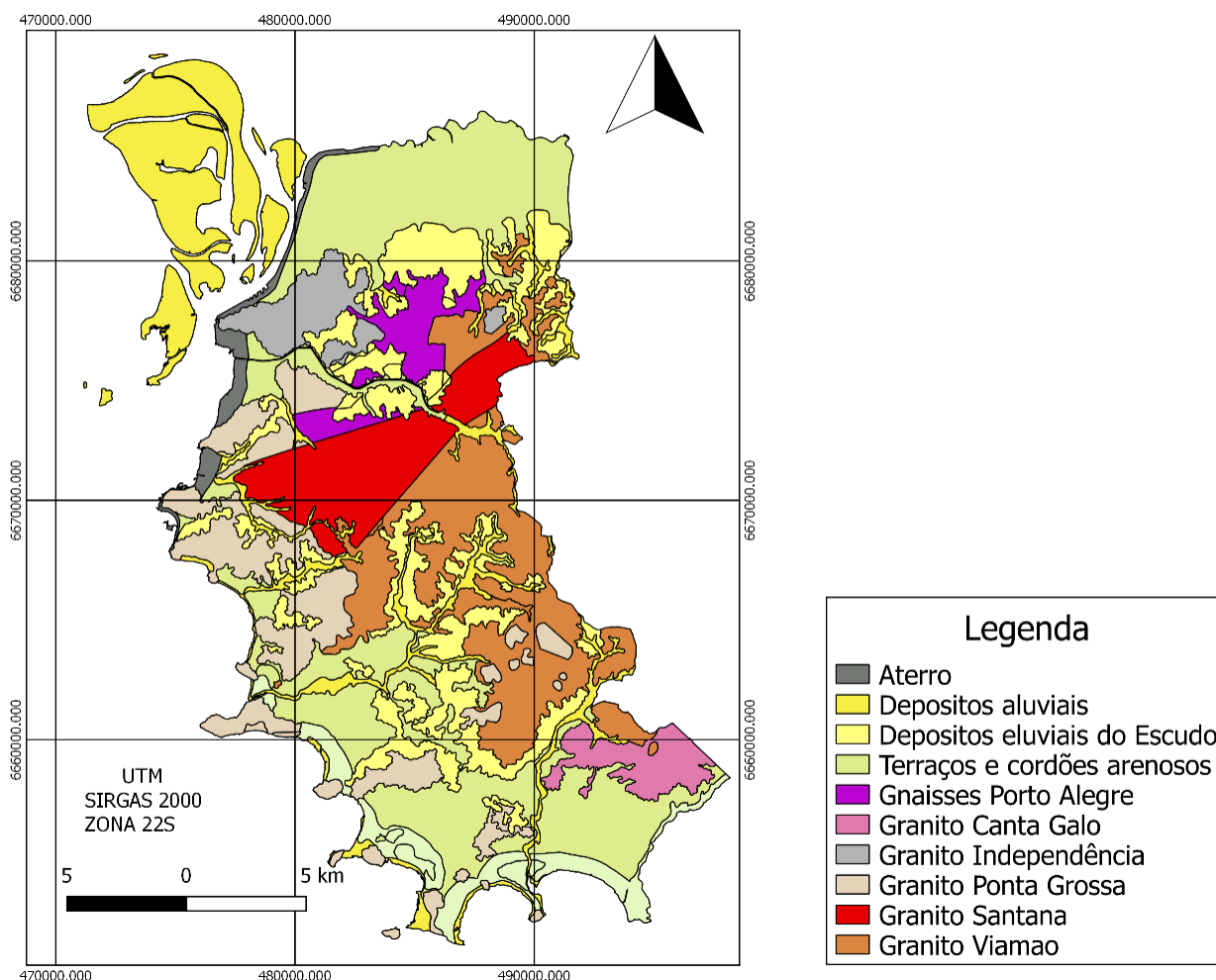


Figura 12 - Mapa geológico do município de Porto Alegre.

4.1.1 Gnaisses Porto Alegre

O Gnaiss Porto Alegre consiste em uma rocha de composição monzogranítica a granodiorítica com bandamento irregular e descontínuo marcado pela alternância de bandas quartzo-feldspáticas com bandas máficas compostas basicamente por

biotitas. Esta unidade possui forma alongada na direção nordeste–sudeste e muitas vezes pode aparecer como xenólitos nos Granitos Independência e Viamão.

4.1.2 Granito Viamão

O Granito Viamão constitui a mais extensa litologia aflorante no município de Porto Alegre e é classificado como um biotita Monzogranito. A rocha apresenta fenocristais tabulares de plagioclásio e possui uma foliação bem marcada pela orientação desses fenocristais. Esta unidade tem sido muito utilizada como material de construção civil, principalmente para a fabricação de material para calçamentos.

4.1.3 Granito Independência

O granito Independência apresenta textura equigranular média a grossa, composto essencialmente por feldspato potássico, quartzo e plagioclásio e biotita em menor proporção. Localmente, ocorrem fenocristais de feldspatos imersos na matriz. Composicionalmente, o Granito Independência é representado por sienogranitos com termos monzograníticos. A litologia foi muito utilizada em obras de construção civil, principalmente como embasamento para construções.

4.1.4 Granito Canta Galo

O Granito Canta Galo apresenta cor rosa claro, estrutura maciça e textura subafírica grossa com alguns fenocristais de feldspato potássico. É classificado como um sienogranito, e se apresenta alongado na direção NE. Por estar geralmente muito alterado, o granito canta galo é uma boa fonte de saibro no município de Porto Alegre.

4.1.5 Granito Ponta Grossa

Granito Ponta Grossa é representado por pequenos corpos arredondados, geralmente com grau de alteração bastante elevado. É classificado com um sienogranito de coloração avermelhada, apresentando estrutura maciça. O Granito foi muito utilizado na construção civil como pedra de alicerce e de calçamento.

4.1.6 Granito Santana

O Granito Santana é classificado como um ortoclásio–microclínio granito, com textura equigranular média a grossa, composto basicamente por feldspato potássico, quartzo, plagioclásio e biotita. Apresenta uma foliação bem definida pela orientação do feldspato potássico e biotita, sendo que em zonas mais deformadas pode ocorrer o alongamento dos grãos de quartzo. Nas extremidades da intrusão granítica ocorrem regiões com intensa deformação, onde a rocha passa a adquirir textura protomilonítica. O Granito Santana é muito utilizado para a fabricação de britas, sendo as principais pedreiras da região localizadas nesta litologia.

4.1.7 Diques

Os diques correspondem a porções tardias do magmatismo da região. Ocorrem na forma de enxames de diques paralelos com até 20 metros de espessura, e ocorrem preferencialmente nos contatos com o Granito Santana. Apresentam composição predominantemente ácida, na sua maioria riolítica, mas também ocorrem diques básicos. Tanto os diques ácidos como os básicos são amplamente utilizados para pavimentação de calçadas.

4.1.8 Cobertura sedimentar cenozoica

Os depósitos sedimentares cenozoicos são representados por sedimentos de leques aluviais, depósitos de lagunas e barreiras marinhas, depósitos flúvio–lacustres e depósitos aluvionares atuais. Petrograficamente, as fácies incluem diamictitos, conglomerados, arenitos e lamitos.

4.2 Hidrogeologia da região

Na área de estudo, ocorrem dois sistemas aquíferos principais, o Sistema Aquífero Fraturado Pré–Cambriano/SAFP e o Sistema Aquífero Poroso Cenozóico/SAPC (Figura 13) (Roisenberg, 2001).

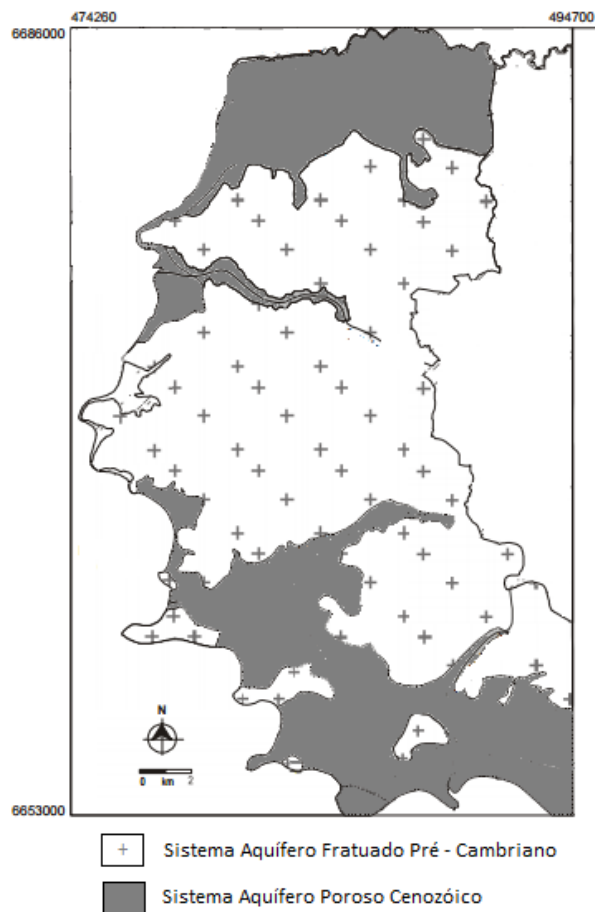


Figura 13 - Mapa hidrogeológico do município de Porto Alegre.

4.2.1 Sistema Aquífero Fraturado Pré-Cambriano

O sistema Aquífero Fraturado Pré-Cambriano (SAFPC) está inserido na área dos granitoides do município e abrange cerca de 65% da área de estudo (Roisenberg et al., 2003). Este aquífero apresenta grande heterogeneidade hidrogeológica no qual ocorre um sistema predominante de fraturas de direção NW, com menor incidência de direções NE. Quimicamente, as águas do aquífero apresentam elevados teores de fluoreto, bicarbonato e cálcio. As elevadas concentrações desses elementos são atribuídas à dissolução de fluorita e calcita, que ocorre principalmente ao longo de fraturas (Viero et al., 2009).

As águas do aquífero fraturado podem ainda sofrer influência de capas de alteração intempérica e de depósitos de leques aluviais que o recobrem. Além disso, há a possibilidade de formação de um aquífero granular acima do fraturado. Esse aquífero granular pode ainda não ter ligação com o fraturado em áreas onde há baixo

grau de fraturamento ou fraturas preenchidas. O SAFPC apresenta nível estático com profundidade média de 7,2 metros, enquanto o nível dinâmico apresenta um valor médio de 54,7. A vazão média dos poços no aquífero é de 3,8 m³/h (Roisenberg, 2003).

Quimicamente, as águas subterrâneas são classificadas como bicarbonatadas cálcico – sódicas a sódicas. Quando ocorre mistura com as águas do Sistema Aquífero poroso cenozoico, as águas são caracterizadas, em sua maioria, de composição cloretada–bicarbonatada–cálcico–sódica (Ramage et al., 2005).

4.2.2 Sistema Aquífero Poroso Cenozóico

O Sistema Aquífero Poroso Cenozóico consiste em depósitos aluviais, lagunares, flúvio–lacustres e aluvionares resultantes de eventos transgressivos e regressivos da linha de costa e abrange cerca de 35% da região do município de Porto Alegre.

Os sedimentos inconsolidados que formam o aquífero são constituídos basicamente por areias médias a grossas, arcoseanas, intercaladas com lentes siltico– areno–argilosas com elevados níveis de matéria orgânica. O aquífero em questão é, em sua maioria, livre sendo que pode ser semi-confinado em algumas áreas.

O nível estático possui em média 4,9 metros, já o nível dinâmico se encontra geralmente em 12 metros. As águas subterrâneas do aquífero são classificadas como sódico-cloretadas, transicionando até cálcico- sódico-bicarbonatadas. Por serem salobras a salgadas, as águas do SAPC podem ser consideradas de má qualidade (Roisenberg et al., 2003).

4.3 Estações de tratamento de efluentes da área de estudo

No município de Porto Alegre estão localizadas 11 unidades de tratamento de esgoto (Serraria, Sarandi, São João-Navegantes, Belém Novo, Ipanema, Lami, do Bosque, Esmeralda, Nova Restinga, Parque do Arvoredo, Rubem Berta) (DMAE, 2021). Todas as ETEs citadas utilizam um ou mais dos seguintes processos de tratamento: Lodo ativado, Biodigestor de fluxo ascendente, lagoa de estabilização e lagoas de purificação biológica com plantas macrófitas. No entanto, apenas 51 % do esgoto do município recebe o correto tratamento (DMAE 2021).

5. RESUMO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS, INTERPRETAÇÕES DESENVOLVIDAS NOS ARTIGOS E DISCUSSÃO INTEGRADORA DOS RESULTADOS

A seguir será apresentado o resumo dos principais resultados obtidos nos artigos elaborados, assim como as interpretações com maior relevância de cada artigo. É importante ressaltar que ainda não havia registro de dados na literatura sobre o comportamento de contaminantes emergentes em solos oriundos da região em estudo, nem resultados de contaminantes emergentes em águas subterrâneas no município de Porto Alegre, bem como de estudos detalhados de PFAS em águas superficiais.

O estudo do comportamento de contaminantes emergentes em diferentes solos da região em estudo é essencial para melhor subsidiar os dados obtidos em águas subterrâneas, uma vez que o transporte e o comportamento dos contaminantes dependem de propriedades físico-químicas dos compostos e do tipo de material do aquífero. Dessa maneira, a mobilidade de contaminantes emergentes (pesticidas e farmacêuticos) em diferentes tipos de solo foi estudada através de experimentos de coluna. Os contaminantes apresentaram maior mobilidade no solo oriundo de sedimentos quaternários, atingindo a profundidade máxima da coluna em concentrações relativamente elevadas, quando comparadas aos demais tipos de solos. Este solo quaternário é constituído por sedimentos arenosos bem selecionados com baixa concentração de minerais argilosos, favorecendo o transporte de contaminantes. Em contrapartida, no solo do Granito Santana, os contaminantes apresentaram menor mobilidade, ou seja, ficaram retidos principalmente nos primeiros 5 cm da coluna. Esses resultados estão de acordo com os encontrados por Salvia et al. (2014) e Siemens et al. (2010) que atribuem a maior retenção de contaminantes emergentes nos solos a fatores como o grau de seleção dos materiais sedimentares e teores de sedimentos finos.

Outra consideração importante é o efeito do pH do solo. Siemens et al. (2010) demonstraram que o pH mais elevado dificulta a retenção dos compostos. Nos solos derivados dos granitos de Porto Alegre, o pH médio é 4.2, enquanto que nos solos quaternários o pH analisado é de 6.7, o que contribui para maior lixiviação dos contaminantes. Sob condições de pH mais elevado, o grupo hidroxila que está ligado

à superfície dos minerais argilosos sofre dissociação, resultando em balanço de carga negativo. Além disso, para a caulinita, condições de pH maiores que 4 podem gerar um balanço de carga negativo, criando forças de atração que aumentam a capacidade de retenção de herbicidas básicos (Oliveira Júnior & Regitano, 2009). No solo do Granito Viamão, que apresenta maior teor de caulinita, os herbicidas básicos simazina, atrazina e ametrina apresentaram as maiores concentrações nos primeiros 5 centímetros da coluna, quando comparados aos demais solos.

O pH do solo também é um fator determinante no mecanismo de sorção de compostos ionizáveis ácidos. Esses compostos se dissociam na forma aniônica e podem ser repelidos devido a cargas negativas do solo, diminuindo a capacidade de retenção do solo. Essa influência foi observada pela maior mobilidade do herbicida 2,4-D (ácido fraco) no solo quaternário, que possui pH consideravelmente mais elevado que os demais solos da região.

Em síntese, a simazina apresentou mobilidade moderada em todos os solos, exceto no solo do Gnaisse Porto Alegre, onde o comportamento foi levemente móvel. A ametrina apresentou comportamento pouco móvel em todos os solos analisados, com exceção do solo do Granito Santana, onde teve mobilidade extremamente baixa. O tebutiuron apresentou mobilidade moderada em todos os solos. O fipronil demonstrou imobilidade no solo do Granito Santana e comportamento móvel no quaternário. O diclofenaco, por outro lado, foi imóvel em quase todos os solos e móvel no solo quaternário. Nas amostras de lixiviado, os contaminantes não estavam presentes, ou seja, estavam completamente retidos na coluna do solo. Assim, o tebutiuron é o composto mais suscetível a contaminar os aquíferos, uma vez que este composto apresenta mobilidade consistente em quatro dos cinco solos estudados. Também é importante notar que o diclofenaco, medicamento amplamente utilizado no Brasil, possui mobilidade significativa no solo quaternário.

Um total de 23 tipos de contaminantes emergentes incluindo fármacos, pesticidas e hormônios foram estudados em águas subterrâneas no município de Porto Alegre. Todos os 23 compostos foram detectados em pelo menos uma amostra de água subterrânea. Os agrotóxicos hexazinona, simazina, tebutiuron, tebuconazol, ametrina, atrazina e produtos de degradação da atrazina (2-hidroxiatrazina,

deetilatrizona e deisopropilatrizona) foram detectados em mais de 90% das amostras, sendo que a maioria desses pontos de coleta encontram-se em áreas urbanizadas. A literatura mostra que pesticidas como simazina, atrazina, carbofuran, 2,4-D, diuron, imidacloprid e malathion são comumente encontrados em ambientes urbanos, o que está de acordo com os resultados deste trabalho.

Alguns compostos encontrados em águas subterrâneas também foram identificados em estudos anteriores sobre águas superficiais na cidade de Porto Alegre. Com exceção da cafeína, todos os outros compostos encontrados eram pesticidas. 2,4-D, tebuconazol e diuron apresentaram concentrações mais altas nas águas subterrâneas do que em resultados de águas superficiais encontrados em trabalhos anteriores realizados na área. De acordo com suas propriedades físico-químicas, o tebuconazol e o diuron apresentam solubilidades médias em água e baixos valores de K_{OC} . Assim, embora sejam considerados pouco móveis no solo, as maiores concentrações em águas subterrâneas encontradas neste trabalho podem estar associadas às características do solo oriundo de sedimentos quaternários como baixo teor de minerais argilosos e elevado grau de seleção. Os resultados obtidos para o 2,4-D estão de acordo com os obtidos nos experimentos de coluna, que demonstraram certa facilidade do composto em permear a coluna e, dessa maneira, contaminar as águas subterrâneas.

A maior parte da detecção de CEs ocorreu no aquífero poroso na porção norte da área. Este aquífero é formado principalmente por sedimentos não consolidados compostos por areias médias a grossas, permitindo que esses contaminantes sejam lixiviados de forma mais eficiente. Por outro lado, o aquífero fraturado é recoberto por sedimentos argilosos e siltosos, o que pode dificultar o processo de contaminação. No entanto, também existem algumas amostras contaminadas no aquífero fraturado, mas esses locais são nascentes naturais. Por serem nascentes rasas, a contaminação, mesmo no aquífero fraturado, pode ser facilitada.

O tebuconazol apresentou concentração máxima de 363 ng L⁻¹ em um poço situado na área urbana do município e foi detectado em 100% das amostras. Este fungicida é um dos mais utilizados no mundo e é frequentemente reportado em altas concentrações em zonas não agrícolas. A cafeína foi detectada em 90% das

amostras, com concentração máxima de 71 ng L⁻¹. Na região do estudo, a população tem o hábito de tomar diariamente chimarrão, que tem a cafeína como componente. Além disso, a cafeína está presente no café e em diversos medicamentos tomados pela população local. Esses aspectos poderiam justificar as elevadas concentrações de cafeína encontradas nas águas subterrâneas. Isso está de acordo com Machado et al. (2016) que encontraram cafeína em concentração de até 1000 ng L⁻¹ nas águas superficiais do município, valores 10x maiores que de outras capitais estaduais. A cafeína tem sido utilizada como indicador de impactos antropogênicos e atividade estrogênica e também foi correlacionada com a presença de outras classes de CEs, como os fármacos (Montagner et al., 2014).

A contaminação antrópica também pôde ser observada nos resultados obtidos de concentrações dos hormônios progesterona e testosterona que foram detectados em mais de 50% das amostras de águas subterrâneas neste trabalho. Essas concentrações de cafeína e hormônios encontradas nas águas subterrâneas devem estar associadas ao fato de que menos de 60% do esgoto coletado é tratado em Porto Alegre. Isso contribui significativamente para a contaminação, uma vez que esses compostos são descartados diretamente no meio ambiente.

O carbofurano é um inseticida muito utilizado em plantações, como cana-de-açúcar, café, banana e frutas vermelhas. Este composto foi encontrado em 30% das amostras, embora esteja proibido no Brasil desde 2017 (ANVISA, 2017). Além disso, o carbofurano tem um alto potencial de lixiviação para águas subterrâneas com base em suas propriedades químicas como coeficiente de partição de carbono orgânico (K_{OC}) e solubilidade em água.

Com relação aos mapas auto-organizáveis (SOM), observa-se uma forte correlação entre atrazina, deetilatrizona, deisopropilatrizona, 2-hidroxiatrizona, hexazinona, simazina, tebutiuron, 17 β -estradiol, ametrina e imidacloprid. Com exceção do 17 β -estradiol – um hormônio –, todos esses compostos são agrotóxicos, que tendem a apresentar rota de contaminação semelhante. O 17 β -estradiol apresenta baixa solubilidade em água, como a simazina, atrazina e seus produtos de degradação. Além disso, o 17 β -estradiol possui altos valores de K_{OW} e K_{OC} , indicando que possui baixa mobilidade em solos e é hidrofóbico como esses pesticidas.

Portanto, esses compostos formam um grupo de comportamento geoquímico correspondente, ocorrendo em conjunto no sistema hidrogeológico urbano em questão. Os hormônios estrona e testosterona formam outro grupo de associação, apresentando células de correlação positiva com os constituintes citados anteriormente, com algumas diferenças pontuais. Esses compostos apresentam um alto valor do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e uma solubilidade semelhante em água. A azoxistrobina, devido às suas propriedades químicas, também apresenta um comportamento congruente em relação a este grupo.

Além dos contaminantes supracitados, a concentração de 23 espécies de PFAS (substâncias per e polifluoroalquil) foram obtidas tanto em águas subterrâneas como em águas superficiais do município de Porto Alegre. Das 23 espécies de PFAS analisadas, 11 foram detectadas em águas subterrâneas e 10 foram detectadas em águas superficiais. Dessas, foram quantificados 8 compostos em águas subterrâneas e 3 em amostras de águas superficiais. As espécies mais dominantes nas águas subterrâneas foram PFOA, PFHxA, PFPeA, PFPeA, PFBA, PFDA, PFNA e PFOS. Nas águas superficiais, foram encontrados os seguintes compostos com suas respectivas frequências de detecção: PFBA (12%), PFBS (12%), PFHxA (37%), PFHpA (87%), PFHxS (12%), PFOA (50%), PFOS (62%), PFNA (37%), PFDA (50%), PFUnA (50%).

O composto PFOS foi detectado na foz do Rio dos Sinos e PFBA e PFOA foram encontrados na conexão do Arroio Dilúvio com o Lago Guaíba. Ao longo do Rio dos Sinos, existe um dos maiores polos de fabricação de couro do Brasil, o que provavelmente pode ser o responsável pela ocorrência desses compostos. Além disso, o Arroio Dilúvio localiza-se em áreas densamente populosas do município de Porto Alegre. Essa ação antrópica contribuiu para o aparecimento dos compostos no corpo d'água, uma vez que são utilizadas em roupas, móveis, adesivos, embalagens de alimentos, entre outros. O Lago Guaíba possui um grande histórico de contaminação da água, porém, não apresentou valores mensuráveis de PFAS, provavelmente devido à diluição, uma vez que o corpo d'água mede 496 km². Isso está de acordo com o estudo de Zhao et al. (2016), que estudando PFAS em rios na China, notou que os rios tributários apresentavam concentrações muito mais elevadas do que o corpo d'água principal.

Dentre as amostras coletadas no estudo, é importante evidenciar o ponto P05, que é uma fonte natural de água subterrânea no aquífero fraturado, muito utilizada pela população para consumo. No local, foi encontrada uma concentração de PFOA de $10,5 \text{ ng L}^{-1}$, que, de acordo com o proposto pela Michigan Department of Environment, Great Lakes, and Energy (EGLE) estaria acima do limite máximo proposto para consumo. Assim, essas concentrações mesmo baixas, mas com uma exposição prolongada podem causar riscos para a saúde população. Além disso, 9 espécies de PFAS foram detectadas na amostra P05, incluindo PFBA, PFHxA, PFHpA, PFHxS, PFOA, PFOS, PFNA, PFDA, PFUnA.

A amostra P11, localizada na área mais urbanizada e industrial de Porto Alegre, apresentou concentração de 248 ng L^{-1} de PFOA, ou seja, até vinte vezes superior ao proposto pelos critérios de qualidade para água potável. Além disso, o local também apresentou altas concentrações de PFNA. Ademais, 8 espécies de PFAS foram detectadas no local, incluindo PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFOS, PFNA e PFDA. O local em questão, que apresentou 87% dos Σ PFASs do estudo, está localizado no aquífero poroso, que possui uma condutividade hidráulica maior que o aquífero fraturado. Assim, o transporte subterrâneo em uma contaminação pontual de PFAS na área do aquífero poroso pode facilitar o transporte subterrâneo.

Embora o município de Porto Alegre esteja dividido em dois aquíferos principais, a maioria das detecções dos contaminantes emergentes ocorreu no aquífero poroso. As exceções são as fontes naturais de água que ocorrem no aquífero fraturado e apresentaram sinais de contaminação. A região norte da cidade concentra a grande maioria dos compostos analisados, o que sugere que a área está exposta a contaminantes emergentes em geral e mais estudos na área devem ser realizados. Além disso, o Brasil atingiu um recorde de lançamento de novas fórmulas de defensivos agrícolas nos últimos dois anos, o que pode representar um risco de novas contaminações na área e em outras regiões. Portanto, sugere-se novos estudos aumentando o número de compostos alvo e considerando outras matrizes ambientais.

6. PRINCIPAIS CONCLUSÕES

A seguir será apresentado o resumo das principais conclusões obtidas nos artigos elaborados neste trabalho.

Artigo 1

Os experimentos de coluna mostraram-se uma ferramenta útil para a análise do transporte de contaminantes emergentes nos diferentes solos da região de Porto Alegre. O método de extração e quantificação de contaminantes via SLE e LC-MS/MS mostrou-se eficaz na detecção de concentrações desses compostos no solo com precisão e exatidão. Os contaminantes, em geral, apresentaram maior mobilidade nos solos quaternários, que apresentam maior teor de areias bem selecionadas e menor teor de minerais como a caulinita que pode contribuir para a retenção de contaminantes. Além disso, esses solos apresentam pH acima da média dos demais da cidade, fator que também pode ser responsável por essa falta de retenção de compostos.

O 2,4-D que é um composto ácido ionizável, teve maior mobilidade no solo em condições de pH mais elevado. Além disso, os herbicidas simazina, atrazina e ametrina apresentam maior retenção no solo com maior teor de caulinita. Amostras de lixiviado, tanto em 24 quanto em 48h do experimento, não apresentaram sinais de contaminação. Uma possível contaminação dos aquíferos ocorreria mais facilmente em regiões de cobertura do solo quaternário, uma vez que os contaminantes apresentaram maior mobilidade neste cenário. O tebutiuron foi o composto com maior probabilidade de contaminar os aquíferos da região, devido a sua mobilidade e uso na área.

ARTIGO 2

Os resultados obtidos no artigo 2 preencheram uma lacuna de dados sobre a ocorrência de contaminantes emergentes em águas subterrâneas usando uma das cidades mais importantes do Brasil como caso de estudo. Os CEs mais frequentemente detectados foram a atrazina e seus produtos de degradação, fipronil, simazina, tebuconazol, hexazinona e cafeína. Todos os 23 compostos estudados, incluindo pesticidas, produtos farmacêuticos e hormônios, foram detectados em pelo menos uma amostra de água subterrânea. A cafeína foi detectada em 90% das

amostras, provavelmente devido ao hábito da população de tomar diariamente café e chimarrão, bebida produzida da erva mate. Além disso, altas concentrações de cafeína e hormônios, como estrona e testosterona, encontrados em águas subterrâneas podem estar associados a baixos índices de esgoto doméstico tratado na área de estudo. O carbofurano foi encontrado em 30% das amostras, embora tenha sido proibido no Brasil desde 2017. Além disso, foram detectados os agrotóxicos hexazinona, simazina, tebutiuron, tebuconazol, ametrina, atrazina e seus produtos de degradação (2-hidroxiatrazina, deetilatrazina e deisopropilatrazina) em mais de 90% das amostras.

Concentrações de CEs de até 300 L⁻¹ em águas subterrâneas encontradas neste trabalho podem estar associadas às características do solo, pois a área de estudo possui alguns locais com solo arenoso permitindo que esses contaminantes sejam lixiviados de forma eficiente. Os mapas de SOM mostraram uma forte correlação positiva entre atrazina, deetilatrazina, deisopropilatrazina, hexazinona, simazina, tebutiuron, 2-hidroxiatrazina e 17β-estradiol, incluindo carbendazim e imidacloprid. A estrona e a testosterona também são geoquimicamente semelhantes. 2,4-D, diuron, cafeína e carbofuran apresentaram o comportamento mais heterogêneo.

ARTIGO 3

No estudo do artigo 3, foram realizadas coletas de águas subterrâneas em 20 localidades da cidade de Porto Alegre e 8 pontos superficiais da região. Os resultados demonstraram a ocorrência e distribuição de PFAS. Das 23 espécies de PFAS estudadas, 11 foram detectadas em águas subterrâneas e 10 em águas superficiais. O PFOA foi a espécie mais dominante no estudo. A concentração de PFAS na região norte de Porto Alegre, zona industrializada, é maior do que em outras zonas com atividades agropecuárias. O Rio dos Sinos, que contém uma das principais indústrias de couro do país, apresentou PFBA e PFOA. O Lago Guaíba, corpo d'água com grande histórico de contaminação, não apresentou PFAS, provavelmente devido à diluição. Uma vez que apenas 51% da área possui esgoto doméstico tratado, a contaminação por PFAS em água subterrânea pode estar sendo facilitada.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahrens L. (2011). Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *Journal of Environmental Monitorament*, 13, 20-31.
- Almeida, G.A.D. (2009). Fármacos na represa Billings. *Revista Saúde e Ambiente*, 6, 7-13.
- Almeida, M. B., Madeira, T. B., Watanabe, L. S., Meletti, P. C., Nixdorf, S. L. (2019) Pesticide determination in water samples from a rural area by multi-target method applying liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal Brazilian Chemical Society*, 30, 1657-1666.
- Amarante Junior, O.P., Dos Santos, T.C.R., Brito, N.M., Ribeiro, M.L. (2002). Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. *Quimica nova*, 589-593.
- Américo, J. H. P. A., Isique, W. D., Minillo, A., Carvalho, S. L., & Torres, N. H. (2012). Fármacos em uma estação de tratamento de esgoto na região Centro-oeste do Brasil e os riscos aos recursos hídricos. *RBRH*, 17, 61-67.
- ANVISA (2017). Monografia Carbofurano. Brazilian Health Regulatory Agency.
- ANVISA, Brazilian Health Regulatory Agency, Monografias de agrotóxicos, <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias>, accessed 20 January 2022
- Ateia M., Maroli A., Tharayil N., Karanfil T. (2019). The overlooked short-and ultrashort-chain poly-and perfluorinated substances: A review. *Chemosphere*, 220,866-882.
- Atkinson, S. K., Marlatt, V. L., Kimpe, L. E., Lean, D. R., Trudeau, V. L. (2011). Environmental factors affecting ultraviolet photodegradation rates and estrogenicity of estrone and ethinylestradiol in natural waters. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 60,1-7.
- Avisar, D., Lester, Y., Ronen, D. (2009). Sulfamethoxazole contamination of a deep phreatic aquifer. *Science of the Total Environment*, 407, 4278-4282.
- Bai X., Son Y. (2021) Perfluoroalkyl substances (PFAS) in surface water and sediments from two urban watersheds in Nevada, USA *Science of the Total Environment*, 751,141622.
- Banzhaf, S. (2012). Redox-sensitivity and mobility of selected pharmaceutical compounds in a low flow column experiment. *Science of the Total Environment*, 438, 113-121.

Banzhaf, S., Hebig, K.H. (2016) Use of column experiments to investigate the fate of organic micropollutants—a review. *Hydrology and Earth System Sciences*, 20, 3719-3737.

Barros, A. (2013). A instituição de um programa de antimicrobianos e o impacto da resistência bacteriana no Instituto de Cardiologia de Porto Alegre: Uma análise de 10 anos. Inédito. 20 pp.

Bartelt-Hunt, S., Snow, D. D., Damon-Powell, T., Miesbach, D. (2011). Occurrence of steroid hormones and antibiotics in shallow groundwater impacted by livestock waste control facilities. *J. Contam. Hydrol.* 123, 94-103.

Batt, A. L., Snow, D. D., Aga, D. S. (2006). Occurrence of sulfonamide antimicrobials in private water wells in Washington County, Idaho, USA. *Chemosphere*, 64, 1963-1971.

Bertelkamp, C. (2014). Sorption and biodegradation of organic micropollutants during river bank filtration: a laboratory column study. *water research*, 52, 231-241.

Bila, D. M., Dezotti, M. (2003). Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, 26, 523-530.

Borrely, S. I. (2012). Contaminação das águas por resíduos de medicamentos: ênfase ao cloridrato de fluoxetina. *Mundo da Saúde*, p. 556-563.

Boyd, G. R., Reemtsma, H., Grimm, D. A., Mitra, S. (2003). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *Science of the total Environment*, 311,135-149.

Brendel S., Fetter É., Staude C., Vierke L., Biegel-Engler A. (2018) Short-chain perfluoroalkyl acids: environmental concerns and a regulatory strategy under REACH. *Environmental Sciences Europe* 30,1-11.

Brown, K.D., Kulis, J., Thomson, B., Chapman, T.H., Mawhinney, D.B. (2006). Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Science of the Total Environment*, 366, 772-783

Burke, V. (2014). Temperature dependent redox zonation and attenuation of wastewater-derived organic micropollutants in the hyporheic zone. *Science of the Total Environment*, 482, 53-61.

Burke, V., Duennbier, U., Massmann, G. (2013). The effect of aeration on the removal of wastewater-derived pharmaceutical residues from groundwater—A laboratory study. *Water Science and Technology*, 67,658-666.

Bexfield, L. M., Toccalino, P. L., Belitz, K., Foreman, W. T., Furlong, E. T. (2019). Hormones and pharmaceuticals in groundwater used. *Environmental Science and technology* 53, 2950-2960.

Cabeza, Y., Candela, L., Ronen, D., Teijon, G. (2012). Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain). *Journal of hazardous materials*, 239, 32-39.

Caldas, S. S., Demoliner, A., Costa, F. P., D'Oca, M. G., Primel, E. G. (2010). Pesticide residue determination in groundwater using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array detector and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Brazilian Chemical Society* 21, 642-650.

Candela, L., Caballero, J., Ronen, D. (2010). Glyphosate transport through weathered granite soils under irrigated and non-irrigated conditions—Barcelona, Spain. *Science of the total environment*, 408, 2509-2516.

Canela, M. C., Jardim, W.F., Sodré, F.F., Grassi, M.T. (2014). Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil. Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas—INCTAA, Editora Cubo, São Carlos, 96p.

Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llompart, M., Garcíá-Jares, C., Rodríguez, I., Ternes, T. (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water research*, 38, 2918-2926.

Castellanos, F. X., Rapoport, J. L. (2002). Effects of caffeine on development and behavior in infancy and childhood: a review of the published literature. *Food and Chemical Toxicology*, 40, 1235-1242.

Chefetz, B., Mualem, T., BEN-ARI, J. (2008). Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater. *Chemosphere*, 73, 1335-1343.

Choi, B.Y., Yun, S.T., Kim, K.H., Kim, J.W., Kim, H.M., Koh, Y.K. (2014). Hydrogeochemical interpretation of South Korean groundwater monitoring data using self-organizing maps. *Journal of Geochemistry Explorer*, 137, 73-84.

Christensen, F.M. (1998). Pharmaceuticals in the environment—a human risk?. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 28, 212-221.

Cloutier, V., Lefebvre, R., Therrien, R., Savard, M. M. (2008). Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. *Journal of Hydrology*, 35, 294-313.

Cordner A., Vanessa Y., Schaidler L.A., Rudel R.A., Richter L., Brown P. (2019). Guideline levels for PFOA and PFOS in drinking water: the role of scientific uncertainty, risk assessment decisions, and social factors. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 29, 157-171.

Costa, C.R. (2008). A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Química Nova*, 31, 1820-1830.

Cousins, I.T., Dewitt, J.C., Glüge, J., Goldenman, G., Herzke, D., Lohmann, R., Wang, Z. (2020). The high persistence of PFAS is sufficient for their management as a chemical class. *Environmental Science Process Impacts*, 22,2307-2312.

Cousins, I.T., Goldenman, G., Herzke, D., Lohmann, R., Miller M., Dewitt J.C. (2019) The concept of essential use for determining when uses of PFASs can be phased out. *Environmental Science Process Impacts*, 21,1803-1815.

Dalahmeh, S., Tirgani, S., Komakech, A. J., Niwagaba, C. B., Ahrens, L. (2018). Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in water, soil and plants in wetlands and agricultural areas in Kampala, Uganda. *Science of the Total Environment*, 631, 660-667.

Daughton, C. G., Ternes, T. A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?. *Environmental health perspectives*, 107, 907-917.

Davies, J., Davies, D. (2010). Origins and evolution of antibiotic resistance. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 74, 417-433.

Delmonico, E.L., Bertozzi, J.,Souza, N. E., Oliveira, C.C. (2014). < b> Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid for assessing the quality tap water using SPE and HPLC. *Acta Scientiarum Technology*, 36, 513-519.

De Silva, A.O., Armitage, J.M., Bruton, T.A., Dassuncao, C., Heiger-Bernays, W., Hu, X.C., Sunderland, E.M. (2021). PFAS exposure pathways for humans and wildlife: a synthesis of current knowledge and key gaps in understanding. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 40, 631-657.

DMAE – Departamento Municipal de Água e Esgoto (2021) <https://prefeitura.poa.br/dmae>, Acessado em agosto de 2021

Dodgen, L. K., Kelly, W. R., Panno, S. V., Taylor, S. J., Armstrong, D. L., Wiles, K. N., Zheng, W. (2019). Characterizing pharmaceutical, personal care product, and hormone contamination in a karst aquifer of southwestern Illinois, USA, using water quality and stream flow parameters. *Science of the Total Environment*, 578, 281-289.

Domingo, J.L., Nadal, M. (2019). Human exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) through drinking water: a review of the recent scientific literature. *Environmental Research* 177,108648.

Dores, E. F., Carbo, L., Ribeiro, M. L., De-Lamonica-Freire, E. M. (2008). Pesticide levels in ground and surface waters of Primavera do Leste Region, Mato Grosso, Brazil. *Journal Chromatography Science* 46, 585-590.

Dores, E. F., Navickiene, S., Cunha, M. L., Carbo, L., Ribeiro, M. L., De-Lamonica-Freire, E. M. (2006). Multiresidue determination of herbicides in environmental waters from Primavera do Leste Region (Middle West of Brazil) by SPE-GC-NPD. *Journal Brazilian Chemical Society*, 17, 866-873.

Dousset, S. (2004). Transfer of hexazinone and glyphosate through undisturbed soil columns in soils under Christmas tree cultivation. *Chemosphere*, 4, 265-272.

Fatta-Kassinos, D., Meric, S., Nikolaou, A. (2011). Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399, 251-275.

Ferrari, B., Paxeus, N., Giudice, R. L., Pollio, A., Garric, J. (2003). Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and environmental safety*, 55, 359-370.

Ferreira, A.P.(2005). Caffeine as an environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems. *Cadernos de Saúde Pública*,21,1884-1892.

Fragoso Cesar, A.R.S., Figueiredo, M.C.H., Soliani Jr., E., Faccini, U.F. (1986). O Batólito de Pelotas Proterozóico Superior/Eo-Paleozóico no Escudo do Rio Grande do Sul. in: Congresso Brasileiro de Geologia, 34. Anais. 3, 1322-1343.

Francisco, L.F.V., do Amaral Crispim, B., Spósito, J.C.V., Solórzano, J.C.J., Maran, N.H., Kummrow, F., Nascimento, V.A., Montagner, C.C., Oliveira, K.M.P., Barufatti, A. (2019). Metals and emerging contaminants in groundwater and human health risk assessment. *Environmental Science. Pollution Research*, 26, 24581-24594.

Gardinali, P.R., Zhao, X. (2002). Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization–mass spectrometry (LC–APCI–MS). *Environment International*, 28, 521-528.

Garg, S., Kumar, P., Mishra, V., Guijt, R., Singh, P., Dumée, L.F., & Sharma, R.S. (2020). A review on the sources, occurrence and health risks of per-/poly-fluoroalkyl substances (PFAS) arising from the manufacture and disposal of electric and electronic products. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101683.

Ghiselli, G., Jardim, W.F. (2007). Interferentes endócrinos no ambiente. *Química nova*, 30, 695-706.

Ghisi, R., Vamerali, T., Manzetti, S. (2019). Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review. *Environmental Research*, 169,326-341.

Gilljam, J.L., Leonel, J., Cousins, I.T., Benskin, J.P. (2016) Is ongoing sulfluramid use in south america a significant source of perfluorooctane sulfonate (PFOS)? Production Inventories, Environmental Fate, and Local Occurrence. *Environmental Science Technology*, 50,653-659.

Glüge, J., Scheringer, M., Cousins, I.T., DeWitt, J.C., Goldenman, G., Herzke, D., Wang Z. (2020) An overview of the uses of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Environmental Science Process Impacts*, 22, 2345-2373.

Gonçalves, E. S. (2016). Ocorrência e distribuição de fármacos, cafeína e bisfenol-a em alguns corpos hídricos no Estado do Rio de Janeiro. Tese de Doutorado. Universidade Federal Fluminense.

González-Gaya, B., Dachs, J., Roscales, J.L., Caballero, G., Jiménez, B. (2014). perfluoroalkylated substances in the global tropical and subtropical surface oceans. *Environmental Science Technology*, 568, 13076–13084.

Gulkowska, A., Leung, H.W., So, M. K., Taniyasu, S., Yamashita, N., Yeung, L.W., Lam, P.K. (2008). Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China. *Water research*, 42, 395-403.

Halling-Sørensen, B., Nielsen, S.N., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Lützhøft, H.H., Jørgensen, S. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review. *Chemosphere*, 36, 357-393.

Halling-Sørensen, B., Sengeløv, G., Ingerslev, F., Jensen, L. B. (2003). Reduced antimicrobial potencies of oxytetracycline, tylosin, sulfadiazin, streptomycin, ciprofloxacin, and olaquinox due to environmental processes. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 44, 0007-0016.

Hao, C., Zhao, X., Yang, P. (2007). GC-MS and HPLC-MS analysis of bioactive pharmaceuticals and personal-care products in environmental matrices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26, 569-580.

Hebig, K.H., Groza, L.G., Sabourin, M.J., Scheytt, T.J., Ptacek, C.J. (2017). Transport behavior of the pharmaceutical compounds carbamazepine, sulfamethoxazole, gemfibrozil, ibuprofen, and naproxen, and the lifestyle drug caffeine, in saturated laboratory columns. *Science of The Total Environment*, 590, 708-719.

Hepburn, E., Madden, C., Szabo, D., Coggan, T. L., Clarke, B., & Currell, M. (2019). Contamination of groundwater with per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from legacy landfills in an urban re-development precinct. *Environmental pollution*, 248, 101-113.

Hillel, D. (1980). *Applications of soil physics*. Academic Press, New York. *Applications of soil physics*. Academic Press, New York.

IBAMA, Relatórios de comercialização de agrotóxicos, <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-decomercializacao-de-agrotoxicos#sobreosrelatorios>, accessed 20 January 2022

Jardim, W. F., Montagner, C.C., Pescara, I. C., Umbuzeiro, G. A., Bergamasco, A. M. D. D., Eldridge, M. L., Sodr , F.F. (2011). An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. *Sep. Purification Technology*. 84, 3-8.

Jiang, W., Luo, Y., Conkle, J.L., Li, J., Gan, J. (2016). Pesticides on residential outdoor surfaces: environmental impacts and aquatic toxicity. *Pest Management Science*, 72, 1411-1420.

Jin, Y., Wang, L., Chen, G., Lin, X., Miao, W., Fu, Z. (2014). Exposure of mice to atrazine and its metabolite diaminochlorotriazine elicits oxidative stress and endocrine disruption. *Environmental Toxicology Pharmacology*, 37, 782-790.

Katsumata, C.P. (2014) Degradação de fármacos em meio aquoso por meio de fotólise e peroxidação fotoassistida. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

Katz, S. E. (1980). The effects of human health. Subtherapeutic use of antimicrobials in animal feeds. National Academy of Sciences, Washington, DC.

Kim, J.W., Jang, H.S., Kim, J.G., Ishibashi, H., Hirano, M., Nasu, K., Arizono, K. (2009). Occurrence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in surface water from Mankyung River, South Korea. *Journal of Health Science*, 55, 249-258.

Kissa E (2001) Fluorinated surfactants and repellents. CRC Press, New York.

Kivits, T.; Broers, H.P., Beeltje, H. Van-Vliet, M., Griffioen, J. (2018). Presence and fate of veterinary antibiotics in age-dated groundwater in areas with intensive livestock farming. *Environmental Pollution*, 241,998-998.

Kohonen, T. (1982). Self-organized formation of topologically correct feature maps. *Biological Cybern*, 43, 59-69.

Kohonen, T. (1990). The self-organizing map. *Proceedings of IEEE*, 78(9), 1464-1480.

Kohonen, T. (2013). Essentials of the self-organizing map. *Neural networks*, 37, 52-65.

Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E. M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999– 2000: A national reconnaissance. *Environmental science & technology*, 36, 1202-1211.

Kwiatkowski, C.F., Andrews, D.Q., Birnbaum, L.S., Bruton, T.A., DeWitt J.C., Knappe, D.R., Blum, A. (2020). Scientific basis for managing PFAS as a chemical class. *Environmental Science Technology Letter*, 7, 532-543.

Lanchote, V. L., Bonato, P. S., Cerdeira, A. L., Santos, N. A. G., de Carvalho, D., Gomes, M. A. (2000). HPLC screening and GC-MS confirmation of triazine herbicides residues in drinking water from sugar cane area in Brazil. *Water Air Soil Pollution*, 118, 329-338.

Lapworth, D. J., Baran, N., Stuart, M. E., Manamsa, K., Talbot, J. (2015). Persistent and emerging micro-organic contaminants in Chalk groundwater of England and France. *Environmental Pollution* 203, 214-225.

Larsson, D.J., Depedro, C., Paxeus, N. (2007). Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of hazardous materials*, 148, 751-755.

Lee, H. J., Kim, K. Y., Hamm, S. Y., Kim, M., Kim, H. K., Oh, J. E. (2019). Occurrence and distribution of pharmaceutical and personal care products, artificial sweeteners, and pesticides in groundwater from an agricultural area in Korea. *Sci. Total Environ.* 659, 168-176.

Levy, S. B. (1998). The challenge of antibiotic resistance. *Scientific American*, 278, 46-53.

Lewis, J., Sjöström, J. (2010). Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments. *Journal of contaminant hydrology*, 115, 1-13.

Li, F., Duan, J., Tian, S., Ji, H., Zhu, Y., Wei, Z., Zhao, D. (2020). Short-chain per-and polyfluoroalkyl substances in aquatic systems: Occurrence, impacts and treatment. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122506.

Li, Y., Fletcher, T., Mucs, D., Scott, K., Lindh, C.H., Tallving, P., Jakobsson, K. (2018). Half-lives of PFOS, PFHxS and PFOA after end of exposure to contaminated drinking water. *Occupational and environmental medicine*, 75, 46-51.

Lin, Z., Dodd, C. A., Filipov, N. M. (2013). Differentiation state-dependent effects of in vitro exposure to atrazine or its metabolite diaminochlorotriazine in a dopaminergic cell line. *Life Sciences*, 92, 81-90.

Liu, Z., Lu, Y., Wang, P., Wang, T., Liu, S., Johnson, A.C., Baninla, Y. (2017). Pollution pathways and release estimation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in central and eastern China. *Science of the Total Environment*, 580, 1247-1256.

López-Doval, J. C., Montagner, C. C., de Albuquerque, A. F., Moschini-Carlos, V., Umbuzeiro, G., Pompêo, M. (2017). Nutrients, emerging pollutants and pesticides in a tropical urban reservoir: Spatial distributions and risk assessment. *Science of the Total Environment*, 575, 1307-1324.

Lohmann, R., Cousins, I. T., DeWitt, J. C., Gluge, J., Goldenman, G., Herzke, D., Wang, Z. (2020). Are fluoropolymers really of low concern for human and environmental health and separate from other PFAS?. *Environmental Science & Technology*, 54, 12820-12828.

Machado, K.C., Grassi, M. T., Vidal, C., Pescara, I. C., Jardim, W. F., Fernandes, A. N., Severo, F.J. (2016). A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. *Science of the Total Environment*, 572, 138-146.

Mahler, B. J., Van Metre, P. C., Wilson, J. T., Musgrove, M., Zaugg, S. D., Burkhardt, M. R. (2009). Fipronil and its degradates in indoor and outdoor dust. *Environmental Science and Technology*, 43, 5665-5670

Marsala, R. Z., Capri, E., Russo, E., Bisagni, M., Colla, R., Lucini, L., Suciù, N.A. (2020). First evaluation of pesticides occurrence in groundwater of Tidone Valley, an area with intensive viticulture. *Science of the Total Environment*, 736, 139730.

Marchese, S., Perret, D., Gentili, A., Curini, R., Pastori, F. (2003). Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in surface water and wastewater by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Chromatographia*, 58, 263-269.

Maynard, I. F. N., Cavalcanti, E. B., da Silva, L. L., Martins, E. A. J., Pires, M. A. F., de Barros, M. L., Marques, M. N. (2019). Assessing the presence of endocrine disruptors and markers of anthropogenic activity in a water supply system in northeastern Brazil. *J. Environmental Science Health*, 54, 891-898.

Meftaul, I.M., Venkateswarlu, K., Dharmarajan, R., Annamalai, P., Megharaj, M., (2020). Pesticides in the urban environment: A potential threat that knocks at the door. *Science of the Total Environment*, 711, 134612.

Mersmann, P., Scheytt, T., Heberer, T. (2002). Column experiments on the transport behavior of pharmaceutically active compounds in the saturated zone. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 30, 275-284.

Miao, X. S., Bishay, F., Chen, M., Metcalfe, C.D. (2004). Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada. *Environmental science & technology*, 38, 3533-3541.

Milhome, M. A. L., Sousa, P. L. R., Lima, F. A. F., Nascimento, R. F. (2015). Influence the use of pesticides in the quality of surface and groundwater located in irrigated areas of Jaguaribe, Ceara, Brazil. *International Journal of Environmental Research*, 9, 255-262.

Miranda, L., Carvalho, V.P., Anjos, V.E., Quináia, S.P. (2015). Monitoramento Do Fármaco Nimesulida Em Ambientes Aquáticos E Estudos De Comportamento.

Montagner, C. C., Jardim, W. F. (2011). Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22,1452-1462.

Montagner, C.C., Vidal, C., Acayaba, R.D. (2017). Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química nova*. 40, 1094-1110.

Montagner, C.C., Vidal, C., Acayaba, R. D., Jardim, W.F., Jardim, I.C., Umbuzeiro, G. A. (2019). Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). *Analytical Methods*, 6, 6668-6677.

Müller, B., Scheytt, T., Grützmacher, G. (2013). Transport of primidone, carbamazepine, and sulfamethoxazole in thermally treated sediments—laboratory column experiments. *Journal of Soils and Sediments*, 13, 953-965.

Murakami, M., Kuroda, K., Sato, N., Fukushi, T., Takizawa, S., Takada, H. (2009). Groundwater pollution by perfluorinated surfactants in Tokyo. *Environmental science & technology*, 43, 3480-3486.

Mulroy, A. (2001). When the cure is the problem. *Water environment & technology*, 13, 32-37.

Nakada, N., Tanishima, T., Shinohara, H., Kiri, K., Takada, H. (2006). Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water research*, 40, 3297-3303.

Nakayama, S.F., Yoshikane, M., Onoda, Y., Nishihama, Y., Iwai-Shimada, M., Takagi, M., Isobe, T. (2010). Worldwide trends in tracing poly-and perfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 121, 115410.

Naidu, R., Espana, V. A. A., Liu, Y., Jit, J. (2016). Emerging contaminants in the environment: risk-based analysis for better management. *Chemosphere*. 154, 350-357.

Nascimento, R.A., Nunoo, D.B., Bizkarguenaga, E., Schultes, L., Zabaleta, I., Benskin, J. P., Leonel, J. (2018). Sulfluramid use in Brazilian agriculture: A source of per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) to the environment. *Environmental Pollution*, 242, 1436-1443.

Noguera-Oviedo, K., Aga, D.S. (2016). Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. *J. Hazard Mater.* 316, 242-251.

Nowell, L. H., Moran, P. W., Schmidt, T. S., Norman, J. E., Nakagaki, N., Shoda, M.E., Hladik, M. L. (2018). Complex mixtures of dissolved pesticides show potential aquatic toxicity in a synoptic study of Midwestern US streams. *Science of the Total Environment*, 613, 1469-1488.

Oliveira, L. L. D. D. (2014). Biomarcadores enzimáticos e testes ecotoxicológicos na avaliação da toxicidade de fármacos em invertebrados aquáticos (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).

Oliveira Júnior, R.S., Regitano, J.B. (2009). Dinâmica de pesticidas no solo. *Química e mineralogia do solo*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa.

Olivo, V.E., Tansini, A., Carasek, F., Cordenuzzi, D., Fernandes, S., Fiori, M.A., Magro, J. D. (2015). Rapid method for determination of glyphosate in groundwater using high performance liquid chromatography and solid-phase extraction after derivatization. *Revista Ambiente & Água*, 10, 286-297.

Oppel, J., Broll, G., Löffler, D., Meller, M., Römbke, J., Ternes, T. (2004). Leaching behaviour of pharmaceuticals in soil-testing-systems: a part of an environmental risk assessment for groundwater protection. *Science of the Total Environment* 328, 265-273.

Owen, D.D., Cox, M.E. (2015). Hydrochemical evolution within a large alluvial groundwater resource overlying a shallow coal seam gas reservoir. *Science of the Total Environment*, 523, 233-252.

Pasquini, N. C. (2016). Monitoramento de fármacos no Ribeirão Quilombo, estado de São Paulo, BR. *Saúde e meio ambiente: revista interdisciplinar*, 5, 63-77.

Patterson, B.M., Shackleton, M., Furness, A.J., Bekele, E., Pearce, J., Linge, K.L., Toze, S. (2010). Behaviour and fate of nine recycled water trace organics during managed aquifer recharge in an aerobic aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology*, 122, 53-62.

Perin, M., Dallegrave, A., Barnet, L.S., Meneghini, L. Z., Gomes, A., Pizzolato, T.M. (2021). Pharmaceuticals, pesticides and metals/metalloids in Lake Guaíba in Southern Brazil: Spatial and temporal evaluation and a chemometrics approach. *Science of the Total Environment*, 148561.

Pessoa, G. P., de Souza, N. C., Vidal, C. B., Alves, J. A., Firmino, P. I. M., Nascimento, R. F., Santos, A. B. (2014). Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, 490, 288-295.

Petrovic, M., Radjenovic, J., Postigo, C., Kuster, M., Farre, M., Alda, M. L. D., Barceló, D. (2008). Emerging contaminants in waste waters: sources and occurrence. In *Emerging contaminants from industrial and municipal waste* (pp. 1-35). Springer, Berlin, Heidelberg.

Philipp, R.P., Campos, R.S. (2004). Geologia, petrografia e litogeoquímica dos Gnaisses Porto Alegre, RS, Brasil: implicações geotectônicas. *Pesquisas em Geociências*. 31, 79-94.

Philipp, R.P., Machado, R., Nardi, L.V.S., Lafon, J. M. (2008). O magmatismo granítico Neoproterozóico do Batólito Pelotas no sul do Brasil: novos dados e revisão da geocronologia regional. *Brazilian Journal of Geology*, 32, 277-290.

Phillips, P. J., Schubert, C., Argue, D., Fisher, I., Furlong, E. T., Foreman, W., Chalmers, A. (2015). Concentrations of hormones, pharmaceuticals and other micropollutants in groundwater affected by septic systems in New England and New York. *Science of the Total Environment*, 512, 43-54.

Pinck, L. A., Holton, W. F., Allison, F.E. (1961). Antibiotics in soils: 1. Physico-chemical studies of antibiotic-clay complexes. *Soil Science*, 91, 22-28.

Prazeres, K. C. D. (2017). Monitoramento e avaliação dos riscos causados por diclofenaco em efluentes e água de abastecimento de um município da região metropolitana de São Paulo (Dissertação de mestrado, Universidade Nove de Julho).

Queiroz, F.B., Silva, J.C., Aquino, S.F., Coutrim, M. X., Afonso, R.J. (2014). Determination of endocrine disrupters and pharmaceuticals in sewage samples by tandem solid phase clean up/extraction and high performance liquid chromatography-negative and positive electrospray high-resolution mass spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25, 298-312.

Queiroz, G.M.P., Silva, M.D., Bianco, R.J.F., Pinheiro, A., Kaufmann, V. (2011). Transporte de glifosato pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola. *Química Nova*, 34, 190-195.

Quinágua, G. A., França, D. D., de Assis Martini, G., Toffoli, F. F., Modesto, R. P., Kuno, R., Sato, M. I. Z. (2017). Investigação da atividade estrogênica em águas subterrâneas do Estado de São Paulo. *Águas Subterrâneas*, 31, 79-87.

Quinete, N., Wu, Q., Zhang, T., Yun, S. H., Moreira, I., Kannan, K. (2009). Specific profiles of perfluorinated compounds in surface and drinking waters and accumulation in mussels, fish, and dolphins from southeastern Brazil. *Chemosphere*, 77, 863-869.

Radjenović, J., Petrović, M., Barceló, D. (2007). Advanced mass spectrometric methods applied to the study of fate and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26, 1132-1144.

Rahman, M.F., Peldszus, S., Anderson, W.B. (2014). Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: a review. *Water research*, 50, 318-340.

Ramage, L., Roisenberg, A., Viero, A.P. (2005). Caracterização hidrogeoquímica do Sistema Aquífero Granular Cenozóico de Porto Alegre RS. *Revista Latino-Americana de Hidrogeologia*, 5, 1-9.

Reddersen, K., Heberer, T., Dünnebier, U. (2002). Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground-and drinking water. *Chemosphere*, 49, 539-544.

Ribeiro, M.L., Lourencetti, C., Pereira, S.Y., Marchi, M. R. R. D. (2007). Groundwater contamination by pesticides: preliminary evaluation. *Quimica Nova*, 30, 688-694.

Richardson, M. L., Bowron, J. M. (1985). The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 37, 1-12.

Richardson, S.D.; Kimura, S.Y. (2015) Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical chemistry*, 88, 546-582.

Richardson, S. D., Ternes, T. A. (2019). Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical chemistry*. 90, 398-428.

Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G., & Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*. 93, 1268-1287.

Rodrigues, V. C. (2011). Desenvolvimento e Validação de Metodologia Analítica para a Determinação de Fármacos em Amostras de Água, Superficial e Tratada, Utilizando a Cromatografia Líquida de Ultra Performance Acoplada a Espectrometria de Massas Tandem (UPLC-MS/MS). Universidade de São Paulo.

Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chem. Eng. J.* 323, 361-380.

Roisenberg, C., Viero, A.P., Roisenberg, A., Schwarzbach, M.S., Morante, I.C. (2003). Caracterização geoquímica e gênese dos principais íons das águas Subterrâneas de Porto Alegre, RS. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 8, 137-147.

Sacher, F., Lange, F.T., Brauch, H.J., Blankenhorn, I. (2001). Pharmaceuticals in groundwaters: analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *Journal of chromatography A*, 938, 199-210.

Sáez, M., Voogt, P., Parsons, J.R. (2008). Persistence of perfluoroalkylated substances in closed bottle tests with municipal sewage sludge. *Environmental Science and Pollution Research*, 15, 472-477.

Salvia, M.V., Experton, J., Geandel, C., Cren-Olivé, C., Vulliet, E. (2014). Fate of pharmaceutical compounds and steroid hormones in soil: study of transfer and degradation in soil columns. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 10525-10535.

Sauvé, S., Desrosiers, M. (2014). A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central Journal*. 8, 1-7.

Scheytt, T.J., Mersmann, P., Heberer, T. (2006). Mobility of pharmaceuticals carbamazepine, diclofenac, ibuprofen, and propyphenazone in miscible-displacement experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 83, 53-69.

Schwanz, T.G., Llorca, M., Farré, M., Barceló, D. (2016). Perfluoroalkyl substances assessment in drinking waters from Brazil, France and Spain. *Science of the total environment*, 539, 143-152.

Sharma, B.M., Bharat, G.K., Tayal, S., Larssen, T., Bečanová, J., Karásková, P., Nizzetto, L. (2016). Perfluoroalkyl substances (PFAS) in river and ground/drinking water of the Ganges River basin: emissions and implications for human exposure. *Environmental pollution*, 208, 704-713.

Shihomatsu, H. M. (2015). Desenvolvimento e validação da metodologia SPE-LC-MS/MS para a determinação de fármacos e droga de abuso nas águas da represa Guarapiranga-São Paulo/SP, Brasil (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).

Siemens, J., Huschek, G., Walshe, G., Siebe, C., Kasteel, R., Wulf, S., Kaupenjohann, M. (2010). Transport of pharmaceuticals in columns of a wastewater-irrigated Mexican clay soil. *Journal of environmental quality*, 39, 1201-1210.

Sodré, F. F., Locatelli, M. A. F., Jardim, W. F. (2010). Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue. *Water Air Soil Pollution*, 206, 57-67.

Sposito, J. C., Montagner, C. C., Casado, M., Navarro-Martín, L., Solórzano, J. C. J., Piña, B., Grisolia, A.B. (2018). Emerging contaminants in Brazilian rivers: occurrence and effects on gene expression in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. *Chemosphere*. 209, 696-704.

Sprankle, P., Meggitt, W. F., Penner, D. (1975). Adsorption, mobility, and microbial degradation of glyphosate in the soil. *Weed Science*, 23, 229-234.

Stahl, T., Heyn, J., Thiele, H., Hüther, J., Failing, K., Georgii, S., Brunn, H. (2009). Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plants. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 57, 289-298.

Standley, L.J., Rudel, R.A., Swartz, C. H., Attfield, K.R., Christian, J., Erickson, M., Brody, J.G. (2008). Wastewater-contaminated groundwater as a source of endogenous hormones and pharmaceuticals to surface water ecosystems. *Environ. Toxicol. Chemosphere*, 27, 2457-2468.

Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E., Hart, A. (2012). Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment*, 416, 1-21.

Stumpf, M., Ternes, T.A., Wilken, R.D., Rodrigues, S.V., Baumann, W. (1999). Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Science of the total environment*, 225, 135-141.

Suchara, E.A. (2007). Desenvolvimento de metodologias analíticas para determinação de fármacos em fluidos biológicos e amostras ambientais por cromatografia líquida e gasosa (Tese de doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina).

Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Yu, G., Fan, Q. (2010). Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water research*, 44, 417-426.

Sumpter, J.P., Johnson, A.C. (2005). Lessons from endocrine disruption and their application to other issues concerning trace organics in the aquatic environment. *Environ Sci Technology*, 15, 4321-4332.

Sunderland, E.M., Hu, X.C., Dassuncao, C., Tokranov, A.K., Wagner, C. C., Allen, J. G. (2019). A review of the pathways of human exposure to poly-and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects. *Journal of exposure science & environmental epidemiology*, 29, 131-147.

Tambosi, J.L., Yamanaka, L.Y., José, H. J., Moreira, R.D.F.P.M., Schröder, H.F. (2010). Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). *Química Nova*, 33, 411-420.

Taheran, M., Naghdi, M., Brar, S. K., Verma, M., Surampalli, R. Y. (2018). Emerging contaminants: here today, there tomorrow! *Environ. Nanotechnology Monitoring. Management*. 10, 122-126.

Taniyasu, S., Kannan, K., Yeung, L.W., Kwok, K.Y., Lam, P.K., Yamashita, N. (2008). Analysis of trifluoroacetic acid and other short-chain perfluorinated acids (C2–C4) in precipitation by liquid chromatography–tandem mass spectrometry: Comparison to

patterns of long-chain perfluorinated acids (C5–C18). *analytica chimica acta*, 619, 221-230.

Teijon, G., Candela, L., Tamoh, K., Molina-Díaz, A., Fernández-Alba, A. R. (2010). Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Sci. Total Environ.* 408, 3584-3595.

Unold, M., Kasteel, R., Groeneweg, J., Vereecken, H. (2009). Transport and transformation of sulfadiazine in soil columns packed with a silty loam and a loamy sand. *Journal of contaminant hydrology*, 103, 38-47.

USEPA, (2019) - Drinking Water Health Advisories for PFOA and PFOS <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/drinking-water-health-advisories-pfoa-and-pfos>, Acessado em janeiro de 2022

Verenitch, S.S., Lowe, C.J., Mazumder, A. (2006). Determination of acidic drugs and caffeine in municipal wastewaters and receiving waters by gas chromatography–ion trap tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1116, 193-203

Vékey, K. (2001). Mass spectrometry and mass-selective detection in chromatography. *Journal of Chromatography A*, 921, 227-236.

Viero, A.P., Roisenberg, C., Roisenberg, A., Vigo, A. (2009). The origin of fluoride in the granitic aquifer of Porto Alegre, Southern Brazil. *Environmental geology*, 56, 1707-1719.

Wagh, V., Panaskar, D., Muley, A., Mukate, S., Gaikwad, S. (2018). Neural network modelling for nitrate concentration in groundwater of Kadava River basin, Nashik, Maharashtra, India. *Groundwater for Sustainable Development*, 7, 436-445.

Wang, T., Wang, P., Meng, J., Liu, S., Lu, Y., Khim, J. S., Giesy, J. P. (2015). A review of sources, multimedia distribution and health risks of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in China. *Chemosphere*, 129, 87-99.

Wei, C., Wang, Q., Song, X., Chen, X., Fan, R., Ding, D., Liu, Y. (2018). Distribution, source identification and health risk assessment of PFASs and two PFOS alternatives in groundwater from non-industrial areas. *Ecotoxicology and environmental safety*, 152, 141-150.

Weigel, S., Berger, U., Jensen, E., Kallenborn, R., Thoresen, H., Hühnerfuss, H. (2004). Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. *Chemosphere*, 56, 583-592.

Wittmer, I. K., Bader, H. P., Scheidegger, R., Singer, H., Lück, A., Hanke, I., Stamm, C. (2010). Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. *Water research*, 44, 2850-2862.

Xiao, F., Simcik, M. F., Halbach, T. R., & Gulliver, J. S. (2015). Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in soils and groundwater of a US metropolitan area: migration and implications for human exposure. *Water research*, 72, 64-74.

Xu, B., Liu, S., Zhou, J.L., Zheng, C., Weifeng, J., Chen, B., Qiu, W. (2021). PFAS and their substitutes in groundwater: Occurrence, transformation and remediation. *Journal of hazardous materials*, 412, 125159.

Xu, J., Wu, L., Chen, W., Chang, A. C. (2010). Leaching potential of nonsteroidal anti-inflammatory drugs in soils. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 29, 800-807.

Zareitalabad, P., Siemens, J., Hamer, M., Amelung, W. (2013). Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater—A review on concentrations and distribution coefficients. *Chemosphere*, 91, 725-732.

Zentner, E., Gerstl, Z., Weisbrod, N., Lev, O., Pankratov, I., Russo, D., Ronen, D. (2015). Deep penetration of pharmaceuticals and personal care products through the vadose zone of effluent-irrigated land. *Vadose Zone Journal*, 14, 112-123.

Zhao, P., Xia, X., Dong, J., Xia, N., Jiang, X., Li, Y., Zhu, Y. (2016). Short-and long-chain perfluoroalkyl substances in the water, suspended particulate matter, and surface sediment of a turbid river. *Sci Total Environ* 568:57-65

8. ARTIGOS

8.1 ARTIGO 1 - TRANSPORT OF EMERGING CONTAMINANTS: A COLUMN EXPERIMENTAL STUDY IN GRANITIC, GNEISSIC AND ALLUVIAL SOILS FROM PORTO ALEGRE, BRAZIL

Environ Monit Assess (2021) 193:262
<https://doi.org/10.1007/s10661-021-09026-w>



Transport of emerging contaminants: a column experimental study in granitic, gneissic, and quaternary alluvial soils from Porto Alegre, Southern Brazil

Paulo Henrique Prado Stefano · Ari Roisenberg ·
 Elias Bittencourt Gomes · Bianca Veloso Goulart ·
 Cassiana Carolina Montagner

Received: 12 October 2020 / Accepted: 28 March 2021
 © The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature Switzerland AG 2021

Abstract Emerging contaminants is a topic that has been in evidence, especially in the last decades. These compounds are pesticides, pharmaceuticals, and personal care products that are present in several locations, mainly in large urban centers. The aim of this work was to investigate the fate of seven

of emerging contaminants in soils and implications on the population health.

Keywords Pesticides · Pharmaceuticals · Soil contamination · Contaminant transport · Leaching experiment

MSc. Paulo Henrique Prado Stefano^{1,2}
 Dr. Ari Roisenberg¹
 Elias Bittencourt Gomes¹
 MSc. Bianca Veloso Goulart²
 Dr. Cassiana Carolina Montagner²

1 Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de geociências - Programa de Pós-graduação em Geociências

2 Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química – Laboratório de Química Ambiental

Corresponding author – Paulo Henrique Prado Stefano.
paulohenriquestefano@hotmail.com
 Av Bento Gonçalves 8500 Porto Alegre/RS 91501-970

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP 2015/18790-3) and Conselho Nacional de Desenvolvimento

Científico e Tecnológico (CNPq) for financial support and fellowships that made this research possible.

Author contributions

All authors contributed to the study conception and design. Material preparation, Soil column experiments set ups and Field data collection were performed by Paulo Henrique Prado Stefano, Ari Roisenberg and Elias Bittencourt Gomes. The chemical analyzes were performed by Cassiana Carolina Montagner and Bianca Veloso Goulart. The first draft of the manuscript was written by Paulo Henrique Prado Stefano and all authors commented on previous versions of the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

Abstract

Emerging contaminants is a topic that has been in evidence, especially in the last decades. These compounds are pesticides, pharmaceuticals, and personal care products that are present in several locations, mainly in large urban centers. The aim of this work was to investigate the fate of seven compounds (atrazine, simazine, ametryne, tebuthiuron, 2,4-D, fipronil, and diclofenac) using leaching column experiments to evaluate accumulation and transfer in 5 different types of urban soils from Porto Alegre, Southern Brazil. Chemical analyses were carried out through liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). The results showed that the soil derived from quaternary sediments, with well-sorted sandy sediments, was the one in which the contaminants had higher mobility. This soil also has a pH above the average of the others in the city, a factor that may also be responsible for less retention of substances. Tebuthiuron is the substance with the greatest leaching potential overall. Column experiments are a relevant tool to understand the behavior of emerging contaminants in soils and implications on the population health. Key words: Pesticides; Pharmaceuticals; soil contamination; contaminant transport; LC-MS/MS; Leaching Experiments;

1. Introduction

Contamination of surface water and groundwater is one of the environmental issues that most affects human health. This is even more worrying in large urban centers where sewage systems are generally deficient and wastewater treatment is

not effective. Pollutants like metals, nitrogenous compounds and petroleum derivatives are widely described in literature and attract the attention of specialists. In recent decades, however, changes in modern human habits and new technologies have introduced thousands of new compounds into the environment which has led to designate a new category of contaminants called “emerging contaminants” or “contaminants of emerging concern” (Montagner et al., 2017; Schriks et al., 2010; Murray et al., 2010; Terzić et al., 2008; Petrie et al., 2015; Rivera-Utrilla et al., 2013). These contaminants are generally pesticides, personal care products, detergents, psychoactive and nanomaterial drugs which can be a serious risk to natural ecosystems, particularly aquatic life (Richardson et al., 2018; Kolpin et al., 2002; Kolpin et al., 2009), and may severely affect human health and the environment (Petrovic et al., 2008).

The presence of emerging contaminants in different environments, especially in groundwater is becoming subject of several studies and knowledge of the distribution and transportation of these contaminants, both in the soil and the aquifer, becomes of great importance. Furthermore, different classes of contaminants such as drugs and pesticides can show different behaviors (Banzhaf et al., 2016). Contaminant transport and behavior depends on the physico-chemical properties of the compounds and the soil material. To understand these differences in contaminant behavior, column experiments have been a widely utilized tool (Unold et al., 2009; Burke et al., 2014). Controlled laboratory studies can estimate the real outside behavior of the compounds. The basic principle of column experiments for emerging contaminants is to inject water into the system with a specific composition, including the solutes to be analyzed, and then compare the results with the environment (Burke et al., 2013).

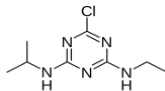
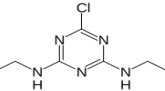
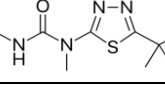
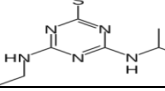
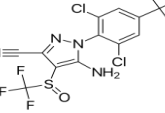
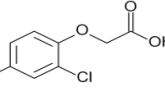
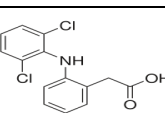
Some studies report the behavior of pharmaceuticals in the environment using column experiments. The authors state that the retention of the compounds to the soil is directly related to the clay content and type of soil (Scheytt et al., 2006; Salvia et al., 2014; Muller et al., 2013; Mersmann et al., 2002). Thus, the higher the clay content, the higher the retention of compounds. In addition, the lower the pH of the soils, the greater the tendency for retention to occur in soil (Siemens et al., 2010; Salvia et al., 2014; Hebig et al., 2016).

When studying pesticides, most column studies were carried out under unsaturated conditions, simulating the original farming environment. Bertelkamp et al., (2014) conducted a study with atrazine and concluded that this pesticide is persistent

in the soil, usually performing cationic exchanges with the minerals. Dousset et al., (2004) studied the behavior of herbicides hexazinone and glyphosate stating that the adsorption of the compounds increases when in the presence of aluminum and iron. Therefore, depending on the characteristics of each soil, the behavior of contaminants may be different.

The main objective of this work was investigate the fate of atrazine, simazine, ametryn, tebuthiuron, 2,4-D, fipronil and diclofenac (Table 1) using column experiments, in order to evaluate accumulation and transport of these compounds in the soil. Experiments were performed using five types of soil with distinct geological properties from Porto Alegre, Brazil. And therefore, check if this could be a contamination problem for the people of the region and if these compounds could reach the aquifer. These specific compounds were chosen due their wide use in the region. Diclofenac is among the 10 best-selling pharmaceuticals in Brazil and is the most widely used anti-inflammatory drug in the country (Silva & Pinheiro, 2005). Also, in the region of study, there are diverse crops, such as grape, peach and plums where the target pesticides are used.

Table 1 – Compounds and physic-chemical properties

Name	CAS Number	Fórmula	Classes	Chemical Structure	Molar Mass (g mol ⁻¹)	Solubility in water (mg L ⁻¹ at 20 °C)	log Kow	Koc	Half life (soil)
Atrazine*	1912-24-9	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	Herbicide		215.68	35	2.7	100	30 - 75
Simazine*	122-34-9	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	Herbicide		201.66	5	2.3	130	60
Tebuthiuron*	34014-18-01	C ₉ H ₁₆ N ₄ OS	Herbicide		228.31	2500	1.79	80	400
Ametryn*	834-12-8	C ₉ H ₁₇ N ₅ S	Herbicide		227.33	200	2.63	316	62
Fipronil*	120068-37-3	C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ OS	Insecticide		437.15	3.78	3.75	825	25
2,4-D*	94-75-7	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	Herbicide		221.02	24300	0.82	40	4
Diclofenac*	15307-86-5	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ N ₂ O ₂	Pharmaceutical		296.148	2.37	4.51	245	8

*IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry, Pesticide Properties Data Base (PPDB)

**NIH, National Library of Medicine, PubChem.

2. Geological settings

Porto Alegre is the southernmost state capital in Brazil an area of approximately 480 km². The city is located in the *Pelotas Batolith* area, which consists of multiple magmatic granitic injections (Fragoso César et al., 1986). The geology of the region can be represented by two domains, the Precambrian crystalline basement and the overlying Quaternary sediments. Sedimentary deposits are represented by alluvial fan sediments, lagoon and marine barrier deposits, and recent alluvial deposits (Tomazelli, 1987). Granites and gneisses are divided into six distinct lithological units: Porto Alegre Gnaiss, Viamão Granite, Independence Granite, Canta Galo Granite, Ponta Grossa Granite and Santana Granite (Figure 1) (Phillip 2002).

All granite units in the area are characterized as medium-to-coarse-grained rocks with equigranular to porphyritic textures. These granites can be classified as sienogranite to monzogranite, depending on the plagioclase/potassic feldspar rate.

Santana Granite (Pb age of 600±10 Ma) is the main geomorphological feature of Porto Alegre, an elongated body measuring 18 km long by 2 to 7 km wide, intrusive in the gneissic rocks and in Viamão Granite. The Viamão Granite (U-Pb ages of 630 ± 6 Ma, Phillip et al, 2016c) has a monzogranitic composition and equigranular texture. Ponta Grossa granite (TIMS zircon age of 600 ± 9 Ma, Philipp et al. 2016c) is a leucocratic granite, with massive structure and syenogranitic composition. The Canta Galo granite has a syenogranitic composition and an equigranular texture composed basically K-feldspar, plagioclase and quartz. Independência granite has a syenogranitic and monzogranitic composition, equigranular texture, containing plagioclase, K-feldspar and biotite. The Porto Alegre gneiss consists of xenoliths and megaxenoliths in the Independência and Viamão granites. The metamorphic banding is caused by regular quartz/feldspar layers alternated with biotite-rich bands (Koester et al., 2001, Phillip 2002 et al., Phillip 2004 et al, Phillip et al, 2016c.)

Each lithology may originate a different soil and the characteristics of the soils used in this work are shown in table 2.

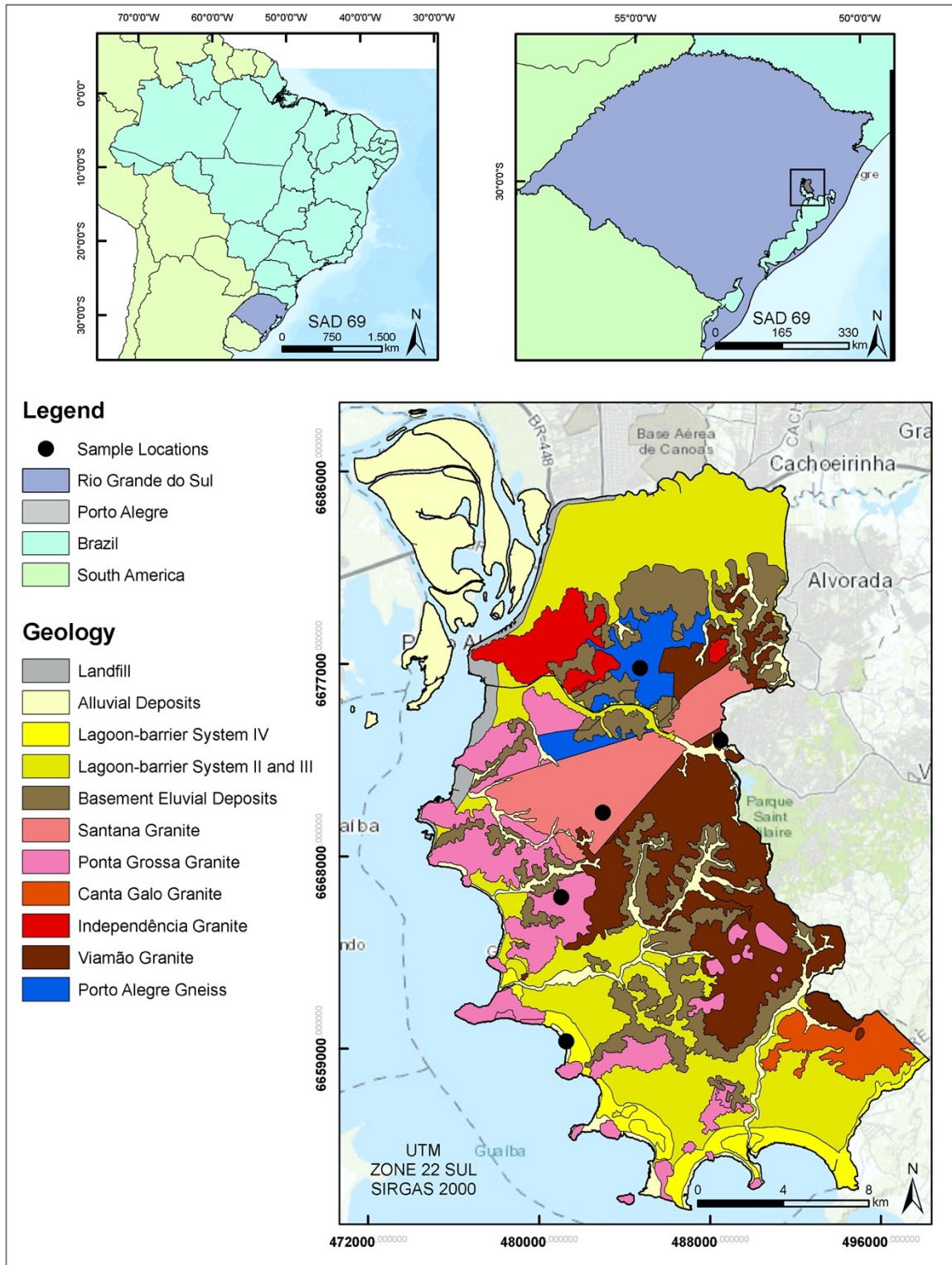


Figure 1 – Geological map of Porto Alegre and sampling points (Modified from Phillip et al., 2008).

3. Material and methods

3.1 Reagents and chemicals

High purity standards of 2,4-D (99.9%), fipronil (97.9%), atrazine (99.11%), simazine (99.9%), ametryn (98.5%), tebuthiuron (99.9%) and diclofenac (98%) were purchased from Merck. Methanol and dichloromethane analytical grade were obtained from J.T. Baker and Honeywell.

Individual stock solutions were prepared at 400 mg L⁻¹ in methanol and stocked in amber glass bottles at -4 °C. The working solutions (10 mg L⁻¹) were prepared as appropriate dilutions in methanol of the stock solutions.

3.1 Soil sampling and characterization

Five soils were sampled from 0-100 cm depth, B horizons, in five locations in Porto Alegre from the Santana, Viamão and Ponta Grossa Granites, Porto Alegre Gneiss and one sample from Quaternary sandy sediments (Figure 1). The samples were collected using a soil push probe. Analyses of the soils were performed by UFRGS Soils Laboratory (Porto Alegre, Brazil) and the results are listed in Table 2. Each soil sample was sieved to 2mm prior to the leaching experiment.

Soil samples were also analyzed on the SIEMENS BRUKER AXS X-Ray Diffractometer, model D5000 with 2θ goniometer from the X-ray Diffraction Laboratory of the UFRGS Geosciences Institute. The analyzes were carried out with the objective of determining the composition of the clay minerals present in the sample and to obtain semi-quantitative soil composition. Profiles of total rock and oriented clay fraction were also performed. Kaolinite was the predominant clay mineral and the soil from Porto Alegre Gneiss also showed illite (Table 3).

Table 2 – Soil characteristics

Soil	UTME	UTMN	Clay	Sand	Gravel	Silt	pH	CoT%	Density	CTC*	K*	Al*	Ca*	Na*	S*
Santana	485404	6676816	21	29	25	25	4.7	0.72	1.12	9.8	41	1.5	2.1	21	26
Quaternary	482362	6670209	20	48	5	27	6.1	0.34	1.39	11.5	42	0.1	7.6	20	3.9
P.Grossa	482777	6659245	15	36	22	24	4.3	0.75	1.36	11	71	2.5	1.1	7	17
Gneiss	488349	6673423	25	45	10	20	4.2	0.33	1.47	8	27	1.5	1.6	14	10
Viamao	479711	6666270	50	18	10	22	4.2	0.7	1.06	12	37	4.3	4.2	6	67

*= cmolc/dm³

Table 3 – Soil semi-quantitative composition

Soil	Mineral (%)						
	Quartz	Plagioclase	K-Feldspar	Micas	Kaolinite	Illite	Calcite
Santana	47	4	36	7	6	-	-
Quaternary Ponta	72	8	18	-	2	-	-
Grossa	89	-	-	-	6	-	5
Gneiss	56	35	-	-	7	2	-
Viamao	57	-	-	8	35	-	-

3.2 Leaching experiments

The leaching experiments were adapted from OECD Guide No. 312 (Leaching in Soil Columns). PVC columns of 30 cm in height and 5.0 cm in internal diameter were constructed. Grooves were made internally to avoid differential flow at the edges of the walls. Glass wool was placed at the bottom of each column to prevent loss of material, covered by a 5 cm layer of fine inert quartz-rich sand. The columns were then filled with soil by adding small portions.

Each soil was saturated from the bottom of each column with a 0.01 M CaCl₂ solution in distilled water. After draining the column for 24 h, the contaminants were applied from the top, using 5 mL of a 10 mg L⁻¹ mix solution diluted in methanol containing atrazine, simazine, ametryne, tebuthiuron, 2,4-D, fipronil and diclofenac. The leaching experiment started 24 hours after the contaminants had been applied. The volume of 250 mL of simulated rain was applied to each column for 48 hours using a peristaltic pump (Figure 2).

After the leaching process, the soils were removed from the columns and separated into five segments of five centimeters each. Each soil segment was analyzed and the leachate collected after 24 hours and again after 48 hours. The columns experiment was operated in a climate-controlled dark room (20 °C).

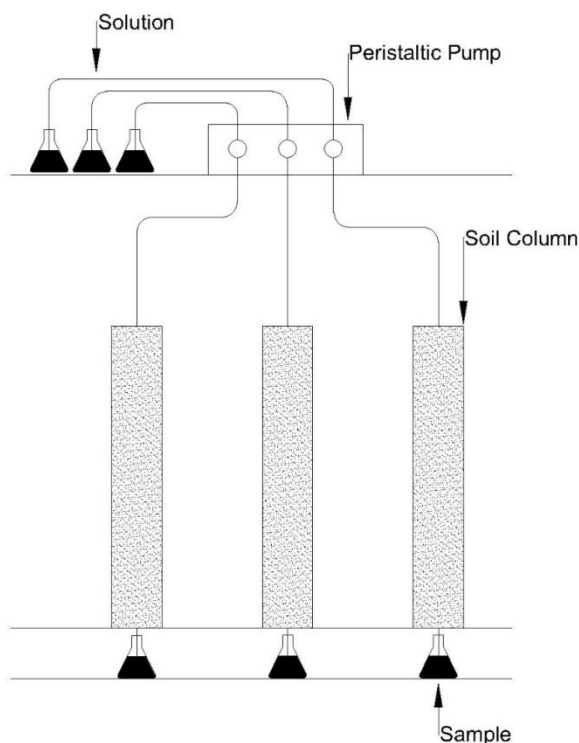


Figure 2 - Experimental set-up of laboratory column experiment. Five columns packed with soils from different lithologies of Porto Alegre.

3.3 Chemical Analysis

3.3.1 Solid-liquid extraction (SLE)

Soil samples of 10g were treated with 1 mL of H_2SO_4 0.1 mol L^{-1} before adding the extractor solvent. After soil acidification, 20 mL of dichloromethane was added to the soil samples. The mixture was homogenized by vortex for 1 min, sonicated for 10 min and the solvent was separated by centrifugation at 4000 rpm for 10 min. The extraction procedure was performed in three cycles and extracts were evaporated under constant nitrogen flow at 22°C . The extract was resuspended in 1.5 mL of H_2O -MeOH (70:30 v/v) and filtered ($0.22 \mu\text{m}$) before Liquid Chromatography tandem Mass Spectrometry analyses (Amarante et al., 2003; Tetzner et al., 2016).

3.3.2 LC-MS/MS determination

The chemical analyses were carried out through Liquid Chromatography tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS) using an Agilent 1200 Series LC system coupled to an Agilent 6410 Triple Quadrupole Mass Spectrometer with an electrospray ionization source (ESI). Chromatographic separation was performed with a Zorbax

SB-C18 column (2.1×30 mm, particle size of 3.5 μm) at 30 °C, injection volume of 10 μL and flow rate of the mobile phase of 0.3 mL min⁻¹ with gradient elution using water (A) and methanol (B). Two mobile phase additives (0.01% formic acid and 0.01% ammonium hydroxide) were performed by the analyses in positive and negative mode, respectively. The gradient elution program in function of the concentration of phase B was as follows (i) negative mode: beginning with 30% and increasing by 70 and 90% in 3 and 6 minutes, respectively, maintaining this condition for 6 minutes and returning to 30% in 13 min; (ii) positive mode: beginning with 30% and increasing to 42, 70, 80% in 3.5, 8 and 12.5 min respectively. Between each chromatographic run, the system was maintained with 30% of phase B for 5 minutes to recover the column (Montagner et al., 2014).

The compounds were monitored by Multiple Reaction Monitoring (MRM) in negative and positive mode according to the instrumental parameters shown in Table 4 and the software Mass Hunter (Agilent, Palo Alto, CA, USA) was used to evaluate data.

Table 4 - Precursor-product transitions and the respective collision energies (EC) selected for the quantification of compounds using the MRM mode of the mass spectrometer.

Compound	Precursor ion (m/z)	ESI mode	Quantification ion		Confirmation ion 1		Confirmation ion 2	
			m/z	EC (V)	m/z	EC (V)	m/z	EC (V)
2,4-D	218.9	-	161	14	125	18	163	12
Fipronil	434.9	-	330	10	250	15	183	30
Diclofenac	294.1	-	250.1	5	-	-	-	-
Atrazine	216.2	+	174.1	15	103.9	15	-	-
Ametrine	228.2	+	186.1	15	158.1	20	138.1	20
Simazine	202	+	132	15	124	15	104	25
Tebuthiuron	229.1	+	172.1	10	116.1	30	57.2	34

Matrix-matched calibration curves were used to determinate the concentrations of the analytes in the five types of soils. Calibration curves were constructed by the method of ordinary least squares. Seven levels (0.75, 1.5, 3.75, 7.5, 15, 45 and 75 ng g⁻¹) were prepared by fortifying the blank soils with the solutions of analytes. The soils were fortified and remained for 24 h protected from light in a dark room. The extraction was performed as described in Section 3.3.1. The Limit of Quantification (LOQ) was obtained by the signal-to-noise method comparing the

analytical signal of samples in low concentrations of the compounds with the noise in the baseline (minimum signal-to-noise of 10:1). The parameters linear range, linearity and LOQ are shown in Table 5.

Determination of the analytes in the leachate samples was performed by external calibration using an analytical curve prepared from the dilution of the working solution in an H₂O-MeOH 70:30 (v/v).

The LOQ ranged from to 1 – 5 µg L⁻¹.

Table 5 – Range linear (ng g⁻¹), determination coefficients (R²) and limit of quantification (LOQ) (ng g⁻¹) of target compounds in different types of soil.

Compounds	Soil														
	Santana			Quaternary			Ponta Grossa			Gneiss			Viamão		
	Linear Range (ng g ⁻¹)	R ²	LOQ	Linear Range (ng g ⁻¹)	R ²	LOQ	Linear Range (ng g ⁻¹)	R ²	LOQ	Linear Range (ng g ⁻¹)	R ²	LOQ	Linear Range (ng g ⁻¹)	R ²	LOQ
Atrazine	0.75-75	0.9997	0.75	0.75-75	0.9967	0.75	0.75-75	0.9996	0.75	0.75-45	0.9889	0.75	0.75-75	0.9962	0.75
Ametrine	0.75-75	0.9998	0.75	0.75-45	0.9930	0.75	0.75-75	0.9989	0.75	0.75-45	0.9598	0.75	0.75-75	0.9760	0.75
Simazine	0.75-75	0.9959	0.75	0.75-45	0.9978	0.75	0.75-75	0.9996	0.75	1.5-45	0.9966	0.75	0.75-75	0.9725	0.75
Tebuthiuron	0.75-75	0.9997	0.75	0.75-75	0.9975	0.75	0.75-75	0.9993	0.75	0.75-45	0.9982	0.75	0.75-75	0.9940	0.75
2,4-D	0.75-75	0.9960	0.75	1.5-75	0.9606	1.5	0.75-75	0.9940	0.75	0.75-75	0.8977	0.75	0.75-75	0.9883	0.75
Fipronil	0.75-75	0.9993	0.75	0.75-75	0.9997	0.75	0.75-75	0.9520	0.75	0.75-75	0.9962	0.75	0.75-75	0.9901	0.75
Diclofenac	1.5-75	0.9996	1.5	3.75-75	0.9906	3.75	7.5-75	0.9602	7.5	3.75-75	0.9799	3.75	3.75-75	0.9989	3.75

4. Results and Discussion

The mobility of seven emerging contaminants (pesticides and pharmaceuticals) in different soil types was carried out through column experiments and the results are presented in Figure 3. The contaminants present a higher mobility in the soil derived from quaternary sediments, reaching the depth of 25cm with considerable concentration (Figure 3). This quaternary soil originates from a mix of sediments composed mostly of well-sorted porous sandy sediments with low concentration of clay minerals and micas, favoring the transport of contaminants. In contrast, in the Santana Granite soil contaminants presented less mobility, i.e. were retained in the soil mainly in the first 5 cm of the column and the last chemical countable appearance is in 15cm depth. These results are in line with those found by Salvia et al. (2014) and

Siemens et al. (2010), which attribute the greater retention of emerging contaminants in soils to factors as sand porosity.

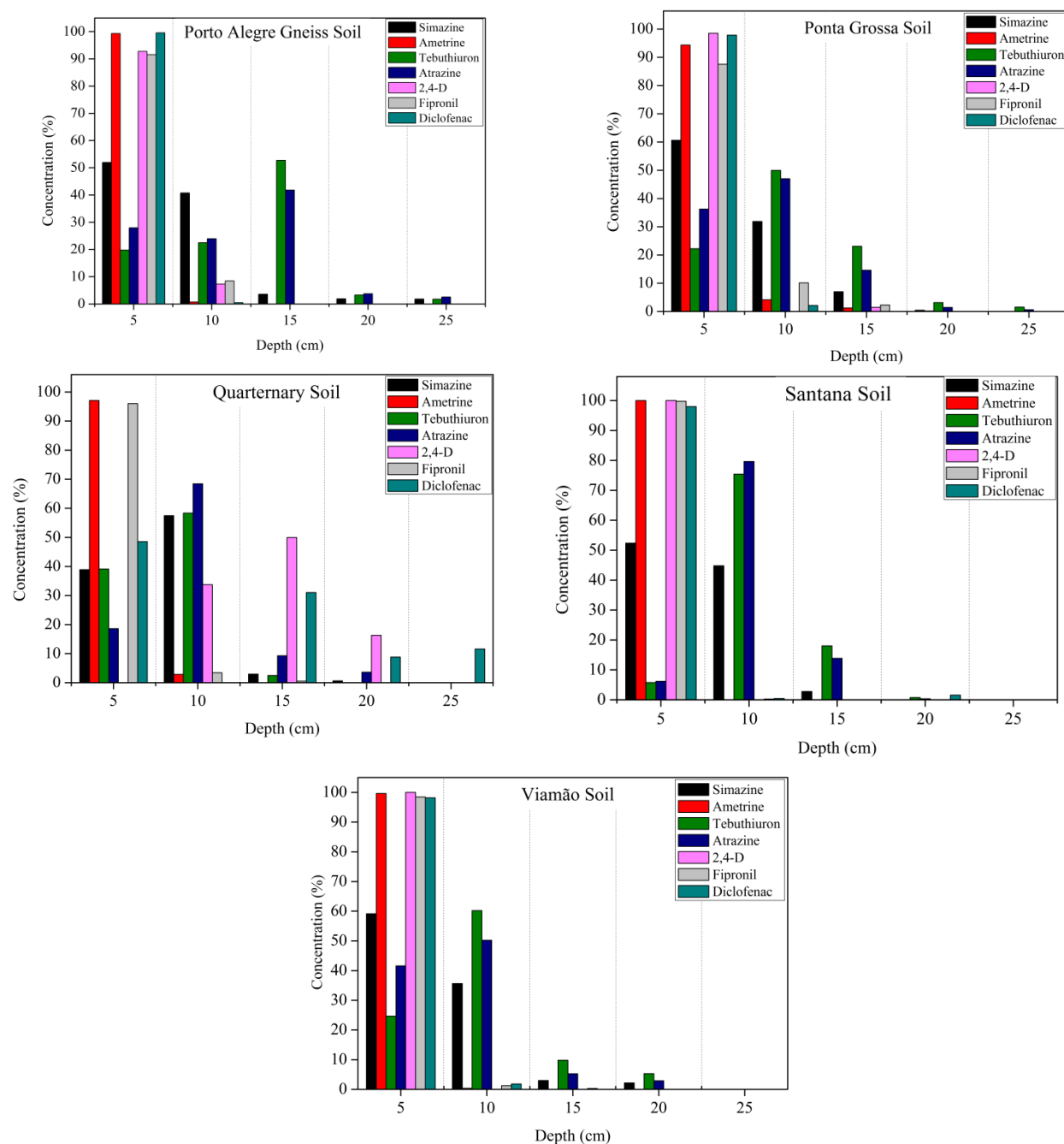


Figure 3 – Concentration of each compound in the soil by depth, from 5cm to the maximum depth of 25 cm.

Another important consideration is the effect of soil pH. Siemens et al. (2010) showed that higher pH hinders compounds retention. In the granitic soils of Porto Alegre, the average pH is 4.2, whereas in quaternary soils 6.7, influencing the retention results. The pH-dependent charges of the soil solution can promote a charge

balance on the surface of the clay mineral. Under higher pH conditions, the hydroxyl group that is attached to the surface of the clay mineral may undergo dissociation, resulting in a negative charge balance. For kaolinite, pH conditions greater than 4 can generate a negative charge balance, creating attraction forces that increase the retention capacity of basic herbicides (Oliveira Júnior & Regitano, 2009). In the Viamão Granite soil, which shows higher kaolinite content, the herbicides simazine, atrazine and ametrine were more retained and showed higher concentrations in the first 5 centimeters of the column, when compared to other soils.

Soil pH is also a determining factor in the sorption mechanism of acidic ionizable compounds. These compounds dissociate to the anionic form under certain pH conditions and can be repulsed due to negative soil charges, decreasing soil retention capacity. This influence was observed with the greater mobility of the herbicide 2,4-D (weak acid) in the quaternary soil, which has a considerably higher pH than other soils in the region.

The increase of CTC can result in a higher retention of basic compounds and reduce mobility in the soil. However, as the soils analyzed in this study have similar CTC values, this correlation was not observed.

The mobility of the compounds was evaluated based on OECD Guide No. 312, using atrazine as a reference substance. Atrazine is considered as moderate mobility and this compound allows obtaining the relative mobility factor (RMF) for the chemicals in each soil. This factor is given from the ratio between the leach maximum distance of a compound and the leach maximum distance of atrazine, in a percentage equal or greater than 0.5% of the initial concentration. RMF values are useful for comparing the mobility of substances using different soils and the results are shown in Table 6.

According to Table 7, simazine displayed a moderately mobile index in all soils, excepting in the Porto Alegre Gneiss soil, where it showed a lightly mobile behavior. Ametrine presented a lightly mobile behavior in all analyzed soils, excepting the Santana soil, where it was immobile. Tebuthiuron had moderately mobility in all soils. Fipronil is lightly mobile in the analyzed soils, being immobile in the Santana soil, and in quaternary soil it presented a moderately mobile behavior. Diclofenac, on the other hand, was immobile in almost all soils and moderately mobile in the quaternary soil. In leachate samples, the contaminants were not present, that is, they were completely retained in the soil column.

Table 6 – Relative mobility factor (RMF) from OECD 312 of the studied contaminants in different soils.

RMF RANGE	Class
< 0.15	Immobile
0.16-0.8	Lightly Mobile
0.8-1.3	Moderately Mobile
1.3-2.5	Fairly Mobile
2.5-5	Mobile
>5	Very Mobile

Table 7– Relative mobility factor (RMF) of the studied contaminants in different soils.

Contaminants	Viamão	Gneiss	P.Grossa	Quarternary	Santana
Simazine	0.8	0.6	0.8	1	0.8
Ametrine	0.8	0.4	0.6	0.5	0.15
Tebuthiuron	1	1	1	0.8	1
2,4-D	0.15	0.4	0.6	1	0.15
Diclofenac	0.15	0.15	0.4	1.3	0.15
Fipronil	0.4	0.4	0.6	0.8	0.15

GUS Index (Groundwater Ubiquity Score) (Gustafson, 1989) indicates the potential for leaching of a substance using physical and chemical data as adsorption coefficient (K_{oc}) and half-life (equation 1). If the result is greater than 2.8, leaching can occur. With the adsorption coefficient (K_{oc}) it is possible to predict the tendency of the pesticide to become adsorbed on organic matter in the soil. Highly soluble molecules tend to have relatively low K_{oc} values. Simazine and tebuthiuron are the substances with the greatest leaching potential. Fipronil, 2,4-D, and Diclofenac tend to not be leachate, while others show intermediate values (Table 8). All calculations were made using the data from table 1.

$$GUS = \log\left(t_{\frac{1}{2}}\right) \times [4 - \log(K_{oc})] \quad (1)$$

$T_{1/2}$ – Half-Life, days
 K_{oc} – mL g⁻¹

Table 8 – GUS results

Contaminants	GUS INDEX
Atrazine	3.3
Simazine	3.36
Tebuthiuron	8.06
Ametryn	2.68
Fipronil	1.52
2,4-D	1.44
Diclofenac	1.45

In Porto Alegre, the aquifer zone is at an average of 7.2 meters (Roisenberg et al., 2002). Therefore, the studied compounds tend not to occur in groundwater. Based on the results, tebuthiuron is the compound most likely to soil contamination, once this compound shows GUS INDEX of 8.06 and present higher mobility in four of five studied soils, compared with other contaminants. Is also important to notice that Diclofenac, a vastly used pharmaceutical in Brazil, has a significant mobility in the quaternary soil.

5. Conclusions

The column experiments proved to be a useful tool for the analysis of the fate and transport of emerging contaminants in the different soils of the region of Porto Alegre. The method of extraction and quantification of contaminants via SLE and LC-MS/MS proved to be effective when detecting concentrations of these chemicals in the soil with precision and accuracy. Contaminants, in general, showed greater mobility in the quaternary soils, which presents a higher content of well-sorted sands and a lower content of minerals such as kaolinite that may contribute to contaminant retention. In addition, these soil display a pH above the average of the others in the city, a factor that may also be responsible for this lack of retention of compounds.

2,4-D which is an acidic ionizable compound, had greater mobility in the soil in higher pH conditions. In addition, herbicides simazine, atrazine and ametryn show more retention in the soil with the higher kaolinite content.

Leachate samples, both in 24 and 48h of the experiment, have showed no signs of contaminants. A possible contamination would pass more easily to the aquifer in quaternary soil, since the contaminants showed higher mobility in this scenario.

Tebuthiuron was the compound most likely to contaminate aquifers in the region, due this mobility and use in the area.

6. References

Amarante, O. P., Brito, N. M., Santos, T. C. R., Nunes, G. S., Ribeiro, M. L., 2003. Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its major transformation product in soil samples by liquid chromatographic analysis. *Talanta*. 60, 115-121.

Banzhaf, S., Hebig, K.H., 2016. Use of column experiments to investigate the fate of organic micropollutants—a review. *Hydrology and Earth System Sciences*. 20, 3719-3737.

Burke, V., Duennbier, U., Massmann, G., 2013. The effect of aeration on the removal of wastewater-derived pharmaceutical residues from groundwater—A laboratory study. *Water Science and Technology*. 67, 658-666.

Burke, V., Greskowiak, J., Asmuß, T., Bremermann, R., Taute, T., Massmann, G., 2014. Temperature dependent redox zonation and attenuation of wastewater-derived organic micropollutants in the hyporheic zone. *Science of the Total Environment*. 482, 53-61.

Fragoso Cesar, A.R.S., Figueiredo, M.C.H., Soliani Jr., E., Faccini, U.F., 1986. O Batólito de Pelotas Proterozóico Superior/Eo-Paleozóico no Escudo do Rio Grande do Sul. in: *Congresso Brasileiro de Geologia*, 34. Anais. 3, 1322-1343.

Gustafson, D. I., 1989. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*. 8, 339-357.

IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry, Pesticide Properties Data Base PPDB), <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/>. (accessed 08 March 2019).

Koester, E., Soliani Jr, E., Leite, J. A. D., Hartmann, L. A., Fernandes, L. A. D., McNaughton, N. J., De Oliveira, L. D., 2001. SHRIMP U–Pb age for the emplacement of the Santana Granite and reactivation of the Porto Alegre Suture, southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 14, 91-99.

Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., Buxton, H. T., 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999– 2000: A national reconnaissance. *Environmental science & technology*. 36, 1202-1211.

Kümmerer, K., Steger-Hartmann, T., & Meyer, M., 1997. Biodegradability of the anti-tumour agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage. *Water Research*. 31, 2705-2710.

Mersmann, P., Scheytt, T., Heberer, T., 2002. Column experiments on the transport behavior of pharmaceutically active compounds in the saturated zone. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*. 30, 275-284.

Montagner, C. C., Vidal, C., Acayaba, R. D., 2017. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química nova*. 40, 1094-1110.

Montagner, C. C., Vidal, C., Acayaba, R. D., Jardim, W. F., Jardim, I. C., Umbuzeiro, G. A., 2014. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo Brazil. *Analytical Methods*. 617, 6668-6677.

Müller, B., Scheytt, T., Grützmacher, G., 2013. Transport of primidone, carbamazepine, and sulfamethoxazole in thermally treated sediments—laboratory column experiments. *Journal of Soils and Sediments*. 13, 953-965.

Murray, K. E., Thomas, S. M., Bodour, A. A., 2010. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environmental pollution*, 158, 3462-3471.

NIH, National Library of Medicine, PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (accessed 08 March 2019).

Oliveira Júnior, R. S., & Regitano, J. B. (2009). *Dinâmica de pesticidas no solo. Química e mineralogia do solo*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa.

Petrie, B., Barden, R., Kasprzyk-Hordern, B., 2015. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water research*. 72, 3-27.

Petrovic, M., Radjenovic, J., Postigo, C., Kuster, M., Farre, M., de Alda, M. L., Barceló, D., 2008. Emerging contaminants in waste waters: sources and occurrence, In: *Emerging contaminants from industrial and municipal waste*. Springer. Berlin, pp. 1-35.

Philipp, R.P., Machado, R., Nardi, L.V.S. & Lafon, J.M. 2002. O magmatismo granítico neoproterozóico do Batólito Pelotas no sul do Brasil: Novos dados e Revisão da geocronologia regional. *Revista Brasileira de Geociências*. 32p, 277 – 290.

Philipp, R. P., & DE CAMPOS, R. S., 2004. Geologia, petrografia e litogeoquímica dos Gnaisses Porto Alegre, RS, Brasil: implicações geotectônicas. *Pesquisas em Geociências*. 31, 79-94.

Philipp, R. P., Pimentel, M. M., & Chemale Jr, F., 2016. Tectonic evolution of the Dom Feliciano Belt in Southern Brazil: geological relationships and U-Pb geochronology. *Brazilian Journal of Geology*. 46, 83-104.

Richardson, S. D., Ternes, T. A., 2018. Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical chemistry*. 90, 398-428.

Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G., & Ocampo-Pérez, R., 2013. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*. 93, 1268-1287.

Salvia, M. V., Experton, J., Geandel, C., Cren-Olivé, C., Vulliet, E., 2014. Fate of pharmaceutical compounds and steroid hormones in soil: study of transfer and degradation in soil columns. *Environmental Science and Pollution Research*. 21, 10525-10535.

Schriks, M., Heringa, M. B., van der Kooi, M. M., de Voogt, P., van Wezel, A. P., 2010. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water research*. 44, 461-476.

Siemens, J., Huschek, G., Walshe, G., Siebe, C., Kasteel, R., Wulf, S., Kaupenjohann, M., 2010. Transport of pharmaceuticals in columns of a wastewater irrigated Mexican clay soil. *Journal of environmental quality*. 39, 1201-1210.

Silva, G. M. S., & PINHEIRO, R., 2005. Análise da automedicação no município de Vassouras–RJ. *Infarma*. 17, 59-62.

Terzić, S., Senta, I., Ahel, M., Gros, M., Petrović, M., Barcelo, D., Jovančić, P., 2008. Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region. *Science of the total environment*, 399, 66-77.

Tetzner, N. F., Maniero, M. G., Rodrigues-Silva, C., Rath, S., 2016. On-line solid phase extraction-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry as a powerful technique for the determination of sulfonamide residues in soils. *Journal of Chromatography A*. 1452, 89-97.

Unold, M., Kasteel, R., Groeneweg, J., & Vereecken, H., 2009. Transport and transformation of sulfadiazine in soil columns packed with a silty loam and a loamy sand. *Journal of contaminant hydrology*. 103, 38-47.

8.2 ARTIGO 2 - UNRAVELING THE OCCURRENCE OF CONTAMINANTS OF EMERGING CONCERN IN GROUNDWATER FROM URBAN SETTING: A COMBINED MULTIDISCIPLINARY APPROACH AND SELF-ORGANIZING MAPS



Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere



Unraveling the occurrence of contaminants of emerging concern in groundwater from urban setting: A combined multidisciplinary approach and self-organizing maps

Paulo Henrique Prado Stefano^{a, b}, Ari Roisenberg^a, Matheus Rossi Santos^a, Mariana Amaral Dias^b, Cassiana Carolina Montagner^{b, *}

^a Hydrogeochemistry Laboratory, Geosciences Institute, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil

^b Environmental Chemistry Laboratory, Analytical Chemistry Department, Institute of Chemistry, University of Campinas, Campinas, São Paulo, Brazil

ARTICLE INFO

Handling Editor: Govarthanan Muthusamy

Keywords:

Emerging contaminants
Underground water
Pesticides
Occurrence
LC-MS/MS

ABSTRACT

In recent decades, changes in human behavior and new technologies have introduced thousands of new compounds into the environment called "contaminants of emerging concern" (CEC). These compounds have been detected in different environmental compartments such as soil, surface water, air, and groundwater. The presence of these contaminants in groundwater may pose risks to human health when used as potable water. In some urban areas in Brazil, groundwater is normally consumed without previous treatment. This study aimed to use statistical analysis by self-organizing maps (SOM) to evaluate the trends of CEC in urban groundwater systems. A total of 23 CEC compounds including pesticides, pharmaceuticals, and hormones were determined in groundwater samples using solid phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry. The CEC most frequently detected were atrazine and degradation products, fipronil, simazine, tebuconazole, hexazinone, and caffeine in concentrations up to 300 ng L⁻¹. All studied compounds were detected in groundwater at least in one sample. Patterns in the data through SOM have shown a strong positive correlation between atrazine, hexazinone, simazine, tebuthiuron, 2-hydroxyatrazine, and 17 β -estradiol. The hormones estrone and testosterone also show a positive correlation due to their similar chemical properties. On the other hand, caffeine was detected in 90% of the samples, likely due to a population habit of taking daily a hot drink made of yerba mate associated with low rates of treated domestic sewage in the study area.

Unraveling the occurrence of contaminants of emerging concern in groundwater from urban setting: a combined multidisciplinary approach and self-organizing maps

Paulo Henrique Prado Stefano^{1,2}, Ari Roisenberg¹, Matheus Rossi Santos¹, Mariana Amaral Dias², Cassiana Carolina Montagner^{2*}

1. Hydrogeochemistry Laboratory, Geosciences Institute, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil

2. Environmental Chemistry Laboratory, Analytical Chemistry Department, Institute of Chemistry, University of Campinas, Campinas, São Paulo, Brazil

* Corresponding author: ccmonta@unicamp.br

Abstract

In recent decades, changes in human behavior and new technologies have introduced thousands of new compounds into the environment called "contaminants of emerging concern" (CEC). These compounds have been detected in different environmental compartments such as soil, surface water, air, and groundwater. The presence of these contaminants in groundwater may pose risks to human health when used as potable water. In some urban areas in Brazil, groundwater is normally consumed without previous treatment. This study aimed to use

statistical analysis by self-organizing maps (SOM) to evaluate the trends of CEC in urban groundwater systems. A total of 23 CEC compounds including pesticides, pharmaceuticals, and hormones were determined in groundwater samples using solid phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry. The CEC most frequently detected were atrazine and degradation products, fipronil, simazine, tebuconazole, hexazinone, and caffeine in concentrations up to 300 ng L⁻¹. All studied compounds were detected in groundwater at least in one sample. Patterns in the data through SOM have shown a strong positive correlation between atrazine, hexazinone, simazine, tebuthiuron, 2-hydroxyatrazine, and 17 β -estradiol. The hormones estrone and testosterone also show a positive correlation due to their similar chemical properties. On the other hand, caffeine was detected in 90% of the samples, likely due to a population habit of taking daily a hot drink made of yerba mate associated with low rates of treated domestic sewage in the study area.

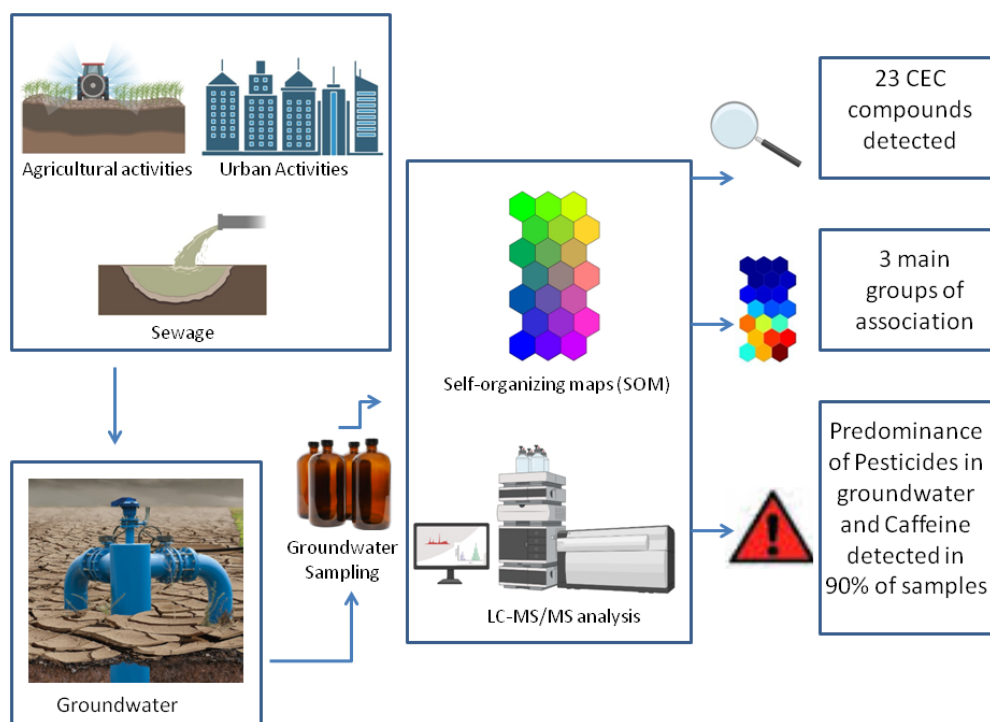
Keywords

Emerging contaminants, underground water, pesticides, occurrence, LC-MS/MS.

Highlights

- Occurrence of 23 contaminants of emerging concern (CEC) in groundwaters was investigated
- Caffeine, atrazine, fipronil, simazine, tebuconazole were the most detected CEC
- All 23 CEC compounds studied were detected in at least one groundwater sample
- Self-organizing maps showed three main groups of association for the CEC

Graphical Abstract



1. Introduction

Contamination of groundwater is one of the environmental problems that most affects human health. This situation is even more worrying in large urban centers, where sanitary sewerage is generally inadequate, and the treatment of domestic effluents is not effective. In recent decades, however, changes in human behavior and new technologies have introduced thousands of new compounds into the environment called "contaminants of emerging concern" (Kolpin et al., 2002; Noguera-Oviedo, 2016; Richardson & Kimura, 2019).

Contaminants of emerging concern (CEC) are the new compounds or molecules that were previously unknown or that have just recently appeared in the scientific literature. In addition, CEC could also be defined as compounds for which environmental contamination issues were not fully understood, and contaminants for which new information is leading to the re-evaluation of what poses risks to human health and the environment. These substances have been detected in different environmental compartments such as soil, surface water, groundwater, and air (Sodré et al., 2010; Jardim et al., 2011; Stuart et al., 2012; Rivera Utrilla, 2013; Sposito, 2018; Acayaba et al., 2021). They are either anthropogenic or naturally in the environment (Naidu, 2016). These contaminants include pharmaceuticals, pesticides, personal care products, detergents, psychoactive drugs, hormones, microplastics, nanomaterials and industrial products such as flame retardants and plastizers (Heberer, 2002; Sauvé & Desrosiers, 2014; Richardson & Ternes, 2018). These present a serious risk to natural ecosystems, particularly aquatic life (Kolpin et al., 2002; Kolpin, 2009; Miodovnik, 2011; Zhao et al., 2016).

CEC can migrate into the environment from various sources of contamination, including industrial activities, surface run-off from agricultural areas, residues from

hospitals, sewage discharges, and inefficient sewage treatment plants (Petrovic et al., 2008; Rodriguez-Narvaez, 2017). In addition, contaminated soils may also be a potential source of groundwater contamination due to leaching (Oppel et al., 2004; Xu et al., 2009, Stefano et al., 2021). Over the last few decades, has been a growing interest in the study of CEC in groundwater (Barnes et al., 2008; Teijon et al., 2010; Stuart et al., 2011; Stuart et al., 2012; Sorensen et al., 2015; Sharma et al., 2019). Aquifers, in general, are more unlikely to present contamination than surface aquatic environments due to chemical and biological attenuation that occurs in the subsurface (Lapworth et al., 2015; Cabeza et al., 2015). However, new studies show that contaminants, including CEC, are regularly detected in groundwater (Standley et al., 2008; Bartelt-Hunt et al., 2011; Phillips et al., 2015; López-Doval et al., 2017; Bexfield et al., 2019; Dodgen et al., 2019; Lee et al., 2019; Marsala et al., 2020; Acayaba et al., 2021).

Brazil is considered to have one of the largest economies in the world, which reflects a relatively large consumption by the population, particularly of new products. However, the country has serious basic sanitation problems in several cities, leading to contamination of surface and ground waters (Montagner et al., 2017; Montagner et al., 2019; Acayaba et al., 2021). Few studies have been carried out for these compounds in Brazil, especially in groundwater. Pesticides have been found in the states of São Paulo (Lanchote et al., 2000; Acayaba et al., 2021), Mato Grosso (Dores et al., 2006; Dores et al., 2008), Ceará (Milhome et al., 2015), Paraná (Almeida et al., 2019), Santa Catarina (Olivo et al., 2015) and Rio Grande do Sul (Caldas, 2010). In addition, endocrine disruptors and markers of anthropogenic activity have also been found in Sergipe State (Maynard et al., 2019) and São Paulo State (Montagner et al., 2019) (Figure 1).

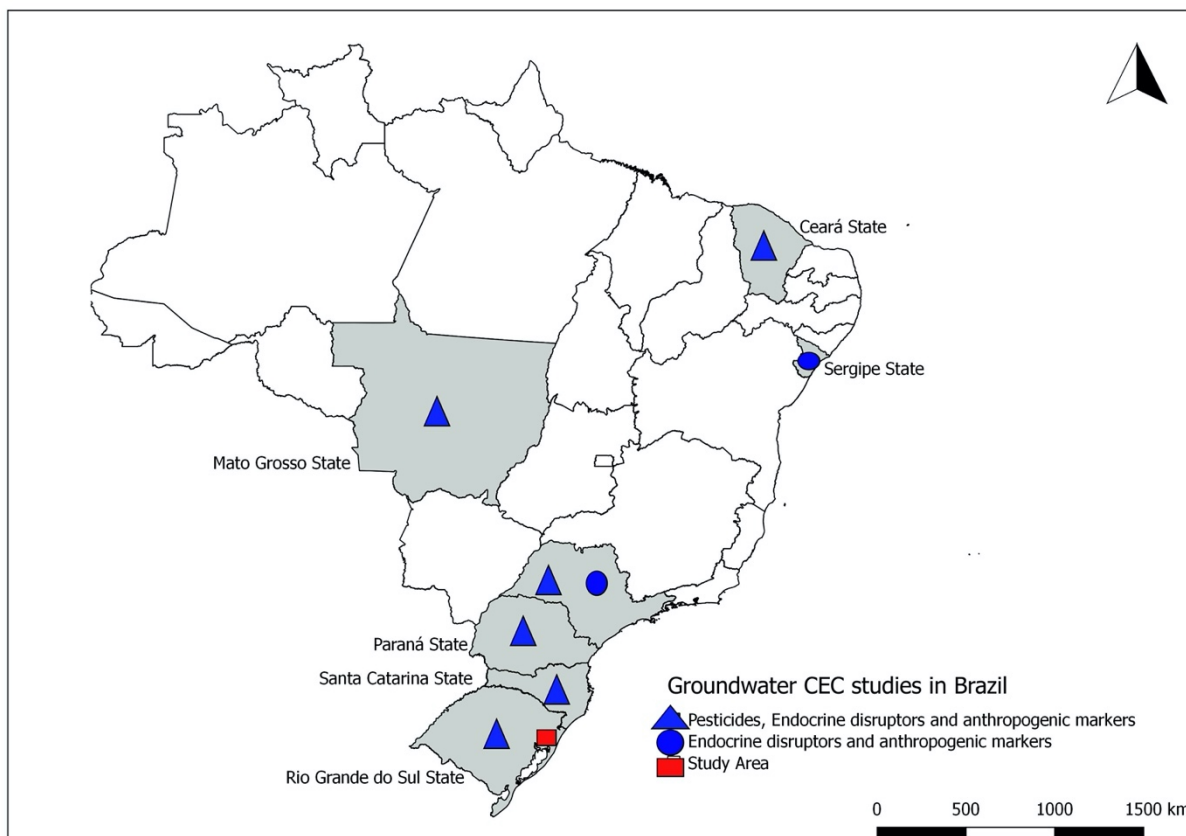


Figure 1. Groundwater contaminants of emerging concern (CEC) studies in Brazil (Lanchote et al., 2000; Acayaba et al., 2021; Dores et al., 2006; Dores et al., 2008; Milhome et al., 2015; Almeida et al., 2019; Olivo et al., 2015; Caldas, 2010; Maynard et al., 2019; Montagner et al., 2019).

CEC have been also founded in surface water and drinking water in Brazil. Machado et al. (2016) studied caffeine in water in 22 cities in Brazil, finding the compound in concentrations up to 1211 ng L^{-1} in drinking water. Triclosan and atrazine were also detected in a surface water sample collected in the city of Porto Alegre. Perin et al. (2021) have founded CEC in Guaiba Lake, including 15 pharmaceuticals and 25 pesticides. Atrazine, diuron, and simazine were found in concentrations up to 230 ng L^{-1} , showing the highest risk levels for organisms such as algae. Recently, microplastics also have been reported in Guaiba Lake, indicating high levels of anthropic contamination in this area (Bertoldi et al., 2021). Thus, the objective of this study is to determine the occurrence of 23 CEC in groundwater in one of the biggest

cities in Brazil, and to identify the present compounds showing similar trends using self-organizing maps (SOM), a neural network that organizes data into a bidimensional space of cells. Thus, it determines not only linear correlations but also nonlinear ones, overcoming traditional linear approaches. SOM models have been effectively used in hydrology, hydrogeochemistry, and other water-related fields (Clark et al., 2020; Cereghino & Park, 2009; Torres-Martinez et al., 2021).

This is the first groundwater approach of CEC in Porto Alegre city. In this work, 14 pesticides, 3 pesticide degradation products, 5 hormones, and 1 pharmaceutical product were studied.

The major compounds analyzed in this study are pesticides. In 2020, more than 685,000 tons of pesticides were sold in Brazil, making it one of the biggest consumers of pesticides in the world (IBAMA, 2022). These pesticides, e.g., fipronil, have been frequently used not only in rural areas but also in urban areas as plague controls in pets, ant controls in households, and carbendazim for wood protection. Also, malathion and imidacloprid have been frequently dispersed in the atmosphere of Brazilian cities as chemical control of *Aedes Aegypti* mosquitos (ANVISA, 2022). In addition, we have chosen these pesticides due to their widely use throughout Brazil, although most of them (fipronil, ametryn, atrazine, diuron, carbendazim, hexazinone, imidacloprid, simazine, and tebuthiuron) are banned in the European Union. Also, other compounds such, as caffeine and hormones, that have been commonly found in groundwater in other studies were chosen due to their potential use as an indicator of anthropogenic impacts (Knee et al., 2010; Montesdeoca-Esponda et al., 2021; Fram & Belit, 2011; Bartelt-Hunt et al., 2011; Bexfield et al., 2019).

2. Study Area

Porto Alegre is the state capital of Rio Grande do Sul, Southern Brazil, and has an area of 480 km² (Figure 2). The population is approximately 1,500,000 inhabitants, with the metropolitan area reaching 4,500,000 inhabitants (CENSO, 2010). The city is located in a subtropical climate, with an annual average temperature of 22 °C. The annual average precipitation of the area is about 1300 mm (POA, 2021). Porto Alegre metropolitan area contains the most important industrial center of Rio Grande do Sul State and the most populous urban centers of the state (POA, 2021). In addition, in 2018, more than 69 thousand tons of pesticides were commercialized in the state and that the average application of pesticides was 13.74 kg ha⁻¹ (Brasil, 2018).

The average level of groundwater in the studied city is 7.2 meters. In addition, tubular wells and natural groundwater springs are used to supply water to about 25% of the population in the city (Roisenberg, 2001). The northern part of the city is more urbanized, compared to the southern, where agriculture is predominant. Only 51.6% of domestic sewage is treated in the city of Porto Alegre (Trata Brasil, 2021). Thus, the remaining sewage goes directly into the rivers and lakes or river-irrigated soils (Mora et al., 2021).

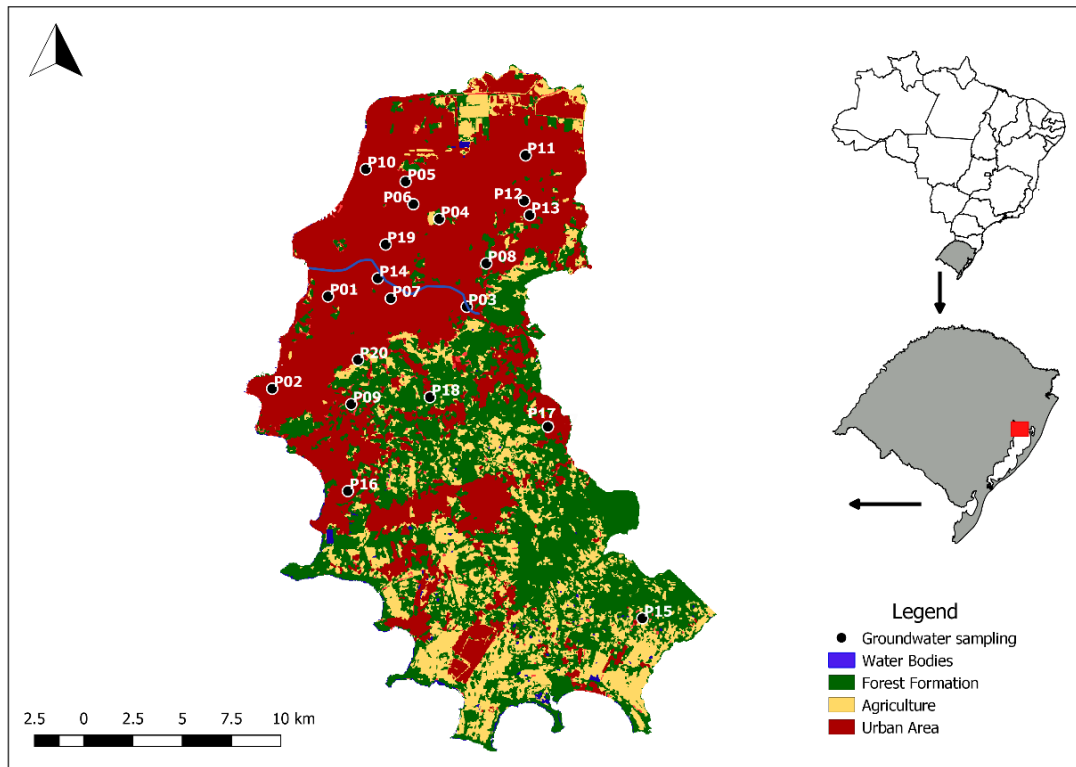


Figure 2. Land use/land cover (LULC) of the study area and sampling locations (Data and colors references from Souza et al., 2020).

2.1 Geology and Hydrogeology

The geological context of Porto Alegre is, on its basement, the Pelotas Batholith that is represented by various Precambrian magmatic injections of granitic composition (Fragoso César et al., 1986). These rocks are covered by quaternary sediments in many areas of the city. This geological bimodality ends up comprising the area's hydrogeological setting into two aquifers: (1) the Precambrian Fractured Aquifer System and (2) the Porous Cenozoic Aquifer System (Figure 3).

The Precambrian Fractured Aquifer System, represented by granitoids, covers about 65% of the study area (Roisenberg et al., 2003). The fractures in this aquifer have a preferential northwest direction, with a subordinate occurrence of northeast structures. The hydrogeochemistry shows high levels of fluoride, bicarbonate, and calcium (Viero et al., 2009), and presents a mean hydraulic conductivity of $2.1 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ (Roisenberg, 2001).

The Porous Cenozoic Aquifer System is made up of unconsolidated alluvial, lagoon and fluvial deposits, which resulted from events of transgression, and regression of the sea level, covering approximately 35% of the area. These sediments are, predominantly, medium to coarse sands, intercalated with silty-sandy lenses. This aquifer has an average hydraulic conductivity is $2.6 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ and is mostly unconfined, being sporadically semi-confined (Ramage et al., 2005).

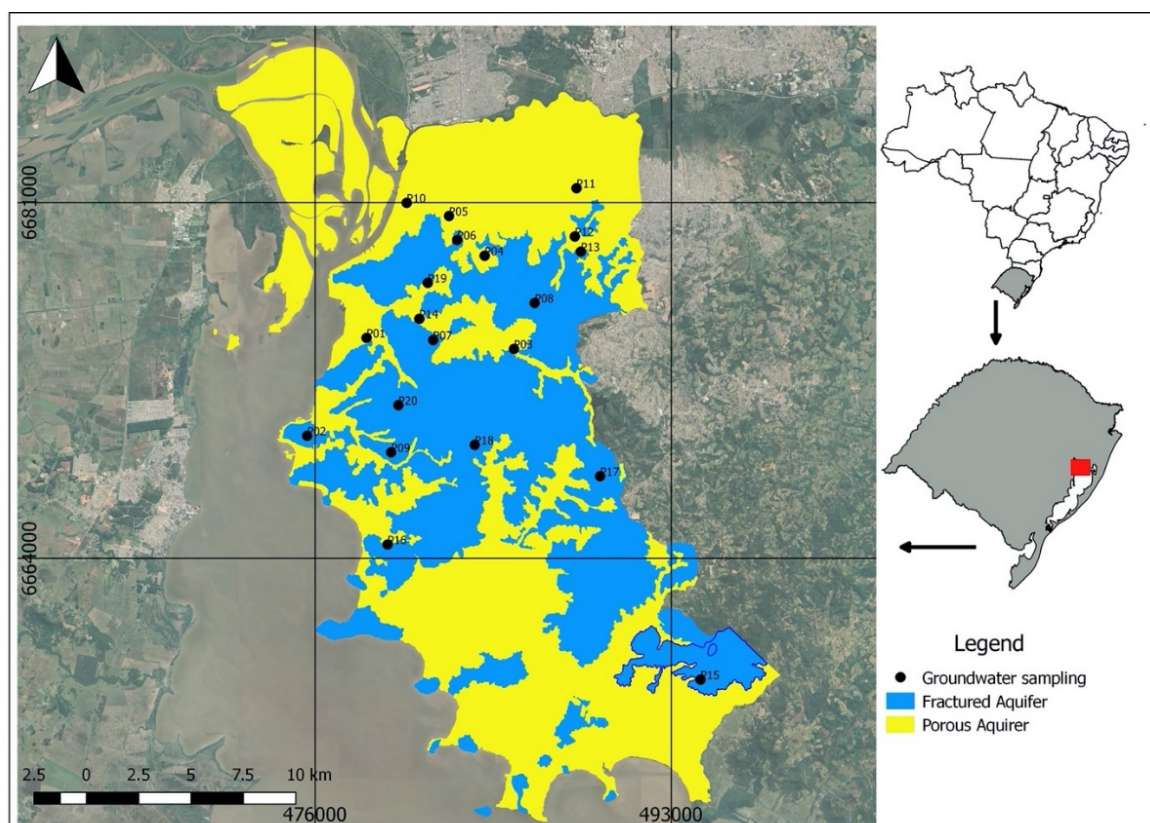


Figure 3 – Aquifers in Porto Alegre (RS), Brazil and groundwater sampling locations.

3. Materials and Methods

3.1 Sampling

Samples were collected in amber glass bottles (1 L), previously washed with ultrapure water, ethanol (99%), and acetone, heated at 400°C for 4 h, following the National Guide for Collection and Preservation of Samples (ANA and CETESB, 2011). A total of 20 samples were collected in 2 aquifers and 20 different sites as shown in

Figures 2 and 3. Groundwater samples were collected from deep bore wells, used as a source for public supply and before any water treatment, with depth ranging from 5 to 80 meters and in natural groundwater springs between October/ November 2020.

3.2 Reagents and chemicals

High purity standards of 2,4-D (99.9%), 2-hydroxy atrazine (98.8%), ametryn (98.5%), atrazine (99.11%), azoxystrobin (99.7%), caffeine (99%), carbendazim (97%), carbofuran (99.9%), deethylatrazine (99.5%), deisopropylatrazine (97.5%), diethylstilbestrol ($\geq 99\%$), diuron (99.6%), 17β -estradiol (97%), estrone ($\geq 99\%$), fipronil (97.9%), hexazinone (99.9%), imidacloprid (99.9%), malathion (97.5%), progesterone (98%), simazine (99.9%), tebuconazole (99.5%), tebuthiuron (99.9%) and testosterone (99%) were purchased from Merck (Darmstadt, Germany). Chromatographic grade methanol and acetonitrile were obtained from Merck and J.T. Baker (Phillipsburg, USA). Ammonium hydroxide and formic acid were purchased from Merck. Ultrapure water was obtained from a Synergy Water Purification System from Millipore (Burlington, USA). Solid-phase extraction (SPE) cartridges Oasis HLC 6cc/500 mg were acquired from Waters (Milford, USA). Individual stock solutions were prepared at 400 mg L^{-1} in methanol and stocked in amber glass bottles at $-4 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3 Sample Preparation

After sampling, groundwater samples were kept under refrigeration until sample preparation started. In the laboratory, samples were filtered in a vacuum system using a glass fiber filter (47 mm diameter, grade 13400) from Sartorius (Gottingen, Germany). After filtration, samples were extracted using SPE, following a method previously developed in the laboratory (Montagner et al., 2014). SPE cartridges were

conditioned with 5 mL of methanol and 5 mL of ultrapure water. A 500 mL volume of water sample was passed through the cartridge at a flow rate of 8 mL min⁻¹. Then, the cartridges were dried under vacuum for 10 min. Analytes were eluted in 4 mL of methanol, followed by 4 mL of acetonitrile, and the extract was collected in a glass tube. Solvents were evaporated until dryness under constant nitrogen flow and then re-suspended in 500 µL of water:methanol 70:30 (v/v). The final extracts were directly filtered in an amber glass vial through the hydrophilic polytetrafluoroethylene syringe filter (13 mm diameter, 0.22 µm pore size) (Analytica, São Paulo, Brazil).

3.4 LC-MS/MS analysis

The chemical analysis was performed on a liquid chromatograph (Agilent 1200, Santa Clara, USA) coupled to a triple quadrupole mass spectrometer (Agilent 6410B) (LC-MS/MS) with an electrospray ionization source. The chromatographic separation was carried out with an Agilent Zorbax SB-C18 column (2.1 x 30 mm, particle size of 3.5 µm) at 30 °C. The mobile phase flow rate was set as 0.3 mL min⁻¹ and the injection volume was 10 µL. The mobile phase was methanol (B) and water (A). In negative mode, 0.01% ammonium hydroxide was used as mobile phase additive, and gradient elution program (B concentration) was as follows: linearly increase from 30% to 70% in 3 min, followed by an increase to 90% in 3 min and kept at 90% for 6 min, with a post-run time of 5 min for column equilibration. The total analysis time was 17 min. In positive mode, 0.01% formic acid was used as mobile phase additive, and the gradient elution program (B concentration) was as follows: linearly increase from 30% to 42% in 3.5 min, followed by an increase to 70% in 4.5 min and increase to 80% in 4.5 min, with a post-run time of 7 min for column equilibration. The total analysis time was 19.5 min. Nitrogen was used as a drying and nebulizing gas. The analyte quantitation

was performed using multiple reaction monitoring (MRM) mode. Mass spectrometer optimized conditions were set as follows: drying gas flow rate 10 L min⁻¹ and nebulizing gas pressure 50 psi for both modes; drying gas temperature 350 °C and 325 °C for positive and negative mode, respectively; and capillary voltage 3000 V and 4000 V for positive and negative mode, respectively (Table S1, Supplementary Material). All MRM transitions with their respective collision energies and fragmentor voltage are presented in the Table S2 of Supplementary Material.

External calibration curves were used to determine the analyte concentrations. The instrumental limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ) were obtained by the signal-to-noise ratio (SNR) method. LOD and LOQ were determined with an SNR of 3:1 and 10:1, respectively. Trueness and precision were simultaneously evaluated by processing and analyzing ultrapure water samples spiked at concentration levels of 20 and 100 ng L⁻¹, with duplicates of each. Trueness was expressed as percent recovery and precision was expressed as repeatability using the relative standard deviation (RSD) (Tables S3 and S4, Supplementary Material).

The physicochemical properties of all studied compounds in groundwater samples are shown in Table 1.

Table 1. Physicochemical properties of studied compounds in groundwater samples.

Compound	Class	Water solubility* (mg L ⁻¹)	Log K _{ow}	K _{oc}
2,4-D	Herbicide used in pasture, sugarcane, and grain crops	24,300	-0.82	39.3; 24
Ametryn	Herbicide used in sugarcane, coffee, corn, and fruit crops	200	1.18	316; 5115
Atrazine	Herbicide used in pineapple, sugarcane, soy and corn crops	35	2.7	100; 174
2-Hydroxyatrazine	Atrazine product transformation	NF	NF	NF
Deisopropylatrazine	Atrazine product transformation	NF	1.15	NF
Deethylatrazine	Atrazine product transformation	3,200 at 22 °C	1.51	24; 3000

Azoxystrobin	Fungicide used in numerous fruit, grain, and vegetable crops	6.7	2.5	589; 423
Caffeine	Pharmaceutical	21.6 at 25 °C	-0.07	741; 7762
Carbendazim	Fungicide used in grain and fruit crops	8	1.48	225
Carbofuran	Insecticide used in sugarcane and grain crops	322	1.8	86.5
Diethylstilbestrol	Hormone	12 at 25 °C	5.07	570,000
Diuron	Herbicide in sugarcane, grain, and fruit crops	35.6	2.87	680; 757
17 β -Estradiol	Hormone	3.9 at 27 °C	4.01	30,000
Estrone	Hormone	30	3.13	457; 18,000
Fipronil	Insecticide used in pasture, sugarcane, vegetable, and grain crops	3.78	3.75	727
Hexazinone	Herbicide used in sugarcane crop	33,000	1.17	54
Imidacloprid	Insecticide used in numerous fruit, grain and vegetable crops	610	0.57	225
Malathion	Insecticide used in numerous fruit, grain, and vegetable crops	148	2.75	1800; 217
Progesterone	Hormone	8.81 at 25 °C	3.87	2,800
Simazine	Herbicide used in sugarcane, grain and fruit crops	5	2.3	130; 750
Tebuconazole	Fungicide used in numerous fruit, grain, and vegetable crops	36	3.7	769
Tebuthiuron	Herbicide used in pasture and sugarcane crop	2,500	1.79	80
Testosterone	Hormone	23.4 at 25 °C	3.32	2200

All physicochemical parameters of pesticides were obtained from Pesticides Properties DataBase (PPDB, 2021). *The water solubility data of pesticides are at 20 °C. For the other compounds, the parameters were obtained from PubChem (PubChem, 2021) and the water solubility data are individually indicated. K_{OW} = Octanol-water partition coefficient. K_{OC} = Organic carbon partition coefficient. NF = Not Found in PPDB and PubChem databases.

3.5 Interpretation - self-organizing maps (SOM)

Patterns in the data were searched through self-organizing maps (SOM), using Matlab software, version R2018a. SOM is an artificial intelligence method, a neural network, that organizes input samples into a bidimensional space of cells. Each cell represents a set – empty, singleton, or with more than one element – of input samples. In the outcome, the cells are adjusted based on the similarity between the attributes, the analyzed compounds, of each sample (Zhang & Li, 1993). Consequently, SOM allows for the identification of samples that are statistically similar, revealing the

relation of each variable to another. It pinpoints not only linear correlations but also nonlinear ones, overcoming traditional linear approaches such as Pearson correlation coefficient and principal component analysis, which are insufficient to detect some parts of the correlations that may be present in a dataset (Yin, 2008). Furthermore, nonlinear correlations such as Spearman, according to Fujita et al., 2019, are not suitable for non-monotonic relationships, which can occur with hydrogeochemical datasets (e.g., Xiao et al., 2017; Jia et al., 2019). In this case, SOM may be an efficient tool to explore these correlations (e.g., Li et al., 2020). In addition, according to Fiori (2014), the neural network model of SOM lacks a precise statistical technique equivalent. The SOM algorithm works in an iterative way, following a predefined number of steps. During each step, the set of samples is spatially adjusted in a planar representation of the reduced dimension of the originally high-dimensional set, positioning samples of statistical similarity close to each other in the cells. More specifically, each step comprises cell evaluation, finding the best available cell, and updating the cells. For the present study, these steps followed the batch computation as presented by Kohonen (2001). Therefore, the adjustment was made by partitioning the data according to the Voronoi regions of the map weight vectors (m_i - one for each map cell). In each step, new weight vectors were calculated using the equation (Vesanto et al., 2000):

$$m_i(t + 1) = \frac{\sum_{j=1}^n h_{ic}(t)x_j}{\sum_{j=1}^n h_{ic}(t)}, \quad (1)$$

where t denotes time, h_{ic} is a neighborhood function, and x represents an input sample of a total of n samples. Therefore, samples that are similar to each other end up being positioned in the same cell, or in a close neighborhood, after the algorithm is executed. Each attribute has its own bidimensional representation, known as a

component plane. The average of all attribute forms a special representation, the u -matrix, which reveals patterns in the data as a whole. Since the component planes are generated for each attribute, existing correlations between the samples are unmistakably revealed in these images, represented by cells where there is a correspondence in the color (symbolizing a value in a scale) of cells that are in the same position for distinct attributes.

The toolbox extension of Vesanto et al. (1999) was used to process the SOM. Data were normalized to avoid increased statistical fluctuations in variables with greater numerical differences. Values below LOD were changed to 0, allowing the comparison of their very low values with the quantified ones (Jaša et al., 2019; Mello et al., 2022). The size of the component planes (m) – the total number of cells – follows the heuristic formula of $m = 5\sqrt{n}$, where n is the quantity of samples (Vesanto et al., 2000). Their spatial distribution represents the optimal ratio between the two biggest principal components of the covariance matrix of the data, which resulted in 7 lines x 3 columns, organized in a lattice of hexagonal cells (Vesanto et al., 2000). The algorithm was processed with an initial rough training length of 53 steps, followed by a finetune training of 20 steps.

4. Results and Discussion

Most of CEC detection occurred in the porous aquifer at the northern portion of the area. This aquifer is formed mostly by unconsolidated sediments made up of medium to coarse sands, allowing these contaminants to be leached more efficiently. On the other hand, the fractured aquifer is covered by clay-rich and silt sediments, which can difficult the process of contamination. However, there are also some contaminated samples in the fractured aquifer, but these locations are natural springs. As they are shallow springs, contamination even in the fractured aquifer may be

facilitated. Thus, the most urbanized and industrialized part of the area concentrates the majority of the CEC analyzed. Although most of the sampling locations chosen for the study are in the northern zone as shown in Figure 2, the wells sampled in rural areas, in general, had less CEC detected.

CEC concentrations measured in all samples are available in Tables S5 and S6 of the Supplementary Material. Figure 4 shows the range concentrations distribution (1 - 363 ng L⁻¹) and the respective frequency of detection of 23 studied compounds determined in groundwater samples from Porto Alegre city (RS). All of target contaminants were quantified at least once in the samples. The frequency of detection varied from 5% (like to carbendazim and malathion) to 100%. Pesticides was the most analyzed contaminants and also the one that showed the highest frequency of detection.

Pesticides

Fipronil, tebutiuron, hexazinone, simazine, tebuconazole, ametrine, atrazine, and atrazine's degradation products (2-hydroxyatrazine, deethylatrazine and deisopropylatrazine) were quantified in more than 95% of the samples.

According to the Pesticides sales reports from Brazilian Institute for the Environment and Renewable Natural Resources (IBAMA), 2,4-D, atrazine, and tebuconazole are among the best-selling pesticides in 2019 in the Rio Grande do Sul state, in which Porto Alegre is the capital, indicating that their detection is expected in this area (IBAMA, 2022).

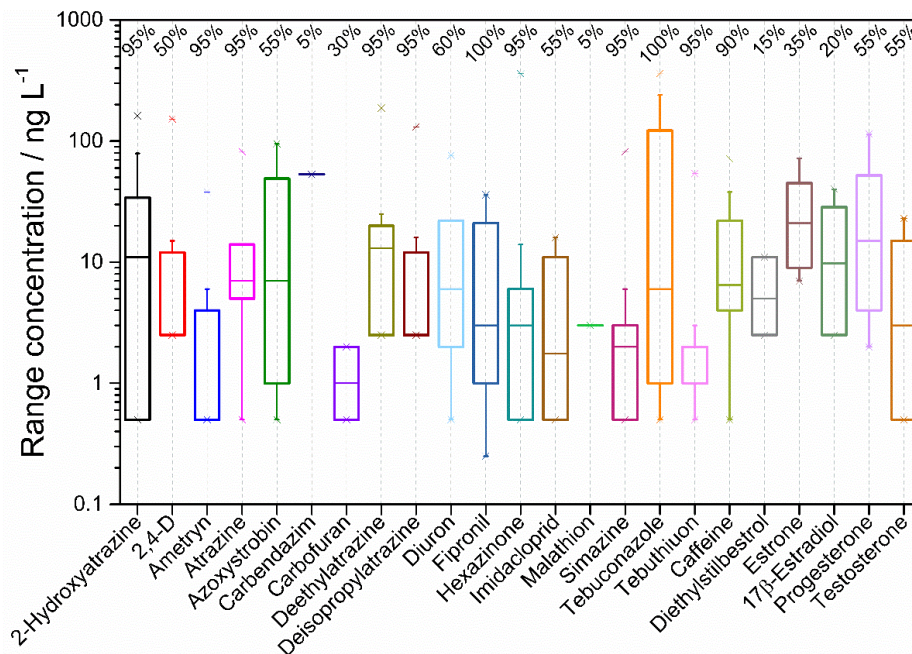


Figure 4 – Boxplots of the studied compounds analyzed in groundwater samples and their respective frequency of detection.

Pesticides are widely used for controlling diseases, pests, and insects not only in agricultural zones but also in urbanized areas. In addition, when pesticides are applied on a small scale, such as in residences in urban area, in general, people ignore the recommended doses that should be applied (Wittmer et al., 2010). Thus, this high dose may contaminate the subsurface through leaching into groundwater. Some works in the literature have been showing that the presence of pesticides, such as atrazine, per example, in groundwater may have negative impacts on human health as it can act as an endocrine disruptor compound (Lin et al., 2013; Jin et al., 2014). In addition, Meftaul et al. (2020) showed that due to their indiscriminate use in urban areas, contamination of pesticides poses a serious threat to the environment.

Pesticides such as simazine, atrazine, carbofuran, 2,4-D, diuron, imidacloprid, and malathion are commonly found in the urban environments, whether for domestic use or by air dispersion during application, since agricultural crops are increasingly closer to cities. It is in line with the results of this work. Mahler et al. (2009), per

example, detected fipronil residues at an apartment complex in Texas, USA. Jiang et al. (2015) reported that 7 of the target pesticides, including fipronil that is also in our study, were detected in 99.4% of samples collected from residential outdoor surfaces.

In Brazil, Francisco et al. (2019) studied pesticides in groundwater from Caarapó city (MS) and detected imidacloprid and 2-hydroxyatrazine in concentrations up to 130 ng L⁻¹ in an area located at the border between urbanized and agricultural regions. In the other hand, Acayaba et al. (2021) studied pesticides in groundwater samples from a large sugarcane area of the São Paulo State. Atrazine and its degradation product (2-hydroxy atrazine), diuron, tebuthiuron, carbofuran, imidacloprid, and carbendazim were detected in at least one sample. Tebuthiuron was the only pesticide quantified in concentrations up to 107 ng L⁻¹. The level of contamination was not considered by the authors as a risk for human consumption, once these values are lower than the drinking water criteria adopted for the study (MS, 2017). Montagner et al. (2019) have studied 58 CEC compounds including hormones, pharmaceuticals, personal care products, industrial compounds, illicit drugs and pesticides in groundwaters from São Paulo State. The most prevalent CEC was atrazine, detected in 86% of samples, followed by caffeine (55%) and bisphenol A (50%). Triclosan, estrone, testosterone and progesterone were detected in less than 10% of the samples.

Some compounds found in groundwater in our study were also found in previous studies in surface and drinking water in the city of Porto Alegre (results are shown in Table 2). With the exception of caffeine, all other compounds detected were pesticides. 2,4-D, tebuconazole, and diuron had higher concentrations in groundwater than in surface water. According to their physicochemical properties, tebuconazole and diuron present medium water solubilities and low K_{OC} values. However, the K_{OC}

parameter is related to a specific soil type, ranging according to soil characteristics such as sand, silt, clay, and organic matter content. Thus, although they are considered slightly mobile in soil, higher concentrations in groundwater found in this work can be associated with soil characteristics of the porous aquifer, which present a medium to coarse sands, intercalated with silty-sandy lenses and low organic matter content that could facilitate the percolation of these compounds.

Stefano et al. (2021) studied soils in the Porto Alegre region and found, by column leaching experiments, that 2,4-D has higher mobility than compounds such as simazine and atrazine in soils and sediments that form the porous aquifer. Since 2,4-D tends to pass through the soil due to its high-water solubility and low K_{OC} value, it is expected that this pesticide may reach the aquifer.

Table 2. Compounds detected in drinking and surface waters in Porto Alegre city compared with groundwater concentration's results in this work.

Compound	Groundwater concentration* (ng L ⁻¹)	Surface and drinking water concentration (ng L ⁻¹)	References
Caffeine	4 to 71	122 to 2769	Machado et al., 2016
Cabofuran	0.5 to 2	4.2	Perin et al., 2021
Carbendazin	53	2 to 70.1	
2,4-D	12 to 152	36	
Diuron	2 to 76	1 to 4.2	
Tebuconazole	1 to 363	2 to 89.1	
Simazine	1 to 80	9 to 209	
Atrazine	5 to 82	232	
Imidacloprid	0.5 to 16	31 to 544	

*Data from this work.

Tebuconazole had a maximum concentration of 363 ng L⁻¹ in a well situated in the urban area of the municipality and was detected in 100% of samples. This fungicide is one of the most used in the world and was also found in high concentrations in non-agricultural zones. According to Nowell et al. (2018) agricultural

streams had lower detection frequencies and concentrations of insecticides than in urban streams, which can be related to data in Porto Alegre city.

Carbofuran is an insecticide and has been used in plantations, such as sugarcane, coffee, and banana crops. This compound was found in 30% of samples although it has been banned in Brazil since 2017 (ANVISA, 2017). Also, carbofuran has a high potential for leaching to groundwater based on its chemical properties like organic carbon partition coefficient (K_{OC}) and water solubility (Table 1), which shows that the compound may still be used in the area or that present high persistence in the environment.

Other CECs

Beyond pesticides, caffeine also showed a high frequency of detection (90%), with a maximum concentration of 71 ng L⁻¹ in the groundwater samples.

In the studied region, the population has a habit of taking daily a hot drink made of yerba mate, which has caffeine as a component. In addition, caffeine is present in coffee and several pharmaceuticals taken by the local population. Part of the caffeine consumed is excreted in the urine and is present in high concentrations in the sewage. Considering that less than 60% of domestic sewage is treated in Porto Alegre city (DMAE, 2021), this may be considered significantly source contribution of the contamination once these compounds are directly disposed in the environment. These aspects could justify the high frequency of detection of caffeine in the groundwater. This is in line with Machado et al. (2016) who found caffeine in concentration up to 1000 ng L⁻¹ in source and drinking waters from the municipality, values 10x higher than others state capitals.

Thus, caffeine has been used as an indicator of anthropogenic impacts and estrogenic activity. It also has been correlated with the presence of other classes of

CEC such as pharmaceuticals and hormones (Montagner et al., 2014). The anthropogenic contamination could also be observed in the results of the progesterone and testosterone hormones which were detected in more than 50% of groundwater samples in this work.

Even after treatment, the wastewater effluent can contain a number of these compounds due to their recalcitrant properties (Stumpf et al., 1999, Nakada et al., 2006, Carballa et al., 2004, Sui et al., 2010). Thus, caffeine and hormones are partially removed from sewage since conventional wastewater treatment plants have a limited capacity to degrade these compounds (Montagner et al., 2014).

SOM analysis

The PCA projection of the component planes cells that resulted from the SOM analysis, measured by its first two eigenvectors. For each cell in the same position in the set of the obtained component planes (one plane for each studied contaminant), a set of values for the contaminants is registered, one value for each specie. These values are the output of the SOM, reflecting the relationship between input values after the processing steps of the algorithm (as shown by Kohonen (2001)). The lower cells, of bluish and purplish tones, show a higher dispersion of values in the projection, and thus, because these cells depict actual concentrations of the contaminants, reveals a statistical dissimilarity between the samples represented by these cells. It means, the obtained result shows that the lowest cells are statistically more dissimilar (Figure 5). Therefore, variations in them represent a greater dissimilarity in the geochemical behavior for compounds unequally distributed in these cells.

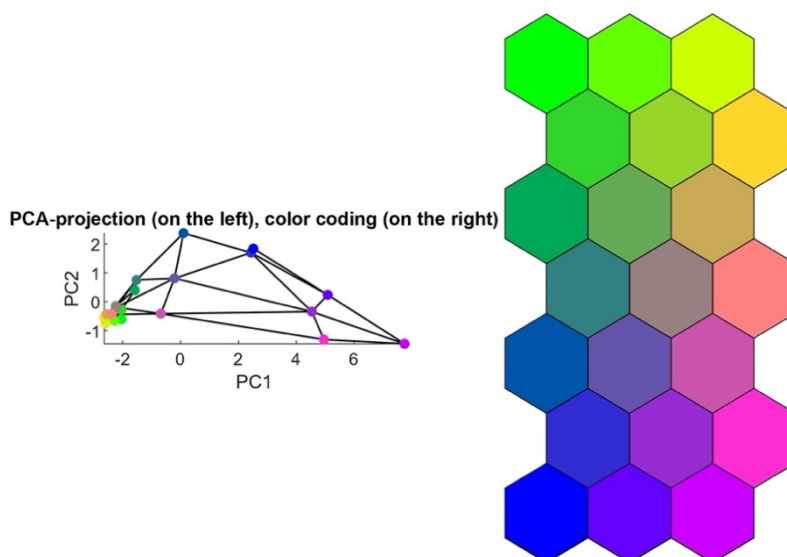


Figure 5 - PCA projection of the component planes cells that resulted from the SOM analysis, measured by its first two eigenvectors. The lower cells, of bluish and purplish tones, show a higher dispersion of values in the projection, and thus, because these cells depict actual concentrations of the contaminants, reveals a statistical dissimilarity between the samples represented by these cells.

SOM component planes, shown in Figure 6, reveal that the main trend is the existence of low values of the analyzed compounds, represented by cells in bluish to greenish shades. A strong positive correlation between atrazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine, 2-hydroxyatrazine, hexazinone, simazine, tebuthiuron, 17 β -estradiol, ametryn and imidacloprid is observed, with slight differences. With the exception of 17 β -estradiol – a hormone –, all of these compounds are pesticides, which tend to present a similar contamination route. 17 β -estradiol has low solubility in water, such as atrazine, their degradation products, and simazine. In addition, 17 β -estradiol has high Kow and Koc values, indicating that it has low mobility in soils and is hydrophobic like these pesticides. Carbendazim's component plane matches with the previous correlation, however, because only one sample resulted in a value above LOD, it is just an indication of the existence of a relation (where the unique detected value, numerically greater, correlates to other higher values for the other compounds).

Therefore, all of these compounds form a group of correspondent geochemical behavior, occurring together in the urban hydrological system.

The hormones estrone and testosterone form another group of association, showing cells of positive correlation with the constituents mentioned in the last paragraph, with the only difference being that this pair has higher values in the left lower cells. These compounds show a high Kow value and a similar solubility in water. Azoxystrobin, due to its chemical properties, also exhibits a congruent behavior in comparison to this pair.

The pesticides tebuconazole and fipronil are very fitted, correlated to a great extent, with just minor variations. This pair also matches with the pattern of the hormone progesterone, revealing a congruent geochemical path for them. Diethylstilbestrol and malathion show equivalency, but this correspondence is just an indicative hint due to of the lack of analyses above the LOD for the last compound. Lastly, 2,4-D, diuron, caffeine, and carbofuran are the most distinct with major dissimilarities not only between them but with the other patterns. The only marked correlation of these four is observed in the lower cells of diuron and caffeine when compared with the patterns for atrazine and its correlated contaminants. This fact reveals that there is a partial equivalency in the environmental input for these contaminants. Caffeine is expected to exhibit heterogeneous behavior due to varying concentrations found in this work. In addition, consumption of caffeine by the population is also variable.

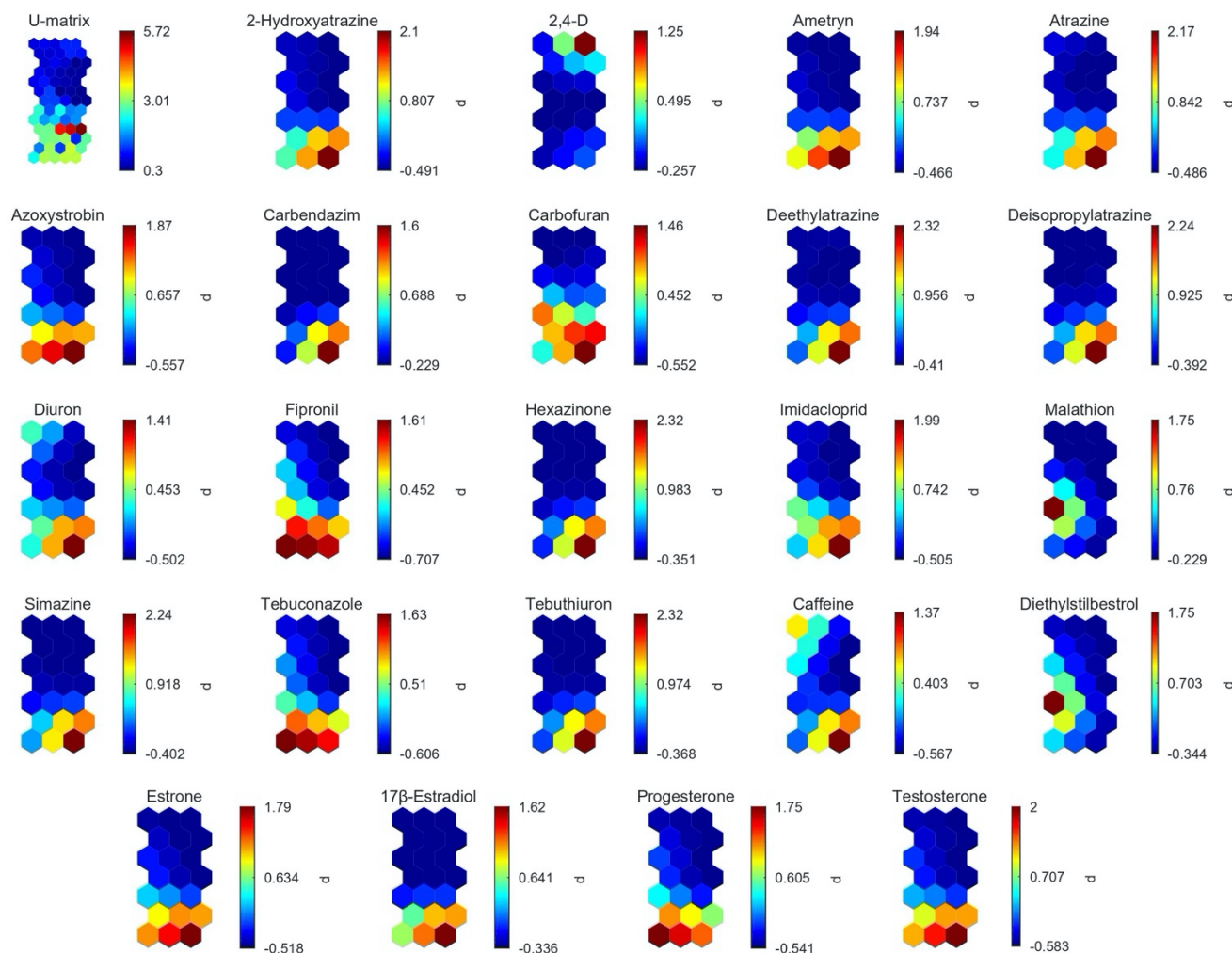


Figure 6 - SOM component planes. The component planes show a bidimensional arrangement of the analyzed samples. They are adjusted according to the values of each compound, where each cell represents a mean value of each one of them, as shown in the color scales.

5. Conclusions

The results filled a data gap on groundwater CEC occurrence using one of the most important cities in Brazil as a study case. The CEC most frequently detected were atrazine and its degradation products, fipronil, simazine, tebuconazole, hexazinone, and caffeine. All of the 23 compounds studied, including pesticides, pharmaceuticals, and hormones, were detected in at least one groundwater sample. Caffeine was detected in 90% of the samples, likely due to a population habit of having

coffee or a hot drink made of yerba mate daily, which has caffeine as a component. In addition, high caffeine concentrations and hormones, such as estrone and testosterone, found in groundwater may be associated with low rates of domestic sewage treated in the study area and their recalcitrant properties.

The pesticides hexazinone, simazine, tebuthiuron, tebuconazole, ametrine, atrazine, and its degradation products (2-hydroxyatrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine) were detected in more than 90% of the samples. Carbofuran was found in 30% of samples although it was banned in Brazil since 2017. Pesticides were found in urban areas may due to their indiscriminate use or by the air dispersion during the application process. Brazil has reached a record for the release of new pesticide formulations in the last couple of years, and it could be a risk for new contamination in the area and other regions. The understanding of the contamination scenario can likely be improved by increasing the number of target compounds and by considering monitoring other environmental matrices such as soil, air, and surface waters.

Concentrations of CEC up to 300 L⁻¹ in groundwater found in this work can be associated with soil characteristics as the study area has some sites with sandy soil allowing these contaminants to be leached efficiently. SOM maps have shown a strong positive correlation between atrazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine, hexazinone, simazine, tebuthiuron, 2-hydroxyatrazine, and 17 β -estradiol uncertainly including carbendazim and imidacloprid. Estrone and testosterone are also geochemically similar. 2,4-D, diuron, caffeine, and carbofuran have the most heterogeneous behavior.

Author contributions

Paulo Henrique Prado Stefano: Conceptualization, Methodology, Investigation, Original draft preparation. Ari Roisenberg: Project administration, Resources. Matheus Rossi: Data Curation, Software. Mariana Amaral Dias: Investigation, Writing - Review & Editing. Cassiana Carolina Montagner: Supervision, Resources, Funding Acquisition.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no conflicts of interest.

Acknowledgements

This work was financed by National Institute of Advanced Analytical Sciences and Technologies (INCTAA, CNPq Grant N. 465768/2014-8 and FAPESP Grant N. 2014/50951-4). Paulo Henrique Prado Stefano and Matheus Rossi acknowledges National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) for the fellowships. The authors acknowledge the Brazilian Ministry of Education, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brazil (CAPES) (Finance Code 001) for the personal grant provided to Mariana Amaral Dias.

6. References

- Acayaba, R. D., Albuquerque, A.F., Ribessi, R.L., Umbuzeiro, G.A., Montagner, C.C., 2021. Occurrence of pesticides in waters from the largest sugar cane plantation region in the world. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 9824–9835.
- Almeida, M. B., Madeira, T. B., Watanabe, L. S., Meletti, P. C., Nixdorf, S. L., 2019. Pesticide determination in water samples from a rural area by multi-target method applying liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Braz. Chem. Soc.* 30, 1657-1666.

ANA, CETESB (2011) National guide for collection and preservation of samples. National Water Agency /Environmental Company of São Paulo state, Brasília, DF (in Portuguese)

ANVISA (2017). Monografia Carbofurano. Brazilian Health Regulatory Agency.

ANVISA, Brazilian Health Regulatory Agency, Monografias de agrotóxicos, <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias>, accessed 20 January 2022

Barnes, K. K., Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Zaugg, S. D., Meyer, M. T., Barber, L. B., 2008. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States Groundwater. *Sci. Total Environ.* 402, 192-200.

Bartelt-Hunt, S., Snow, D. D., Damon-Powell, T., Miesbach, D., 2011. Occurrence of steroid hormones and antibiotics in shallow groundwater impacted by livestock waste control facilities. *J. Contam. Hydrol.* 123, 94-103.

Bertoldi C., Lara L.Z, Fernanda, A.D.L., Martins F.C., Battisti M.A., Hinrichs R., Fernandes AN., 2021. First evidence of microplastic contamination in the freshwater of Lake Guaíba, Porto Alegre, Brazil. *Sci Total Environ.* 759, 143503.

Bexfield, L. M., Toccalino, P. L., Belitz, K., Foreman, W. T., Furlong, E. T., 2019. Hormones and pharmaceuticals in groundwater used. *Environ. Sci technol.* 53, 2950-2960.

Brasil. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Departamento de Vigilância em Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador (2018). Agrotóxicos na ótica do Sistema Único de Saúde, http://https://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/relatorio_nacional_vigilancia_populacoes_expostas_agrotoxicos.pdf accessed 11 November 2021

Cabeza, Y., Candela, L., Ronen, D., Teijon, G., 2012. Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain). *J. Hazard. Mater.* 239, 32-39.

Caldas, S. S., Demoliner, A., Costa, F. P., D'Oca, M. G., Primel, E. G., 2010. Pesticide residue determination in groundwater using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array detector and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Braz. Chem. Soc.* 21, 642-650.

Carballa, M., Omil, F., Lema, J. M., Llopart, M., Garcíá -Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M., Ternes, T., 2004. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Res.* 38 (12), 2918-2926.

Clark, S., Sisson, S. A., Sharma, A., 2020. Tools for enhancing the application of self-organizing maps in water resources research and engineering. *Adv. Water Resour.* 143, 103676.

Dodgen, L. K., Kelly, W. R., Panno, S. V., Taylor, S. J., Armstrong, D. L., Wiles, K. N., Zheng, W., 2017. Characterizing pharmaceutical, personal care product, and hormone contamination in a karst aquifer of southwestern Illinois, USA, using water quality and stream flow parameters. *Sci. Total Environ.* 578, 281-289.

Dores, E. F., Carbo, L., Ribeiro, M. L., De-Lamonica-Freire, E. M., 2008. Pesticide levels in ground and surface waters of Primavera do Leste Region, Mato Grosso, Brazil. *J. Chromatogr. Sci.* 46, 585-590.

Dores, E. F., Navickiene, S., Cunha, M. L., Carbo, L., Ribeiro, M. L., De-Lamonica-Freire, E. M., 2006. Multiresidue determination of herbicides in environmental waters from Primavera do Leste Region (Middle West of Brazil) by SPE-GC-NPD. *J. Braz. Chem. Soc.* 17, 866-873.

Fram, M. S., Belitz, K., 2011. Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California. *Sci. Total Environ.* 409 (18), 3409-3417.

Francisco, L. F. V., do Amaral Crispim, B., Spósito, J. C. V., Solórzano, J. C. J., Maran, N. H., Kummrow, F., Nascimento, V. A., Montagner, C. C., Oliveira, K. M. P., Baruffatti, A., 2019. Metals and emerging contaminants in groundwater and human health risk assessment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (24), 24581-24594.

Fujita, A., Sato, J. R., Demasi, M. A. A., Sogayar, M. C., Ferreira, C. E., Miyano, S., 2009. Comparing Pearson, Spearman and Hoeffding's D measure for gene expression association analysis. *J. Bioinform. Comput. Biol* 7(04), 663-684.

Gutiérrez, C., Fernández, C., Escuer, M., Campos-Herrera, R., Rodríguez, M. E. B., Carbonell, G., Martín, J. A. R., 2016. Effect of soil properties, heavy metals and emerging contaminants in the soil nematodes diversity. *Environ. pollut.* 213, 184-194.

Heberer, T., 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.* 131, 5-17.

IBAMA, Relatórios de comercialização de agrotóxicos, <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-decomercializacao-de-agrotoxicos#sobreosrelatorios>, accessed 20 January 2022

Jardim, W. F., Montagner, C. C., Pescara, I. C., Umbuzeiro, G. A., Bergamasco, A. M. D. D., Eldridge, M. L., Sodr , F. F., 2012. An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. *Sep. Purif. Technol.* 84, 3-8.

Jaša, L., Sadílek, J., Kohoutek, J., Straková, L., Maršálek, B., Babica, P., 2019. Application of passive sampling for sensitive time-integrative monitoring of cyanobacterial toxins microcystins in drinking water treatment plants. *Water Res.* 153, 108-120.

Jia, H., Qian, H., Qu, W., Zheng, L., Feng, W., Ren, W., 2019. Fluoride occurrence and human health risk in drinking water wells from southern edge of Chinese Loess Plateau. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 16(10), 1683.

Jiang, W., Luo, Y., Conkle, J. L., Li, J., & Gan, J. (2016). Pesticides on residential outdoor surfaces: environmental impacts and aquatic toxicity. *Pest Manag. Sci.* 72, 1411-1420.

Jin, Y., Wang, L., Chen, G., Lin, X., Miao, W., Fu, Z., 2014. Exposure of mice to atrazine and its metabolite diaminochlorotriazine elicits oxidative stress and endocrine disruption. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 37 (2), 782-790.

Kalteh, A. M., Hjorth, P., Berndtsson, R., 2008. Review of the self-organizing map (SOM) approach in water resources: Analysis, modelling and application. *Environ. Model. Softw.* 23 (7), 835-845.

Knee, K. L., Gossett, R., Boehm, A. B., Paytan, A., 2010. Caffeine and agricultural pesticide concentrations in surface water and groundwater on the north shore of Kauai (Hawaii, USA). *Mar. Pollut. Bull.*, 60 (8), 1376-1382.

KOHONEN, Teuvo. Self-organizing maps, ser. Information Sciences. Berlin: Springer, v. 30, 2001.

Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., Buxton, H. T., 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999– 2000: A national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1202-1211.

Kolpin, D.W., Furlong, E.T, Meyer, M.T., Thurman, E.M, Zaugg, S.D., Barber, L.D, Kummerer, K., 2009. Antibiotics in aquatic environment – a review – Part II. *Chemosphere.* 75:435.

Lanchote, V. L., Bonato, P. S., Cerdeira, A. L., Santos, N. A. G., de Carvalho, D., Gomes, M. A., 2000. HPLC screening and GC-MS confirmation of triazine herbicides residues in drinking water from sugar cane area in Brazil. *Water Air Soil Pollut.* 118, 329-338.

Lapworth, D. J., Baran, N., Stuart, M. E., Manamsa, K., Talbot, J., 2015. Persistent and emerging micro-organic contaminants in Chalk groundwater of England and France. *Environ. Pollut.* 203, 214-225.

Lee, H. J., Kim, K. Y., Hamm, S. Y., Kim, M., Kim, H. K., Oh, J. E., 2019. Occurrence and distribution of pharmaceutical and personal care products, artificial sweeteners, and pesticides in groundwater from an agricultural area in Korea. *Sci. Total Environ.* 659, 168-176.

Li, J., Shi, Z., Wang, G., Liu, F., 2020. Evaluating spatiotemporal variations of groundwater quality in northeast Beijing by self-organizing map. *Water.* 12(5), 1382.

Lin, Z., Dodd, C. A., Filipov, N. M., 2013. Differentiation state-dependent effects of in vitro exposure to atrazine or its metabolite diaminochlorotriazine in a dopaminergic cell line. *Life Sci.* 92 (1), 81-90.

López-Doval, J. C., Montagner, C. C., de Albuquerque, A. F., Moschini-Carlos, V., Umbuzeiro, G., Pompêo, M., 2017. Nutrients, emerging pollutants and pesticides in a tropical urban reservoir: Spatial distributions and risk assessment. *Sci. Total Environ.* 575, 1307-1324.

Machado, K. C., Grassi, M. T., Vidal, C., Pescara, I. C., Jardim, W. F., Fernandes, A. N., C.C Montagner, Severo, F. J., 2016. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. *Sci. Total Environ.* 572, 138-146.

Mahler, B. J., Van Metre, P. C., Wilson, J. T., Musgrove, M., Zaugg, S. D., Burkhardt, M. R. (2009). Fipronil and its degradates in indoor and outdoor dust. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5665-5670

Marsala, R. Z., Capri, E., Russo, E., Bisagni, M., Colla, R., Lucini, L., Suci, N.A., 2020. First evaluation of pesticides occurrence in groundwater of Tidone Valley, an area with intensive viticulture. *Sci. Total Environ.* 736, 139730.

Maynard, I. F. N., Cavalcanti, E. B., da Silva, L. L., Martins, E. A. J., Pires, M. A. F., de Barros, M. L., Marques, M. N., 2019. Assessing the presence of endocrine disruptors and markers of anthropogenic activity in a water supply system in northeastern Brazil. *J. Environ. Sci. Health.* 54, 891-898.

Meftaul, I. M., Venkateswarlu, K., Dharmarajan, R., Annamalai, P., Megharaj, M., 2020. Pesticides in the urban environment: A potential threat that knocks at the door. *Sci. Total Environ.* 711, 134612.

Mello, F. V., Cunha, S. C., Fogaça, F. H., Alonso, M. B., Torres, J. P. M., Fernandes, J. O., 2022. Occurrence of pharmaceuticals in seafood from two Brazilian coastal areas: Implication for human risk assessment. *Sci. Total Environ.* 803, 149744.

Milhome, M. A. L., Sousa, P. L. R., Lima, F. A. F., Nascimento, R. F., 2015. Influence the use of pesticides in the quality of surface and groundwater located in irrigated areas of Jaguaribe, Ceara, Brazil. *Int. J. Environ. Res.* 9, 255-262.

Miodovnik, A., Engel, S. M., Zhu, C., Ye, X., Soorya, L. V., Silva, M. J., Wolff, M. S., 2011. Endocrine disruptors and childhood social impairment. *Neurotoxicology.* 32, 261-267.

Montagner, C. C., Sodr , F. F., Acayaba, R. D., Vidal, C., Campestrini, I., Locatelli, M. A., Jardim, W. F., 2019. Ten years-snapshot of the occurrence of emerging contaminants in drinking, surface and ground waters and wastewaters from São Paulo State, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* 30, 614-632.

Montagner, C. C., Umbuzeiro, G. A., Pasquini, C., Jardim, W. F., 2014. Caffeine as an indicator of estrogenic activity in source water. *Environ Sci. Processes Impacts.* 16, 1866-1869.

Montagner, C. C., Vidal, C., Acayaba, R. D., 2017. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Quim. Nova.* 40, 1094-1110.

Montagner, C. C., Vidal, C., Acayaba, R. D., Jardim, W. F., Jardim, I. C., Umbuzeiro, G. A., 2019. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). *Anal. Methods.* 6, 6668-6677.

Montesdeoca-Esponda, Sarah, María d.P. Palacios-Díaz, Esmeralda Estévez, Zoraida Sosa-Ferrera, José J. Santana-Rodríguez, and María d.C. Cabrera. 2021. "Occurrence of Pharmaceutical Compounds in Groundwater from the Gran Canaria Island (Spain)" *Water* 13, no. 3: 262.

Mora, A., García-Gamboa, M., Sánchez-Luna, M. S., Gloria-García, L., Cervantes-Avilés, P., Mahlkecht, J., 2021. A review of the current environmental status and human health implications of one of the most polluted rivers of Mexico: The Atoyac River, Puebla. *Sci. Total Environ.* 146788.

MS (2017) Ministry of Health, Anexo XX da Portaria de Consolidação No 5, Brasília, Brasil.

Naidu, R., Espana, V. A. A., Liu, Y., Jit, J., 2016. Emerging contaminants in the environment: risk-based analysis for better management. *Chemosphere.* 154, 350-357.

Nakada, N., Tanishima, T., Shinohara, H., Kiri, K., Takada, H., 2006. Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water Res.* 40 (17), 3297-3303.

Noguera-Oviedo, K., Aga, D.S., 2016. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. *J. Hazard Mater.* 316, 242-251.

Nowell, L. H., Moran, P. W., Schmidt, T. S., Norman, J. E., Nakagaki, N., Shoda, M.E., Hladik, M. L., 2018. Complex mixtures of dissolved pesticides show potential aquatic toxicity in a synoptic study of Midwestern US streams. *Sci. Total Environ.* 613, 1469-1488.

Olivo, V. E., Tansini, A., Carasek, F., Cordenuzzi, D., Fernandes, S., Fiori, M. A., Magro, J. D., 2015. Método rápido para determinação de glifosato em água subterrânea usando cromatografia líquida de alta eficiência e extração em fase sólida após derivatização. *Revista Ambiente & Água.* 10, 286-297.

Oppel, J., Broll, G., Löffler, D., Meller, M., Römbke, J., Ternes, T., 2004. Leaching behaviour of pharmaceuticals in soil-testing-systems: a part of an environmental risk assessment for groundwater protection. *Sci. Total Environ.* 328, 265-273.

Perin, M., Dallegre, A., Barnet, L. S., Meneghini, L. Z., de Araújo Gomes, A., Pizzolato, T. M., 2021. Pharmaceuticals, pesticides and metals/metalloids in Lake

Guaíba in Southern Brazil: Spatial and temporal evaluation and a chemometrics approach. *Sci. Total Environ.* 148561.

Petrović, M., Gonzalez, S., Barceló, D., 2003. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends Anal. Chem.* 22, 685-696.

Phillips, P. J., Schubert, C., Argue, D., Fisher, I., Furlong, E. T., Foreman, W., Chalmers, A., 2015. Concentrations of hormones, pharmaceuticals and other micropollutants in groundwater affected by septic systems in New England and New York. *Sci. Total Environ.* 512, 43-54.

POA, Prefeitura Municipal de Porto Alegre, RS. <https://prefeitura.poa.br/>, 23 Feb 2021.

Ramage, L., Roisenberg, A., Viero, A.P, 2005. Caracterização hidrogeoquímica do Sistema Aquífero Granular Cenozóico de Porto Alegre, RS. *Rev. Latinam. Hidro.* 5, 1-10.

Reconstructing Three Decades of Land Use and Land Cover Changes in Brazilian Biomes with Landsat Archive and Earth Engine - *Remote Sensing*, Volume 12, Issue 17, 10.3390/rs12172735

Richardson, S. D., Kimura, S. Y., 2019. Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Anal. Chem.* 92, 473-505.

Richardson, S. D., Ternes, T. A., 2018. Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Anal. Chem.* 90, 398-428.

Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G., Ocampo-Pérez, R., 2013. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere.* 93, 1268-1287.

Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., Bandala, E. R., 2017. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chem. Eng. J.* 323, 361-380.

Sauvé, S., Desrosiers, M., 2014. A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central Journal.* 8, 1-7.

Sharma, B. M., Bečanová, J., Scheringer, M., Sharma, A., Bharat, G. K., Whitehead, P. G., Nizzetto, L., 2019. Health and ecological risk assessment of emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, and artificial sweeteners) in surface and groundwater (drinking water) in the Ganges River Basin, India. *Sci. Total Environ.* 646, 1459-1467.

Sodré, F. F., Locatelli, M. A. F., Jardim, W. F., 2010. Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue. *Water Air Soil Pollut.* 206, 57-67.

Sorensen, J. P. R., Lapworth, D. J., Nkhuwa, D. C. W., Stuart, M. E., Gooddy, D. C., Bell, R. A., Pedley, S., 2015. Emerging contaminants in urban groundwater sources in Africa. *Water Res.* 72, 51-63.

Sposito, J. C., Montagner, C. C., Casado, M., Navarro-Martín, L., Solórzano, J. C. J., Piña, B., Grisolia, A. B., 2018. Emerging contaminants in Brazilian rivers: occurrence and effects on gene expression in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. *Chemosphere.* 209, 696-704.

Standley, L. J., Rudel, R. A., Swartz, C. H., Attfield, K. R., Christian, J., Erickson, M., Brody, J. G., 2008. Wastewater-contaminated groundwater as a source of endogenous hormones and pharmaceuticals to surface water ecosystems. *Environ. Toxicol. Chem.* 27, 2457-2468.

Stefano, P. H. P., Roisenberg, A., Gomes, E. B., Goulart, B. V., Montagner, C. C., 2021. Transport of emerging contaminants: a column experimental study in granitic, gneissic, and quaternary alluvial soils from Porto Alegre, Southern Brazil. *Environ. Monit. Assess.* 193, 1-12.

Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E., Hart, A., 2012. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Sci. Total Environ.* 416, 1-21.

Stumpf, M., Ternes, T. A., Wilken, R. D., Rodrigues, S. V., & Baumann, W. (1999). Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Sci. Total Environ.* 225(1-2), 135-141.

Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Yu, G., Fan, Q., 2010. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water Res.* 44 (2), 417-426.

Taheran, M., Naghdi, M., Brar, S. K., Verma, M., Surampalli, R. Y., 2018. Emerging contaminants: here today, there tomorrow! *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 10, 122-126.

Teijon, G., Candela, L., Tamoh, K., Molina-Díaz, A., Fernández-Alba, A. R., 2010. Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Sci. Total Environ.* 408, 3584-3595.

Torres-Martínez, J. A., Mora, A., Mahlknecht, J., Kaown, D., Barceló, D., 2021. Determining nitrate and sulfate pollution sources and transformations in a coastal aquifer impacted by seawater intrusion—A multi-isotopic approach combined with self-organizing maps and a Bayesian mixing model. *J. Hazard. Mater.* 417, 126103.

Trata Brasil, Ranking do Saneamento, 2021, Instituto Trata Brasil, https://www.tratabrasil.org.br/images/estudos/Ranking_saneamento_2021/Relat%C3%B3rio_-_Ranking_Trata_Brasil_2021_v2.pdf

Vesanto, J., Himberg, J., Alhoniemi, E. and Parhankangas, J., 1999, November. Self-organizing map in Matlab: the SOM Toolbox. In Proceedings of the Matlab DSP conference Vol. 99, pp. 16-17.

Vesanto, J., Himberg, J., Alhoniemi, E. and Parhankangas, J., 2000. SOM toolbox for Matlab 5 Vol. 57, p. 2. Technical report.

Wittmer, I. K., Bader, H. P., Scheidegger, R., Singer, H., Lück, A., Hanke, I., Stamm, C., 2010. Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. *Water Res.* 44, 2850-2862.

Xiao, Y., Gu, X., Yin, S., Pan, X., Shao, J., Cui, Y., 2017. Investigation of geochemical characteristics and controlling processes of groundwater in a typical long-term reclaimed water use area. *Water.* 9 (10), 800.


Xu, J., Chen, W., Wu, L., Green, R., Chang, A. C., 2009. Leachability of some emerging contaminants in reclaimed municipal wastewater-irrigated turf grass fields. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 1842-1850.

8.3 Artigo 3 - OCURRENCE AND DISTRIBUTION OF PER-AND POLYFLUOROALKYL SUBSTANCES (PFAS) IN SURFACE AND GROUNDWATER IN AN URBANIZED AND AGRICULTURAL AREA, SOUTHERN BRAZIL.

Paulo Henrique Prado Stefano,^{1,2} Ari Roisenberg,² Raphael D'Anna Acayaba,¹ Aline Pereira Roque,³ Daniela Rodrigues Bandoria,³ Aluisio Soares,⁴ Cassiana Carolina Montagner¹

1. Analytical Chemistry Department, Institute of Chemistry, University of Campinas, Campinas, São Paulo, Brazil
2. Hydrogeology Laboratory, Geology Department, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil
3. Mériux NutriSciences, Piracicaba, São Paulo, Brazil
4. EVA Way, São Paulo, São Paulo, Brazil

← Environmental Science and Pollution Research - Submission Notification to co-author - [EMID:2de015a7710d2a79]

 Environmental Science and Pollution Research <em@editorialmanager.com>
Qui, 28/10/2021 19:32
Para: Você

Re: "OCURRENCE AND DISTRIBUTION OF PER-AND POLYFLUOROALKYL SUBSTANCES (PFAS) IN SURFACE AND GROUND WATERS IN AN URBANIZED AND AGRICULTURAL AREA, SOUTHERN BRAZIL."
Full author list: Paulo Henrique Prado Stefano; Ari Roisenberg; Raphael D'Anna Acayaba; Aline Pereira Roque; Daniela Rodrigues Bandoria; Aluisio Soares; Cassiana Montagner

Dear Mr Paulo Stefano,

We have received the submission entitled: "OCURRENCE AND DISTRIBUTION OF PER-AND POLYFLUOROALKYL SUBSTANCES (PFAS) IN SURFACE AND GROUND WATERS IN AN URBANIZED AND AGRICULTURAL AREA, SOUTHERN BRAZIL." for possible publication in Environmental Science and Pollution Research, and you are listed as one of the co-authors.

The manuscript has been submitted to the journal by Dr. dr. Cassiana Montagner who will be able to track the status of the paper through his/her login.

If you have any objections, please contact the editorial office as soon as possible. If we do not hear back from you, we will assume you agree with your co-authorship.

Thank you very much.

With kind regards,

Environmental Science and Pollution Research
OCURRENCE AND DISTRIBUTION OF PER-AND POLYFLUOROALKYL
SUBSTANCES (PFAS) IN SURFACE AND GROUND WATERS IN AN URBANIZED
AND AGRICULTURAL AREA, SOUTHERN BRAZIL.
 --Manuscript Draft--

Manuscript Number:	
Full Title:	OCURRENCE AND DISTRIBUTION OF PER-AND POLYFLUOROALKYL SUBSTANCES (PFAS) IN SURFACE AND GROUND WATERS IN AN URBANIZED AND AGRICULTURAL AREA, SOUTHERN BRAZIL.
Article Type:	Research Article
Keywords:	Emerging Contaminants, PFAS, source waters
Corresponding Author:	Cassiana Montagner UNICAMP: Universidade Estadual de Campinas BRAZIL
Corresponding Author Secondary Information:	
Corresponding Author's Institution:	UNICAMP: Universidade Estadual de Campinas
Corresponding Author's Secondary Institution:	
First Author:	Paulo Henrique Prado Stefano, Master
First Author Secondary Information:	
Order of Authors:	Paulo Henrique Prado Stefano, Master Ari Roisenberg, PhD Raphael D'Anna Acayaba Aline Pereira Roque Daniela Rodrigues Bandoria Aluisio Soares Cassiana Montagner

← Fwd: ESPR: Your manuscript ESPR-D-21-15592 - [EMID:07ed3c82a299dae6]

Ref.:

Ms. No. ESPR-D-21-15592

OCURRENCE AND DISTRIBUTION OF PER-AND POLYFLUOROALKYL SUBSTANCES (PFAS) IN SURFACE AND GROUND WATERS IN AN URBANIZED AND AGRICULTURAL AREA, SOUTHERN BRAZIL.

Environmental Science and Pollution Research

Dear dr. Montagner,

Reviewers have now commented on your paper. You will see that there are a number of issues that need to be addressed before the paper can be accepted for publication by ESPR.

Please include continuous line numbers in your manuscript to facilitate editorial handling and reviewing.

We ask that you give the comments raised by the referees your careful consideration and that you submit a revised version of your manuscript as well as an itemized reply to each of the reviewers' comments. Please make sure to mark all changes in a different colour and to submit your editable source files (i. e. Word, TeX)

Your revision is due by 15 Apr 2022.

If you decide to revise the work, please submit a list of changes or a rebuttal against each point which is being raised when you submit the revised manuscript.

If you need extra time to revise your manuscript, please contact Mrs. Cayago + Carmina.Cayago@springernature.com

To submit a revision, go to <https://www.editorialmanager.com/espr/> and log in as an Author. You will see a menu item called 'Submissions Needing Revision'. You will find your submission record there.

ABSTRACT

Per- and polyfluoroalkyl substances known as (PFAS), are emerging contaminants detected in surface water, groundwater, drinking water, air and food. Due to its chemical stability and high hydrophobicity, these compounds are used as surfactants, surface protectors, flame retardants, textile impregnation, fire-fighting foam, pesticides and may be a risk for human health in the long-term exposure. Currently, a little research has been carried out for these compounds in Brazil, especially in groundwater. In this study, the concentration and distribution of 23 PFAS, were analyzed in groundwater samples collected from water wells in urbanized areas and in surface water samples from Porto Alegre, one of the biggest cities in Brazil. The total concentrations of PFAS (Σ PFAS) in a groundwater sample varied between 22 and 718 ng L⁻¹. Eleven PFAS species were detected in groundwater, including: PFOA, PFHxA, PFPeA, PFBA, PFDA, PFNA, and PFOS. Most of samples with quantified PFAS are located in the aquifer formed by medium to coarse sands intercalated with silty-sandy lenses and low organic matter content that could facilitate the percolation of these compounds. Ten species were founded in surface water and the most dominant was PFOA, PFOS and PFHpA with detection frequency of 50%, 62%, 87%, respectively. PFOA was the most dominant species in the study. In addition, tributary water bodies had higher concentrations of PFAS than the main water body (Guaíba Lake) probably due dilution process.

KEY WORDS: Emerging Contaminants, PFAS, source waters

1. INTRODUCTION

Per- and polyfluoroalkyl substances known as (PFAS), are emerging contaminants detected in aqueous matrices, such as surface and ground waters, drinking water, air, and food (Domingo et al., 2019, Sunderland et al., 2019, Sharma et al., 2016, Ghisi et al., 2019). These man-made compounds have been used in industries around the world since 1940s. Perfluoroalkyl acids have a great chemical stability and high hydrophobicity, so they are used

as surfactants, surface protectors, flame retardants, textile impregnation, fire-fighting foam and pesticides. (Liu et al., 2017, Xiao 2017, USEPA, 2019, Cousins et al., 2019, Kwiatkowski et al., 2019, Gluge et al., 2020). In addition, the high resistance to the degradation process induce that they can be very persistent in the environment (Kissa, 2001, Sáez et al., 2008, Cousins et al., 2020). These compounds have been detected worldwide at low concentration levels in water (ng L^{-1}) and can be a risk for human health in the long-term exposure (Sharma et al., 2016, Domingo & Nadal, 2019, Garg et al., 2020, De Silva et al., 2020, Lohmann et al., 2020).

Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) have been the most extensively PFAS produced and studied (Nakayama et al., 2005, Stahl, 2009, Ahrens, 2011, Xiao, 2012, Zareitalabad, 2013, Xao, 2017, Wang et al., 2015, Rahman, 2014, Li et al., 2018, Corder et al., 2019). However, there are also studies involving short-chain PFAS such as PFHxA (Taniyasu et al., 2019, Zhang et al., 2016, Nakayama et al., 2010, Ateia et al., 2019, Brendel, 2019, Li et al., 2020). Podder et al. (2021) observed global efforts focused on limiting usages of PFOS and PFOA. Thus, the use of short-chain PFAS such as FHxA, PFHpA, PFBS and PFBA increased in the industry, still posing risks to human health due to PFAS exposure.

Sharma et al, (2016) shows that lakes and rivers are commonly hydraulically connected to groundwater. Therefore, PFAS-contaminated surface water has been shown to contaminate groundwater, and vice versa. Tokranov et al. (2021) demonstrate that sorption and transformation mechanisms in soils are important in reducing transport of precursors into groundwater and just a part of the precursors persists in groundwater. Xu et al. (2021) reported the concentration of PFAS in groundwater from different countries and PFOA, PFNA, PFBA, PFOS, PFHxS and PFBS were frequently detected in groundwater.

PFAS concentrations have been reported in surface water and groundwater. Bai et al. (2021) found a total concentration of PFAS in the Truckee River of 441.7 ng L^{-1} and the PFAS detected in the Las Vegas Wash water was $2,234.3 \text{ ng L}^{-1}$ with PFHxA being the predominant

compound in the samples. L. Dalahmeh et al. (2018) studied 26 types of PFAS, in surface waters, wastewater and soils and found that the total PFAS concentrations were up to 12 ng L^{-1} in Nakivubo wetland and Lake Victoria at Kampala, Uganda. The main PFAS were perfluorohexanesulfonate (PFHxS) in wastewater and PFOA in surface water. Li et al. (2011) reported that the concentrations of nine PFAS were 40 to 174 ng L^{-1} in the Dagu Drainage Channel and 12 to 74 ng L^{-1} in the Haihe River in China. Muramaki et al. (2009) have studied sixteen groundwater and spring samples collected from Tokyo metropolitan area and concluded that PFOS was more abundant in groundwater than in surface water in the study area. They attributed this to PFOS production from biodegradation of precursors (short-chain PFAS) in groundwater. The solubility of PFAS decreased with increasing carbon chain length (Zhao, 2016).

Currently, there is a relative lack of data on the behavior and impact of PFAS in urban groundwater systems (Hepburn, 2019, Wei et al., 2018). In addition, there are almost no studies of these compounds in Brazil, which could be harmful to the population, since the effects shown by these compounds on the human health.

Among the studies reported in Brazil, Quinete et al. (2009) studied substances such as PFOS, PFOA, and PFHxS in drinking water samples from Rio de Janeiro City in concentrations up to 6, 2.8 and 1 ng L^{-1} , respectively. The PFOS-precursor N-ethyl perfluorooctane sulfonamide (EtFOSA) is used in Sulfluramid, a pesticide used for controlling leaf-cutting ants. This product is widely used in Brazil, particularly in fruit and vegetable cultures. The EtFOSA is unlikely to be mobile in the environment due to sorption to soils. However, its transformation products (FOSA and PFOS) may leach into the aquifers (Gilljam et al., 2016).

Nascimento et al. (2018) detected PFOS and PFOA in rivers located close to an agricultural area in Brazil. Groundwater data from one well also exhibited \sum PFAS contamination up to 5 ng L^{-1} . Schwanz et al. (2016) have studied 16 PFAS species in bottled

water and tap water from Brazil, France and Spain. In Brazil the median concentration of the total PFAS (Σ PFAS) in bottled water was 15 ng L⁻¹ and the median for tap water was 48 ng L⁻¹. PFOS were also found with concentrations up to 6 ng L⁻¹ in seawater samples from coastal areas in Brazil (González-Gaya et al., 2014).

The objective of this study was to evaluate the occurrence of 23 species of PFAS (Table 1) in groundwater and surface waters in the municipality of Porto Alegre, the second most populated state capital in Southern Brazil by sampling from different geology, hydrogeology and anthropogenic activity influences.

Table 1 – Studied compounds and their CAS number and Molar mass.

Abbreviation	Name/details	CAS number	Molar mass
PFASs: native compounds			
PFDS	Perfluorodecanesulfonic acid,	2806-15-7	622.13
PFHxDA	Perfluorohexadecanoic acid	67905-19-5	814.13
PFODA	Perfluorooctadecanoic acid	16517-11-6	914.14
PFTrDA	Perfluorotridecanoic acid	72629-94-8	664.10
PFTeDA	Perfluorotetradecanoic acid	376-06-7	714.11
PFBA	Perfluoro-n-butanoic acid	375-22-4	214.04
PFBS	Perfluorobutanesulfonate	29420-49-3	338.19
br-PFHxS	Perfluorohexanesulfonic acid	355-46-4	400.12
br-PFOS	Perfluorooctanesulfonic acid	1763-23-1	500.13
PFPeA	Perfluoro-n-pentanoic acid	2706-90-3	264.05
PFHxA	Perfluorohexanoic acid	307-24-4	314.05
PFHpA	Perfluoroheptanoic acid	375-85-9	364.06
br-PFOA	Perfluorooctanoic acid	335-67-1	414.07
PFNA	Perfluorononanoic acid	375-95-1	464.08
PFDA	Perfluorodecanoic acid	335-76-2	514.08
PFUnA	Perfluoroundecanoic acid	2058-94-8	564.09
PFDoA	Perfluorododecanoic acid	307-55-1	614.10
HFPO-DA	2-(Heptafluoropropoxy)-2,3,3,3-tetrafluoropropionic acid	13252-13-6	330.05
ADONA	Dodecafluoro-3H-4,8-dioxananoate	958445-44-8	395.10
11Cl-PF3OUdS	11-Chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonate	83329-89-9	670.69
9Cl-PF3ONS	9-Chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonate	73606-19-6	570.67
br - NMeFOSAA	N-methylperfluoro-1-octanesulfonamide	Not available	571.21
br -NEtFOSAA	N-ethylperfluoro-1-octanesulfonamide	Not available	585.00

2. STUDY AREA

Porto Alegre is the capital of the State of Rio Grande do Sul, Southern Brazil and has an area of approximately 480 km² (Figure 1). The population is approximately 1,500,000 inhabitants, with the metropolitan area reaching 4,500,000 inhabitants (CENSO, 2010). Guaíba Lake is the main source of water supply for the city, and has a history of environmental contamination. Heavy metals such as Cd, Cr, Cu and Zn (Costa and Hartz, 2009, Bendati, 2000) have already been reported as contaminants in this water body, as well as several organic pollutants (Basso 2012, Andrade, 2018) and microplastics (Bertoldi et al., 2021).

In the study area, water from tubular wells has been used for various purposes, such as human and animal supply, industry and irrigation. There is also natural springs of groundwater that the population collects and uses daily. In these springs, water reaches the surface through fractures in the geologic formations (Roisenberg, 2001). The northern part of the city is the more urbanized and area, compared to the southern, where agriculture is more important.

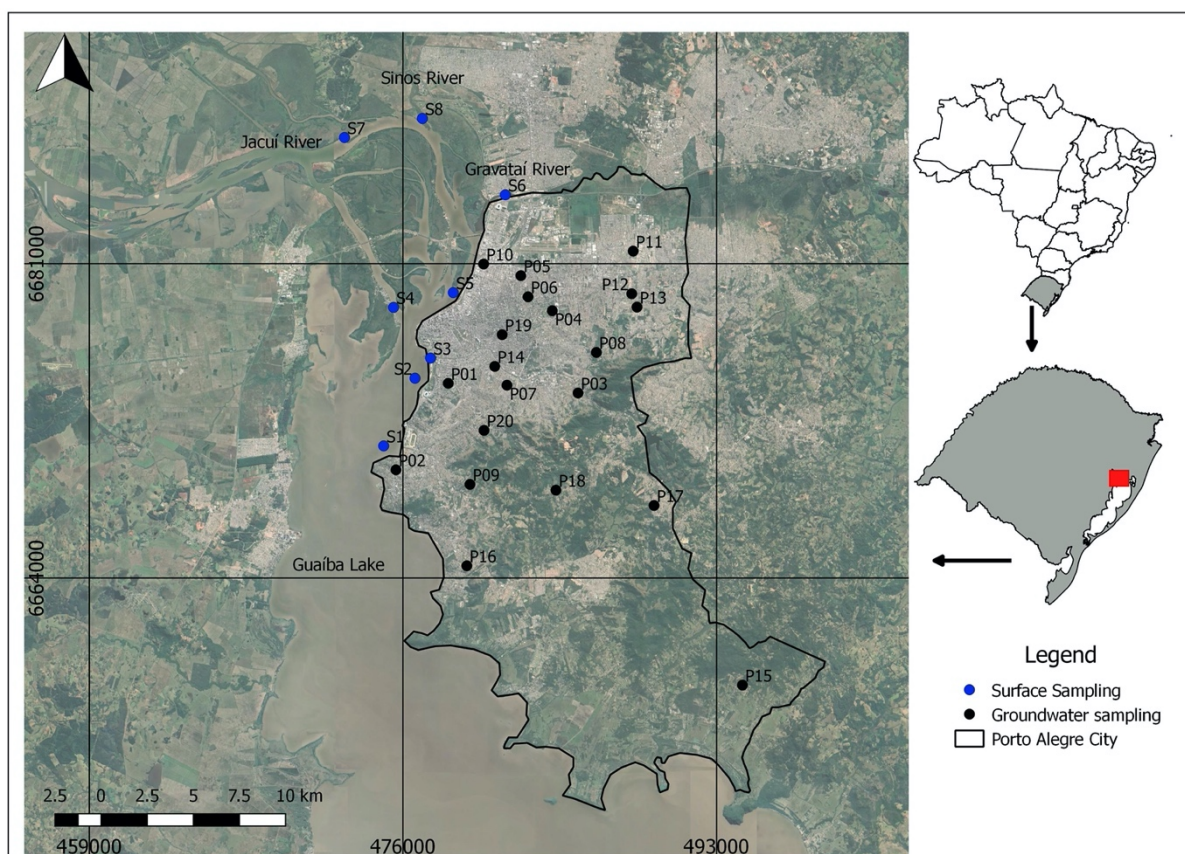


Figure 1 – Area location and sampling sites in Porto Alegre city, Brazil. Black spots indicate the groundwater sample locations. Blue spots indicate the surface water samples: S1, S2, S4 and S5 are situated in Guaíba Lake, S3 is located in Diluvio Stream, S6 in Gravataí River, S7 in Jacuí River and S8 in Sinos River.

2.1 Geology and Hydrogeology

The city is located in the Pelotas Batolith area, which consists of multiple magmatic granitic injections (Fragoso César et al., 1986). The area has two geological domains, the Precambrian crystalline basement (Pelotas Batolith) and the overlaying Quaternary sediments. These two domains correspond to two aquifers in the Porto Alegre area: (1) the Precambrian Fractured Aquifer System and (2) the Porous Cenozoic Aquifer System (Figure 2).

The Precambrian Fractured Aquifer System is inserted in the granitoids area and covers about 65% of the study area (Roisenberg et al., 2003). This aquifer shows a northwest predominant fracture system, with a lower incidence of northeast fractures. Chemically, the aquifer present high levels of fluoride, bicarbonate and calcium (Viero et al., 2009). The hydraulic conductivity (K) measures the capacity of the material to transmit fluid through pores and fractures and depends on the characteristics of the material (porosity, size, distribution, arrangement of particles) and on the fluid properties (viscosity and density). The average hydraulic conductivity of the fractured aquifer is $2.1 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ (Roisenberg, 2001).

The Porous Cenozoic Aquifer System consists of alluvial, lagoon and fluvial deposits resulting from transgressive and regressive events along the coastline and covers approximately 35% of the Porto Alegre area. The unconsolidated sediments that form the aquifer are basically made up of medium to coarse sands, intercalated with silty-sandy lenses and low concentrations of organic matter. The aquifer is mostly top free and can be semi-confined in some areas. Groundwater in this aquifer is classified as sodium-chlorinated, transitioning to calcium-sodium-bicarbonated. The average hydraulic conductivity of the porous aquifer is $2.6 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$. (Roisenberg, 2001).

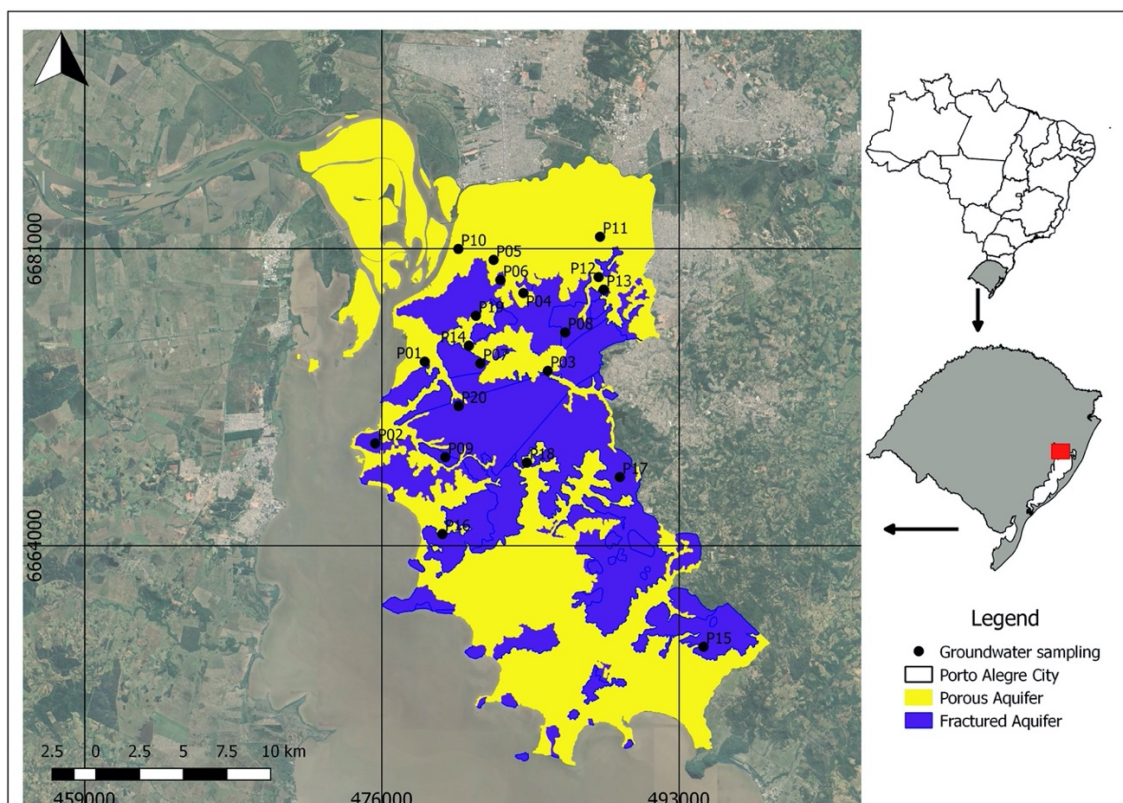


Figure 2 – Aquifers in Porto Alegre, Brazil and groundwater sampling locations. P01, P03, P04, P05, P06, P10, P11, P12, P14, P18, P19 are located in the Porous Cenozoic Aquifer System and P02, P07, P08, P09, P13, P15, P16, P17, P20 are located in the Precambrian Fractured Aquifer System.

3. MATERIAL AND METHODS

3.1 Chemical and Reagents

Certified reference materials of selected PFAS ($\geq 95.8\%$) were obtained from Cambridge Isotope Laboratories (Andover, USA), Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Germany), Absolute Standards (Hamden, USA) and AccuStandard (New Haven, USA). All labeled standards were purchased from Wellington Laboratories (Guelph, Canada). LC-MS grade methanol (HPLC grade) and formic acid (98-100%) were purchased from Merck (Darmstadt, Germany). ACS grade ammonium acetate (97%) was purchased from Anidrol (Diadema, Brazil). Ultrapure water was obtained from a Purelab Ultra system from Elga.

3.2 Standard solutions

Polypropylene bottles were used for all standards preparation and storage procedure. Reference standards were weighted and diluted in methanol to make 1.000 mg L⁻¹ (PFHxDA and PFODA), 100 mg L⁻¹ (PFBA and PFPeA), 50 mg L⁻¹ (PFDS), and 2 mg L⁻¹ (PFTrDA, PFTeDA, PFBS, PFHxA, HFPO-DA, PFHpA, PFHxS, ADONA, PFOA, PFOS, PFNA, 9Cl-PF3ONS, PFDA, PFUnA, 11Cl-PF3OUdS, PFDoA, NMeFOSAA, and NetFOSAA) stock solutions. A working standard mixture of 10 µg L⁻¹ was daily prepared from the stock solution.

3.3 Sampling and Sample Preparation

Samples were collected into 1 L high-density polyethylene (HDPE) containing 1.15 g of Ammonium Acetate to preserve samples. Water samples were refrigerated at 4 °C after sampling and analyzed within 14 days. Groundwater samples was carried out at 20 sites, in wells with depth varying of 5 to 80 meters and natural groundwater springs. Surface water samples were collected in eight sampling points from 5 different surface waters. Four sites were located in Guaíba Lake, and four sites were located at the final portions of water bodies that flows into the lake (Diluvio Stream, Gravataí River, Jacuí River and Sinos River) (Figure 1). Details about each sampling point are described in Supplementary Materials.

Prior to analysis, each sample was transferred to a 10 mL flask and 30 µL of surrogate (10 µg L⁻¹) was added. All samples were then passed through 0.45 µm pore size polyethersulfone filter (Merck KGaA, Darmstadt, Germany). The filtered samples were spiked with 10 µL of the internal standard solution.

3.4 Instrumental analysis

Systemic contamination by PFAS in analytical equipment proved to be a challenge to perform the analyses. The solution adopted to overcome this adversity was to use two distinct and dedicated equipments for the analysis of these compounds.

3.4.1 Instrumental Analysis 1

Residues of PFDS, PFHxDA, PFODA, PFTTrDA, and PFTTeDA were determined in surface water and groundwater using an online solid-phase extraction - liquid chromatography-tandem mass spectrometry (SPE-LC-MS/MS) system (Thermo Scientific, USA). The system was equipped with an autosampler (PAL HTC Accela4), binary 1 (Accela 600) and binary 2 (Accela 1250) solvent pumps, a Phenomenex C18 guard column (4 x 2.0 mm) and a triple quadrupole mass detector (TSQ Quatum ACCESS Max) with an electrospray ionization source (ESI). An Agilent PLRP-S (rigid polystyrene/divinylbenzene) column (4.6 x 12.5 mm, 15 – 20 μm) was used for the online SPE procedure. The sample (1 mL) was loaded with water at a flow rate of 50 $\mu\text{L s}^{-1}$. After 2.5 min, the analytes retained on the SPE column were eluted with the solvent delivery by the binary pump to an Agilent Zorbax Eclipse Plus C18 analytical column (3 x 50 mm, 1.8 μm) kept at 23 °C. The mobile phase delivered by the binary pump consisted of water containing 10 mM of ammonium acetate (mobile phase A) and methanol containing 0.2% v/v formic acid (mobile phase B). Elution was performed using a flow rate of 0.35 mL min^{-1} , with the following gradient: A:B 90:10 v/v to 5:95 v/v (0-3 min); 5:95 v/v to 0:100 v/v (3-3.5 min); 0:100 v/v to 5:95 v/v (3.5-7 min); 5:95 v/v to 90:10 v/v (7-8 min). The system was kept in this condition for 5 min, totaling 13 min of analysis time. Trace Finder was used for that acquisition and equipment control.

After the chromatographic separation, the compounds were analyzed in the mass spectrometer with the ESI source operating in the negative ion mode, with a desolvation temperature of 350 °C and flow rate of 4 L min^{-1} , and capillary voltage of 3000 V. Nitrogen was used as desolvation and collision gas. For the quantification and confirmation of all target compounds, the Selective Reaction Monitoring (SRM) mode was used (Table 2).

3.4.2 Instrumental Analysis 2

For the remaining of the compounds (PFBA, PFPeA, PFBS, PFHxA, HFPO-DA, PFHpA, PFHxS, ADONA, PFOA, PFOS, PFNA, 9Cl-PF3ONS, PFDA, PFUnA, 11Cl-PF3OUdS, PFDoA, NMeFOSAA, and NetFOSAA) a SPE-LC-MS/MS system (Agilent technology system) was used. The LC system (Agilent 1260 Infinity II) was equipped with an autosampler (G7167A), quaternary 1 (G7104C) and quaternary 2 (G7111A) solvent pumps, a Phenomenex C18 guard column (4 x 2.0 mm), and a triple quadrupole mass detector (Agilent 6470) with an ESI. An Agilent PLRP-S (rigid polystyrene/divinylbenzene) column (2.1 x 12.5 mm, 15 – 20 μm) was used for the online SPE procedure. The sample (0.9 mL) was loaded with water at a flow rate of 500 $\mu\text{L min}^{-1}$. After 4 min, the analytes retained on the SPE column were eluted with the solvent delivery by the pump to an Agilent Zorbax Eclipse Plus C18 analytical column (3 x 50 mm, 1.8 μm) kept at 50 °C. The mobile phase delivered by the quaternary pump consisted of water containing 15 mM of ammonium acetate (mobile phase A) and, for the mobile phase B, a combination of methanol (95%) and water (5%) containing 15 mM of ammonium acetate and 0.1% v/v of formic acid was used. Elution was performed using a flow rate of 0.4 mL min^{-1} , with the following gradient: A:B 90:10 v/v, holding for 0.5 min and going to 70:30 v/v in 2 min; 70:30 v/v to 5:95 v/v (2-14 min); 5:95 v/v to 0:100 v/v (14-14.5 min), holding for 2 min and going to 90:10 v/v in 6 min, totaling 22.5 min of analysis time. Agilent MassHunter Workstation Data Acquisition was used for that acquisition and equipment control.

After the chromatographic separation, the compounds were analyzed in the mass spectrometer with the ESI source operating in the negative ion mode, with a desolvation temperature of 350 °C and flow rate of 12 L min^{-1} , and capillary voltage of 2500 V. Nitrogen was used as desolvation and collision gas. For the quantification and confirmation of all target compounds, the dynamic multiple reaction monitoring (MRM) mode was used (Table 2).

Table 2. Selected LC-MS/MS parameters for the determination of each PFAS

PFAS	Retention time (min)	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Quantification ion		Qualification ion	
			<i>m/z</i>	CE (eV)	<i>m/z</i>	CE (eV)
PFDS	5.70	598.9	80.0	80	99.0	60
PFHxDA	6.10	813.1	169.1	36	768.9	8
PFODA	6.60	913.0	169.0	40	868.9	12
PFTTrDA	5.80	663.0	169.0	30	619.0	9
PFTTeDA	5.90	713.0	169.0	9	669.0	36
PFBA	6.10	213.0	169.1	8	-	-
PFPeA	7.80	263.0	218.9	8	-	-
HFPO-DA	10.07	285.0	184.9	16	168.9	4
PFBS	8.20	298.9	80.0	45	98.9	29
PFHxA	9.50	313.0	268.9	8	119.0	18
PFHpA	10.90	362.9	319.0	0	169.0	12
ADONA	11.19	377.0	250.9	8	85.1	32
PFHxS	11.08	398.9	80.0	49	99.0	45
PFOA	12.10	413.0	369.0	4	169.0	12
PFNA	13.01	463.0	419.0	4	169.0	17
PFOS	13.01	498.9	80.0	50	99.0	50
PFDA	13.79	513.0	469.0	4	218.7	16
9Cl-PF3ONS	13.47	530.9	350.9	28	83.0	32
PFUnA	14.46	563.0	519.0	5	218.7	20
NMeFOSAA	15.16	570.0	482.9	12	419.0	20
NEtFOSAA	15.57	584.0	483.0	16	418.9	20
PFDoA	15.04	613.0	569.0	5	268.7	20
11Cl-PF3OUdS	14.75	630.9	450.9	32	82.9	32
13C ₃ -HFPO-DA	9.95	287.0	184.9	20	168.9	4
13C ₂ -PFHxA	9.48	315.0	270.0	6	-	-
13C ₂ -PFDA	13.61	514.9	469.9	3	-	-
d5-NEtFOSAA	15.55	589.0	418.9	24	-	-
d3-NMeFOSAA	15.15	573.0	418.9	16	-	-
13C ₂ -PFO	12.10	415.0	369.9	8	-	-
13C ₄ -PFOS	13.00	502.9	98.9	48	-	-

3.4.3 Calibration parameters

Calibration curve and limits of detection (LOD) were determined from solutions prepared with ultrapure water that were spiked with a working solution that contained all PFAS. Calibration curves solutions were prepared daily with concentrations of 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, and 0.10 $\mu\text{g L}^{-1}$. Each calibration curve had a coefficient of determination (R^2) greater than 0.99.

LODs were determined by the standard deviation of $n = 7$ replicates multiplied by the 95% confidence interval of a one-sided Student's *t*-test equal to 1.94. Briefly, LODs were calculated

using the equation below. Where $t_{N-1, 1-\alpha=95}$ is the 95% confidence level of n-1 Student's t-value, and SD is the averaged standard deviation.

$$\text{LOD} = t_{N-1, 1-\alpha=95} (\text{SD})$$

Known that the limit of quantitation (LOQ) is minimum concentration at which the analyte can not only be detected but also imprecisions are met, the method is validated if LOQ/LOD values are equal or greater than the signal-to-noise ratio, equal to 3.33.

4. RESULTS AND DISCUSSIONS

PFAS concentrations measured in all samples are available in Tables 3 and 4. Figure 3 shows the occurrence of the most dominant PFAS species detected in groundwater samples. Of the 23 PFAS species measured, 11 were detected in groundwater and 10 were detected in surface water. In addition, there were 8 compounds quantified in groundwater and 3 in surface water samples. The most dominant species in groundwater with its respective frequency of detection was PFHpA (70%), PFOS (55%), PFDA (55%), PFOA (45%), PFHxA (45%), PFBA (35%), PFNA (35%), PFPeA (20%) and PFBS (10%). In surface water, were found the following compounds with its respective frequency of detection: PFHpA (87%), PFOS (62%), PFOA (50%), PFDA (50%), PFUnA (37%), PFHxA (37%), PFNA (37%), PFBA (12%), PFBS (12%) and PFHxS (12%).

PFHpA was the compound with the highest frequency of detection in both surface water and groundwater, although it was not quantified. In addition, PFOS, PFOA AND PFDA were detected in more than 50% of surface water and groundwater samples. With the exception of PFPeA which was not detected in surface water, there seems to be a correlation between detections in surface water and groundwater (Figure 4).

Table 2 –PFAS concentration in groundwater and respective detection frequency.

Sample	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	ADONA	PFOA	PFOS	PFNA	PFDA	PFUnA	ADONA
P01	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D
P02	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D
P03	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D
P04	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D
P05	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D	10.8	10.1	<L.O.Q	<L.O.D	10.6	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D
P06	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D
P07	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D
P08	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D
P11	56.13	165	<L.O.D	88.3	92.7	<L.O.D	<L.O.D	249	<L.O.Q	19.2	47.87	<L.O.D	<L.O.D
P12	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D
P13	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D
P14	<L.O.Q	20.1	<L.O.D	11.23	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.Q	15.79	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D
P15	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.Q
P15	34.29	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D
P16	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D
P17	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D
P18	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D
P19	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D
P20	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D
Detec. %	35	20	10	45	70	20	5	50	55	35	55	25	5

* <L.O.Q – Below limit of quantification

* <L.O.D – below limit of detection

Table 4 –PFAS concentration in surface water and respective detection frequency.

Sample	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	ADONA	PFOA	PFOS	PFNA	PFDA	PFUnA	ADONA
S1	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D
S2	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D
S3	17.32	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D	12	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D
S4	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D
S5	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D
S6	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D
S7	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.D
S8	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.Q	<L.O.D	12.8	<L.O.Q	<L.O.D	<L.O.D	<L.O.Q	<L.O.D
Detec. %	25	0	12.5	37.5	87.5	12.5	0	50	62.5	37.5	50	37.5	0

* <L.O.Q – Below limit of quantification*, <L.O.D – below limit of detection.

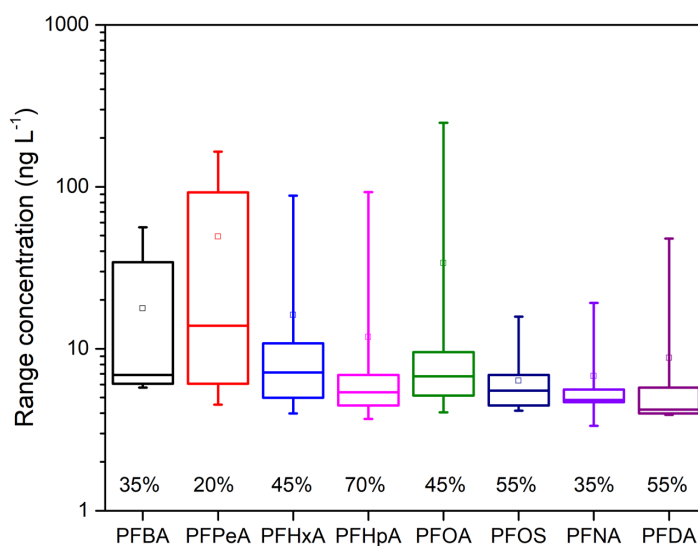


Figure 3 – Boxplots of the most dominant PFAS species detected in groundwater samples and their respective frequency of detection.

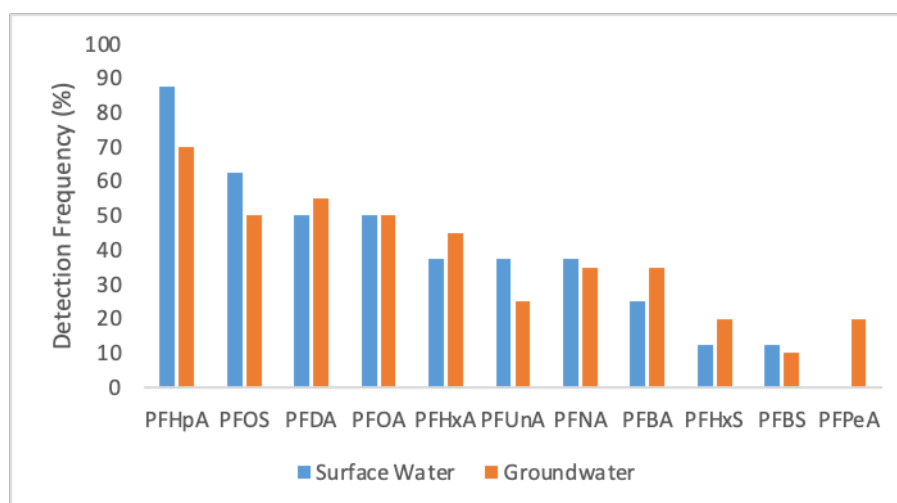


Figure 4 - Comparison of detection frequencies of surface water and groundwater.

Surface water results

The highest PFAS concentration for surface water (Σ PFASs) was 29 ng L⁻¹, founded downstream the Arroio Diluvio. PFBA and PFOA were found at the downstream connection of the Diluvio Stream and Guaiba Lake. As Diluvio Stream is located in urban areas of Porto Alegre, the anthropogenic activities may be responsible for the appearance of PFAS in the

water body, since the compound is used for clothing, furniture, adhesives, food packaging, and others. PFBA and PFOA were detected and quantified in river water from the urban Liuxi River, South China (Si et al., 2021). Munoz et al. (2018) studied PFAS from the Seine River, urban area of Paris, France and found Σ PFASs downstream from the Paris urban area in concentrations up to 100 ng L⁻¹ including PFOA, PFNA, PFDA, and PFOS.

The Guaíba Lake has a large history of water contamination, however, did not present quantified values of PFAS, probably due dilution since the water body measures 496 km². However, PFAS was detected in the Guaiba lake tributaries (Sinos River and Arroio Diluvio Stream). This is in line with the study of Zhao et al. (2016), studying PFAS in rivers in China could notice that tributaries had higher concentrations than the mainly water body.

PFOA were quantified downstream the Sinos River, which is one of the largest leather manufacture poles in Brazil in concentrations up to 12 ng L⁻¹. Glüge et al. (2020) shows that leather industry has been identified as PFAS-use category. Tan et al. (2017) found high Σ PFASs in the Qiantang River in China, which is a leather industry area. The Σ PFASs average was 125 ng L⁻¹ and PFOA and PFHxA were the predominant compounds. Lu et al. (2017) found PFAS in the Hai'ning section of the Qiantang River, China, a leather industry area, and PFOA was the predominant compound. Thus, the leather industry in Sinos River probably may contribute for the occurrence of these compounds.

Groundwater results

In Porto Alegre groundwater, the highest PFAS concentration (Σ PFASs) was 718 ng L⁻¹ for a sample in the north zone of the area. Although the municipality of Porto Alegre is divided into two main aquifers (Porous and Fractured aquifers), most of PFAS detection occurred in the porous aquifer, which is formed basically by medium to coarse sands. On the other hand, the fractured aquifer is covered by clay-rich and silt sediments. Therefore, the contaminant can be leached more efficiently in Porous Aquifer and a punctual contamination in the porous

aquifer area may facilitate the groundwater transport of PFAS. The sampling location P11, which presents 87% of the Σ PFASs (718 ng L⁻¹), is located in a small potential industrial point-source. In addition, Sunderland et al. (2019) studied that landfills, wastewater treatment plants and sewage sludge can be PFAS sources to the groundwater. In Porto Alegre, only 51.6% of domestic sewage is treated (Trata Brasil, 2021). Thus, the remaining sewage goes directly into the rivers and lakes and acting as a potential PFAS source.

There is also PFAS detected in the fractured aquifer, but a punctual contamination in the natural water springs. Furthermore, the northern region of the city concentrates all quantified compounds, which is also the most urbanized part of the area. This suggests that the North Zone of Porto Alegre are exposed to higher levels of PFAS and more studies in the area should be done. Bao et al. (2019) found concentrations of perfluorooctanoic acid (PFOA) with maximum concentrations of 2,510 ng L⁻¹ in a fluorochemical industrial park in China, which is considerably higher than the concentration found in this study. However, for non-industrial urban areas such as the northern area of Porto Alegre, Wei et al. (2018) found the Σ PFASs in groundwater samples ranged from 2.69 to 556 ng L⁻¹ (mean 43 ng L⁻¹), which is lower than average Σ PFASs for the area.

Wang et al. (2022) reported that PFASs were extensively detected in the groundwater samples from Jiangxi Province, China collected from non-industrial areas. The most detected PFAS were PFPeA (100%) PFBA (98.9%), PFOA (94.3%) and PFNA (93.2%). They concluded that PFASs can be a potential environmental concern for the region, even without much industrial activities in the study area. Qi et al., 2016 have investigated the occurrence PFAS in groundwater from 16 sampled wells for the public drinking water supply in a suburb of Tianjin, China with concentrations ranged from 0.32 to 8.3 ng L⁻¹, same order of magnitude than those in groundwater from Porto Alegre. In addition, PFAS concentrations in groundwater

from the Porto Alegre urbanized area were lower than those in groundwater from other countries. Xiao et al. (2015) have studied groundwater of a U.S. metropolitan area and found PFOA up to 20000 ng L⁻¹ near to industrial disposal sites. Pétré et al., 2021 found a total quantified PFAS (Σ PFAS) in groundwater of 20–4773 ng L⁻¹ near a PFAS Manufacturing Facility in North Carolina, USA. Hepburn et al. (2018) have studied PFAS in groundwater from a urban area in Australia and reported the sum of PFAS (Σ 14PFAS) up to 5,200 ng L⁻¹ near a potential industrial point-source.

Xu et al. (2021), have studied groundwater from different areas in the world and concluded that PFOA, PFNA, PFBA, and PFOS were frequently detected in groundwater, which is in line with the data for Porto Alegre groundwater. Wei et al. (2018) found that PFBA, PFPeA, PFHxA, and PFOS were the most abundant PFAS in a non-industrial zone, which also correspond with the data found in this work. Short-chain PFAS such as PFBS, PFBA, PFHxA, PFHpA, which were detected in this work, are persistent and mobile in aquatic systems (Li et al., 2018). Therefore, even a punctual contamination can reach higher depths in the aquifer of Porto Alegre and pose risks on the human health.

Environmental risks

The United States Environmental Protection Agency (USEPA) classifies PFAS as compounds of “emerging concern”. Although there is no legislation for PFAS worldwide, the movement to legislate these compounds have started. The Michigan Department of Environment, Great Lakes, and Energy (EGLE), announced in 2020 a regulation limiting PFAS contamination in drinking waters (EGLE, 2020). Also, New Jersey, New Hampshire, New York State and California proposed limits for some PFAS (ITRC, 2021) (Table 3). In addition, the USEPA established the sum of PFOA and PFAS in 70 ng L⁻¹ for drinking water (Cordner et al., 2019). Groundwater supplies drinking water for the Porto Alegre population. Thus, the

drinking water parameters were used since there is still no legislation for PFAS in groundwater in Brazil.

Table 3 – Water Quality Criteria (ng L⁻¹) for the regulated PFAS in drinking water

State	PFNA	PFOA	PFOS	PFHxA	PFHxS	PFBS
Michigan	6	8	16	400,000	51	420
New Jersey	13	14	13	*	*	*
New Hampshire	11	12	15	*	18	*
Califórinia	*	10	40	*	*	*
New York	*	10	10	*	*	*

Modified from Interstate Technology Regulatory Council (2021).

* Compound with no WQC proposed.

The sample P11, located in the most urbanized area of Porto Alegre, showed a concentration of 248 ng L⁻¹ of PFOA, that is, in some cases, twenty times higher than proposed in the Water Quality Criteria for drinking water (ITRC, 2021). In addition, the location also had high PFNA concentrations. Also, 8 species of PFAS were detected there, including PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFOS, PFNA and PFDA.

All the 20 sites of groundwater sampling are used for drinking water. Therefore, although just P11 exceed the United States Environmental Protection Agency advisory of 70 ng/L for PFOA and PFOS (USEPA, 2022) a long-term exposure to PFAS can be a concern for the population.

Sample P05 is a natural spring of groundwater in the fractured aquifer, which is used by the local population for consumption. At the site, a PFOA concentration of 10.5 ng L⁻¹ was found, which, according to what was proposed by EGLE, would be above the safe limit. Thus, this could cause problems for the population in the long term. In addition, 9 PFAS species were detected in sample P05, including PFBA PFHxA, PFHpA, PFHxS, PFOA, PFOS, PFNA, PFDA, PFUnA.

Further studies should be conducted to evaluate the risks of PFASs in Brazil. The results can be improved by increasing the number of target compounds and by considering other environmental matrices such as soils.

5. CONCLUSIONS

This study sampled groundwater from 20 locations in Porto Alegre city and 8 surface sites in the region. The results filled a data gap on PFAS distribution and occurrence in one of the most important cities in Brazil. Of the 23 PFAS species measured, 11 were detected in groundwater and 10 in surface water. PFOA was the most dominant species in the study. The PFAS concentrations in the north region of Porto Alegre, the industrialized zone, is higher than other zones with agricultural activities. Sinos River that contains a leather industry, presents PFBA and PFOA. Diluvio Stream, situated in the urban zone of Porto Alegre, showed PFBA and PFOA. The Guaíba Lake, a water body with a large history of contamination did not present PFAS, probably due dilution. The study area has only 51% of the domestic sewage treated. Thus, the remaining sewage goes directly into the rivers and lakes and PFAS contamination from anthropic activities could reach the aquifers.

Acknowledgements

The authors are thankful to the National Institute of Advanced Analytical Sciences and Technologies (INCTAA, CNPq Grant N. 465768/2014-8 and FAPESP Grant N. 2014/50951-4). The authors are also thankful to CNPq for the PhD's degree scholarship.

Author's contributions

PHPS, RDA, AR, and CCM contributed to the study conception and design. Material preparation, data collection and analysis were performed by RA, PHPS, APR and DRB. All samples were analyzed by APR and DRB. The first draft of the manuscript was written by

PHPS and RA, with the review contributions of AR, AS and CM. All authors commented on previous versions of the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

Funding

This work was financed by National Institute of Advanced Analytical Sciences and Technologies (INCTAA, CNPq Grant N. 465768/2014-8 and FAPESP Grant N. 2014/50951-4). Paulo Stefano acknowledges National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) for the fellowship. The authors acknowledge the Brazilian Ministry of Education, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brazil (CAPES) (Finance Code 001) for the personal grant provided to Raphael D'Anna Acayaba.

6. REFERENCES

- Ahrens L (2011) Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *J Environ Monit* 13:20-31. <https://doi.org/10.1039/C0EM00373E>
- Andrade LC, Tiecher T, Oliveira JS, Andrezza R, Inda AV, Oliveira Camargo FA (2018) Sediment pollution in margins of the Lake Guaíba, Southern Brazil. *Environ Monit and Assess* 190:1-13. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6365-9>
- Ateia M, Maroli A, Tharayil N, Karanfil T (2019) The overlooked short-and ultrashort-chain poly-and perfluorinated substances: A review. *Chemosphere* 220:866-882. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.186>
- Bai X, Son Y (2021) Perfluoroalkyl substances (PFAS) in surface water and sediments from two urban watersheds in Nevada, USA. *Sci Total Environ* 751:141622. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141622>
- Bao J, Yu WJ, Liu, Y, Wang X, Jin YH, Dong GH (2019) Perfluoroalkyl substances in groundwater and home-produced vegetables and eggs around a fluorochemical industrial park in China. *Ecotoxicol Environ Saf*, 171:199-205. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.12.086>
- Basso LA (2012) *Bacias hidrográficas do Rio Grande do Sul: implicações ambientais. Rio Grande do Sul: paisagens e territórios em transformação.* Porto Alegre: Edit UFRGS, 2012. 2:87-108.
- Bendati MM (2000) Avaliação da concentração de metais em moluscos no Lago Guaíba. *ECOS* 17:28-31.
- Bertoldi C, Lara LZ, Fernanda, ADL, Martins FC, Battisti MA, Hinrichs R, Fernandes AN (2021) First evidence of microplastic contamination in the freshwater of Lake Guaíba, Porto Alegre, Brazil. *Sci Total Environ* 759:143503. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143503>

Brendel S, Fetter É, Staude C, Vierke L, Biegel-Engler A (2018) Short-chain perfluoroalkyl acids: environmental concerns and a regulatory strategy under REACH. *Environ Sci Eur* 30:1-11. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0134-4>

Cordner A, Vanessa Y, Schaidler LA, Rudel RA, Richter L, Brown P (2019) Guideline levels for PFOA and PFOS in drinking water: the role of scientific uncertainty, risk assessment decisions, and social factors. *J Expo Sci Environ Epidemiol* 29:157-171. <https://doi.org/10.1038/s41370-018-0099-9>

Costa SC, Hartz, SM (2009) Evaluation of trace metals (cadmium, chromium, copper and zinc) in tissues of a commercially important fish (*Leporinus obtusidens*) from Guaíba Lake, Southern Brazil. *Braz Arch Biol Technol* 52:241-250. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-89132009000100029>.

Costanza J, Arshadi, M, Abriola, LM, Pennell KD (2019) Accumulation of PFOA and PFOS at the air–water interface. *Environ Sci Technol Lett* 6:487-491. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.9b00355>

Cousins IT, Dewitt JC, Glüge J, Goldenman G, Herzke, D, Lohmann R, Wang Z (2020) The high persistence of PFAS is sufficient for their management as a chemical class. *Environ Sci Process Impacts* 22:2307-2312. <https://doi.org/10.1039/D0EM00355G>

Cousins IT, Goldenman G, Herzke D, Lohmann R, Miller M, Ng CA, Dewitt JC (2019) The concept of essential use for determining when uses of PFASs can be phased out. *Environ Sci Process Impacts* 21:1803-1815. <https://doi.org/10.1039/C9EM00163H>

Cui L, Zhou QF, Liao CY, Fu JJ, Jiang GB (2009) Studies on the toxicological effects of PFOA and PFOS on rats using histological observation and chemical analysis. *Arch Environ Contam Toxicol* 56:338-349. <https://doi.org/10.1007/s00244-008-9194-6>

De Silva AO, Armitage JM, Bruton TA, Dassuncao C, Heiger-Bernays W, Hu XC, Sunderland EM (2021) PFAS exposure pathways for humans and wildlife: a synthesis of current knowledge and key gaps in understanding. *Environ Toxicol Chem* 40:631-657. <https://doi.org/10.1002/etc.4935>

Domingo JL, Nadal M (2019) Human exposure to per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) through drinking water: a review of the recent scientific literature. *Environ Res* 177:108648. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108648>

Gagliano E, Sgroi M, Falciglia PP, Vagliasindi FG, Roccaro P (2020) Removal of poly-and perfluoroalkyl substances (PFAS) from water by adsorption: Role of PFAS chain length, effect of organic matter and challenges in adsorbent regeneration. *Water res* 17:1115381. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.1115381>

Garg S, Kumar P, Mishra V, Gujtt R, Singh P, Dumée LF, Sharma RS (2020) A review on the sources, occurrence and health risks of per-/poly-fluoroalkyl substances (PFAS) arising from the manufacture and disposal of electric and electronic products. *J Water Process Eng* 38:101683. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101683>

Ghisi R, Vamerali T, Manzetti S (2019) Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review. *Environ Research* 169:326-341. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.10.023>

Gilljam JL, Leonel J, Cousins IT, Benskin JP (2016) Is ongoing sulfluramid use in south america a significant source of perfluorooctane sulfonate (PFOS)? Production Inventories, Environmental Fate, and Local Occurrence. *Environl Sci Technol* 50:653-659. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04544>

Glüge J, Scheringer M, Cousins IT, DeWitt JC, Goldenman G, Herzke D, Wang Z (2020) An overview of the uses of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Environ Sci Process Impacts* 22:2345-2373. <https://doi.org/10.1039/D0EM00291G>

González-Gaya B, Dachs J, Roscales JL, Caballero G, Jiménez, B (2014) perfluoroalkylated substances in the global tropical and subtropical surface oceans. *Environ Sci Technol* 568:13076–13084. <https://doi.org/10.1021/es503490z>

Interstate Technology and Regulatory Council (2021) PFAS Fact Sheets. <https://pfas-1.itrcweb.org/fact-sheets>. Accessed 22 June 2021

Hepburn, E., Madden, C., Szabo, D., Coggan, T. L., Clarke, B., & Currell, M. (2019). Contamination of groundwater with per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from legacy landfills in an urban re-development precinct. *Environmental Pollution*, 248, 101-113.

Kissa E (2001) Fluorinated surfactants and repellents. CRC Press, New York.

Kwiatkowski CF, Andrews DQ, Birnbaum LS, Bruton TA, DeWitt JC, Knappe DR, Blum A. (2020) Scientific basis for managing PFAS as a chemical class. *Environ Sci Technol Lett* 7:532-543. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.0c00255>

Li F, Duan J, Tian S, Ji H, Zhu Y, Wei Z, Zhao D (2020) Short-chain per-and polyfluoroalkyl substances in aquatic systems: Occurrence, impacts and treatment. *Chem Eng J* 380:122506. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122506>

Li Y, Fletcher T, Mucs D, Scott K, Lindh CH, Tallving P, Jakobsson K (2018) Half-lives of PFOS, PFHxS and PFOA after end of exposure to contaminated drinking water. *Occup environ med* 75:46-51. <http://dx.doi.org/10.1136/oemed-2017-104651>

Liu, Z, Lu Y, Wang P, WangT, Liu S, Johnson AC, Baninla Y (2017) Pollution pathways and release estimation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in central and eastern China. *Sci Total Environ* 580:1247-1256. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.085>

Lohmann R, Cousins IT, DeWitt JC, Gluge J, Goldenman G, Herzk D, Wang Z (2020) Are fluoropolymers really of low concern for human and environmental health and separate from other PFAS?. *Environ Sci Technol* 54:12820-12828. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03244>

Lu, G. H., Gai, N., Zhang, P., Piao, H. T., Chen, S., Wang, X. C., ... & Yang, Y. L. (2017). Perfluoroalkyl acids in surface waters and tapwater in the Qiantang River watershed—Influences from paper, textile, and leather industries. *Chemosphere*, 185, 610-617.

Michigan department of environment, great lakes and energy (EGLE) Michigan.gov/PFASResponse, accessed in January, 2021

Munoz, G., Fechner, L. C., Geneste, E., Pardon, P., Budzinski, H., & Labadie, P. (2018). Spatio-temporal dynamics of per and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and transfer to

periphytic biofilm in an urban river: case-study on the River Seine. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 23574-23582.

Murakami, M., Kuroda, K., Sato, N., Fukushi, T., Takizawa, S., & Takada, H. (2009). Groundwater pollution by perfluorinated surfactants in Tokyo. *Environmental science & technology*, 43, 3480-3486.

Nascimento RA, Nunoo DB, Bizkarguenaga E, Schultes L, Zabaleta I, Benskin JP, Leonel, J (2018) Sulfluramid use in Brazilian agriculture: A source of per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) to the environment. *Environ Pollut* 242:1436-1443. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.122>

Pétre, M. A., Genereux, D. P., Koropecj-Cox, L., Knappe, D. R., Duboscq, S., Gilmore, T. E., & Hopkins, Z. R. (2021). Per-and polyfluoroalkyl substance (PFAS) transport from groundwater to streams near a PFAS manufacturing facility in North Carolina, USA. *Environmental Science & Technology*, 55, 5848-5856.

Podder, A., Sadmani, A. A., Reinhart, D., Chang, N. B., & Goel, R. (2021). Per and polyfluoroalkyl substances (PFAS) as a contaminant of emerging concern in surface water: a transboundary review of their occurrences and toxicity effects. *Journal of hazardous materials*, 419, 126361.

Qi, Y., Huo, S., Hu, S., Xi, B., Su, J., & Tang, Z. (2016). Identification, characterization, and human health risk assessment of perfluorinated compounds in groundwater from a suburb of Tianjin, China. *Environmental Earth Sciences*, 75, 1-12.

Quinete N, Wu Q, Zhang T, Yun SH, Moreira I, Kannan (2009) Specific profiles of perfluorinated compounds in surface and drinking waters and accumulation in mussels, fish, and dolphins from southeastern Brazil. *Chemosphere* 77:863-869. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.07.079>

Rahman MF, Peldszus S, Anderson WB (2014) Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review. *Water Res* 50:318-340. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.045>

Sáez M, Voogt P, Parsons JR (2008) Persistence of perfluoroalkylated substances in closed bottle tests with municipal sewage sludge. *Environ Sci Pollut Res* 15:472-477. <https://doi.org/10.1007/s11356-008-0020-5>

Schwanz TG, Llorca M, Farré M, Barceló D (2016) Perfluoroalkyl substances assessment in drinking waters from Brazil, France and Spain. *Sci Total environ* 539:143-15. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.034>

Sharma BM, Bharat GK, Tayal S, Larssen T, Bečanová J, Karásková P, Nizzetto L (2016) Perfluoroalkyl substances (PFAS) in river and ground/drinking water of the Ganges River basin: emissions and implications for human exposure. *Environmental Pollut*, 208:704-713. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.10.050>

Si, Y., Huang, J., Liang, Z., Liu, G., Chen, D., Guo, Y., & Wang, F. (2021). Occurrence and Ecological Risk Assessment of Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in Water and Sediment

From an Urban River in South China. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 81(1), 133-141.

Stahl T, Heyn J, Thiele H, Hüther J, Failing K, Georgii S, Brunn H (2009) Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plants. *Arch Environ Contam Toxicol* 57:289-298. <https://doi.org/10.1007/s00244-008-9272-9>

Sunderland EM, Hu XC, Dassuncao C, Tokranov AK, Wagner CC, Allen JG (2019) A review of the pathways of human exposure to poly-and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects. *J Expo Sci Environ Epidemiol* 29:131-147. <https://doi.org/10.1038/s41370-018-0094-1>

Tan, K. Y., Lu, G. H., Piao, H. T., Chen, S., Jiao, X. C., Gai, N., ... & Yang, Y. L. (2017). Current contamination status of perfluoroalkyl substances in tapwater from 17 cities in the Eastern China and their correlations with surface waters. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 99(2), 224-231.

Taniyasu S, Kannan K, Yeung LW, Kwok KY, Lam PK, Yamashita N (2008) Analysis of trifluoroacetic acid and other short-chain perfluorinated acids (C2–C4) in precipitation by liquid chromatography–tandem mass spectrometry: Comparison to patterns of long-chain perfluorinated acids (C5–C18). *Anal Chim Acta* 619:221-230. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.04.064>

United States Environmental Protection Agency - Drinking Water Health Advisories for PFOA and PFOS <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/drinking-water-health-advisories-pfoa-and-pfos>. Accessed in May 2021

Wang T, Wang P, Meng J, Liu S, Lu Y, Khim JS, Giesy JP (2015) A review of sources, multimedia distribution and health risks of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in China. *Chemosphere* 129:87-99. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.021>

Wei C, Wang Q, Song X, Chen X, Fan R, Ding D, Liu Y (2018) Distribution, source identification and health risk assessment of PFASs and two PFOS alternatives in groundwater from non-industrial areas. *Ecotoxicol Environ Saf* 152:141-150. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.01.039>

Xiao, F., Simcik, M. F., Halbach, T. R., & Gulliver, J. S. (2015). Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in soils and groundwater of a US metropolitan area: migration and implications for human exposure. *Water research*, 72, 64-74.

Xu B, Liu S, Zhou JL, Zheng C, Weifeng J, Chen B, Qiu W (2021) PFAS and their substitutes in groundwater: Occurrence, transformation and remediation. *J Hazard Mater* 412:125159. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125159>

Zareitalabad P, Siemens J, Hamer M, Amelung, W (2013) Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater—A review on concentrations and distribution coefficients. *Chemosphere* 91:725-732. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.024>

Zhao P, Xia X, Dong J, Xia N, Jiang X, Li Y, Zhu Y (2016) Short-and long-chain perfluoroalkyl substances in the water, suspended particulate matter, and surface sediment of a turbid river. *Sci Total Environ* 568:57-65. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.221>

ARTIGO 2

Table 1. Chromatography and Mass Spectrometry Conditions.

Chromatography conditions			
		Positive	Negative
Flow rate	mL min ⁻¹	0.3	0.3
Volume of injection	μL	10	10
% of B	%	linearly increased from 30% to 42% in 3.5 min, then to 70% in 8 min, then to 80% in 12 min, and returned to 30% for column equilibration until 19 min total	linearly increased from 30% to 80% in 13 min, kept at 80% for 1 min and returned to 30% for column equilibration until 21 min total
Mass Spectrometry conditions			
Drying gas flow rate	L min ⁻¹	10	10
Drying gas temperature	°C	350	325
Nebulizing gas pressure	psi	50	50
Capillary voltage	V	3000	4000

Table 2. Linear range, limit of detection (LOD), limit of quantitation (LOQ) and determination coefficient (R²) for target compounds.

	Linear range (μg L ⁻¹)	LOD (μg L ⁻¹)	LOQ (μg L ⁻¹)	R ²
2HA	1.0-500	0.5	1.0	0.9996
2,4D	5.0-500	1.0	5.0	0.9992
AMT	1.0-500	0.5	1.0	0.9987
ATZ	1.0-500	0.5	1.0	0.9995
AXT	1.0-500	0.5	1.0	0.9999
CAF	1.0-500	0.5	1.0	0.9948
CBD	1.0-500	0.5	1.0	0.9996
CBF	1.0-500	0.5	1.0	0.9990
DEA	5.0-500	1.0	5.0	0.9992
DIA	5.0-500	1.0	5.0	0.9993
DES	5.0-500	1.0	5.0	0.9990
DIU	1.0-500	0.5	1.0	0.9989
E2	5.0-500	1.0	5.0	0.9963
E1	5.0-500	1.0	5.0	0.9998
FIP	0.5-500	0.1	0.5	0.9985
HEX	1.0-500	0.5	1.0	0.9969
IMC	1.0-500	0.5	1.0	0.9991
MAL	1.0-500	0.5	1.0	0.9980
PRO	1.0-500	0.5	1.0	0.9966
SIM	1.0-500	0.5	1.0	0.9971
TBZ	1.0-500	0.5	1.0	0.9982
TBR	1.0-500	0.5	1.0	0.9974
TTN	1.0-500	0.5	1.0	0.9916

Table 3. MS parameters for the compounds analyzed.

Compound	Acronym	Polarity	Fragmentor energy (V)	Precursor (m/z)	Quantification		Confirmation 1		Confirmation 2	
					m/z	EC (V)	m/z	EC (V)	m/z	EC (V)
2-Hydroxyatrazine	2HA	+	100	198.2	156.2	15	114.1	20	86.1	20
2,4-D	2,4D	-	70	218.9	161	14	163	12	125	18
Ametryn	AMT	+	100	228.2	186.1	15	158.1	20	138.1	15
Atrazine	ATZ	+	100	216.2	174.1	15	103.9	15	-	-
Azoxystrobin	AXT	+	100	404.2	372	5	344.1	20	-	-
Caffeine	CAF	+	110	195.1	138	15	110	20	69.1	20
Carbendazim	CBD	+	100	192.1	160.1	20	132.1	30	105.1	35
Carbofuran	CBF	+	100	222	123	20	165	10	55	16
Deethylatrazine	DEA	+	100	188.1	146.1	24	108.9	24	79	28
Deisopropylatrazine	DIA	+	100	174.1	103.9	20	96.1	18	68.1	22
Diethylstilbestrol	DES	-	130	267.2	251.1	15	237.1	25	222	30
Diuron	DIU	+	100	233	72.1	20	46.0	16	-	-
			100	235	-	-	-	-	72.1	20
17 β -Estradiol	E2	-	90	271.1	183	35	144.9	30	143	40
Estrone	E1	-	100	269	182.9	35	144.9	30	143	40
Fipronil	FIP	-	100	434.9	330	10	250	15	183	30
Hexazinone	HEX	+	100	253.2	171.1	8	85.1	30	71.1	31
Imidacloprid	IMC	+	100	256	208.9	10	175.1	15	-	-
Malathion	MAL	+	100	331	285	1	99	15	-	-
Progesterone	PRO	+	130	315.3	109.1	15	97.2	25	79.2	30
Simazine	SIM	+	100	202	132	15	124	15	104	25
Tebuconazole	TBZ	+	100	308.2	70	20	124.9	30	-	-
			100	310.2	-	-	-	-	70	10
Tebuthiuron	TBR	+	110	229.1	172.1	10	116.1	30	57.2	34
Testosterone	TTN	+	130	289.3	109.1	25	97.1	20	79.1	20

Table 2. Recovery (%) and precision (%) values for extraction of fortified ultrapure water samples in two fortification levels (20 and 100 ng L⁻¹), in duplicates each.

Compounds	Level of fortification			
	20 ng L ⁻¹		100 ng L ⁻¹	
	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
2HA	73	5	54	27
2,4D	88	2	91	3
AMT	62	4	40	15
ATZ	69	5	43	15
AXT	76	4	47	29
CAF	60	7	69	11
CBD	85	17	57	16
CBF	57	3	62	18
DEA	70	4	52	20
DIA	65	4	54	23
DES	58	6	65	27
DIU	71	3	51	27
E2	67	16	46	23
E1	74	12	59	26
FIP	55	24	72	23
HEX	81	2	56	29
IMC	57	5	72	3
MAL	50	27	37	21
PRO	49	2	59	8
SIM	67	5	43	17
TBZ	70	2	76	4
TBR	69	4	47	17
TTN	60	3	69	4

Table 3. Concentrations found in the analyzed samples (ng L⁻¹). Minimum (Min), Average (Ave) and Maximum (Max) concentrations and frequency of detection (Freq) for each compound.

Sample	CAF	DES	E1	E2	PRO	TTN
01	71	<LOD	72	40	52	23
02	17	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOQ
03	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
04	8	<LOD	<LOD	<LOD	4	1
05	6	<LOQ	45	17	46	18
06	11	<LOD	21	<LOQ	114	12
07	4	<LOD	<LOD	<LOD	4	<LOQ
08	37	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ
10	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
11	37	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD
12	7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ
13	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
14	22	<LOD	24	<LOQ	56	23
15	38	<LOD	13	<LOD	32	10
16	4	11	9	<LOD	8	3
17	6	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
18	5	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
19	5	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
20	4	5	7	<LOD	15	3
Min (ng L ⁻¹)	4	5	7	17	2	1
Ave (ng L ⁻¹)	18	8	27	29	30	11
Max (ng L ⁻¹)	71	11	72	40	114	23
Freq (%)	90	15	35	20	55	55

Table 6. Concentrations found in the analyzed samples (ng L⁻¹). Minimum (Min), Average (Ave) and Maximum (Max) concentrations and frequency of detection (Freq) for each compound.

Sample	2HA	2,4D	AMT	ATZ	AXT	CBD	CBF	DEA	DIA
1	162	15	38	82	95	53	1	187	76
2	12	<LOD	1	8	1	<LOD	<LOD	14	<LOQ
3	5	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
4	20	<LOQ	<LOQ	5	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ
5	47	<LOQ	25	34	59	<LOD	<LOQ	25	16
6	43	<LOQ	6	7	48	<LOD	<LOD	13	<LOQ
7	<LOQ	<LOD	<LOQ	5	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ
8	<LOQ	<LOD	<LOQ	6	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ
10	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ
11	17	<LOQ	1	14	2	<LOD	<LOD	17	<LOQ
12	6	<LOD	1	7	<LOQ	<LOD	1	16	12
13	<LOQ	<LOD	<LOQ	5	<LOD	<LOD	<LOD	11	<LOQ
14	79	12	18	50	49	<LOD	2	159	131
15	34	<LOQ	4	6	28	<LOD	<LOD	9	<LOQ
16	12	<LOD	<LOQ	14	6	<LOD	2	25	12
17	5	152	<LOQ	6	<LOD	<LOD	<LOD	20	<LOQ
18	<LOD	<LOD	<LOQ	5	<LOD	<LOD	<LOD	9	<LOQ
19	7	<LOQ	<LOD	7	<LOD	<LOD	<LOQ	15	12
20	11	<LOQ	3	7	7	<LOD	<LOD	12	<LOQ
Min (ng L ⁻¹)	5	12	1	5	1	53	1	9	12
Ave (ng L ⁻¹)	33	60	11	16	33	53	1	38	43
Max (ng L ⁻¹)	162	152	38	82	95	53	2	187	131
Freq (%)	95	50	95	95	55	5	30	95	95

Sample	DIU	FIP	HEX	IMC	MAL	SIM	TBZ	TBR
1	76	23	360	12	<LOD	82	159	54
2	65	4	<LOQ	3	<LOD	2	19	1
3	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD
4	<LOD	3	4	<LOD	<LOD	<LOQ	4	1
5	22	31	14	3	<LOD	18	139	5
6	4	34	3	<LOQ	<LOD	2	363	1
7	<LOQ	2	<LOQ	<LOD	<LOD	1	4	1
8	<LOD	1	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	1
10	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOQ
11	5	1	<LOQ	<LOQ	<LOD	2	17	1
12	2	4	4	<LOQ	<LOD	3	6	2
13	<LOD	1	<LOQ	<LOD	<LOD	1	1	1
14	22	36	277	16	<LOD	47	240	41
15	2	21	5	<LOQ	<LOD	2	122	2
16	21	18	8	11	3	6	58	3
17	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	1
18	<LOD	1	2	<LOD	<LOD	1	1	1
19	7	3	4	<LOD	<LOD	3	2	2
20	2	13	6	<LOQ	<LOD	2	83	2
Min (ng L ⁻¹)	2	1	2	3	3	1	1	1
Ave (ng L ⁻¹)	21	12	62	9	3	12	72	7
Max (ng L ⁻¹)	76	36	360	16	3	82	363	54
Freq (%)	60	100	95	55	5	95	100	95

ARTIGO 3

Tabela 1 – Localização dos pontos de coleta.

Amostra	UTM E	UTM N	Profundidade (m)
P01	478458	6674526	4
P02	475833	6669763	5
P03	485497	6674001	42
P04	484476	6678705	45
P05	481935	6678636	Fonte
P06	482451	6679289	36
P07	481349	6674802	80
P14	480646	6674645	23
P08	486322	6675822	61
P09	479342	6669101	8
P10	480376	6680436	18
P11	488485	6681680	33
P12	487987	6679666	Fonte
P13	488692	6678649	Fonte
P15	494409	6658202	30
P16	479464	6664654	Fonte
P17	489615	6667918	Fonte
P18	484298	6668747	Fonte
P19	481466	6676697	56
P20	479981	6672065	48
S1	474958	6671142	Superficial
S2	477201	6674635	Superficial
S3	477336	6675891	Superficial
S4	475497	6678636	Superficial
S5	479317	6679770	Superficial
S6	481557	6684726	Superficial
S7	472836	6687825	Superficial
S8	477060	6688856	Superficial

ANEXO I

Título da Dissertação/Tese:

“OCORRÊNCIA E DISTRIBUIÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM SOLOS, ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS NO MUNICÍPIO DE PORTO ALEGRE, RS”

Área de Concentração: Geoquímica

Autor: **Paulo Henrique Prado Stefano**

Orientador: Prof. Dr. Ari Roisenberg

Examinador: Prof. Dr. Tiago De Vargas

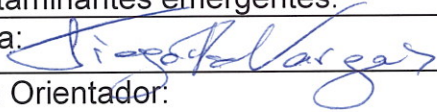
Data: 06/04/2022

Conceito: A

PARECER:

O tema escolhido para a tese é relevante e pode ser considerado inédito. Além disso, a tese preenche a lacuna de conhecimento que existia sobre contaminantes emergentes em águas subterrâneas, na cidade de Porto Alegre. Quanto a revisão de literatura, considero adequada e dentro das normas do Programa de Pós-Graduação de Geociências da UFRGS. A metodologia e análise de resultados foram adequadamente desenvolvidas e aplicadas. Ainda, nesse tópico cabe salientar que a tese realizou a implementação de novas técnicas de tratamento de dados para associação de contaminantes. Por fim, as conclusões da pesquisa são respaldadas pelas análises de resultados e oferecem relevantes contribuições ao tema contaminantes emergentes.

Assinatura:

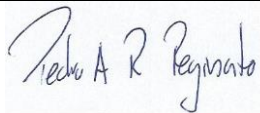


Data: 06/04/2022

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I	
Título da Dissertação/Tese:	
“OCORRÊNCIA E DISTRIBUIÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM SOLOS, ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS NO MUNICÍPIO DE PORTO ALEGRE, RS”	
Área de Concentração: Geoquímica	
Autor: Paulo Henrique Prado Stefano	
Orientador: Prof. Dr. Ari Roisenberg	
Examinadora: Profa. Dra. Franciéle Schwanck Carlos	
Data: 06/04/2022	
Conceito: A	
PARECER:	
<p>O tema é atual, inovador e de grande relevância. O trabalho apresenta novas contribuições e ferramentas para a análise e compreensão do comportamento dos contaminantes emergentes (CE) nas águas de Porto Alegre. A revisão bibliográfica foi bem desenvolvida, se apresenta clara e objetiva. A tese aborda o panorama geral sobre a evolução do estudo dos CE ao redor do mundo, além de chamar atenção para o impacto desses contaminantes nas águas superficiais e subterrâneas do país. A metodologia escolhida consegue atingir os objetivos propostos e fornece resultados de qualidade para o desenvolvimento do estudo, porém seria interessante um detalhamento maior sobre as técnicas usadas, bem como os parâmetros de laboratório escolhidos. Os resultados estão bem descritos e interpretados. As figuras geradas são fundamentais no entendimento dos resultados obtidos. De maneira geral, são resultados novos e de qualidade e contribuem na compreensão do comportamento desses contaminantes na interface solo-água, além disso a identificação, pela primeira vez, desses compostos nas águas de Porto Alegre é de extrema importância do ponto de vista de gestão, o que pode no futuro ajudar na tomada de decisões sobre parâmetros de qualidade e potabilidade.</p>	
Assinatura: <i>Franciéle Schwanck Carlos</i>	Data: 06/04/2022
Ciente do Orientador:	
Ciente do Aluno:	

ANEXO I	
Título da Dissertação/Tese:	
“OCORRÊNCIA E DISTRIBUIÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM SOLOS, ÁGUAS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEAS NO MUNICÍPIO DE PORTO ALEGRE, RS”	
Área de Concentração: Geoquímica	
Autor: Paulo Henrique Prado Stefano	
Orientador: Prof. Dr. Ari Roisenberg	
Examinador: Prof. Dr. Pedro Antônio Roehe Reginato	
Data: 06.04.22	
Conceito: A	
PARECER:	
O trabalho envolveu o estudo da ocorrência e distribuição de contaminantes emergentes em solos, águas superficiais e subterrâneas, na região abrangida pelo município de Porto Alegre. O trabalho está bem escrito, estruturado, tem ilustrações adequadas e traz resultados de grande importância para a área de contaminação de solos e águas (superficial e subterrânea). O tema é inovador e as contribuições científicas têm grande relevância para a ciência e a sociedade.	
Assinatura: 	Data: 06.04.22
Ciente do Orientador:	
Ciente do Aluno:	