

Artigo

Mudanças Globais, Impactos Antrópicos e o Futuro dos Oceanos

Hatje, V.;* da Cunha, L. C.; Costa, M. F.

Rev. Virtual Quim., **2018**, *10* (6), 1947-1967. Data de publicação na Web: 18 de dezembro de 2018 http://rvq.sbq.org.br

Global Changes, Anthropogenic Impacts and the Future of the Oceans

Abstract: Anthropogenic activities are causing a number of changes in the oceans, whether through climate change, release of pollutants or use of their natural biotic and mineral resources. In this article, we present some of the anthropogenic impacts observed in modern oceans, such as the pollution by mercury, lead and plastics. The problems associated with acidification and deoxygenation of the oceans are also discussed in order to alert that even though it is so vast and remote, the ocean is directly influenced by the development patterns that our society has adopted over the past several hundred years. Continued and increasing contamination, coupled with the increasing of ocean mining activities, aquaculture, among so many other potentially impactful human actions, added to global climate changes represent a huge challenge to meet the United Nations Sustainable Development Goals (SDG).

Keywords: Anthropocene; metals; microplastics; pollution; acidification; deoxygenation.

Resumo

Atividades antrópicas estão causando uma série de modificações nos oceanos, seja por meio de mudanças climáticas, lançamento de poluentes ou utilização de seus recursos naturais bióticos ou minerais. Neste artigo, são apresentados alguns dos impactos antrópicos observados nos oceanos modernos, a exemplo da poluição por mercúrio, chumbo e plásticos. Os problemas associados à acidificação e desoxigenação dos oceanos também são brevemente discutidos com o intuito de alertar que mesmo sendo tão vasto e tão remoto, os oceanos estão sobre influência direta do padrão de desenvolvimento que a sociedade adotou nas últimas centenas de anos. A contínua e crescente contaminação, somada ao avanço de atividades de mineração do fundo dos oceanos, aquicultura entre tantas outras atividades potencialmente causadoras de impactos, somadas às mudanças climáticas globais representa um desafio imenso para que sejam atingidos os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) propostos pela Organização das Nações Unidas.

Palavras-chave: Antropoceno; poluição por metais; microplásticos; contaminantes; acidificação dos oceanos; desoxigenação dos oceanos.

whatje@ufba.br

DOI: 10.21577/1984-6835.20180124

^{*} Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente, CIEnAm, Campus Ondina, CEP 40170-115, Salvador-BA, Brasil.



Mudanças Globais, Impactos Antrópicos e o Futuro dos Oceanos

ISSN 1984-6835

Vanessa Hatje,^{a,*} Letícia Cotrim da Cunha,^b Mônica Ferreira da Costa^c

^aUniversidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente, CIEnAm, Campus Ondina, CEP 40170-115, Salvador-BA, Brasil.

^bUniversidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Oceanografia, Campus Maracanã, CEP 20550-900, Rio de Janeiro-RJ, Brasil. Rede CLIMA, Av. dos Astronautas, 1758, CEP 12227-010. São José dos Campos-SP,Brasil. Rede Brasileira de Pesquisa em Acidificação dos Oceanos - BrOA (www.broa.furg.br).

^cUniversidade Federal de Pernambuco, Dept. de Oceanografia, Lab. de Ecologia e Gerenciamento de Ecossistemas Costeiros e Estuarinos, Cidade Universitária, CEP 50740 – 550, Recife-PE, Brasil.

* vhatje@ufba.br

Recebido em 13 de dezembro de 2018. Aceito para publicação em 13 de dezembro de 2018

1. Introdução

2. Os Problemas de Hoje e Amanhã

- 2.1. Mercúrio (Hg)
- **2.2.** Chumbo (Pb)
- **2.3.** Microplásticos
- 2.4. Desoxigenação dos oceanos
- 2.5. Acidificação dos oceanos

3. Considerações Finais

1. Introdução

Alexander von Humboldt em suas múltiplas viagens pelas Américas foi pioneiro em descrever as relações fundamentais entre os ecossistemas e o clima. Em seus trabalhos, foi explicado como as regiões arborizadas atuavam de maneira tripartite na diminuição de temperatura, no enriquecimento da atmosfera com umidade, e seu efeito resfriador, além de proteção dos solos.¹ Cerca

de 200 anos atrás, Humboldt também sugeriu que haveria efeitos potencialmente irreversíveis e consequências catastróficas se a ação humana continuasse a perturbar tão brutalmente a natureza. Passado este tempo, a população do planeta está vivenciando estas mudanças tão profundas nos mais diversos ecossistemas terrestres e marinhos.

As condições ambientais da superfície do planeta resultam da soma e interação de processos naturais e antrópicos que regulam o funcionamento e os serviços ecológicos



promovidos pelos ecossistemas. Enquanto a maior parte das pesquisas está voltada a identificar e medir mudanças globais nos ecossistemas terrestres, como rios e florestas, o oceano também está sendo impactado significativamente por pressões antrópicas.² Algumas das forçantes antrópicas afetam exclusivamente os oceanos, causando, por exemplo, a diminuição do pH da água do mar, enquanto outras como o aquecimento global, hipóxia, eutrofização e poluição são encontradas tanto em ecossistemas terrestres como em ecossistemas marinhos.

As atividades humanas funcionam como o motor das mudanças globais através da combinação de duas forças, o crescimento populacional e o aumento per capita no uso dos recursos naturais. O crescimento contínuo do uso de recursos *per capita* tem sido possível devido aos desenvolvimentos tecnológicos, permitindo acesso aos mais diversos recursos naturais, incluindo petróleo e minerais do fundo dos oceanos, uso de água do mar através de dessalinização, conversão de N₂ em nitrogênio reativo para fertilização,³ entre outros. Por sua vez, desenvolvimento causa poluição, promove a mudança do uso da terra, explotação pesqueira, perda de habitats e introdução de espécies exóticas. Estas mudanças comprometem a qualidade do ambiente, a segurança alimentar e hídrica impactando negativamente a sociedade.

Considerando todas estas mudanças e o contínuo impacto das atividades humanas na terra, em escala global, o homem assumiu um papel central na geologia e ecologia do planeta e como resultado, foi proposta a criação do termo Antropoceno.4 Antropoceno é caracterizado como o período a partir do qual as alterações antrópicas são substanciais quanto os processos geológicos de superfície, criando registros estratigráficos em todas as regiões do planeta. A data a partir da qual a dimensão destas alterações atingiu níveis globais tem sido debatida na literatura.4-7 No entanto, existe um certo consenso para o período da "Grande Aceleração" de crescimento populacional, econômico e industrial a partir de 1950, quando a sociedade desenvolveu tecnologias que permitiram a exploração de combustível fósseis, a manufatura de novos materiais, como o plástico, e o surgimento das megacidades, a maioria delas, localizadas na zona costeira. As atividades humanas vêm alterando o funcionamento do sistema terrestre de maneira tão profunda, a ponto de Steffens e colaboradores sugerirem o conceito de limites planetários,8 que permitiriam o desenvolvimento e evolução seguros da sociedade. É importante frisar que muitos dos processos que alteram os limites planetários ocorrem em escala regional, ou ainda em compartimentos específicos do sistema terrestre, como é o caso da interface continente-oceano, severamente perturbada.

Como parte indissociável do contínuo continente-oceano, os oceanos também vêm sofrendo modificações importantes, ^{2,9} tanto em zonas costeiras, onde essas podem ser mais facilmente detectadas e mensuradas, quanto em regiões oceânicas, distantes dos continentes e, portanto, das forçantes que causam impactos negativos no ambiente.

Muita atenção tem sido dada as mudanças do ciclo do carbono (C) nos oceanos e seu impacto no controle global do clima e na circulação meridional de revolvimento. No entanto, existem muitos outros aspectos de ordem antrópica que impactam negativamente as condições dos oceanos. Em realidade, as pressões antropogênicas nos oceanos têm sido tão prevalentes que tem promovido uma série de iniciativas visando mitigar efeitos adversos e promover a saúde dos oceanos a longo prazo. A conservação e uso sustentável dos oceanos e recursos marinhos, por exemplo é um dos 17 Objetivos Desenvolvimento Sustentável Organização das Nações Unidas (ODS 1410) que prevê uma série de ações incluindo reduzir e prevenir a poluição dos ecossistemas marinhos, minimizar e mitigar a acidificação dos oceanos, regulamentar de modo efetivo a pesca, promover a conservação dos serviços ecossistêmicos dos oceanos, entre outros. Em consonância com o ODS 14, as Nações Unidas declararam que 2021-2030 será a década da "Ciência Oceânica para o Desenvolvimento



Sustentável", buscando apoiar esforços para reverter o ciclo de declínio da qualidade dos oceanos, apoiando os países na criação de melhores condições para promover o uso sustentável dos oceanos. No próximo ano, também será realizado o OceanObs'19,11 evento que ocorre a cada 10 anos e que promove a melhoria da governança de um sistema de observação do oceano em escala global, de bacias oceânicas, e nacional. Esta iniciativa agrega pesquisadores do mundo todo para elaborar relatórios do estado da arte dos oceanos, traçar nossas estratégias e governança promover melhor disseminação das informações geradas pelos diversos programas de observação oceanográfica.

Todas estas ações são de extrema importância, uma vez que a comunidade científica antecipa que pressões e forçantes antrópicas das mais diversas promoverão no futuro próximo mudanças ainda maiores nos ecossistemas e nos ciclos biogeoquímicos dos elementos nos oceanos. Dentre as ações de maior impacto, cabe destacar a mineração offshore e a extração de combustíveis fósseis, atividades de aquicultura, e a manipulação do ciclo do C em busca de mitigação das mudanças globais do clima. Antecipar estes impactos permitirá ações de manejo que minimizem e mitiguem potenciais efeitos negativos no futuro, visando a conservação dos oceanos.

Este artigo busca, brevemente, apresentar algumas das mudanças que impactam a química do oceano moderno. Como exemplo de impactos negativos nos oceanos, será apresentado o caso do mercúrio (Hg), que pode ter efeitos deletérios bastante sérios na saúde humana, o chumbo (Pb), que embora em níveis abaixo do limiar de causar efeito adverso na biota pode ser usado para traçar a circulação dos oceanos, a ubíqua poluição por microplásticos, além de processos de acidificação e desoxigenação dos oceanos, ambos com efeitos na especiação e biodisponibilidade dos elementos-traço nos oceanos. A literatura e amplitude do tema é vasta, de modo que não será possível neste documento detalhar cada um destes problemas, mas apenas relatar alguns dos efeitos antrópicos na química da água do mar, estimular a discussão sobre o tema e alertar que mesmo sendo tão vasto e tão remoto, o oceano está sobre influência direta dos padrões de desenvolvimento que a sociedade adotou nas últimas centenas de anos.

2. Os Problemas de Hoje e Amanhã

2.1. Mercúrio (Hg)

O Hg é um elemento tóxico em todas as suas formas químicas. Por isso, seu estudo no meio ambiente precede o de muitos outros elementos e compostos. No entanto, seu uso em diversas atividades humanas é milenar, e Hg elementar e seus sais são explorados e utilizados há séculos para fins médicos e industriais. Mas, as fontes de minérios de Hg são relativamente raras. Por isso, depois de minerado, sobretudo na bacia Mediterrâneo (e.g., Almadén, Idrija, Monte Amiata), o Hg é transportado para ser usado em outras partes do mundo, como na América para auxiliar a exploração de ouro (Au) e da prata (Ag).

O uso intenso e sem controle de Hg gerou o lançamento de efluentes líquidos e gasosos no ambiente, o que causou a alteração de seu ciclo biogeoquímico, gerando um aumento detectável das quantidades armazenadas nos reservatórios ambientais e a alteração da intensidade dos fluxos entre eles. ¹² Foi estimado que a atividade antrópica promoveu um aumento de 3 a 7 vezes do fluxo de Hg reativo na superfície global do planeta relativo aos níveis naturais. ¹³

Os ambientes costeiros e marinhos também apresentam alterações nas concentrações biodisponíveis. 14 Uma das maiores preocupações é, desde após a II Guerra Mundial, o acúmulo de Hg em recursos marinhos vivos de alto valor para a sociedade. 15



As concentrações de Hg, embora baixas na água do mar (femtomolar a picomolar, i.e., desde 10⁻¹⁵ mol L⁻¹ a 10⁻¹² mol L⁻¹), ¹⁶ representam um risco para a saúde humana e para a fauna, pois este metal sofre biomagnificação ao longo das alimentares marinhas, particularmente em predadores de topo. Como resultado, uma porcentagem alta de mulheres em idade fértil carrega cargas de Hg que excedem as recomendadas por vários órgãos de saúde pública.17 A maior ameaça à saúde humana e ecológica deve-se principalmente ao Metil-Hg, o qual é difícil para os organismos excretarem.

Pode-se dividir os aportes de ⁰Hg no ambiente em dois períodos, antes e depois de 1850.18 Antes de 1850, a maior parte do Hg estava associada à mineração artesanal de ouro (Au) e prata (Ag). Desde 1850, várias outras atividades começaram a contribuir para as emissões de Hg, entre eles a queima de carvão para gerar calor e eletricidade. Arquivos naturais contidos em testemunhos de gelo, sedimentos e solos mostram que Hg se depositou em muitas áreas remotas através do transporte atmosférico desde 1850. 19 Sendo assim, os sinais de impactos antrópicos nas distribuições de Hg nos oceanos estão limitados às massas d'água mais novas (i.e., 150 anos). As emissões de Hg vêm sofrendo um declínio nas últimas décadas como resultado tanto do maior controle de fontes de emissão, quanto no aumento do uso de gás natural e utilização de carvão com baixo teor de Hg.¹⁹ O resultado é que os dados recentes de concentração de Hg obtidos por meio do programa GEOTRACES²⁰ têm mostrado um declínio nas concentrações deste elemento nas águas dos oceanos.²¹ Apesar dos decréscimos das concentrações observados recentemente no Atlântico Norte, um impacto antropogênico substancial permanece no oceano como um todo. Grande parte dessa poluição por Hg reside em massas d'água intermediárias globais e águas profundas do Atlântico Norte. Devido ao seu isolamento da deposição atmosférica direta, o grau de mudança nas concentrações de mercúrio em águas profundas globais parece relativamente modesto e está confinado principalmente ao Atlântico Norte.13

Cortés-Gómez Recentemente. colaboradores propuseram o uso de amostras de tecidos das sete espécies de tartarugas marinhas existentes como indicativo de mudanças nas concentrações de Hg disponível no ambiente marinho.²² Essa proposta é muito interessante, pois as tartarugas marinhas têm uma ampla distribuição espacial, além de serem espécies-alvo de diversas ações de marinha, conservação reunindo qualidades de espécie sentinela e guardachuva. As tartarugas marinhas se alimentam em diversas áreas dos oceanos e os níveis de poluentes em seus tecidos devem refletir não apenas características de sua biologia e ecologia, mas também as quantidades de Hg biodisponíveis (monometil-Hg (MMHg) e dimetil-Hg (DMHg)). As populações de tartarugas têm um grande valor como alvos de estratégias de conservação marinha. O Hg também é assimilado por recursos vivos importantes para a sociedade como fonte alimentar. Nesse caso, grandes peixes oceânicos despertam interesse em relação a sua contaminação por Hg.

O Hg presente em peixes de interesse para a alimentação humana e animal é uma preocupação desde que se desvendou o problema relativo à intoxicação de pessoas em Minamata, no sul do Japão, no meio do passado.²³ Atualmente diversas estratégias que permitem evitar o consumo excessivo de peixe e outros alimentos contaminados por mercúrio,²⁴ já que não é mais possível se consumir proteína animal aquática/marinha sem se correr algum risco, mesmo que mínimo.²⁵ Sendo assim, evitando-se o consumo frequente de predadores de topo (atum, cavala, marlim, robalo etc.) (Figura 1), a exposição de Hg para o corpo e logo os riscos de intoxicação seriam menores. No entanto, há muitos benefícios no consumo de peixes que devem ser considerados. Na verdade, existem muito opções de peixes para consumidos com alguma segurança (níveis tróficos mais baixos, como sardinhas, anchovas, linguado, pequenos peixes de água doce como tilápia, trutas etc.), do que aqueles cujo consumo deve ser evitado.



A busca por esse equilíbrio entre riscos e benefícios, como no caso do consumo de peixes após a remobilização/disponibilização de Hg em escala global, é uma marca do tempo presente — quando tudo envolve o consumo de recursos naturais que se encontram sob pressão não só de esgotamento quantitativo, mas também em virtude da potencial degradação de sua qualidade. Essa tendência deve continuar e poderá se intensificar no futuro. Este poluente

vai continuar movendo-se lentamente entre os compartimentos ambientais e seu transporte por meio da circulação meridional de revolvimento não pode ser parado, ou retardado. Os picos de concentração de Hg se moverão para águas mais profundas e se deslocarão ao longo da circulação dos oceanos por muitos séculos. Enquanto isso, ao longo do caminho, o Hg que é bastante reativo vai interagir com o material particulado em suspensão, sedimentos e a fauna.

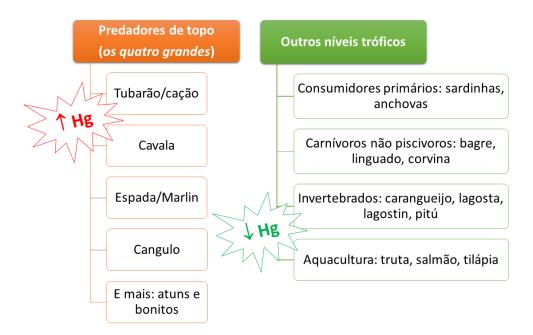


Figura 1. O mercúrio se distribui diferentemente nos compartimentos ambientais marinhos, inclusive ao longo da teia trófica marinha. Apesar dos peixes não necessariamente apresentarem sinais de intoxicação por mercúrio, seus predadores, inclusive o homem, sofrem com as consequências da biomagnificação, que é o aumento da carga corporal de mercúrio conforme se posicionam mais acima na teia trófica

2.2. Chumbo (Pb)

Dentre os contaminantes presentes nos oceanos, o Pb é possivelmente o elemento sobre o qual há maior quantidade de dados, apesar de suas baixíssimas concentrações e das dificuldades de amostragem e determinação de Pb em água do mar. Entretanto, com o equipamento de campo adequado (i.e., guincho e rosetas livres de componentes metálicos, garrafas de coleta

teflonadas), é possível obter amostras representativas da água do mar e garantir resultados precisos e exatos, mesmo para concentrações em nível-traço. O programa GEOTRACES estabeleceu protocolos de coletas de amostras de água do mar e de determinação de elementos-traço, inclusive para o Pb e Hg, ²⁶ para garantir a qualidade dos dados analíticos e permitir a comparação dos resultados gerados para as diferentes bacias oceânicas.



Os níveis de Pb no oceano, na ordem de picomolar (10⁻¹² mol L-¹), são bem mais baixos que os valores encontrados nas zonas costeiras, em estuários e baías, ambientes que estão mais próximos das fontes de contaminação, e para os quais existe uma disponibilidade maior de informação.

São diversas as fontes de contaminação de Pb para o ambiente, as quais incluem mineração, tintas com base encanamentos, drenagem ácida, processos industriais de alta temperatura (combustão de carvão, metalurgia e incineração) principalmente, a gasolina com Pb, durante seu pico de utilização entre 1970-1980.²⁷ Como resultado, o ciclo do Pb no oceano moderno é dominado por fontes antrópicas e representa um dos grandes "experimentos geofísicos globais" realizados no planeta, comparável à emissão de CO2 por combustível fósseis e à deposição de radionuclídeos devido às bombas nucleares.²⁸ Além de contaminar, a enorme quantidade de Pb introduzida no oceano nos últimos ~200 anos pode ser usada para estudar os padrões de emissões antropogênicas e suas variações espaçotemporais, a forma de transporte associada à circulação dos oceanos, e também a reatividade deste elemento.

Schaule e Patterson foram os pioneiros a detectar o substancial impacto antrópico na concentração de Pb nos oceanos.²⁹ Muitos outros estudos realizados posteriormente 30-33 descreveram as concentrações de Pb e suas razões isotópicas na água do mar, especialmente para o Atlântico e Pacífico Norte. Para os outros oceanos, a quantidade de dados disponíveis ainda é bem reduzida, mesmo com todo o esforço do programa GEOTRACES. Apenas recentemente foram apresentados os primeiros dados para o Oceano Índico.²⁸ Expandir a base de dados de Pb para os outros oceanos é fundamental, visto o grande desenvolvimento econômico da Ásia, elevado uso de carvão e o fato que países desta região tardaram em eliminar o Pb presente na gasolina.

O Pb é um elemento altamente reativo que tende a se associar à partículas finas na atmosfera e a ser transportado por grandes distâncias até finalmente ser depositado no continente ou oceano. Muitos estudos caracterizaram a assinatura isotópica de Pb nos aerossóis e chuvas de diferentes regiões da bacia do Atlântico Norte. Após a deposição no oceano, a evolução das concentrações de Pb nas águas do Atlântico Norte mostra um aumento paulatino durante a revolução industrial, seguido de um rápido aumento depois da introdução da gasolina com Pb nos anos 1920, acompanhado pelo seu rápido decréscimo depois do "phase out" do emprego de Pb na gasolina entre 1970 e 1980. 33,38

As águas do Atlântico Norte foram as mais impactadas por fontes antropogênicas de Pb. devido à elevada industrialização da América do Norte. Durante os anos 1970, as concentrações de Pb na água superficial do Atlântico Norte atingiram valores de até ~190 pmol kg⁻¹, decrescendo após o "phase out" do Pb na gasolina, como já mencionado, e chegando a valores de cerca de uma ordem de magnitude mais baixa nos anos 2010 (Figura 2).31 Estudos realizados recentemente mostram que as concentrações mais elevadas no Atlântico são observadas hoje entre 1000 e 2000 m de profundidade, refletindo os teores elevados de Pb que foram depositados na superfície dos oceanos durante o pico de uso da gasolina com Pb. Por sua vez, as águas superficiais do Atlântico Norte foram substituídas por com águas menor concentração de Pb antrópico. A circulação meridional de revolvimento e a formação de águas profundas no Atlântico Norte são as responsáveis por levar as águas superficiais enriquecidas em Pb para o fundo dos oceanos e assim promover a redistribuição das concentrações deste elemento no interior do oceano. Desta forma, a distribuição de Pb serve como um importante traçador da circulação das massas de água do oceano.

Os dados existentes para o Pacífico são pouco numerosos. Desde os estudos realizados por Schaule e Patterson²⁹ as concentrações de Pb decresceram pela metade, atingindo valores de ~30 pmol kg⁻¹, e hoje as concentrações superficiais dos dois oceanos são equivalentes.³⁹ O decréscimo de



Pb no Pacífico está associado à eliminação do Pb na gasolina do Japão e, em menor escala, reflete também o controle de emissão de Pb nos Estados Unidos e Canadá. No entanto, o aumento da combustão de carvão na China atua contrabalanceando as ações de controle de emissão em países da América do Norte.⁴⁰ Resultados ao longo do eixo norte-sul do oceano Índico mostram um gradiente nas concentrações de Pb, refletindo um

decréscimo em direção ao sul das emissões antropogênicas de Pb que são transportadas na forma de aerossóis atmosféricos e depositados na superfície do oceano. Enquanto concentrações superficiais variam entre 42 e 82 pmol kg⁻¹, refletindo o rápido desenvolvimento industrial e tardia eliminação do Pb na gasolina, as águas de fundo apresentam teores extremamente baixos (1,5 – 3,3 pmol kg⁻¹).²⁸

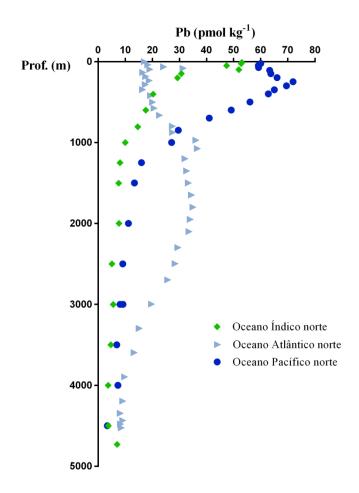


Figura 2. Distribuição vertical do Pb dissolvido medidos em cruzeiros GEOTRACES realizados nos oceanos Índico, Pacífico e Atlântico Norte, ilustrando a diferença na magnitude de concentração e nos padrões de distribuição vertical deste elemento em cada oceano. Figura modificada de Hatje e colaboradores⁴¹

2.3. Microplásticos

O debate sobre os plásticos, nome genérico utilizado para um grande número de polímeros derivados do petróleo ou de outras

fontes, ocupa hoje um grande espaço em diversos fóruns científicos, governamentais e nas mídias. Apesar de ser um problema que se estende a todos os ecossistemas da Terra, foi no ambiente costeiro e marinho que encontrou sua maior projeção.



Existem diferentes fontes de plásticos para os oceanos, cada uma com características de intensidade, tipos de plásticos e alcance distintos (Figura 3). Essas fontes se tornaram especialmente ativas a partir da metade do século XX e, seus sinais nos sedimentos de mar profundo são tão específicos que poderão vir a ser usados como um dos marcadores do início do Antropoceno.^{42,43}

As fontes de plásticos para o oceano são, entre outras, os rios cujas bacias hidrográficas se encontram poluídas por falta de ações de prevenção da chegada dos plásticos ao meio ambiente (e.g. falta de saneamento básico adequado e universal).⁴⁴ Essas fontes estão ativas em todo o mundo, apesar de variar sua importância com o nível de desenvolvimento socioeconômico de cada região. Também existem fontes marinhas, como a pesca e o transporte marítimo, que não podem ser desconsideradas.

Há tipos de plásticos que já chegam ao meio ambiente em tamanhos bastante pequenos (microplásticos primários), como por exemplo os *pellets* (matéria prima da indústria dos termoplásticos) e as microesferas (como as dos cremes esfoliantes, por exemplo). Tanto fontes continentais quanto marinhas produzem poluição por plásticos por itens grandes que, uma vez no ambiente se fragmentam, gerando plásticos menores (microplásticos secundários).

As correntes marinhas podem transportar de microplásticos os diversos tipos (convencionalmente < 5 mm) em escalas espaciais que vão desde metros até milhares de quilômetros, espalhando-os por toda a superfície dos oceanos. Por meio de modelagem bidimensional (2D) foi observado que as correntes oceânicas são responsáveis pela formação de padrões de distribuição dos microplásticos em larga escala,45 inclusive no oceano Atlântico e ao largo das ilhas oceânicas brasileiras, como por exemplo Fernando de Noronha ou Trindade. 46,47

No entanto, ainda pouco se sabe sobre a distribuição de microplásticos e seu transporte vertical para o fundo dos oceanos. É esperado que os microplásticos

eventualmente afundem e se depositem no fundo oceânico após muito tempo em suspensão. Para que afundem, é preciso que ocorram mudanças em sua densidade, eventos de mistura turbulenta e ou interações com a biota marinha (através de incorporação em pelotas fecais, por exemplo).

Os efeitos da poluição por macroplásticos sobre a fauna e flora costeiros e marinhos são amplamente descritos na literatura científica.48 Esses incluem o aprisionamento, emaranhamento, cortes, lesões, amputações, contaminação com restos de substâncias associadas, ingestão, lesões internas, bloqueio do trato digestivo; e são importantes tanto para vertebrados da megafauna marinha quanto para invertebrados como o ermitão, por exemplo, algas, fanerógamas marinhas e até vegetais superiores (e.g. mangues).

Já os microplásticos têm um espectro mais complexo de interações com a biota. ⁴⁹ Essas interações são decorrentes, sobretudo da possibilidade de sua ingestão por quase todos os grupos de organismos marinhos, pois seu tamanho (< 5 mm) é bastante reduzido e eles se misturam e se confundem facilmente com recursos alimentares.

Associado à poluição por plástico, o processo de fragmentação é duplamente perverso pois, além de facilitar o seu acesso a mais grupos animais, aumenta também a sua superfície de contato, possibilitando maior interação química com a água e sedimentos. Durante sua fragmentação e transporte, os plásticos interagem com a água e com o sedimento onde estiverem. Assim, tanto contaminam quanto são contaminados por outros poluentes orgânicos, inorgânicos e por microrganismos (patogênicos ou não). Ao serem ingeridos, mudam de meio e passam então a interagir de acordo com as condições (pH, potencial redox etc.) do interior do organismo. Então, os poluentes químicos e microrganismos adsorvidos e incrustados nos microplásticos podem ficar disponíveis. Esse processo é bem conhecido para poluentes orgânicos persistentes (POP), mas estudos têm avançado o conhecimento para outros poluentes presentes nas águas naturais.



Devido às altas concentrações de metais em ambientes fluviais e costeiros, partículas de plástico oriundas destes ambientes formam um novo vetor para a transferência de metais para os sistemas marinhos, com implicações para a ciclagem de espécies bioativas e tóxicas nos oceanos. Plásticos contém metais, incluindo altas concentrações de Cd e Zn,50 os quais podem ser lixiviados para a água do mar ou absorvidos após a ingestão de plásticos por organismos marinhos. Adicionalmente, quando ingeridos, os microplásticos ainda podem causar danos físicos (abrasão interna e bloqueio do trato alimentar) aos organismos e serem transmitidos ao longo da teia trófica, tanto no trato digestivo de presas quanto após serem assimilados em seus tecidos.⁵¹

Os efeitos da poluição marinha por microplásticos também causam preocupação devido à questão de segurança alimentar. Esse poluente se tornou tão pervasivo no meio ambiente que pode ser detectado em muitas espécies de interesse para a alimentação humana, tanto através da pesca

quanto da aquicultura.⁵² Dessa forma, assim como tantos outros poluentes marinhos fizeram no passado, os plásticos concluíram o ciclo completo desde sua fonte (a própria sociedade), através dos ecossistemas costeiros e marinhos, até retornarem aos seres humanos como vetores de outros poluentes químicos à mesa da população.

Finalmente, outras questões relativas aos plásticos e, sobretudo aos microplásticos, refletem em mudanças Recentemente foi descrito um processo previsível, mas até hoje pouco estudado, de que a lenta, mas inexorável oxidação dos plásticos será uma contribuição para o aumento do CO2 atmosférico.53 Sendo os plásticos derivados do petróleo, ao se (bio)oxidarem lentamente no meio marinho, liberarão gás carbônico em taxas imprevisíveis conforme se fragmentam e aumentam a superfície de contato com a água e oferecem mais substrato para microrganismos que se associam em assembleias cada vez mais especializadas (Plastisfera).54

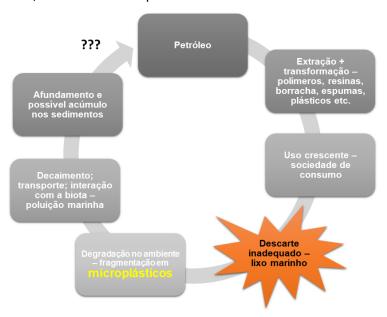


Figura 3. Os plásticos são um dos muitos produtos da indústria do petróleo. Sua produção consome 8 a 10 % do petróleo extraído no mundo. O aumento exponencial da população mundial desde a Revolução Industrial e, mais tarde, a demanda por produtos plásticos e suas embalagens levou à formação de um mercado consumidor voraz. O descarte dos plásticos após seu uso representa a grande falha no desenho dessa operação, pois provoca poluição dos oceanos com sérios efeitos adversos



2.4. Desoxigenação dos oceanos

Em 2013, o Quinto Relatório do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (AR5-IPCC) chamou a atenção para três impactos principais causados pelas emissões antropogênicas de CO₂ para a atmosfera: aumento da temperatura, diminuição da concentração de oxigênio dissolvido na coluna d'água e acidificação dos oceanos.55 Os três impactos somados têm efeitos que afetam a regulação do clima no planeta e a disponibilidade de recursos pesqueiros. Somado a isto, o problema de eutrofização costeira tem impacto direto na concentração de oxigênio dissolvido e acidificação, já que, em ambientes eutrofizados, a respiração heterotrófica consome oxigênio e produz CO₂, reduzindo o pH da água.56,57

Observações através de linhas de repetição hidrográfica desde o final da década de 1950 até os dias atuais mostram um declínio nas concentrações de oxigênio nos oceanos. Este fenômeno está diretamente relacionado ao aumento da quantidade de calor armazenada nos oceanos (aumento da temperatura), que faz com que a solubilidade deste gás diminua na coluna d'água. 58-60 As estimativas atuais sugerem que cerca de 15 % das perdas de oxigênio dissolvido estão relacionadas ao

aumento da temperatura média dos oceanos e que o restante está relacionado à diminuição da taxa de ventilação de massas de água provocado pela estratificação vertical, ou seja, o declínio do transporte de águas oxigenadas da superfície para o interior dos oceanos. 58,59,61

A desoxigenação não é observada de maneira uniforme nos oceanos e as regiões onde o declínio da concentração de O₂ é mais acentuado estão localizadas em áreas de correntes de contorno a leste dos continentes (Figura 4), onde geralmente o fenômeno de ressurgência é frequente. Estas regiões são denominadas Zonas de Mínimo Oxigênio (ZMO) e a concentração atinge as menores concentrações (hipóxia, abaixo de 60 µmoles O₂ kg⁻¹) em profundidades intermediárias, entre 200 a 1000 m.60 Nestas regiões, a produção primária intensa em superfície gera um transporte vertical de material orgânico, o que acelera a respiração heterotrófica na coluna d'água, somada a um sistema de circulação de massas de água mais lento, 62,63 e promove o desenvolvimento de áreas com baixa concentração de oxigênio permanentes. Nessas regiões, a expansão tanto vertical quanto horizontal das zonas de mínimo oxigênio vêm sendo observadas, 61,64,65 bem como descritas em modelos acoplados de circulação e biogeoquímica marinha. 66-68



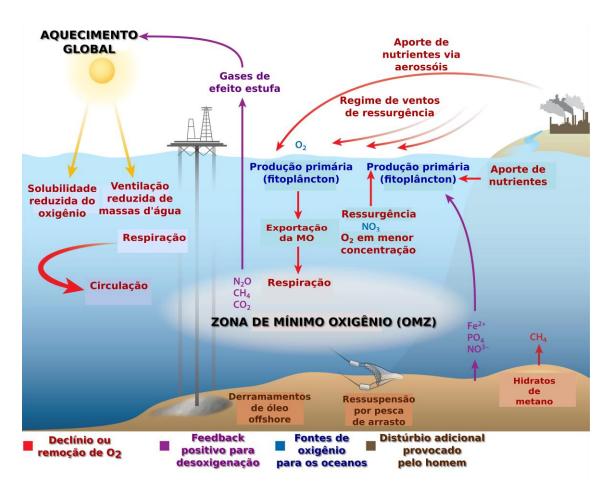


Figura 4. Modelo conceitual dos processos naturais e antropogênicos que levam à perda de oxigênio dissolvido nos oceanos e formação de zonas de mínimo de oxigênio. Adaptado de Levin⁶⁹

Em áreas costeiras, a desoxigenação é mais comumente provocada pela degradação do excesso de material orgânico despejado por efluentes domésticos e industriais, além da própria produção primária local. Outros fatores como circulação e estratificação da coluna d'água também contribuem para tal.58 Ao mesmo tempo em que se observa uma perda generalizada de oxigênio no interior do oceano aberto, várias áreas costeiras também vêm apresentando sinais de desoxigenação. Já em 2008, Diaz e Rosenberg, 70 compilaram dados disponíveis na bibliografia científica de mais de 400 ecossistemas costeiros afetados pela hipoxia/anoxia. A distribuição geográfica está muitas vezes relacionada à densidade populacional das áreas costeiras e, segundo os autores, a cada década o número de regiões costeiras hipóxicas dobra.

Os efeitos provocados pela desoxigenação dos oceanos afetam principalmente a saúde dos ecossistemas oceânicos e costeiros, já que a biodiversidade local está ligada à tolerância dos organismos à disponibilidade de oxigênio na coluna d'água. Num exemplo citado por Breitburg e colaboradores,71 a perda de oxigênio na coluna d'água pode diminuir a extensão vertical da migração circadiana, reduzindo a energia disponível para vários níveis da teia trófica. A coluna d'água hipóxica também pode transformar-se em fonte de óxido nitroso (N2O), um dos gases de efeito estufa, pela intensificação do processo de desnitrificação. Quando o nitrato é reduzido a amônio, o N2O aparece como produto intermediário da sequência de reações.⁷²

Baixas concentrações de oxigênio também afetam a disponibilidade de outros elementos



nutrientes, como o fósforo (P) e o ferro (Fe). Ambos os nutrientes podem ser liberados na forma dissolvida de sedimentos em contato com massas d'água hipóxicas e/ou anóxicas e a sua advecção para a superfície pode estimular a produção primária (i.e. matéria orgânica), num efeito de "fertilização", levando ao maior consumo de oxigênio e produzindo condições mais severas de hipoxia em retorno. 58,69,73

Condições redutoras na coluna d'água e nos sedimentos também podem levar à formação de sulfeto, ou ainda converter íons metálicos a formas reduzidas, processos com efeitos nocivos para a biota. Alguns metais como o cádmio (Cd), cobre (Cu) e zinco (Zn), considerados micronutrientes, formam precipitados pouco solúveis ou muito pouco solúveis com íons sulfeto sob severa hipoxia. No entanto, ainda não quantificada qualquer limitação potencial para a produção primária marinha com a "perda" dos elementos micronutrientes para a fase particulada associada ao processo de hipóxia.58,74

2.5. Acidificação dos Oceanos

A acidificação dos oceanos é comumente chamada de "o outro problema do CO₂",75

uma vez que o excesso de CO2 de origem antropogênica na atmosfera alterações importantes também composição química dos oceanos. Assim como os gases que compõem a atmosfera, o CO₂ também é solúvel na água do mar, tendo solubilidade controlada temperatura e salinidade na interface oceanoatmosfera. Uma vez dissolvido na água, o gás CO₂ reage com as moléculas de H₂O e o resultado desta reação é o ácido carbônico (H₂CO₃), instável. Este ácido se dissocia, dando origem a mais íons H⁺, diminuindo o pH da água do mar (Equações 1 a 3). Os íons H⁺ liberados na primeira dissociação (Eq. 2) tendem a se combinar com os íons carbonato livres na água do mar, formando mais bicarbonato, tornando a água do mar mais ácida e diminuindo a oferta de íons carbonato dissolvidos para os organismos que produzem estruturas de carbonato de cálcio (CaCO₃), como corais, moluscos bivalves e gastrópodes e organismos fitoplanctônicos. Modelos e marcadores geoquímicos em testemunhos de gelo antártico indicam que, desde a revolução industrial, o pH médio da superfície dos oceanos já diminuiu em cerca de 0,1 unidade de pH desde o final do século XVIII,76 o que não é pouco já que a escala de pH é logarítmica (eq. 4). Esta diminuição do valor médio do pH corresponde a um oceano moderno cerca de 30 % mais ácido se comparado ao período prérevolução industrial.

$$CO_2(g) \rightleftharpoons [CO_2]$$
 (eq.1)

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$$
 (eq. 2)

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$$
 (eq. 3)

$$pH = -logH_3O^+ (eq. 4)$$

O último relatório do IPCC sobre mudanças climáticas estimou que,⁵⁵ novamente considerando desde o início da revolução industrial, os oceanos já absorveram cerca de 30 % de todo o CO₂ emitido pela atividade humana para a atmosfera desde o final do século XVIII (Figura 5). Os níveis atuais de CO₂ atmosférico no planeta, cerca de 400-408 ppm, são semelhantes aos encontrados no Plioceno, entre 2,5 – 4,5 milhões anos de

atrás.^{77,78} Através do registro fóssil e uso de isótopos de boro, estima-se que outros eventos de acidificação dos oceanos já ocorreram no planeta, mas em escalas de tempo muito maiores. Zeebe estima que na última deglaciação,⁷⁸ na transição entre o Pleistoceno tardio e o início do Holoceno, houve uma mudança de cerca de 0,1 a 0,2 unidades de pH ao longo de ~10.000 anos. Com as atuais taxas de crescimento do CO₂



atmosférico, é provável que o pH da superfície dos oceanos (em contato direto com a atmosfera) diminua em cerca de 0,7 unidades em 500 anos (contando desde o início da revolução industrial).^{75,76,78} Comparando as duas situações, as mudanças na química dos oceanos ocorrerão muito mais rápido no presente.

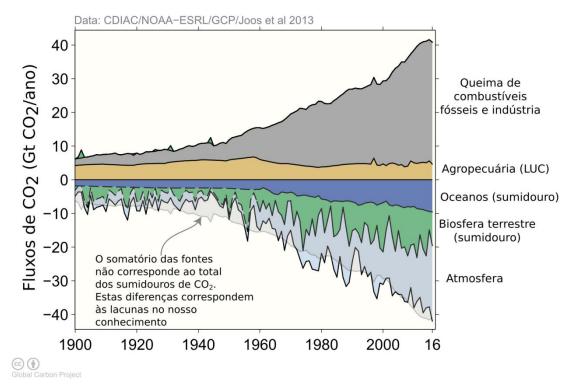


Figura 5. Fontes e sumidouros de CO_2 atmosférico no sistema terrestre. Os valores negativos correspondem aos sumidouros, i.e. que removem CO_2 da atmosfera. Os oceanos têm uma participação importante no processo de assimilação do CO_2 de origem antrópica emitido para a atmosfera. Adaptado de Le Quéré e colaboradores⁷⁹

O principal efeito da acidificação é a diminuição da concentração de carbonato da água do mar, gerando um impacto direto no crescimento de diversos organismos marinhos que secretam estruturas de carbonato de cálcio. Valores mais baixos de pH geram insaturação de carbonato, o que dificulta ou impede a precipitação de CaCO₃ para a formação de conchas de moluscos bivalves e gastrópodes, exoesqueletos de corais (solitários ou formadores de recifes), algas calcárias bentônicas e fitoplanctônicas. 75,80,81 combinação com a desoxigenação (ver seção anterior), estima-se que a atual taxa de acidificação dos oceanos possa provocar perdas irreversíveis na biodiversidade e na

teia trófica dos oceanos. Este cenário ilustra a importância de estudos sobre o comportamento dos organismos sob diferentes condições de pH,⁸² mais séries temporais de observação dos oceanos,⁸³ e o uso de modelagem matemática para diminuir a incerteza nas previsões.⁸⁴

No Brasil, Kerr e colaboradores identificaram os recifes coralinos, 85 a plataforma de rodolitos (algas calcárias) ao largo dos litorais do Espírito Santo e Bahia, e as regiões de ressurgência da costa e da plataforma como áreas mais sensíveis à acidificação, apesar dos conhecimentos atuais ainda não permitirem apontar efeitos diretos. A comunidade científica brasileira é atuante



neste tema através da Rede Brasileira de Pesquisa em Acidificação dos Oceanos (BrOA)⁸⁶ e vem abordando o tema no sentido de melhorar a qualidade dos dados observacionais com protocolos adotados internacionalmente,^{85,87} através de experimentos com organismos para entender a resposta à acidificação^{88–91} e estudos de observação na plataforma e áreas oceânicas (e.g. ^{92,93}) especialmente no que diz respeito à porção oeste do Oceano Atlântico Equatorial e Sul.

3. Considerações Finais

O sucesso das ações de conservação dos oceanos e seus ecossistemas dependem da colaboração de tomadores de decisão, em vários níveis administrativos, e a comunidade científica para garantir a coerência de ações, resultados altamente aplicáveis para auxiliar o entendimento dos ecossistemas marinhos, melhorar o seu manejo e proteger os serviços ecossistêmicos promovidos pelos oceanos.

Além dos exemplos aqui apresentados, muitos outros ciclos de metais estão sendo significativamente alterados pela humana e as preocupações com os efeitos adversos causados por estes levaram ao desenvolvimento de legislações banimento de uso de algumas substâncias (e.g. Pb na gasolina e o tributil estanho em tintas anti-incrustante).94 O desenvolvimento de processos e produtos de alta tecnologia, como carros elétricos, turbinas eólicas e 'smartphones' tem dado novos usos a um conjunto de elementos, chamado tecnologicamente críticos, onde destacam-se os elementos terras raras (ETR) e elementos do grupo platina.95,96 Os novos usos destes elementos representam fontes adicionais de contaminação para os oceanos, como o caso do Gd, usado como agente de contraste em exames de ressonância magnética, que pode ser encontrado em concentrações acima dos níveis naturais não apenas em águas interiores, mas também em áreas costeiras e marinhas.95,97

A contínua e crescente contaminação dos oceanos por plásticos, metais, compostos orgânicos, somada ao avanço de atividades de mineração do fundo dos oceanos ou aquicultura, entre tantas outras atividades potencialmente causadoras de impactos, e mudanças climáticas globais representam um desafio imenso para que os 17 ODS sejam atingidos. Oceanógrafos, biogeoquímicos químicos analíticos, tomadores de decisão terão que trabalhar de forma concertada para vencer este desafio. Os progressos tecnológicos continuam e a sociedade tem, a cada dia, a possibilidade de medir e monitorar com frequência mais alta, um número maior de contaminantes nos oceanos, a exemplo dos incríveis resultados para elementos-traço e seus isótopos recentemente obtidos por meio do programa GEOTRACES. Avanços no desenvolvimento de sensores autônomos para medições contínuas de vários compostos químicos em plataformas autônomas estão sendo desenvolvidos e logo incorporados em sistemas observação dos oceanos, a exemplo do Programa PIRATA no Atlântico tropical. Outros avancos associados às técnicas metagenômica e proteômica na água do mar vêm permitindo avaliar as interações dos contaminantes nos ecossistemas oceânicos sob uma nova perspectiva, relacionando efeito dos contaminantes e comunidades microbianas, por exemplo.

O novo conhecimento que está sendo produzido, os desenvolvimentos tecnológicos que permitem fazer medidas cada vez mais precisas e de forma mais autônoma subsidiarão não apenas a detecção de impactos nos oceanos nos tempos do Antropoceno, mas principalmente poderão fornecer dados e servirão para informar os tomadores de decisão sobre os mais diversos aspectos associados aos impactos antrópicos.

Referências Bibliográficas

¹ Wulf, A. *A invenção da natureza* Editora Planeta do Brasil: São Paulo, 2016.



- ² Halpern, B. S.; Longo, C.; Hardy, D.; McLeod, K. L.; Samhouri, J. F.; Katona, S. K.; Kleisner, K.; Lester, S. E.; O'Leary, J.; Ranelletti, M.; Rosenberg, A. a; Scarborough, C.; Selig, E. R.; Best, B. D.; Brumbaugh, D. R.; Chapin, F. S.; Crowder, L. B.; Daly, K. L.; Doney, S. C.; Elfes, C.; Fogarty, M. J.; Gaines, S. D.; Jacobsen, K. I.; Karrer, L. B.; Leslie, H. M.; Neeley, E.; Pauly, D.; Polasky, S.; Ris, B.; St Martin, K.; Stone, G. S.; Sumaila, U. R.; Zeller, D. An index to assess the health and benefits of the global ocean. *Nature* **2012**, *488*, 615. [CrossRef] [PubMed]
- ³ Duarte, C. M. Global change and the future ocean: a grand challenge for marine sciences. *Frontiers in Marine Science* **2014**, *1*, 1. [CrossRef]
- ⁴ Crutzen, P. J. The Anthropocene Em *Earth System Science in the Anthropocene*; Ehlers, E., Krafft, T., orgs.; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2000.
- ⁵ Steffen, W.; Crutzen, J.; McNeill, J. R. Steffen, W., Crutzen, J., McNeill, J.R., 2007. The Anthropocene: are humans now overwhelming the great forces of Nature? *Ambio* **2007**, *36*, 614. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶ Crutzen, P. J. Geology of mankind. *Nature* **2002**, *415*, 23. [CrossRef] [PubMed]
- ⁷ Rockström, J.; Steffen, W.; Noone, K.; Persson, A.; Chapin, F. S.; Lambin, E. F.; Lenton, T. M.; Scheffer, M.; Folke, C.; Schellnhuber, H. J.; Nykvist, B.; De Wit, C. A.; Hughes, T.; Van Der Leeuw, S.; Rodhe, H.; Sörlin, S.; Snyder, P. K.; Costanza, R.; Svedin, U.; Falkenmark, M.; Karlberg, L.; Corell, R. W.; Fabry, V. J.; Hansen, J.; Walker, B.; Liverman, D.; Richardson, K.; Crutzen, P.; Foley, J. A. A safe operating space for humanity. *Nature* **2009**, *461*, 472. [PubMed]
- ⁸ Steffen, W.; Richardson, K.; Rockström, J.; Cornell, S. E.; Fetzer, I.; Bennett, E. M.; Biggs, R.; Carpenter, S. R.; de Vries, W.; de Wit, C. A.; Folke, C.; Gerten, D.; Heinke, J.; Mace, G. M.; Persson, L. M.; Ramanathan, V.; Reyers, B.; Sörlin, S. Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet. *Science* **2015**, *347*, 80. [CrossRef]

- ⁹ Hatje, V.; Costa, M. F. da; Cunha, L. C. da Oceanografia e Química: unindo conhecimentos em prol dos oceanos e da sociedade. *Química Nova* **2013**, *36*, 1497. [CrossRef]
- Sítio United Nations Sustainable Development Goals.,
 https://sustainabledevelopment.un.org/sdg
 14>. Acesso em 16 novembro 2018.
- ¹¹ Sítio OceanObs'19, <<u>http://www.oceanobs19.net/></u>. Acesso em 16 novembro 2018.
- ¹² Mason, R. P.; Fitzgerald, W. F.; Morel, F. M. M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences. *Geochimica Cosmochimica Acta* **1994**, *58*, 3191. [CrossRef]
- ¹³ Lamborg, C.; Hammerschimidt, C.; Bowman, K.; Swarr, G.; Munson, K.; Ohnemus, D.; Lam, J.; Heimburger, L.-E.; Rijkenber, M.; Saito, M. A global ocean inventory of anthropogenic mercury based on water column measurements. *Nature* **2014**, *512*, 65. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁴ Costa, M. F.; Landing, W. M.; Kehrig, H. A.; Barletta, M.; Holmes, C. D.; Barrocas, P. R. G.; Evers, D. C.; Buck, D. G.; Claudia Vasconcellos, A.; Hacon, S. S.; Moreira, J. C.; Malm, O. Mercury in tropical and subtropical coastal environments. *Environmental Resource* **2012**, *119*, 88. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁵ Bradley, M.; Barst, B.; Basu, N. A Review of Mercury Bioavailability in Humans and Fish. *International Journal Environmental Resource Public Health* **2017**, *14*, 169. [CrossRef]
- ¹⁶ Gworek, B.; Bemowska-ka, O.; Kije, M.; Wrzosek-jakubowska, J. Mercury in Marine and Oceanic Waters a Review. *Water Air Soil Pollution* **2016**, *227*, 1. [CrossRef]
- ¹⁷ Bell, L.; Evers, D.; Johnson, S.; Regan, K.; DiGangi, J.; Federico, J.; Samanek, J. *Mercury in women of child-bearing age in 25 countries* 2017.
- ¹⁸ Streets, D. G.; Horowitz, H. M.; Jacob, D. J.; Lu, Z.; Levin, L.; ter Schure, A. F. H.; Sunderland, E. M. Total Mercury Released to



- the Environment by Human Activities. *Environmental Science Technology* **2017**, *51*, 5969. [CrossRef]
- ¹⁹ Obrist, D.; Kirk, J. L.; Zhang, L.; Sunderland, E. M.; Jiskra, M.; Selin, N. E. A review of global environmental mercury processes in response to human and natural perturbations: Changes of emissions, climate, and land use. *Ambio* **2018**, *47*, 116. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁰ Sítio GEOTRACES An International Study of Marine Biogeochemical Cycles of Trace Elements and their Isotopes, <http://www.geotraces.org. Acesso em 16 novembro 2018.
- ²¹ Cossa, D.; Heimbürger, L.-E.; Pérez, F. F.; García-Ibáñez, M. I.; Sonke, J. E.; Planquette, H.; Lherminier, P.; Boutorh, J.; Cheize, M.; Menzel Barraqueta, J. L.; Shelley, R.; Sarthou, G. Mercury distribution and transport in the North Atlantic Ocean along the GEOTRACES-GA01 transect. *Biogeosciences* **2018**, *15*, 2309. [CrossRef]
- ²² Cortés-Gómez, A. A.; Romero, D.; Girondot, M. The current situation of inorganic elements in marine turtles: A general review and meta-analysis. *Environmental Pollution* **2017**, *229*, 567. [CrossRef]
- ²³ Semionov, A. Minamata Disease—Review. *World Journal of Neuroscience* **2018**, *8*, 178. [CrossRef]
- ²⁴ Lavoie, R. A.; Bouffard, A.; Maranger, R.; Amyot, M. Mercury transport and human exposure from global marine fisheries. *Science Report* **2018**, *8*, 6705. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁵ Sítio Mercury: from source to seafood, <">https://www.youtube.com/watch?v=p6Jabn5rhtk&feature=youtube.ge
- ²⁶ Cutter, G. A.; Bruland, K. W. Rapid and noncontaminating sampling system for trace elements in global ocean surveys. *Limnology Oceanography. Methods* **2012**, *10*, 425. [CrossRef]
- ²⁷ NRIAGU, J. O. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature* **1979**, *279*, 409. [CrossRef]

- ²⁸ Echegoyen, Y.; Boyle, E. A.; Lee, J.-M.; Gamo, T.; Obata, H.; Norisuye, K. Recent distribution of lead in the Indian Ocean reflects the impact of regional emissions. *Proceeding Nationa. Academy Science* **2014**, *111*, 15328. [CrossRef]
- ²⁹ Schaule, B. K.; Patterson, C. C. Lead concentrations in the northeast Pacific: evidence for global anthropogenic perturbations. *Earth Planetary Science Letters* **1981**, *54*, 97. [CrossRef]
- ³⁰ Chen, M.; Boyle, E. A.; Switzer, A. D.; Gouramanis, C. A century long sedimentary record of anthropogenic lead (Pb), Pb isotopes and other trace metals in Singapore. *Environmental Pollution* **2016**, *213*, 446. [CrossRef] [PubMed]
- ³¹ Boyle, E.; Lee, J.-M.; Echegoyen, Y.; Noble, A.; Moos, S.; Carrasco, G.; Zhao, N.; Kayser, R.; Zhang, J.; Gamo, T.; Obata, H.; Norisuye, K. Anthropogenic Lead Emissions in the Ocean: The Evolving Global Experiment. *Oceanography* **2014**, *27*, 69. [CrossRef]
- ³² Boyd, P. W.; Jickells, T.; Law, C. S.; Blain, S.; Boyle, E. A.; Buesseler, K. O.; Coale, K. H.; Cullen, J. J.; de Baar, H. J. W.; Follows, M.; Harvey, M.; Lancelot, C.; Levasseur, M.; Owens, N. P. J.; Pollard, R.; Rivkin, R. B.; Sarmiento, J.; Schoemann, V.; Smetacek, V.; Takeda, S.; Tsuda, A.; Turner, S.; Watson, A. J. Mesoscale Iron Enrichment Experiments 1993-2005: Synthesis and Future Directions. *Science* **2007**, *315*, 612. [CrossRef]
- ³³ Shen, G. T.; Boyle, E. A. Thermocline ventilation of anthropogenic lead in the western North Atlantic. *Journal Geophysical Resource* **1988**, *93*, 15715. [CrossRef]
- ³⁴ Hamelin, B.; Ferrand, J. L.; Alleman, L.; Nicolas, E.; Veron, A. Isotopic evidence of pollutant lead transport from North America to the subtropical North Atlantic gyre. *Geochimica Cosmochimica Acta* **1997**, *61*, 4423. [CrossRef]
- ³⁵ Erel, Y.; Dayan, U.; Rabi, R.; Rudich, Y.; Stein, M. Trans Boundary Transport of Pollutants by Atmospheric Mineral Dust. *Environmental Science Technology* **2006**, *40*, 2996. [CrossRef]



- ³⁶ Véron, A. J.; Church, T. T. M.; Flegal, A. A. R.; Veron, A. J.; Church, T. T. M.; Flegal, A. A. R. Lead Isotopes in the Western North Atlantic: Transient Tracers of Pollutant Lead Inputs. *Environmental Resource* **1998**, *78*, 104. [CrossRef]
- ³⁷ Kumar, A.; Abouchami, W.; Galer, S. J. G.; Garrison, V. H.; Williams, E.; Andreae, M. O. A radiogenic isotope tracer study of transatlantic dust transport from Africa to the Caribbean. *Atmosphere Environmental* **2014**, *82*, 130. [CrossRef]
- ³⁸ Kelly, A. E.; Reuer, M. K.; Goodkin, N. F.; Boyle, E. A. Lead concentrations and isotopes in corals and water near Bermuda, 1780 2000. *Earth Planetary Science Letter* **2009**, 283, 93. [CrossRef]
- ³⁹ Boyle, E.; Bergquist, B. A.; Kayser, R. A.; Mahowald, N. Iron, manganese, and lead at Hawaii Ocean Time-series station ALOHA: Temporal variability and an intermediate water hydrothermal plume. *Geochimica Cosmochimica Acta* **2005**, *69*, 933. [CrossRef]
- ⁴⁰ Flegal, A. R.; Gallon, C.; Ganguli, P. M.; Conaway, C. H. All the Lead in China. *Crit. Rev. Environmental Science Technology* **2013**, *43*, 1869. [CrossRef]
- ⁴¹ Hatje, V.; Lamborg, C. H.; Boyle, E. Trace Metal Contaminants: Human Footprint on the Ocean. *Elements* **2018**, *14*, 403. [CrossRef]
- ⁴² Zalasiewicz, J.; Waters, C. N.; Ivar do Sul, J. A.; Corcoran, P. L.; Barnosky, A. D.; Cearreta, A.; Edgeworth, M.; Gałuszka, A.; Jeandel, C.; Leinfelder, R.; McNeill, J. R.; Steffen, W.; Summerhayes, C.; Wagreich, M.; Williams, M.; Wolfe, A. P.; Yonan, Y. The geological cycle of plastics and their use as a stratigraphic indicator of the Anthropocene. *Anthropocene* **2016**, *13*, 4. [CrossRef]
- ⁴³ Waters, C. N.; Zalasiewicz, J.; Summerhayes, C.; Fairchild, I. J.; Rose, N. L.; Loader, N. J.; Shotyk, W.; Cearreta, A.; Head, M. J.; Syvitski, J. P. M.; Williams, M.; Wagreich, M.; Barnosky, A. D.; An, Z.; Leinfelder, R.; Jeandel, C.; Gałuszka, A.; Ivar do Sul, J. A.; Gradstein, F.; Steffen, W.; McNeill, J. R.; Wing, S.; Poirier, C.; Edgeworth, M. Global Boundary Stratotype

- Section and Point (GSSP) for the Anthropocene Series: Where and how to look for potential candidates. *Earth-Science Reviews* **2018**, *178*, 379. [CrossRef]
- ⁴⁴ Barletta, M.; Lima, A. R. A.; Costa, M. F. Distribution, sources and consequences of nutrients, persistent organic pollutants, metals and microplastics in South American estuaries. *Science Total Environment.* **2019**, *651*, 1199. [CrossRef]
- ⁴⁵ Eriksen, M.; Lebreton, L. C. M.; Carson, H. S.; Thiel, M.; Moore, C. J.; Borerro, J. C.; Galgani, F.; Ryan, P. G.; Reisser, J. Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLoS One* **2014**, *9*, e111913. [CrossRef] [PubMed]
- ⁴⁶ Monteiro, R. C. P.; Ivar do Sul, J. A.; Costa, M. F. Plastic pollution in islands of the Atlantic Ocean. *Environmental Pollution* **2018**, *238*, 103. [CrossRef]
- ⁴⁷ do Sul, J. A. I.; Spengler, A.; Costa, M. F. Here, there and everywhere. Small plastic fragments and pellets on beaches of Fernando de Noronha (Equatorial Western Atlantic). *Marine Pollution Bulletim* **2009**, *58*, 1236. [CrossRef] [PubMed]
- ⁴⁸ Setälä, O.; Lehtiniemi, M.; Coppock, R.; Cole, M. Em *Microplastic Contamination in Aquatic Environments*; Zeng, E. Y. B. T.-M. C. in A. E., org.; Elsevier: Amsterdã, 2018, cap. 11.
- ⁴⁹ Crawford, C.; Quinn, B.; *Microplastic Pollutants*, Elsevier: Amsterdã, 2016.
- ⁵⁰ Munier, B.; Bendell, L. I. Macro and micro plastics sorb and desorb metals and act as a point source of trace metals to coastal ecosystems. *PLoS One* **2018**, *13*, e0191759. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵¹ Carbery, M.; O'Connor, W.; Palanisami, T. Trophic transfer of microplastics and mixed contaminants in the marine food web and implications for human health. *Environment International* **2018**, *115*, 400. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵² Lusher, A. L.; Hollman, P. C. H.; Mendoza-Hill, J. J. *Microplastics in fisheries and*



- aquaculture: status of knowledge on their occurrence and implications for aquatic organisms and food safety, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2017. [Link]
- ⁵³ Royer, S.-J.; Ferrón, S.; Wilson, S. T.; Karl, D. M. Production of methane and ethylene from plastic in the environment. *PLoS One* **2018**, *13*, e0200574. [CrossRef]
- ⁵⁴ Zettler, E. R.; Mincer, T. J.; Amaral-Zettler, L. A. Life in the "Plastisphere": Microbial Communities on Plastic Marine Debris. *Environmental Science Technology* **2013**, *47*, 7137. [CrossRef]
- 55 Ciais, P.; Sabine, C.; Bala, G.; Bopp, L.; Brovkin, V.; Canadell, J.; Chhabra, A.; DeFries, R.; Galloway, J.; Heimann, M.; Jones, C.; Quéré, C. Le; Myneni, R. B.; Piao, S.; Thornton, P. Em Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change; Stocker, T. F.,; Qin, D.,; Plattner, G.-K.,; Tignor, M.,; Allen, S. K.,; Boschung, J.,; Nauels, A.,; Xia, Y.,; Bex, V.,; Midgley, P. M., orgs.; Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.
- ⁵⁶ Cai, W.-J.; Hu, X.; Huang, W.-J.; Murrell, M. C.; Lehrter, J. C.; Lohrenz, S. E.; Chou, W.-C.; Zhai, W.; Hollibaugh, J. T.; Wang, Y.; Zhao, P.; Guo, X.; Gundersen, K.; Dai, M.; Gong, G.-C. Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication. *National Geoscience* **2011**, *4*, 766. [CrossRef]
- ⁵⁷ Rabalais, N.; Cai, W.-J.; Carstensen, J.; Conley, D.; Fry, B.; Hu, X.; Quiñones-Rivera, Z.; Rosenberg, R.; Slomp, C.; Turner, E.; Voss, M.; Wissel, B.; Zhang, J. Eutrophication-Driven Deoxygenation in the Coastal Ocean. *Oceanography* **2014**, *27*, 172. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵⁸ Breitburg, D.; Levin, L. A.; Oschlies, A.; Grégoire, M.; Chavez, F. P.; Conley, D. J.; Garçon, V.; Gilbert, D.; Gutiérrez, D.; Isensee, K.; Jacinto, G. S.; Limburg, K. E.; Montes, I.; Naqvi, S. W. A. A.; Pitcher, G. C.; Rabalais, N. N.; Roman, M. R.; Rose, K. A.; Seibel, B. A.; Telszewski, M.; Yasuhara, M.; Zhang, J.

- Declining oxygen in the global ocean and coastal waters. *Science* **2018**, *359*, 7240. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵⁹ Ito, T.; Minobe, S.; Long, M. C.; Deutsch, C. Upper ocean O₂ trends: 1958 − 2015. *Geophysics Resources Letters* **2017**, 4214. [CrossRef]
- ⁶⁰ Stramma, L.; Johnson, G. C.; Sprintall, J.; Mohrholz, V. Expanding Oxygen-Minimum Zones in the Tropical Oceans. *Science* **2008**, *320*, 655. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶¹ Schmidtko, S.; Stramma, L.; Visbeck, M. Decline in global oceanic oxygen content during the past five decades. *Nature* **2017**, *542*, 335. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶² Stramma, L.; Johnson, G. C.; Firing, E.; Schmidtko, S. Eastern Pacific oxygen minimum zones: Supply paths and multidecadal changes. *Journal Geophysical Resources* **2010**, *115*, 9011. [CrossRef]
- ⁶³ Zenk, W.; Klein, B.; Schroder, M. Cape Verde Frontal Zone. *Deep Sea Res. Part A. Oceanography Resources Papers* **1991**, *38*, S505. [CrossRef]
- ⁶⁴ Hahn, J.; Brandt, P.; Schmidtko, S.; Krahmann, G. Decadal oxygen change in the eastern tropical North Atlantic. *Ocean Science* **2017**, *13*, 551. [CrossRef]
- ⁶⁵ Santos, G. C.; Kerr, R.; Azevedo, J. L. L.; Mendes, C. R. B.; da Cunha, L. C. Influence of Antarctic Intermediate Water on the deoxygenation of the Atlantic Ocean. *Dynamic Atmospher Oceanic* **2016**, *76*, 72. [CrossRef]
- ⁶⁶ Brandt, P.; Hormann, V.; Körtzinger, A.; Visbeck, M.; Krahmann, G.; Stramma, L.; Lumpkin, R.; Schmid, C. Changes in the Ventilation of the Oxygen Minimum Zone of the Tropical North Atlantic. *J. Phys. Oceanography* **2010**, *40*, 1784. [CrossRef]
- ⁶⁷ Cotrim da Cunha, L.; Buitenhuis, E. T.; Le Quéré, C.; Giraud, X.; Ludwig, W. Potential impact of changes in river nutrient supply on global ocean biogeochemistry. *Global Biogeochemical Cycles* **2007**, *21*. [CrossRef]
- ⁶⁸ Duteil, O.; Schwarzkopf, F. U.; Böning, C. W.; Oschlies, A. Major role of the equatorial current system in setting oxygen levels in the



- eastern tropical Atlantic Ocean: A highresolution model study. *Geophysical Resources Letters* **2014**, *41*, 2033. [CrossRef]
- ⁶⁹ Levin, L. A. Manifestation, Drivers, and Emergence of Open Ocean Deoxygenation. *Annual Review Marine Science* **2018**, *10*, 229. [CrossRef]
- ⁷⁰ Diaz, R. J.; Rosenberg, R. Spreading Dead Zones and Consequences for Marine Ecosystems. *Science* **2008**, *321*, 926. [CrossRef]
- ⁷¹ Breitburg, D. L.; Hondorp, D. W.; Davias, L. A.; Diaz, R. J. Hypoxia, Nitrogen, and Fisheries: Integrating Effects Across Local and Global Landscapes. *Annuary Review Marine Science* **2008**, *1*, 329. [CrossRef]
- ⁷² Landolfi, A.; Somes, C. J.; Koeve, W.; Zamora, L. M.; Oschlies, A. Oceanic nitrogen cycling and N2O flux perturbations in the Anthropocene. *Global Biogeochemical Cycles* **2017**, *31*, 1236. [CrossRef]
- ⁷³ Levin, L. A.; Breitburg, D. L. Linking coasts and seas to address ocean deoxygenation. *Nature Climatic Changes* **2015**, *5*, 401. [CrossRef]
- ⁷⁴ Janssen, D. J.; Conway, T. M.; John, S. G.; Christian, J. R.; Kramer, D. I.; Pedersen, T. F.; Cullen, J. T. Undocumented water column sink for cadmium in open ocean oxygen-deficient zones. *Proceedings National Academy Science* **2014**, *111*, 6888. [CrossRef]
- ⁷⁵ Doney, S. C.; Fabry, V. J.; Feely, R. A.; Kleypas, J. A. Ocean Acidification: The Other CO₂ Problem. *Annuary Review Marine Science* **2009**, *1*, 169. [CrossRef]
- ⁷⁶ Feely, R. A.; Sabine, C. L.; Lee, K.; Berelson, W.; Kleypas, J.; Fabry, V. J.; Millero, F. J. Impact of anthropogenic CO2 on the CaCO3 system in the oceans. *Science* **2004**, *305*, 362. [CrossRef]
- ⁷⁷ Pagani, M.; Liu, Z.; LaRiviere, J.; Ravelo, A. C. High Earth-system climate sensitivity determined from Pliocene carbon dioxide concentrations. *Nature Geoscience* **2010**, *3*, 27. [CrossRef]
- ⁷⁸ Zeebe, R. E. History of Seawater Carbonate Chemistry, Atmospheric CO₂, and Ocean

- Acidification. *Annuary Review Earth Planetary Science* **2012**, *40*, 141. [CrossRef]
- ⁷⁹ Le Quéré, C.; Andrew, R. M.; Friedlingstein, P.; Sitch, S.; Pongratz, J.; Manning, A. C.; Korsbakken, J. I.; Peters, G. P.; Canadell, J. G.; Jackson, R. B.; Boden, T. A.; Tans, P. P.; Andrews, O. D.; Arora, V. K.; Bakker, D. C. E.; Barbero, L.; Becker, M.; Betts, R. A.; Bopp, L.; Chevallier, F.; Chini, L. P.; Ciais, P.; Cosca, C. E.; Cross, J.; Currie, K.; Gasser, T.; Harris, I.; Hauck, J.; Haverd, V.; Houghton, R. A.; Hunt, C. W.; Hurtt, G.; Ilyina, T.; Jain, A. K.; Kato, E.; Kautz, M.; Keeling, R. F.; Klein Goldewijk, K.; Körtzinger, A.; Landschützer, P.; Lefèvre, N.; Lenton, A.; Lienert, S.; Lima, I.; Lombardozzi, D.; Metzl, N.; Millero, F.; Monteiro, P. M. S.; Munro, D. R.; Nabel, J. E. M. S.; Nakaoka, S.-I.; Nojiri, Y.; Padin, X. A.; Peregon, A.; Pfeil, B.; Pierrot, D.; Poulter, B.; Rehder, G.; Reimer, J.; Rödenbeck, C.; Schwinger, J.; Séférian, R.; Skjelvan, I.; Stocker, B. D.; Tian, H.; Tilbrook, B.; Tubiello, F. N.; van der Laan-Luijkx, I. T.; van der Werf, G. R.; van Heuven, S.; Viovy, N.; Vuichard, N.; Walker, A. P.; Watson, A. J.; Wiltshire, A. J.; Zaehle, S.; Zhu, D. Global Carbon Budget 2017. Earth System Science Data **2018**, 10, 405. [CrossRef]
- ⁸⁰ Brewer, P. G. A short history of ocean acidification science in the 20th century: a chemist's view. *Biogeosciences* **2013**, *10*, 7411. [CrossRef]
- ⁸¹ Manno, C.; Bednaršek, N.; Tarling, G. A.; Peck, V. L.; Comeau, S.; Adhikari, D.; Bakker, D. C. E.; Bauerfeind, E.; Bergan, A. J.; Berning, M. I.; Buitenhuis, E.; Burridge, A. K.; Chierici, M.; Flöter, S.; Fransson, A.; Gardner, J.; Howes, E. L.; Keul, N.; Kimoto, K.; Kohnert, P.; Lawson, G. L.; Lischka, S.; Maas, A.; Mekkes, L.; Oakes, R. L.; Pebody, C.; Peijnenburg, K. T. C. A.; Seifert, M.; Skinner, J.; Thibodeau, P. S.; Wall-Palmer, D.; Ziveri, P. Shelled pteropods in peril: Assessing vulnerability in a high CO₂ ocean. *Earth-Science Review* **2017**, *169*, 132. [CrossRef]
- ⁸² Feely, R. A.; Doney, S. C. Ocean Acidification: The Other CO2 Problem. *ASLO Web Lecters* **2011**, *3*, 1. [CrossRef]
- ⁸³ Friedrich, T.; Timmermann, A.; Abe-Ouchi, A.; Bates, N. R.; Chikamoto, M. O.; Church, M.



- J.; Dore, J. E.; Gledhill, D. K.; González-Dávila, M.; Heinemann, M.; Ilyina, T.; Jungclaus, J. H.; McLeod, E.; Mouchet, A.; Santana-Casiano, J. M. Detecting regional anthropogenic trends in ocean acidification against natural variability. *Natural Climate Changes* **2012**, *2*, 167. [CrossRef]
- ⁸⁴ Bopp, L.; Resplandy, L.; Orr, J. C.; Doney, S. C.; Dunne, J. P.; Gehlen, M.; Halloran, P.; Heinze, C.; Ilyina, T.; Séférian, R.; Tjiputra, J.; Vichi, M. Multiple stressors of ocean ecosystems in the 21st century: projections with CMIP5 models. *Biogeosciences* **2013**, *10*, 6225. [CrossRef] [PubMed]
- ⁸⁵ Kerr, R.; da Cunha, L. C.; Kikuchi, R. K. P.; Horta, P. A.; Ito, R. G.; Müller, M. N.; Orselli, I. B. M.; Lencina-Avila, J. M.; de Orte, M. R.; Sordo, L.; Pinheiro, B. R.; Bonou, F. K.; Schubert, N.; Bergstrom, E.; Copertino, M. S. The Western South Atlantic Ocean in a High-CO2 World: Current Measurement Capabilities and Perspectives. *Environmental Management* **2016**, *57*, 740. [CrossRef]
- 86 Sítio do Grupo Brasileiro de Pesquisas em Acidificação dos Oceanos (BrOA)., https://broa.furg.br. Acesso em: 18 novembro 2018.
- ⁸⁷ Perretti, A. R.; Albergaria-Barbosa, A. C. R. de; Kerr, R.; Cunha, L. C. da Ocean acidification studies and the uncertainties relevance on measurements of marine carbonate system properties. *Brazilian Journal Oceanography* **2018**, *66*, 234. [CrossRef]
- ⁸⁸ Castrisios, K.; Martin, A.; Müller, M. N.; Kennedy, F.; McMinn, A.; Ryan, K. G. Response of Antarctic sea-ice algae to an experimental decrease in pH: a preliminary analysis from chlorophyll fluorescence imaging of melting ice. *Polar Resources* **2018**, *37*, 1438696. [CrossRef]
- ⁸⁹ de Orte, M. R.; Sarmiento, A. M.; Basallote, M. D.; Rodríguez-Romero, A.; Riba, I.; DelValls, A. Effects on the mobility of metals from acidification caused by possible CO2 leakage from sub-seabed geological formations. *Science Total Environmental* **2014**, *470*, 356. [CrossRef] [PubMed]

- ⁹⁰ Müller, M. N.; Trull, T. W.; Hallegraeff, G. M. Independence of nutrient limitation and carbon dioxide impacts on the Southern Ocean coccolithophore Emiliania huxleyi. *Isme Journal* **2017**, *11*, 1777 [[CrossRef]
- ⁹¹ Scherner, F.; Pereira, C. M.; Duarte, G.; Horta, P. A.; e Castro, C. B.; Barufi, J. B.; Pereira, S. M. B. Effects of Ocean Acidification and Temperature Increases on the Photosynthesis of Tropical Reef Calcified Macroalgae. *PLoS One* **2016**, *11*, 44. [CrossRef]
- ⁹² Carvalho-Borges, M. de; Orselli, I. B. M.; Ferreira, M. L. de C.; Kerr, R. Seawater acidification and anthropogenic carbon distribution on the continental shelf and slope of the western South Atlantic Ocean. *Journal Marine System* **2018**, *187*, 62. [CrossRef]
- ⁹³ Kerr, R.; Orselli, I. B. M.; Lencina-Avila, J. M.; Eidt, R. T.; Mendes, C. R. B.; da Cunha, L. C.; Goyet, C.; Mata, M. M.; Tavano, V. M. Carbonate system properties in the Gerlache Strait, Northern Antarctic Peninsula (February 2015): I. Sea–Air CO 2 fluxes. *Deep Sea Res. Part II Top. Studies Oceanography* **2018**, *149*, 171. [CrossRef]
- ⁹⁴ Sen, I. S.; Peucker-Ehrenbrink, B. Anthropogenic Disturbance of Element Cycles at the Earth's Surface. *Environmental Science Technology* **2012**, *46*, 8601. [CrossRef]
- ⁹⁵ Pedreira, R. M. A.; Pahnke, K.; Böning, P.; Hatje, V. Tracking hospital effluent-derived gadolinium in Atlantic coastal waters off Brazil. *Water Resources* **2018**, *145*, 62. [CrossRef]
- ⁹⁶ Cobelo-García, A.; Filella, M.; Croot, P.; Frazzoli, C.; Du Laing, G.; Ospina-Alvarez, N.; Rauch, S.; Salaun, P.; Schäfer, J.; Zimmermann, S. COST action TD1407: network on technology-critical elements (NOTICE)—from environmental processes to human health threats. *Environmental Science Pollution Resources* **2015**, *22*, 15188. [CrossRef]
- ⁹⁷ Hatje, V.; Bruland, K. W.; Flegal, A. R. Increases in Anthropogenic Gadolinium Anomalies and Rare Earth Element Concentrations in San Francisco Bay over a 20 Year Record. *Environmental Science Technology* **2016**, *50*, 4159. [CrossRef]