RENATO MIANI GONÇALVES

Poluentes orgânicos persistentes (POPs) em toninhas,
Pontoporia blainvillei (Mammalia: Cetacea), coletadas no
complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, Sudeste do
Brasil

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a
Rosalinda Carmela Montone

São Paulo

2011

Universidade de São Paulo
Instituto Oceanográfico

Poluentes orgânicos persistentes (POPs) em toninhas,
Pontoporia blainvillei (Mammalia: Cetacea), coletadas no
complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, Sudeste do
Brasil

Renato Miani Gonçalves

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

Julgada em __/__/__ por

Prof(a).Dr(a)

Conceito

Prof(a).Dr(a)

Conceito

Prof(a).Dr(a)

Conceito

Sumário

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
Lista de Ilustrações.....	vi
Lista de Tabelas.....	ix
Lista de abreviaturas e siglas.....	xi
Introdução.....	12
Poluentes orgânicos no ambiente marinho	12
Poluentes orgânicos persistentes	14
Bifenilos Policlorados.....	14
Pesticidas Organoclorados.....	16
Éteres difenil polibromados.....	24
Regulamentação e proibição dos POPs.....	26
Mamíferos Marinhos	27
<i>Pontoporia blainvillei</i> (Toninha, Franciscana).....	28
Objetivos.....	32
Material e Métodos.....	33
Área de estudo (Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape)	33
Amostragem	34
Preparo da amostra	39
Extração.....	40
Pré-concentração via evaporador rotativo a vácuo.....	41
Purificação, detecção e quantificação (Técnica: Cromatografia).....	41
Estimativa de quantidade de lipídios extraíveis.....	52
Identificação e quantificação dos dados gerados	53

Confiabilidade analítica	56
Tratamento estatístico	61
Resultados e Discussão.....	63
Pops em tecido subcutâneo de toninhas capturadas em Cananéia	63
Bifenilos Policlorados (PCBs)	64
Pesticidas organoclorados.....	78
Éteres difenilos polibromados.....	88
Correlação entre os POPs.....	92
Conclusão.....	93
Referências Bibliográficas.....	95
Anexos.....	106

Agradecimentos

À Prof.^a Dr.^a Rosalinda pela orientação e confiança em meu trabalho, dando plena liberdade para a realização do mesmo, permitindo meu amadurecimento científico.

À Dr.^a Satie, sempre solícita, pela inestimável e paciente ajuda em diversos momentos, ficando até difícil exprimir agradecimentos à sua altura.

Ao grande amigo Lourival pela ajuda no laboratório, pelas conversas atoaas, e incríveis e mirabolantes histórias de outrora.

Ao Prof. Dr. Rolf, o mito da oceanografia química, e à Prof.^a Dr.^a Márcia, infelizmente corintiana...

Ao Prof. Dr. Marcos César de Oliveira Santos, que além de ceder as amostras analisadas, sempre esteve à disposição quando eu precisei.

À Prof.^a Dr.^a Mary Rosa por ter me indicado o IO, especialmente o LABQOM, lugar de muitas alegrias.

Aos colegas de laboratório: Ana Cecília, Amanda, Fernanda, Patrick, Mauro, Caio Vinícius, Caio Augusto, Felipe, Dayana, Manuel San, Vinícius, Diego, Josi, Hileia, Dalton, Renato, Gabi, Patrícia, Paula. E às amizades formadas dentro do IO: Chico, Carol, Wellington, Bruno, entre outros.

Aos funcionários do IO que colaboraram para a conclusão do projeto, em especial à Eliete, Angélica, Éder, Letícia, Silvana e Ana Paula.

Aos que não me perturbaram, atrapalharam ou fizeram com que eu perdesse tempo ou paciência com problemas alheios.

Aos que tiveram a paciência e persistência de ler essa dissertação por inteiro.

Ao suporte financeiro da CNPQ.

Ao LabQOM em geral.

Ao Instituto Oceanográfico.

À USP.

No âmbito pessoal, agradeço aos meus familiares, em especial ao meu pai, que apesar de não ter ideia do que são os PCBs, PBDEs, POCs, sempre me apoiou e à minha namorada por estar me aguentando por quase três anos.

Resumo

A região do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, situada no litoral sul do estado de São Paulo, é uma área de grande interesse científico. Entre um dos mamíferos marinhos existente nessa região está a *Pontoporia blainvillei*, a qual teve a sua gordura subcutânea (*blubber*) analisada para quantificação de POPs. Os valores de concentração média obtida para as 48 amostras analisadas foram, em ordem decrescente: PCBs (1532 ng g⁻¹); DDTs (537 ng g⁻¹); Clordanas (64,0 ng g⁻¹); PBDEs (38,4 ng g⁻¹); Mirex (30,7 ng g⁻¹); Drins (25,2 ng g⁻¹); HCB (9,51 ng g⁻¹); HCHs (7,59 ng g⁻¹) e Endosulfan (6,22 ng g⁻¹). A razão DDT/PCB encontrada foi de 0,35.

As concentrações dos POPs entre machos maduros e machos imaturos apresentaram diferenças significativas (com exceção do HCH), sendo os valores encontrados para os machos maduros maiores que os valores obtidos para os machos imaturos; entre os machos maduros e fêmeas imaturas, os grupos de dados foram iguais significativamente (exceção para o DDT e mirex); entre os machos imaturos e fêmeas imaturas, os grupos de dados apresentaram igualdade significativa para todos os POPs.

Foi encontrada correlação entre os POPs e a idade dos indivíduos estudados, bem como correlação forte entre PCB x PBDE, PCB x DDT e PBDE x DDT.

Palavras-chave: POPs, Pesticidas, PCB, PBDE, toninha, Cananéia

Abstract

Forty eight samples of subcutaneous fat (blubber) of *Pontoporia blainvillei* were analyzed for the quantitation of persistent organic pollutants (POPs). This marine mammal lives in the estuarine complex of Cananéia-Iguape, São Paulo-BR. The average concentration values of POPs was: PCBs (1532 ng g^{-1}); DDTs (537 ng g^{-1}); Chlordanes (64.0 ng g^{-1}); PBDEs (38.4 ng g^{-1}); Mirex (30.7 ng g^{-1}); Drins (25.2 ng g^{-1}); HCB (9.51 ng g^{-1}); HCHs (7.59 ng g^{-1}) e Endosulfan (6.22 ng g^{-1}). Adult male were those with the highest concentrations of POPs. The DDT/PCBs ratio was equal to 0.35, showing an increase in concentration of PCBs in this area (compared with earlier studies).

The concentrations of POPs were different (except for HCH) for mature males and immature males. Between males mature and immature females, the data were significantly (except for DDT and mirex) equal. Between immature males and immature females, data groups were significantly equal for all POPs.

Moderate correlation was found between POPs and age, as well as strong correlation between PCB x PBDE, PCB x DDT and PBDE x DDT.

Keywords: POPs, pesticides, PCB, PBDE, marine mammals, Cananéia

Lista de Ilustrações

Figura 1: Estrutura do PCB, onde X e Y = Cl.....	14
Figura 2: Congêneres de PCBs. (2a) PCB132, (2b)138, (2c) 153 e (2d)187.....	16
Figura 3: Estrutura do PBDE, onde X e Y = Br.....	25
Figura 4: Congêneres de PBDEs. (4a) BDE-47; (4b) BDE-183; (4c) BDE-209.....	26
Figura 5: (5a) Crânio da Franciscana, (5b) Desenho de um exemplar da Toninha.....	29
Figura 6: Mapa da distribuição das Toninhas.....	30
Figura 7: Região do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape.....	33
Figura 8: Foto de uma toninha e uma amostra de seu tecido adiposo, o <i>blubber</i>	35
Figura 9: Aparelhagem Soxhlet utilizado para extração...	40
Figura 10: Esquema da separação na cromatografia clássica por adsorção.....	44
Figura 11: Esquema da separação na cromatografia por exclusão.....	45
Figura 12: Rampa de temperatura do forno do cromatógrafo a gás para detecção dos organoclorados.....	48
Figura 13: Rampa de temperatura do forno do cromatógrafo a gás para detecção dos PBDEs.....	50
Figura 14: Rampa de temperatura do forno do cromatógrafo a gás para detecção dos PCBs.....	51
Figura 15: Fluxograma do método utilizado para a análise dos pesticidas, PCBs e PBDEs.....	53
Figura 16: Dispersão das concentrações de PCBs obtidas para as amostras de blubber de toninhas do sexo masculino no estágio maduro.....	66

Figura 17: Dispersão das concentrações de PCBs obtidas para as amostras de blubber de toninhas do sexo masculino no estágio imaturo.....	67
Figura 18: Dispersão das concentrações obtidas de PCBs para as amostras de blubber de toninhas do sexo feminino no estágio imaturo.....	68
Figura 19: Concentração PCBs versus Idade para os grupos de PCBs em amostras de <i>blubber</i> de toninhas do sexo masculino, com idade igual e superior a um ano (Grupo II representa os grupos IIA, IIB e IIC devido às semelhanças na metabolização).....	70
Figura 20: Porcentagem relativa dos PCBs de acordo com o número de cloros na molécula, em machos e fêmeas de toninhas de Cananéia.....	71
Figura 21: Padrão de distribuição dos grupos de PCBs (%) nas misturas técnicas mais produzidas entre os anos de 1958-1977 (Mayes et al., 1998).....	73
Figura 22: Padrão de distribuição dos PCBs (%) agrupados por cloração das moléculas em fêmeas imaturas, machos imaturos e maduros.....	74
Figura 23: Gráfico com as concentrações médias de cada congênere de PCB estudado (em ng g^{-1})	77
Figura 24: Valores das concentrações de PCB e DDT encontrados por Yogui, 2002 e no presente estudo, para toninhas fêmeas imaturas de Cananéia.....	79
Figura 25: Dispersão das concentrações de DDTs obtidas para as amostras de blubber de toninhas do sexo masculino no estágio maduro.....	80
Figura 26: Dispersão das concentrações de DDTs obtidas para as amostras de blubber de toninhas do sexo masculino no estágio imaturo.....	81
Figura 27: Dispersão das concentrações de DDTs obtidas para as amostras de blubber de toninhas do sexo feminino no estágio imaturo.....	81

Figura 28: Concentração de pp'-DDE versus Idade em amostras de blubber de toninhas do sexo masculino, com idade igual e superior a um ano.....	82
Figura 29: Distribuição de DDT e seus metabólitos nas toninhas analisadas.....	82
Figura 30: Regressão polinomial de segundo grau das concentrações de Mirex versus a idade dos exemplares de toninhas analisados.....	85
Figura 31: Proporções do isômeros γ -HCH e β -HCH encontrados para toninhas machos e fêmeas.....	87
Figura 32: Concentração PBDEs versus Idade para os grupos de PBDEs em amostras de blubber de toninhas do sexo masculino, com idade igual e superior a um ano.....	89
Figura 33: Porcentagem relativa dos PBDEs de acordo com o número de cloros na molécula, em machos e fêmeas de toninhas de Cananéia.....	90
Figura 34: Concentração PBDEs versus Idade para os tetraBDE e pentaBDE em amostras de blubber de toninhas do sexo masculino, com idade igual e superior a um ano.....	91

Lista de Tabelas

Tabela 1: Informações físicas e químicas do grupo dos DDTs	18
Tabela 2: Informações físicas e químicas do grupo dos Drins	19
Tabela 3: Informações físicas e químicas do grupo dos HCHs	20
Tabela 4: Informações físicas e químicas do HCB.....	21
Tabela 5: Informações físicas e químicas do Mirex.....	21
Tabela 6: Informações físicas e químicas do grupo das clordanas.....	23
Tabela 7: Informações físicas e químicas do grupo do endosulfan.....	24
Tabela 8: Congêneres predominantes e aplicações das três misturas comerciais mais utilizadas até o ano de 2005...	26
Tabela 9: Dados biológicos e outras informações pertinentes das toninhas machos maduros analisados.....	37
Tabela 10: Dados biológicos e outras informações pertinentes das toninhas machos imaturos analisados.....	38
Tabela 11: Dados biológicos e outras informações pertinentes das toninhas fêmeas imaturas analisadas.....	39
Tabela 12: Íons monitorados no modo SIM para detecção de PBDEs.....	51
Tabela 13: Íons monitorados no modo SIM para detecção de PCBs.....	51
Tabela 14: Recuperações médias dos pesticidas organoclorados (em matriz fortificada).....	57
Tabela 15: Recuperações médias dos PCBs (em matriz fortificada).....	58
Tabela 16: Recuperações médias dos PBDEs (em matriz fortificada).....	58
Tabela 17: Limites de Detecção e Quantificação dos pesticidas organoclorados em blubber (em ng g ⁻¹)	59

Tabela 18: Limites de Detecção e Quantificação dos PCBs em blubber (em ng g^{-1})	60
Tabela 19: Limites de Detecção e Quantificação dos PBDEs em blubber (em ng g^{-1})	60
Tabela 20: Concentrações obtidas, comprimentos totais e lipídios das toninhas analisadas.....	63
Tabela 21: Grupos metabólicos dos PCBs e suas características.....	69
Tabela 22: Concentração e Porcentagem relativa dos PCBs.	72
Tabela 23: Concentrações médias de cada um dos congêneres de PCBs analisados.....	76
Tabela 24: Concentração e Porcentagem relativa dos DDTs.	84
Tabela 25: Concentração e Porcentagem relativa dos PBDEs	90
Tabela 26: Concentrações médias e seus desvios-padrão dos congêneres de PBDEs analisados.....	91

Lista de abreviaturas e siglas

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

APA - Área de Proteção Ambiental

BFR - Retardantes de Chamas Bromados

CG/EM - Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de massas

CG-DCE - Cromatografia Gasosa com Detector por Captura de Elétrons

CLAE - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

DCM - Diclorometano

DDD - Dicloro-Difenil-Dicloroetano

DDE - Dicloro-Difenil-Dicloroetileno

DDT - Dicloro-Difenil-Tricloroetano

DE - Desregulador Endócrino

FMA - Franciscana Management Areas

HCB - Hexaclorobenzeno

HCH - Hexaclorociclohexano

Kow - Coeficiente de Partição Octanol-Água

LABQOM - Laboratório de Química Orgânica Marinha

LD - Limite de Detecção

LQ - Limite de Quantificação

MRC - Material de Referência Certificado

PBDE - Éteres Difenil Polibromados

PCB - Bifenilos Policlorados

POP - Poluentes Orgânicos Persistentes

SIM - Single Ion Monitoring

TCMX - Tetracloro-*m*-xileno

USEPA - U.S. Environmental Protection Agency

WHO - World Health Organization

Introdução

Poluentes orgânicos no ambiente marinho

As zonas costeiras são regiões com grandes concentrações populacionais, que através de atividades antrópicas modificadoras do meio tornaram-se aptas à ocupação. As maiores fontes de contaminação do ambiente marinho são os esgotos descarregados diretamente em praias, rios ou emissários sem nenhum tratamento prévio; lixões perto de mananciais de rios; atividades industriais; atividades portuárias e exploração de recursos minerais (Weber, 2003).

Com isso, há um aporte de compostos orgânicos não naturais, os poluentes orgânicos persistentes (POPs), provenientes da atividade da indústria e da agricultura.

Os POPs representam um grupo de poluentes que são semi voláteis, bioacumulativos, persistentes e tóxicos (Jones & Voogt, 1999). Esses compostos no meio ambiente são de difícil biodegradação, hidrofóbicos e lipofílicos, acarretando em bioacumulação e biomagnificação.

Dentre os poluentes orgânicos que serão abordados estão os bifenilos policlorados (fluidos isolantes), éteres difenilos polibromados (retardantes de chamas) e os pesticidas organoclorados.

A maioria desses compostos são classificados como desreguladores endócrinos (DEs), sendo a definição, de acordo com a U.S. Environmental Protection Agency (1998), um agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, metabolismo, ligação, ação ou eliminação dos hormônios naturais do corpo, que são responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e

comportamento dos organismos. A União Europeia estende os efeitos adversos dos DEs à descendência dos organismos expostos.

Os DEs competem com os hormônios endógenos pelos receptores do sistema endócrino, podendo agir como mimetizadores dos hormônios naturais e hiperestimular os receptores (efeito agonista), ou atuar como bloqueadores do receptor, inibindo sua resposta aos hormônios endógenos (efeito antagonista) (Greim, 2005).

Esses compostos, por estarem na coluna d'água e nos sedimentos, acabam entrando sendo incorporados na fauna marinha. Devido a essa biodisponibilidade os poluentes acabam biomagnificando nas espécies de topo de cadeia, como os mamíferos marinhos.

Apesar do grande número de trabalhos publicados sobre a contaminação em mamíferos marinhos, a grande maioria das informações, refere-se ao hemisfério norte (Tanabe & Tatsukawa, 1991, 1992; Tanabe et al., 1994, 1998; Kemper et al., 1994; Iwata et al., 1993, Iwata et al., 1997). No hemisfério sul apenas algumas publicações foram encontradas referentes à contaminação de mamíferos marinhos por organoclorados. Altas concentrações de alguns praguicidas foram observados em pinípedes da colônia de Mar del Plata (Fossi et al., 1997; Jimenez et al., 1999) e na área da Punta Bermeja, Argentina (Jimenez et al., op. cit.). Resíduos de organoclorados foram também encontrados em tecidos de lobo marinho sul americano (*Arctocephalus australis*) da costa do Rio Grande do Sul (Fillmann et al., 2002), bem como em cetáceos da costa de São Paulo (Yogui et al., 2003).

Estudos sobre a contaminação por organoclorados em cetáceos no Brasil são recentes (Junin et al., 1994; Yogui,

2002; Kunito et al., 2004, Leonel et al., 2010), mas são de vital importância para se ter um conhecimento da saúde do ambiente e como estes compostos se comportam em mamíferos marinhos de ecossistemas tropicais (Yogui et al., 2003).

Poluentes orgânicos persistentes

Bifenilos Policlorados

Os bifenilos policlorados (PCBs) são compostos organoclorados resultantes da reação do grupo bifenila com cloro anidro na presença de catalisador (Figura 1).

Figura 1: Estrutura do PCB, onde X e Y = Cl

Essa classe de compostos foi sintetizada inicialmente por volta de 1800, porém, sua produção em escala industrial ocorreu a partir de 1922, na Alemanha (Hutzinger et al. 1974).

O número de cloros na molécula pode variar de 1 a 10 podendo ser obtidos até 209 estruturas diferentes, sendo que somente 130 delas estão presentes nas misturas comerciais (WHO, 1990).

Dentre as propriedades físicas e químicas destacam-se a alta constante dielétrica e a elevada estabilidade térmica, possibilitando assim o uso dessas misturas de PCBs em vários setores industriais, desde o uso em capacitores e transformadores elétricos à plastificantes.

Estima-se que a produção mundial acumulada foi de aproximadamente 1.200.000 toneladas, sendo que 40% desse total já entrou no meio ambiente e grande parte do restante ainda está em uso. As mais importantes rotas de entrada dos PCBs no meio ambiente são: acidente ou perda no manuseio de PCBs e/ou fluídos contendo PCBs; vaporização de componentes contaminados com PCBs; vazamentos em transformadores, capacitores ou trocadores de calor; vazamento de fluídos hidráulicos contendo PCBs; armazenamento irregular de resíduos contendo PCBs; fumaça decorrente da incineração de produtos contendo PCBs; efluentes industriais e/ou esgotos despejados nos rios, lagos e oceanos (Vaz & Penteado, 2001).

A mistura técnica de PCBs é conhecida como Aroclor XXYY, sendo XX o número de carbonos no esqueleto da molécula e o YY a porcentagem de cloros no composto. Como exemplos temos: Aroclor 1221 e 1254, utilizados em capacitores elétricos; Aroclor 1242, 1254 e 1260, utilizados em transformadores elétricos; Aroclor 1248 e 1254, utilizados em bombas de vácuo e turbinas de transmissão de gás.

A preocupação com os PCBs ocorre devido a sua lipofilicidade (alto Kow), tendendo a se acumular nos organismos. O potencial genotóxico para alguns congêneres depende da sua conformação espacial, a qual pode ser planar ou coplanar, o que é definido pelo número e posição dos átomos de cloro. A conformação planar apresenta átomos na posição orto (2,2') enquanto que na posição coplanar não apresentam átomos nesses sítios. Os PCBs coplanares são os mais tóxicos, possuindo ação semelhante ao tetraclorodibenzodioxina (TCDD) que é considerada como padrão de referência toxicológica (Vaz & Penteado, op.cit.).

Quatro dos congêneres que mais são encontrados no ambiente estão representados na Figura 2, sendo (a) PCB132, (b) 138, (c) 153 e (d) 187.

Figura 2: Congêneres de PCBs. (2a) PCB132, (2b) 138, (2c) 153 e (2d) 187

Pesticidas Organoclorados

Os pesticidas organoclorados apresentam um grande número de substâncias, tendo elas uma grande diversidade estrutural, propriedades e consequentemente, usos.

As propriedades físicas e químicas dos organoclorados variam amplamente e dependem da posição e do número de átomos de cloro na molécula. Geralmente, pressão de vapor, solubilidade na água e biodegradabilidade decrescem com o aumento no número de cloros. No entanto, lipofilicidade e capacidade de adsorção mostram um comportamento inverso (Loganathan & Kannan, 1994).

O DDT (dicloro-difenil-tricloroetano) foi sintetizado pela primeira vez em 1874 por Othmar Zeidler, mas somente em 1939 Paul Müller descobriu suas propriedades

inseticidas. No princípio, o DDT foi considerado um pesticida ideal devido a alta toxicidade para insetos, grande efeito residual e baixo custo financeiro. Pensou-se até que ele seria capaz de erradicar a malária de todo o planeta. Porém, com o tempo, os insetos passaram a desenvolver resistência a sua ação e seus impactos negativos no ambiente foram evidenciados.

O DDT pode sofrer transformação por duas vias: uma oxidativa e outra redutiva (You et al., 1996). Na via oxidativa, a molécula do DDT perde um átomo de cloro e outro de hidrogênio transformando-se em DDE (dicloro-difenil-dicloroetileno). Já na via redutiva há apenas a perda de um átomo de cloro, com consequente formação do DDD (dicloro-difenil-dicloroetano).

O DDD também possui certa toxicidade para insetos. Ao mesmo tempo apresenta-se menos tóxico para peixes que o DDT, sendo usado como inseticida nos casos em que tal característica mostrava-se importante (Clark, 1992). Já o DDE é um metabolito com baixa toxicidade para os insetos, por isso não foi usado como pesticida. Também para animais de laboratório, ele apresenta-se muito menos tóxico do que o DDT (O'Shea, 1999). Em compensação é o composto do grupo encontrado em maior concentração nos organismos.

Abaixo, na Tabela 1, temos algumas informações químicas e físicas do grupo dos DDTs.

Tabela 1: Informações físicas e químicas do grupo dos DDTs

Composto	Fórmula Molecular	Estrutura	Massa Molecular (g/mol)	LogKow
o,p'-DDE	$C_{14}H_8Cl_4$		318,03	6,00
p,p'-DDE	$C_{14}H_8Cl_4$		318,03	6,51
o,p'-DDD	$C_{14}H_{10}Cl_4$		320,05	5,87
p,p'-DDD	$C_{14}H_{10}Cl_4$		320,05	6,02
o,p'-DDT	$C_{14}H_9Cl_5$		354,49	6,79
p,p'-DDT	$C_{14}H_9Cl_5$		354,49	6,91

*Adaptado de ATSDR, toxicological profiles for DDTs.

O grupo dos 'drins' (aldrin, endrin, dieldrin e isodrin) são inseticidas fabricados em laboratórios que não ocorrem naturalmente no ambiente, sendo que suas misturas técnicas tem uma pureza de no mínimo 85%. O aldrin facilmente é degradado à dieldrin (mais resistente à biotransformação e à degradação abiótica), tanto em seres vivos como no meio ambiente. O uso dos drins foi banido em 1974 pelo EPA (Agência de Proteção Ambiental - EUA), sendo liberado somente para o combate contra cupins, porém, em 1987 foi banido para qualquer uso nos Estados Unidos (ATSDR, 2010). No Brasil, teve seu uso, comercialização e distribuição proibidos pela Portaria 329, de dois de Setembro de 1985, do Ministério da Agricultura (Cipro, 2007).

O endrin, um estereoisômero do dieldrin, foi utilizado em vários países como inseticida, rodenticida e avicida, sendo que seu uso declinou à medida que a resistência desenvolvida pelos insetos crescia (Cipro, op.cit.).

Abaixo, na Tabela 2, temos algumas informações químicas e físicas do grupo dos drins.

Tabela 2: Informações físicas e químicas do grupo dos Drins

Composto	Fórmula Molecular	Estrutura	Massa Molecular (g/mol)	LogKow
Aldrin	$C_{12}H_8Cl_6$		364,91	6,50
Dieldrin	$C_{12}H_8Cl_6O$		380,91	6,2
Endrin	$C_{12}H_8Cl_6O$		380,91	5,6
Isodrin	$C_{12}H_8Cl_6$		364,91	6,5

*Adaptado de ATSDR, toxicological profiles for aldrin, dieldrin e endrin.

Os HCHs (hexaclorociclohexano) são os únicos compostos estudados que apresentam uma considerável solubilidade em água (γ -HCH 17ppm). Devido a essa característica, eles estão presentes com concentrações relativamente altas em vários compartimentos aquáticos, como os estuários e oceanos, e são transportados por meio líquido por todo o globo. Outra propriedade do HCH é a alta volatilidade, um estudo feito por Clark (1992) no sul da Índia afirma que 99,6% do HCH aplicado em campos de arroz podia ser perdido para a atmosfera.

Dentre as formas, o γ -HCH (Lindano) é a que apresenta as maiores propriedades inseticidas, sendo ele de 10 a 15% da formulação do produto técnico. O uso do lindano foi bastante difundido na agricultura e no ambiente doméstico, sendo adicionado inclusive em shampoos, para ação contra piolho.

Abaixo, na Tabela 3, temos algumas informações químicas e físicas do grupo dos HCHs.

Tabela 3: Informações físicas e químicas do grupo dos HCHs

Composto	Fórmula Molecular	Estrutura	Massa Molecular (g/mol)	LogKow
α -HCH	$C_6H_6Cl_6$		290,83	3,8
β -HCH	$C_6H_6Cl_6$		290,83	3,76
γ -HCH	$C_6H_6Cl_6$		290,83	3,72
δ -HCH	$C_6H_6Cl_6$		290,83	4,14

*Adaptado de ATSDR, toxicological profiles for HCHs.

O HCB (hexaclorobenzeno) é um subproduto da produção de solventes clorados, das incinerações de lixo urbano, entre outros processos. Foi usado como pesticida até 1965, sendo também usado em fogos de artifício, munições e borracha sintética. A maior via de entrada desse produto no ambiente é através de vapor na atmosfera, o qual é liberado na combustão de lixo e em indústrias metalúrgicas.

Devido a essa volatilização é também encontrado na água de chuva evidenciando o processo de destilação global,

tendo, portanto, um transporte de longa distância no ambiente.

Abaixo, na Tabela 4, temos algumas informações químicas e físicas do HCB.

Tabela 4: Informações físicas e químicas do HCB

Composto	Fórmula Molecular	Estrutura	Massa Molecular (g/mol)	LogKow
HCB	C ₆ Cl ₆		284,78	5,73

*Adaptado de ATSDR, toxicological profile for HCB.

O Mirex, substância também conhecida como decolorano (Dechlorane®), foi utilizado para dois fins: inseticida e retardante de chamas. No primeiro caso ele foi muito usado no controle de formigas no sudeste dos EUA, América do Sul e África do Sul; já em alguns países, como Canadá, foi usado somente como retardante de chamas em plásticos, borracha, papel e materiais elétricos.

No caso do uso como inseticida ele era usado como isca (*Isca 4x Mirex*), que consistia em 0,3% de mirex em uma mistura com 14,7% de óleo de soja e 85% de grãos de milho. Teve o uso proibido em 1976 pelo EPA (Kaiser, 1978).

Abaixo, na Tabela 5, temos algumas informações químicas e físicas do mirex.

Tabela 5: Informações físicas e químicas do Mirex

Composto	Fórmula Molecular	Estrutura	Massa Molecular (g/mol)	LogKow
Mirex	C ₁₀ Cl ₁₂		545,59	5,28

*Adaptado de ATSDR, toxicological profile for Mirex.

O Clordano (*cis* e *trans*) é um inseticida de amplo espectro, sendo que mistura técnica possui mais de 140

compostos, sendo aproximadamente 15% cis-clordano, 15% trans-clordano. Entre as duas formas o que possui maior atividade inseticida é o cis. A oxiclordana é um metabólito do clordano técnico e tem uma alta persistência em mamíferos marinhos (Dearth & Hites, 1991).

Do isolamento do clordano foi produzido o heptacloro, que teve uso extensivo entre os anos de 1953 e 1974, no controle de pragas do solo, sendo que ele constitui 20% em peso do clordano grau técnico. O heptacloro epóxido é o produto de degradação do heptacloro, biotransformação essa feita por bactérias (ATSDR, 2010).

Abaixo, na Tabela 6, temos algumas informações químicas e físicas do grupo das clordanas.

Tabela 6: Informações físicas e químicas do grupo das clordanas

Composto	Fórmula Molecular	Estrutura	Massa Molecular (g/mol)	LogKow
α-Clordana	$C_{10}H_6Cl_8$		409,76	5,54
γ -Clordana	$C_{10}H_6Cl_8$		409,76	5,54
Oxiclordana	$C_{10}H_4Cl_8$		423,76	-
Heptacloro	$C_{10}H_5Cl_7$		373,32	6,10
Heptacloro epóxido A	$C_{10}H_5Cl_7O$		389,4	5,40
Heptacloro epóxido B	$C_{10}H_5Cl_7O$		389,4	5,40

*Adaptado de ATSDR, toxicological profiles for chlordane, heptachlor and metoxichlor.

O endosulfan é um inseticida de aplicação foliar nas culturas de algodão, café, cana-de-açúcar e soja. Devido ao seu caráter altamente tóxico, a Anvisa determinou em 2010 o banimento do ingrediente ativo endosulfan no Brasil. A resolução RDC nº28, de 9 de agosto de 2010 estabelece que o endosulfan não poderá ser comercializado, no Brasil, a partir de 31 de julho de 2013. A partir de 2011, o produto não pode mais ser importado, e a fabricação em território nacional será proibida a partir de 31 de julho de 2012 (ANVISA, 2011).

Abaixo, na Tabela 7, temos algumas informações químicas e físicas do endosulfan.

Tabela 7: Informações físicas e químicas do grupo do endosulfan

Composto	Fórmula Molecular	Estrutura	Massa Molecular (g/mol)	LogKow
α-Endosulfan	$C_9H_6Cl_6O_3S$		406,93	3,83
β-Endosulfan	$C_9H_6Cl_6O_3S$		406,93	3,52

*Adaptado de ATSDR, toxicological profiles for endosulfan.

Éteres difenil polibromados

Os éteres difenil polibromados (PBDEs) são uma classe de compostos conhecidos como retardantes de chamas bromados (BFRs), os quais foram introduzidos após a proibição do uso de outros retardantes de fogo (bifenilos policlorados e polibromados).

Esses compostos tem a característica de inibir a combustão de compostos orgânicos, pois seus bromos reagem efetivamente com os radicais livres gerados durante a combustão, fazendo com que as chamas não se propaguem, terminando assim a combustão (D'Silva et al., 2004).

Os PBDEs são usados em tecidos, tintas, plásticos, materiais eletrônicos, entre outros, podendo estar ligados covalentemente aos polímeros ou somente misturados ao produto final, sendo assim, um aditivo. Neste caso, existe um grande risco ambiental, já que grande parte desses compostos acaba por ser liberada para o ambiente (Hites, 2006). Devido a isso, e à produção intensiva desses compostos, houve um rápido aumento dessas moléculas na biota (de Wit, 2002; Hites, 2004). Estudos mostram que

houve um aumento exponencial da concentração de PBDEs em algumas matrizes, como em ovos de diferentes espécies de aves (Norstrom et al., 2002).

Essa classe de aditivos pode apresentar 209 congêneres possíveis, contendo de 1 a 10 bromos ligados ao esqueleto difenílico (Figura 3), sendo eles classificados como de baixa bromação (de 1 a 6 bromos) ou de alta bromação (7 a 10 bromos), apresentando uma grande variação em algumas características físico e químicas, como valor de Kow (Coeficiente de partição Octanol-Água), Koa (Coeficiente de partição Octanol-Ar) e peso molecular (Harner and Shoeib, 2002; Wania et al., 2002; Braekevelt et al., 2003; Kuramochi et al., 2007). Desses, 23 congêneres tem significado ambiental, podendo ser de algum risco (D'Silva et al., op. cit.).

Figura 3: Estrutura do PBDE, onde X e Y = Br

Até 2005, três misturas comerciais de PBDE foram comercializadas: éter penta-bromodifenil (PentaBDE), éter octa-bromodifenil (OctaBDE) e o éter deca-bromodifenil (DecaBDE) (Tabela 8). Dessas três misturas, duas foram banidas (pentaBDE e octaBDE) do mercado europeu em 2004 (Directive EEC, 2003) e do mercado norte americano em 2008 (California State Assembly - EUA, 2003), devido a sua persistência, bioacumulatividade e toxicidade. Portanto, somente o DecaBDE (BDE-209) está no mercado, e no ambiente acaba perdendo átomos de bromo tomando então a forma de

outros congêneres mais bioacumulativos e tóxicos (Söderström et al., 2004; Stapleton et al., 2004; Van den Steen et al., 2007).

Tabela 8: Congêneres predominantes e aplicações das três misturas comerciais mais utilizadas até o ano de 2005

Produto comercial	Congêneres predominantes	Aplicações*
PentaBDE	éter 2,2',4,4'- tetrabromodifenil (BDE-47)	Espuma de poliuretano, tecidos, móveis, isolantes.
	éter 2,2',4,4',5- pentabromodifenil (BDE-99)	
	éter 2,2',4,4',6- pentabromodifenil (BDE-100)	
	éter 2,2',3,4,4'5',6- heptabromodifenil (BDE-183)	
OctaBDE	éter 2,2',3,3'4,4'5,6'- octabromodifenil (BDE-196)	Computadores, estofamento automotivo, telefones, aparelhos domésticos, aparelhos de fax.
	éter 2,2',3,3'4,4',6,6'- octabromodifenil (BDE-197)	
	éter 2,2',3,3'4,4'5,6,6'- nonabromodifenil (BDE-207)	
	éter 2,2',3,3'4,4'5,5',6,6'- decabromodifenil (BDE-209)	
DecaBDE		Carpetes, cortinas, televisões, cabos, isolantes, adesivos, tecidos.

*Fonte: Oregon Department of Human Services Environmental Toxicology Program (www.oregon.gov/DHS/ph/envtox/pbde.shtml#why).

Nas Figuras 4a, 4b e 4c temos: BDE 47, BDE 183 e o BDE 209, respectivamente.

Figura 4: Congêneres de PBDEs. (4a) BDE-47; (4b) BDE-183; (4c) BDE-209

Regulamentação e proibição dos POPs

Em 2001 foi estabelecido pela Convenção de Estocolmo um documento que visa banir a produção, uso e disposição de substâncias químicas tóxicas que possuem características de bioacumular, persistir e ser tóxico ao meio ambiente. As prioridades do acordo estão em uma lista de doze compostos criada pela UNEP, os quais são chamados de 'The Dirty

Dozen'. As regras impostas (com força de lei internacional) entraram em vigor somente em 2004, quando 50 países ratificaram a convenção.

Os *Dirty Dozen* são: oito pesticidas organoclorados (Aldrin, Dieldrin, Endrin, Clordano, Heptacloro, DDT, Toxafeno e Mirex), dois produtos industriais (bifenilos policlorados-PCBs e Hexaclorobenzeno-HCB), os quais também tem ação inseticida e dois resíduos de atividades humanas não intencionais (dioxinas e furanos).

Em 2009, na Conferência das Partes (*COP - Conference of the Parties*), foram adotadas emendas no anexo da Convenção de Estocolmo, adicionando nove POPs (*Nasty Nine*) à lista de compostos banidos ou com restrição. Os nove compostos são: α -HCH, β -HCH, hexabromobifenil, clordecona, éter hexabromodifenil e éter hexabromodifenil (octaBDE), lindano, pentaclorobenzeno, ácido perfluorooctanessulfônico (PFOS) e seu sal (PFOS-S) e o éter tetrabromodifenil e éter pentabromodifenil (pentaBDE) (UNEP, 2009).

Em março de 2011, o endosulfan foi adicionado à lista de POPs a serem eliminados do globo; 127 representantes governamentais se reuniram em Genebra com o intuito de proibir a comercialização desse composto a partir de 2012. (UNEP, 2011).

Mamíferos Marinhos

Os mamíferos marinhos são um grupo de animais (mais de cem espécies) que dependem quase ou totalmente do oceano para viver. O critério mais importante para usar ou não o termo 'mamífero marinho' para um animal é observando sua alimentação, a qual tem que ser majoritária ou completamente proveniente do ambiente marinho (Berta, 2005).

Essa classe de animais engloba dois grupos distintos: cetáceos (Ordem Cetacea) e pinípedes (Ordem Carnivora, Subordem Pinnipedia), sendo que ambas possuem adaptações para a vida aquática, destacando-se os membros modificados em nadadeiras.

Os cetáceos, alvo desse estudo, são totalmente adaptados ao meio aquático e desenvolvem todo seu ciclo de vida nesse ambiente. Eles são divididos em odontocetos (Subordem Odontoceti) e misticetos (Subordem Mysticeti). Os primeiros são providos de dentes para apreensão de alimento e um único orifício respiratório, sendo representados pelos golfinhos, botos, toninhas, orcas, cachalotes, belugas, narvais e baleias bicudas. Já os últimos apresentam barbatanas para apreensão de alimento e dois orifícios respiratórios, sendo representados pelas grandes baleias (Perrin et al., 2002).

Devido a preferência por um habitat, esses animais possuem algumas adaptações, sendo a mais importante a formação de uma camada de gordura subcutânea, denominada '*blubber*', a qual retém a maioria dos contaminantes orgânicos.

Dentro da subordem dos odontocetos encontram-se quatro espécies (*Platanista*, *Lipotes*, *Inia* e *Pontoporia*) que possuem longo rosto, sendo eles chamados de golfinhos de rio, pois estão adaptados também para a água doce. Uma dessas espécies é a *Pontoporia blainvillei*, a qual é encontrada em grande parte da costa brasileira, costa uruguaia e costa argentina (Perrin et al., 2002).

***Pontoporia blainvillei* (Toninha, Franciscana).**

Pontoporia blainvillei (Gervais & d'Orbigny, 1844), popularmente conhecida como toninha (ou Franciscana em

línguas espanholas), é um dos menores cetáceos do planeta (Brownell, 1989).

As toninhas possuem relativamente o maior rostro entre os cetáceos (12 a 15% do tamanho total na idade adulta), sendo que nas fêmeas o tamanho do rostro atinge de 17 a 22 cm e nos machos de 15 a 19 cm. Possuem uma baixa nadadeira, de forma triangular com ponta arredondada. As toninhas fêmeas crescem mais que os machos, alcançando até 1,77m, contra 1,63m nos machos, sendo que o maior exemplar capturado possuía 53Kg. Nas Figuras 5a e 5b temos uma imagem do crânio e de um exemplar de toninha.

Figura 5: (5a) Crânio da toninha, (5b) Desenho de um exemplar da toninha

De acordo com Pinedo, 1991, existem pelo menos duas populações de *P. blainvillei*, sendo que elas diferem morfológica e geneticamente (Secchi et al. 1998). Um mapa da distribuição das toninhas é apresentado na Figura 6. Uma população, de menor tamanho é encontrada a norte do estado de Santa Catarina (entre 18° e 27°S) e a outra, de maior tamanho, encontrada de Santa Catarina até a Argentina (32° a 42°S). Em sua totalidade, ocorrem em águas costeiras na isóbata de 30m, ficando assim vulneráveis as ações humanas, e estão distribuídas de Itaúnas (18°25'S), estado de Espírito Santo, no sudeste do Brasil, até Golfo Nuevo (42°35'S), província de Chubut, Argentina (Crespo et al. 1998). Porém, essa distribuição não é contínua, tendo uma

região onde não são encontradas nenhum indivíduo dessa espécie, sendo as razões desconhecidas.

Figura 6: Mapa da distribuição das Toninhas

Secchi et al., 2003, apresentaram uma proposta de definição de áreas de manejo para a toninha, baseado em informações bioecológicas disponíveis sobre a espécie. Essas áreas, nomeadas de FMAs (Franciscana Management Areas), englobam as seguintes regiões: Área de Manejo I (FMA I): Espírito Santo e Norte do Rio de Janeiro; Área de Manejo II (FMA II): São Paulo e Santa Catarina; Área de Manejo III (FMA III): Rio Grande do Sul e Uruguai, e Área de Manejo IV (FMA IV): Argentina.

Na FMA II, área que engloba a região de Cananéia, a maturidade sexual é atingida entre 100 e 116 cm nos machos e entre 122 e 126 cm nas fêmeas, sendo que as fêmeas geram um filhote a cada um ou dois anos, tendo um período de gestação em torno de 11 meses. O tamanho do filhote varia de 70 a 80 cm, e o tempo de lactação pode chegar a nove meses. (Di Benedetto et al., 2001, apud MMA, 2010; Rosas & Monteiro-Filho, 2002, apud MMA, 2010; Danilewicz, 2003, apud MMA, 2010; Bertozzi, 2009).

A pesca com rede de emalhe mata acidentalmente aproximadamente 2500 indivíduos por ano, além da ameaça de serem bastante vulneráveis aos POPs. Devido a isso é considerada como vulnerável pela IUCN (International Union for Conservation of Nature) e está listada como ameaçada de extinção pelo IBAMA (Reeves et al., 2008).

As toninhas são consideradas ótimas bioindicadores da poluição de uma região, por estarem em alto nível da cadeia alimentar (alimentam-se de peixes, cefalópodes e crustáceos), fazendo com que ocorra a bioacumulação e biomagnificação de compostos hidrofóbicos em suas camadas de gordura; serem bastante sensíveis às mudanças no ambiente e não existirem evidências concretas de que apresentam padrão migratório (Santos e Haimovici, 2002; Seixas et al, 2007).

Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram:

a) determinar os níveis de contaminação por poluentes orgânicos persistentes em amostras de gorduras de *Pontoporia blainvillei* coletados ao longo do litoral do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape;

b) verificar as possíveis relações entre a ocorrência de POPs, o sexo e a maturidade dos organismos; e também entre os próprios POPs estudados;

c) colaborar com estudos relacionados à distribuição global destes contaminantes orgânicos, particularmente em mamíferos marinhos.

Material e Métodos

Área de estudo (Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape)

Cananéia está situada no extremo sul do estado de São Paulo, Brasil, entre as latitudes $24^{\circ}40'00''$ e $25^{\circ}05'00''$ S e longitudes $47^{\circ}25'00''$ e $48^{\circ}00'00''$ W. A região está situada na Área de Proteção Ambiental (APA) de Cananéia-Iguape-Peruíbe, sendo que a responsabilidade de fiscalização está a cargo do governo federal (Figura 7).

Figura 7: Região do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape

A configuração geográfica do local é formada por três grandes ilhas, distribuídas por mais de 100 km junto à costa: Ilha Comprida, Ilha de Cananéia e Ilha do Cardoso.

Um extenso e estreito canal ao norte, conhecido como Mar Pequeno, separa a Ilha Comprida do continente. Esse canal é dividido ao sul, pela Ilha de Cananéia, em dois braços denominados Mar de Cananéia (Mar de Fora) e Mar de Cubatão (Mar de Dentro).

Entre as três ilhas localiza-se outro canal, conhecido como Baía do Trapandé, que está ligado ao Oceano Atlântico pela barra de Cananéia. Esta é responsável pelo maior volume de água oceânica que adentra o sistema estuarino-lagunas.

Atualmente, o aporte de água doce é menor que no passado, quando o rio Ribeira do Iguape desembocava no Mar Pequeno através do canal do Valo Grande. O referido rio drena todo o sul do estado de São Paulo (região conhecida como Vale do Ribeira), entretanto voltou a desaguar no Oceano Atlântico desde a construção de uma barragem no Valo Grande, em 1978. Desde então, as águas do Ribeira de Iguape atingem o Mar Pequeno somente em períodos de cheia.

O clima do município de Cananéia é classificado como Tropical Chuvoso (Af, segundo a classificação de Koppen), com precipitação média do mês mais seco superior a 60 mm (média por mês de 233 mm) (CEPAGRI 2011), e possui o predomínio da vegetação de restinga e manguezais (Brizzoti et al. 2009).

Amostragem

As amostras biológicas provêm de toninhas (*Pontoporia blainvillei*) mortas acidentalmente por redes de pesca na região de Cananéia, entre as profundidades de 3 e 22m. São no total 48 amostras de tecido adiposo subcutâneo ('blubber') gentilmente cedidas pelo projeto Atlantis, sendo 38 machos e 10 fêmeas, capturadas entre primeiro de abril de 2005 até 19 de setembro de 2006.

Um exemplo da amostra blubber, pode ser visto na Figura 8.

Figura 8: Foto de uma toninha e uma amostra de seu tecido adiposo, o *blubber*

O sexo e a maturidade sexual desses indivíduos são extremamente relevantes ao se tratar da contaminação por compostos hidrofóbicos cumulativos, e de acordo com esse fato eles foram separados por sexo e por maturidade sexual. De acordo com Bertozzi, op. cit., a maturidade sexual das toninhas que vivem na FMAII é alcançada entre 100 e 116 cm para os machos e 122 e 126 cm no caso das fêmeas, quando eles se encontram entre 2 e 5 anos.

A determinação da idade foi feita através da contagem do número de grupos de camadas de crescimento (GLG) da dentina e cemento dos dentes das toninhas. Este procedimento foi

realizado em parceria com o Laboratório de Mamíferos Marinhos e Tartarugas Marinhas do Instituto de Oceanografia da Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

A determinação da maturidade sexual dos indivíduos foi feita em parceria, por Silva, 2011, no departamento de Zoologia da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Rio Claro.

Os indivíduos machos foram classificados em: Machos imaturos - túbulos seminíferos contendo principalmente espermatogônias e espermatócitos, com tecido intersticial abundante e lúmen fechado; os túbulos seminíferos se apresentavam densamente empacotados e circulares em secção transversal (não alongados). Machos maduros - túbulos seminíferos contendo espermatogônias, espermatócitos, espermátides e espermatozoides, pouco ou ausência de tecido intersticial e lúmen aberto; os túbulos seminíferos se apresentavam de maneira alongada em cortes transversais.

Para as fêmeas, os critérios de determinação de maturidade foram: os exemplares que não apresentavam corpos de ovulação em seus ovários foram consideradas imaturas, já as que apresentaram ao menos um corpo lúteo ou corpo albicans em um dos ovários foram classificadas como maduras.

Dentre os exemplares fêmeas analisadas (n=10) a divisão entre maduros e imaturos não foi feita, pois todos os indivíduos eram imaturas.

O tombo da amostra, data da captura, comprimento total, idade estimada e local da captura dos machos maduros analisados neste estudo estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Tombo da amostra, data da captura, comprimento total, idade estimada e local da captura das toninhas machos maduros analisados (n=17).

Tombo	Data	CT (cm)	Idade estimada (anos)	Local
PA163	03/04/05	119	10	24°52'130" S 47°36'010" O
PA166	20/04/05	115	2	25°13'574" S 47°59'354" O
PA170	25/07/05	114,5	1	25°18'309" S 48°05'411" O
PA172	27/07/05	116,5	3	-
PA173	25/07/05	117,5	3	24°37' 751" S 47°06'180" O
PA174	08/08/05	111	7	25°02'485" S 47°50'488" O
PA179	08/08/05	117	15	24°24' 333" S 46°57'357" O
PA189	24/09/06	113	3	25°17'367" S 48°02'356" O
PA191	25/11/05	114		24°44' 974" S 47°29' 619" O
PA194	18/11/05	115	2	24°55'586" S 47°46'379" O
PA195	20/11/05	111	1	24°59'047" S 47°50'279" O
PA197	18/11/05	113,5	1	24°54'655" S 47°45'254" O
PA201	26/12/05	109,5	2	-
PA212	31/05/06	Cauda cortada	1	25°00' 800" S 47°47' 380" O
PA215	18/05/06	125	10	24°52' 945" S 47°42' 031" O
PA218	09/06/06	112,5	2	24°55' 147" S 47°41' 091" O
PA219	23/06/06	113,5	2	24°53' 248" S 47°38' 500" O

*Informações cedidas pelo projeto Atlantis.

O tombo da amostra, data da captura, comprimento total, idade estimada e local da captura dos machos imaturos analisados neste estudo estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10: Tombo da amostra, data da captura, comprimento total, idade estimada e local da captura das toninhas machos imaturos analisados (n=21).

Tombo	Data	CT (cm)	Idade estimada (anos)	Local
PA162	01/04/05	100		24°49'600" S 47°29'100" O
PA167	31/07/05	97,5		24°51'389" S 47°40'988" O
PA168	31/07/05	116,5	1	24°51'389" S 47°40'988" O
PA171	25/07/05	99		25°18'309" S 48°05'411" O
PA175	17/07/05	101,5	0,5	24°26' 661" S 46°59' 084" O
PA177	18/07/05	113,5	1	24°26'047" S 46°59' 012" O
PA180	14/08/05	101	0,5	24°50'829" S 47°37'661" O
PA181	14/08/05	Cauda Cortada	2	24°50'829" S 47°37'661" O
PA182	26/07/05	114,5	1	-
PA183	25/07/05	113,5	1	25°18'309" S 48°05'411" O
PA196	09/12/05	115	1	24°55'381" S 47°46'080" O
PA202	06/01/06	95	0,5	24°36' 736" S 47°17' 787" O
PA203	18/12/05	77,4		25°09'313" S 47°51' 944" O
PA204	14/01/06	70	0	25°15' 985 S 48°01' 055 O
PA211	02/06/06	112	1	25°17' 583" S 48°02' 901" O
PA213	31/05/06	92,5	0,5	25°00' 800" S 47°47' 380" O
PA214	18/05/06	108,3	1	24°53' 280" S 47°38' 350" O
PA220	13/08/06	91	1	25°17' 583" S 48°02' 901" O
PA221	16/09/06	89	0,5	24°48' 010" S 47°31' 835" O
PA223	25/08/06	102,5		25°16' 967" S 48°00' 258" O
PA225	12/08/06	105,5		25°14' 321" S 48°00' 500" O

*Informações cedidas pelo projeto Atlantis.

O tombo da amostra, data da captura, comprimento total, idade estimada e local da captura das toninhas, das fêmeas imaturas analisadas neste estudo estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Tombo da amostra, data da captura, comprimento total, idade estimada e local da captura das toninhas fêmeas imaturas analisadas (n=10).

Tombo	Data	CT (cm)	Idade estimada (anos)	Local
PA176	18/07/05	117,5	2	24°26'047" S 46°59' 012" O
PA188	07/11/05	101	1	25°06'529" S 47°31' '723" O
PA190	20/11/05	108	1	24°59'047" S 47°50'279" O
PA200	26/12/05	119,5	2	-
PA206	09/02/06	116	1	24°43' 783" S 47°19' 279" O
PA207	14/03/06	121	1	24°53'804" S 47°40'803" O
PA208	14/03/06	117,5	1	24°53'804" S 47°40'803" O
PA210	01/06/06	114,5	1	-
PA222	19/09/06	100	0,5	-
PA224	12/08/06	112,5	1	25°14' 321" S 48°00' 500" O

*Informações cedidas pelo projeto Atlantis.

Todas as amostras coletadas foram armazenadas separadamente em papel alumínio, identificadas e congeladas para o transporte, sendo mantidas nesse estado até a hora da análise.

Preparo da amostra

Uma alíquota de aproximadamente 0,25g de tecido adiposo subcutâneo (*blubber*) foi utilizada de cada uma das amostras, sendo que essas porções foram cortadas da parte interna da amostra para evitar contaminações. A pesagem foi feita em papel alumínio utilizando-se uma balança analítica.

Para a secagem e homogeneização da amostra foi utilizado um almofariz contendo aproximadamente 5g de sulfato de sódio anidro. A amostra juntamente com o sal de sódio foram macerados e transferidos para um cartucho do aparelho de Soxhlet, onde foram adicionados 100 µL dos padrões PCB 103 e PCB 198.

O sulfato de sódio anidro (J.T. Baker) foi previamente calcinado em forno mufla a uma temperatura de 400°C durante 4 horas com o intuito de dessorver a água e outros materiais.

Extração

A extração dos analitos na amostra foi feita via Soxhlet, um esquema da aparelhagem pode ser visto na Figura 9.

Figura 9: Aparelhagem Soxhlet utilizado para extração.

Nessa extração o solvente contido no balão de fundo chato é aquecido e seu vapor entra no aparelho Soxhlet, indo para o condensador, onde condensa sobre a amostra contida no cartucho. Conforme o cartucho enche, o sifão faz com que esse solvente, que dissolveu um pouco dos analitos de interesse na amostra, volte para o balão. Esse ciclo se repete muitas vezes, fazendo com que após algumas horas todos os analitos de interesse já estejam dissolvidos no solvente contido no balão.

Para a extração dos compostos de interesse na amostra foi utilizado uma alíquota de 80mL de diclorometano:hexano (1:1) com tempo de extração de 8 horas.

A mistura, contendo os solventes e os solutos extraídos da amostra foi então concentrado em um evaporador rotativo a vácuo até volume final de 1mL.

Pré-concentração via evaporador rotativo a vácuo

Consiste em um aparato onde o solvente é removido ao ser aplicado uma pressão reduzida e rotação mecânica ao frasco contendo a amostra, estando esse frasco em um banho de água com temperatura controlada.

Durante o desenvolvimento desse estudo a temperatura do banho era de aproximadamente 40°C e a pressão variando de 60 a 30 kPa, condições ideais para a evaporação do hexano e diclorometano.

Após a evaporação até 1mL, uma alíquota de 0,1mL foi retirada para a determinação de lipídios da amostra, a qual será abordada em outro tópico.

Ao extrato restante, 0,9ml, foram feitas purificações em coluna de adsorção e cromatografia líquida de alta eficiência, técnicas abordadas a seguir.

Purificação, detecção e quantificação (Técnica: Cromatografia).

A cromatografia é um método físico e químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição desses componentes em duas fases, que estão em contato. Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos pelas duas fases de tal forma que cada um deles é seletivamente retido pela fase estacionária, o que resulta

em migrações diferenciais desses componentes (Collins, 2007).

Após essa separação os componentes da mistura chegam ao sistema de detecção, o qual gera um sinal que é registrado graficamente. A partir desses gráficos a quantificação de um analito pode ser estimada.

Cromatografia a líquido clássica por adsorção (Purificação)

A cromatografia por adsorção é uma técnica de separação líquido-sólido, no qual se usa uma coluna recheada com um sólido (fase estacionária) e uma fase móvel líquida, onde a sorção isotérmica (adsorção) refere-se a um aumento da concentração do soluto entre as superfícies das fases móvel e estacionária (Collins, op. cit.).

A coluna cromatográfica utilizada é constituída por um tubo de vidro, em posição vertical, sendo que tem a extremidade superior de maior diâmetro que a inferior, a qual é afilada, terminando em uma torneira, permitindo o controle de vazão. As dimensões das colunas utilizadas foram: comprimento 48 cm; largura interna topo 2,7cm; largura interna coluna 1,7cm; largura da base da coluna 0,8cm.

Os adsorventes utilizados foram a sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), 16 e 8 g respectivamente, pois, por serem polares, irão reter mais substâncias polares e uma série de corantes. Ambas possuem partículas de 0,063 a 0,200 mm de procedência da Merck®.

A sílica e a alumina foram aquecidas a aproximadamente 400°C durante quatro horas para promover a dessorção de água (ativação) e de outros compostos. A ativação está relacionada com a quantidade de água adsorvida e é determinada em função de sua capacidade de

adsorver uma série de eluentes, sendo que quanto maior a ativação maior será o poder de adsorção do adsorvente. Após esse período de dessorção, e do resfriamento até a temperatura ambiente, foi adicionado aos adsorventes 5% (m/m) de água, promovendo assim a desativação em 5%, passando então de uma atividade I na escala Brockmann para atividade III.

A coluna foi montada adicionando primeiro a sílica e depois a alumina. O eluente escolhido foi uma mistura de diclorometano:hexano (1:1 v:v), 80mL, solventes com ponto baixo de ebulição e de baixa polaridade, facilitando assim a eluição dos compostos de menor polaridade.

O enchimento da coluna foi feito de maneira mais uniforme possível, para isso os adsorventes foram sendo adicionados juntamente com um pouco da fase móvel, e de maneira gradual, com o cuidado de não deixar a coluna secar, o que acarretaria em rachaduras. Sobre a fase estacionária foi adicionado aproximadamente 2g de sulfato de sódio anidro para evitar anormalidades quando da adição da fase móvel.

A amostra (0,9mL proveniente da extração Soxhlet) foi adicionada no topo com a ajuda de uma pipeta, e então a fase móvel foi cuidadosamente adicionada à coluna, fazendo assim a separação dos analitos na amostra, pois quanto mais fracamente o componente da mistura for adsorvido, maior será a velocidade de passagem pela coluna. A coleta do eluente no fim da coluna foi feita com o uso de um balão de fundo chato. Um esquema de separação dos analitos pode ser visto na Figura 10.

Figura 10: Esquema da separação na cromatografia clássica por adsorção

Através dessa separação a amostra pode ser purificada, ficando retidas na coluna compostos polares, corantes e uma parcela lipídica contida na amostra. Toda a metodologia de purificação do extrato foi seguida segundo metodologia adaptada e já estabelecida (Taniguchi, 2002; Sericano, 1993).

O eluato foi novamente evaporado em evaporador rotativo até alíquota final de aproximadamente 0,4mL e injetado em um cromatógrafo líquido de alta eficiência para uma purificação complementar.

Cromatografia a líquido de alta eficiência - CLAE (Purificação)

Na cromatografia líquida de alta eficiência emprega-se uma coluna fechada, reaproveitável, de diâmetro inferior a cromatografia clássica, o que acarreta em grande resistência para à vazão da fase móvel. Por esse motivo faz-se necessário o uso de uma bomba de alta pressão que faz com que a fase móvel se mova com velocidade razoável dentro da coluna, vazão essa controlada, o que resulta em maior reprodutibilidade e melhor precisão.

Além dessas vantagens, vários tipos de detectores podem ser colocados no final da coluna, proporcionando um registro contínuo da composição do efluente, o que permite obter um cromatograma, que pode ser utilizado para

identificar e/ou quantificar os componentes de uma amostra (Collins, op. cit.).

Nesse estudo, a técnica CLAE foi utilizada para purificar o extrato proveniente da cromatografia clássica, a qual não reteve todos os compostos lipídicos da amostra.

O método utilizado para esse fim foi a cromatografia por exclusão, onde diferentemente das outras técnicas cromatográficas, a separação não ocorre devido à interação dos analitos da fase móvel com a fase estacionária, e sim devido ao tamanho das moléculas da amostra.

As moléculas de tamanho muito grande (lipídios) não conseguem penetrar nos poros da fase estacionária, sendo excluídas e são arrastadas pela fase móvel através da coluna em um tempo curto, já os compostos de tamanho menor sofrem permeação total, e, como a fase móvel está parada nos poros, a difusão é o único caminho pelo qual as moléculas saem dos poros. Como resultado, elas se movem mais lentamente que as moléculas grandes.

A Figura 11 apresenta um esquema do método de separação.

Figura 11: Esquema da separação na cromatografia por exclusão

Os constituintes do aparelho cromatógrafo utilizado foram: Bomba binária Perkin Elmer 250; Interface HP 35900E; Espectrofotômetro UV/Vis LC-95 Perkin Elmer 254nm; Pré-coluna Phenomenex Phenogel 50x7,8mm 10 μ (P/N 03B-2090-K0); e duas colunas Phenomenex Phenogel 300x21,20mm 10 μ 100A (P/N 00H-0642-P0). Todas as colunas foram ligadas em série.

O software de trabalho utilizado foi o HP Chemstation for LC v1997 Rev A.05.02. O eluente foi diclorometano, com uma vazão de 5mL por minuto.

Após essa etapa, o eluato foi novamente evaporado em evaporador rotativo, e com a adição do padrão interno TCMX chegou a um volume de 0,9 mL. Esse extrato final foi então injetado em cromatógrafos a gás para a identificação e quantificação dos resultados.

Cromatografia a gás (Identificação e Quantificação)

Nessa técnica, a separação cromatográfica baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária e uma fase móvel gasosa.

A amostra, por meio de um sistema de injeção, é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária. O uso de temperaturas convenientes no local de injeção da amostra e na coluna possibilita a vaporização dessas substâncias que, de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, são retidas por tempos determinados e chegam à saída da coluna em tempos diferentes (Collins, op. cit.).

A técnica de desenvolvimento usada em cromatografia gasosa é a eluição. Uma corrente de gás passa continuamente pela coluna e, quando a amostra vaporizada é introduzida rapidamente nessa corrente de gás, ela é arrastada através

da coluna. As substâncias presentes na amostra, depois de separadas, chegam ao detector, que gera um sinal para um sistema de registro e tratamento de dados.

Detector por captura de elétron (CG-DCE)

Os detectores por captura de elétron utilizam uma fonte radioativa, β emissora, para produzir elétrons que colidem com o gás de arraste, produzindo uma corrente constante, a qual é medida. Quando não há a presença de um analito, o radionuclídeo (^{63}Ni) emite partículas beta, que colidem com o gás de arraste produzindo mais elétrons, conforme as equações abaixo:

Os elétrons formados nesse processo são coletados em um eletrodo positivo, resultando em uma corrente da ordem de 10^{-8} A. Quando um analito eletronegativo é eluído da coluna e entra na célula de detecção, ele captura um elétron livre, se tornando um íon negativo de menor mobilidade, impossibilitando que os elétrons livres cheguem ao anodo, diminuindo assim a corrente na célula. Essa diferença de corrente é então medida e enviada ao registrador (McNair & Miller, 1998).

A correlação matemática envolvida nesse processo ocorre similarmente à Lei de Beer (usada para descrever o processo de absorção em uma radiação eletromagnética), resultando que a absorção ou captura de elétron seja proporcional à concentração do analito (McNair & Miller, 1998).

Devido às características desse detector ele é extremamente sensível para a determinação de compostos

organohalogenados, sendo os pesticidas desse trabalho analisados por esta técnica.

Uma alíquota de 2 μ L do extrato final foi injetada no modo splitless a uma temperatura de 280°C. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás Agilent Technologies 6890N, com injetor 7683B Series, com uma coluna HP-5MS 5% difenilmetilsiloxano de 30m de comprimento, 250 μ m de diâmetro interno e espessura do filme de 0,25 μ m. O gás de arraste foi o hidrogênio (0,7mL min⁻¹), e o gás make-up foi o nitrogênio. A pressão máxima na coluna foi de 100psi.

O software utilizado em conjunto com o cromatógrafo foi o GC Chemstation Rev. A.10.02.

A Figura 12 apresenta um diagrama da rampa de temperatura para o forno do cromatógrafo para a análise dos pesticidas organoclorados.

Figura 12: Rampa de temperatura do forno do cromatógrafo a gás para detecção dos organoclorados

Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (CG/EM)

A espectrometria de massas é uma técnica usada para o estudo das massas de átomos, moléculas ou fragmentos de moléculas. Para isso, a molécula, em estado gasoso é ionizada eletronicamente e os íons obtidos são acelerados por um campo elétrico, sendo separados de acordo com a razão entre suas massas e suas cargas elétricas, m/z . Portanto, o acoplamento de um espectrômetro de massas e um cromatógrafo permite a obtenção de informações tanto qualitativas quanto quantitativas. (Harris, 2008)

O quadrupolo é um separador de massas que consiste de quatro hastes metálicas paralelas sobre as quais se aplicam um potencial elétrico constante e um potencial oscilante de radiofrequência. O campo elétrico deflete os conforme estes migram da câmara de ionização na direção do detector, permitindo apenas que íons com determinada razão massa/carga alcancem o detector. Outros íons (íons não ressonantes) colidem com as hastes e se perdem antes de alcançar o detector (Harris, 2008).

O aparelho utilizado neste trabalho foi um 5973N GC/MS, Agilent Technologies, equipado com um espectrômetro de massas quadrupolar de transmissão conectado a uma coluna capilar para cromatografia em fase gasosa, que permite o registro de múltiplos espectros para cada componente da amostra, conforme estes são eluídos.

Para a análise de PCBs e PBDEs foi injetado 1 μ L do extrato final, sendo uma corrida cromatográfica para cada grupo de compostos. O Aparelho utilizado para ambos foi o mesmo (Agilent 5973N com impacto eletrônico), operado no modo SIM (70eV). A coluna utilizada foi uma Agilent HP-5 com 30m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25 μ m de espessura do filme (5%fenilmetilsiloxano).

As espécies que saem da coluna cromatográfica passam através de um conector aquecido para dentro da fonte de ionização por elétrons, que se encontra sujeita a um sistema de alto vácuo. Os íons são acelerados por um potencial de 5-15V antes de entrarem no filtro de interação quadrupolar (Harris, 2008).

Com a variação rápida dos potenciais elétricos aplicados, selecionamos íons com massas diferentes (fragmentos dos compostos de estudo) para atingirem o detector, sendo esse modo chamado de SIM (Selected Ion Monitoring), o que aumenta em muito a sensibilidade do aparelho, permitindo a detecção e quantificação dos PCBs e PBDEs em baixas concentrações.

Nas Figuras 13 e 14 estão representadas as rampas de temperaturas utilizadas para análise de PBDEs e PCBs.

Figura 13: Rampa de temperatura do forno do cromatógrafo a gás para detecção dos PBDEs

Rampa de Temperatura (PCB)

Figura 14: Rampa de temperatura do forno do cromatógrafo a gás para detecção dos PCBs

Nas Tabelas 12 e 13 temos apresentados os principais íons monitorados no modo SIM para PBDEs e PCBs, respectivamente.

Tabela 12: Íons monitorados no modo SIM para detecção de PBDEs

Nível de Cloração	Congêneres	Íon Molecular (Quantificação)	Íon Secundário	Íon Terciário
Br 1	BDE 01-03	248	250	-
Br 2	BDE 04-15	327,9	325,9	329,9
Br 3	BDE 16-39	405,8	407,8	409,8
Br 4	BDE 40-81	485,7	483,7	487,7
Br 5	BDE 82-127	536,6	565,66	561,6
Br 6	BDE 128-169	643,55	641,55	645,5
Br 7	BDE 170-193	721,45	723,45	719,45

Tabela 13: Íons monitorados no modo SIM para detecção de PCBs

Nível de Cloração	Congêneres	Íon Molecular (Quantificação)	Íon Secundário	Íon Terciário
Cl 2	PCB 04-15	222	224	226
Cl 3	PCB 16-39	255,95	257,95	259,95
Cl 4	PCB 40-81	291,9	289,9	293,9
Cl 5	PCB 82-127	325,9	323,9	327,9
Cl 6	PCB 128-169	325,9	362,9	363,9
Cl 7	PCB 170-193	393,8	395,8	397,8
Cl 8	PCB 194-205	429,75	427,75	431,75
Cl 9	PCB 206-208	463,7	427,7	431,7
Cl 10	PCB 209	487,7	499,7	495,7

Estimativa de quantidade de lipídios extraíveis

A estimativa lipídica das amostras foi feita através de gravimetria, sendo o processo baseado em Unep/FAO/IOC/Iaea (1986). Nesse método, o peso lipídico é calculado separando-se uma alíquota de 10% (0,1mL) do extrato concentrado (extrato proveniente da extração Soxhlet). Esse volume foi inserido em pequenos frascos de vidro, previamente pesados e limpos. Após a total evaporação, cada frasco foi novamente pesado e a diferença entre a pesagem inicial e a pesagem final foi utilizada no cálculo da porcentagem de lipídios.

$$\%lipídios = \frac{\text{massa resíduo} \times \text{volume total do extrato} \times 100}{\text{massa amostra} \times \text{volume da alíquota}}$$

Todo o procedimento analítico (extração, purificação e análise) pode ser visto no fluxograma da Figura 15.

Figura 15: Fluxograma do método utilizado para a análise dos pesticidas, PCBs e PBDEs

Identificação e quantificação dos dados gerados

A resposta obtida da análise cromatográfica é um gráfico, sendo a resposta do detector no eixo das

coordenadas e o tempo da corrida nas abscissas. Para a análise qualitativa dos analitos, um padrão conhecido do analito é injetado no equipamento, e ele será eluído e captado pelo detector em um tempo de retenção. A partir desse tempo de retenção temos a comprovação de tal analito na amostra. Para o caso das análises feitas com o acoplamento do espectrômetro de massas a confirmação do analito é feita através dos seus íons principais e secundários, além do tempo de retenção.

Para a análise quantitativa foi feito um gráfico mostrando a resposta do detector como uma função da concentração do analito, a qual se denomina curva analítica. Para a preparação das curvas foram utilizadas soluções-padrões contendo concentrações conhecidas dos analitos analisados. Essas soluções-padrões foram adquiridas do laboratório internacional AccuStandard, sendo todas misturas certificadas e apresentadas abaixo:

Mistura de pesticidas #1 (AE-00010 AccuStandard): PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180, Aldrin, α -Clordana, γ -Clordana, Oxiclordana, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDT, p,p'-DDT, Dieldrin, α -Endosulfan, β -Endosulfan, Endrin, α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, Heptacloro, Heptacloro epóxido A, Heptacloro epóxido B, Hexaclorobenzeno, Isodrin, Metoxicloro e Mirex. A pureza apresentada era de 95,5 a 100% e as concentrações de $10\mu\text{g mL}^{-1}$ para cada pesticida e $1\mu\text{g mL}^{-1}$ cada PCB em tolueno.

Mistura de PBDEs (BDE-CSM AccuStandard): BDE 28, BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154, BDE 183 e BDE 209.

Mistura de PCBs (for West Coast Fish Studies C-WCFS AccuStandard): Congêneres 21, 31, 49, 56, 60, 70, 74, 87, 95, 97, 99, 110, 132, 141, 149, 151, 156, 158, 174,

177, 183, 194, 198 e 203; com 99 a 100% de pureza e concentração de $25\mu\text{g.mL}^{-1}$ cada em isooctano.

Mistura de PCBs (WHO/NIST/NOAA C-WNN AccuStandard): Congêneres 8, 18, 28, 44, 52, 66, 77, 81, 101, 105, 114, 118, 123, 126, 128, 138, 153, 156, 157, 167, 169, 170, 180, 187, 189, 195, 206 e 209; com 99 a 100% de pureza e concentração de $10\mu\text{g mL}^{-1}$ cada em isooctano.

PCB 103 (2,2',4,5',6-Pentaclorobifenil), 100% de pureza, 10mg.

PCB 198 (2,2',3,3',4,5,5',6-Octaclorobifenil), 100% de pureza, 5mg.

TCMX (Tetracloro-m-xileno), 96% de pureza, $1000\mu\text{g mL}^{-1}$ em hexano.

A partir das misturas de pesticidas, PBDEs e PCBs foram montadas curvas analíticas para as três classes de compostos, sendo que as concentrações para cada nível da curva foram: 1, 5, 10, 20, 50, 80, 100, 150 e $200\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$. As concentrações dos padrões internos, (PCB 103 e 198) e do TCMX foram de $100 \text{ pg } \mu\text{L}^{-1}$.

Durante a análise pode haver algumas variações na resposta do instrumento por várias razões, como por exemplo vazão do gás, fazendo com que a curva analítica não apresente exatidão adequada nessas diferentes condições. Para solucionar esse problema é adicionado à amostra, antes da extração, o surrogate, o qual terá uma variação relativamente igual à variação do analito, tornando assim possível determinar a concentração do analito (Harris, op. cit.).

O surrogate também tem a função de corrigir alguma perda do analito durante a preparação da amostra, pois se uma quantidade conhecida de padrão é adicionada à amostra

desconhecida antes de qualquer manipulação, a razão entre o padrão e o analito permanece constante, já que a mesma fração de cada um deles é perdida em qualquer operação (Harris, op. cit.).

Nesse trabalho, foi usado o PCB 103 para os analitos mais leves e o PCB 198 para os analitos mais pesados.

Outro padrão utilizado, o padrão interno TCMX, foi adicionado a amostra antes da injeção, para medir possíveis variações e o desempenho do equipamento cromatográfico, bem como a recuperação do surrogate PCB 103.

Confiabilidade analítica

Para assegurar a qualidade das medições analítica os seguintes procedimentos foram tomados durante as análises. Esses verificam as perdas, contaminações e interferentes durante o processo de extração e purificação da amostra, bem como o desempenho dos aparelhos utilizados na quantificação (Wade & Cantillo, 1994).

Branco: é feito um branco do método, ou seja, sem conter a matriz, a cada bateria de extração. Ele foi injetado no equipamento a cada dez análises de amostras. Para que o branco fosse aceitável, e por conseguinte a bateria de extrações, ele não pode apresentar mais que três picos referentes aos analitos, ou seja, picos estranhos onde o tempo de retenção coincida com o tempo de retenção de algum analito, salvo quando a concentração do analito na amostra foi 10 vezes o limite de detecção do método (Sericano, 1998).

Branco fortificado em duplicata: A análise do branco fortificado com os compostos orgânicos estudados em concentração conhecida expõe a exatidão do método, e sua duplicata a precisão do método, ambos sem o efeito da matriz na análise.

Uma recuperação aceitável deve conter 80% dos analitos entre 50 e 120% e a análise em duplicata deve apresentar uma diferença relativa de até 25%.

Matriz fortificada em duplicata: a análise da matriz fortificada com os compostos orgânicos estudados em concentração conhecida expõe a exatidão do método, e sua duplicata a precisão do método, ambos com o efeito da matriz.

Uma recuperação aceitável deve conter 80% dos analitos entre 50 e 120% e a análise em duplicata deve apresentar uma diferença relativa de até 25%.

As médias das recuperações da análise em duplicata estão apresentadas na Tabela 14 para os pesticidas organoclorados, na Tabela 15 para os PCB e na Tabela 16 para os PBDEs.

Tabela 14: Recuperações médias dos pesticidas organoclorados (em matriz fortificada)

Composto	Rec. (%)	Composto	Rec. (%)
o,p'-DDE	106,3	γ-HCH	83,9
p,p'-DDE	101,8	δ-HCH	85,4
o,p'-DDD	90,1	Mirex	74,9
p,p'-DDD	94,9	α-Clordana	77,8
o,p'-DDT	104,5	γ-Clordana	83,5
p,p'-DDT	88,8	Oxiclordana	88,8
Aldrin	83,7	Heptacloro	81,1
Isodrin	80,2	Heptacloro Ep A	74,0
Dieldrin	78,6	Heptacloro Ep B	90,5
Endrin	83,3	HCb	90,6
α-HCH	91,7	α-Endosulfan	42,7
β-HCH	81,8	β-Endosulfan	87,0

Tabela 15: Recuperações médias dos PCBs (em matriz fortificada)

Composto	Rec. (%)	Composto	Rec. (%)	Composto	Rec. (%)
PCB 8	76,8	PCB 87	75,8	PCB 128	81,8
PCB 18	85,2	PCB 77	95,2	PCB 167	75,4
PCB 31	77,8	PCB 100	90	PCB 174	84
PCB 28	92,2	PCB 151	70	PCB 177	84,2
PCB 33	82,6	PCB 123	65,8	PCB 156	72,8
PCB 52	99,4	PCB 149	94,8	PCB 157	79
PCB 49	77	PCB 118	80,8	PCB 180	83,8
PCB 44	83,2	PCB 114	67,8	PCB 169	83,4
PCB 74	78,8	PCB 153	88,6	PCB 170	85,6
PCB 70	84,8	PCB 132	85,2	PCB 199	89
PCB 66	77	PCB 105	69,2	PCB 203	80,6
PCB 95	87,2	PCB 141	68,2	PCB 189	93,4
PCB 56/60	71	PCB 138	87,6	PCB 195	78
PCB 101	92,2	PCB 158	72,8	PCB 194	96,2
PCB 99	75,8	PCB 126	70,4	PCB 206	79,6
PCB 97	68,6	PCB 187	83,4	PCB 209	93
PCB 81	79	PCB 183	77,4		

Tabela 16: Recuperações médias dos PBDEs (em matriz fortificada)

Composto	Rec. (%)
BDE 28	77,2
BDE 47	70,6
BDE 99	71,6
BDE 100	68,8
BDE 153	67,6
BDE 154	74,8
BDE 183	92,0

Curva analítica: deve apresentar um coeficiente de correlação de Pearson maior ou igual a 0,995 para cada analito, portanto, ela deve apresentar linearidade na faixa de trabalho. Como forma de controle, durante as análises foram injetados padrões esporadicamente, sendo que a concentração não pode diferir em mais que $\pm 25\%$ do valor real da concentração.

Limite de detecção (LD): pode ser definido como a concentração mínima de um analito que pode ser detectado com 99% de confiança.

O limite de detecção foi calculado ao analisar sete replicatas de uma amostra, e seu resultado é obtido através da equação:

$$LD = t_{(n-1)} \times S$$

Onde:

t= valor de t-student com 99% de confiança

n= número de replicatas

S= Desvio padrão das concentrações dos analitos nas replicatas.

Limite de Quantificação (LQ): pode ser definido como a menor concentração do analito que pode ser medida.

Da mesma maneira que o LD, o limite de quantificação foi calculado através de uma equação utilizando o desvio padrão de sete replicatas de uma amostra:

$$LQ = 10 \times S$$

Onde:

S= Desvio padrão das concentrações dos analitos nas replicatas.

Os limites de detecção e quantificação dos analitos, em gordura subcutânea de toninhas, estão apresentados nas Tabelas 17 (pesticidas organoclorados), 18 (PCBs) e 19 (PBDEs).

Tabela 17: Limites de Detecção e Quantificação dos pesticidas organoclorados em blubber (em ng g⁻¹)

Composto	LD	LQ	Compostos	LD	LQ
o,p'-DDE	0,28	0,76	γ-HCH	1,65	4,45
p,p'-DDE	1,62	4,36	δ-HCH	0,71	1,92
o,p'-DDD	0,71	1,92	Mirex	1,89	5,09
p,p'-DDD	0,54	1,44	α-Clordana	0,31	0,84
o,p'-DDT	0,99	2,68	γ-Clordana	0,80	2,17
p,p'-DDT	0,59	1,58	Oxiclordana	0,45	1,22
Aldrin	0,80	2,17	Heptacloro	0,82	2,20
Isodrin	0,34	0,91	Heptacloro Ep A	0,34	0,93
Dieldrin	0,50	1,34	Heptacloro Ep B	0,51	1,38
Endrin	0,62	1,66	HCB	0,50	1,34
α-HCH	0,77	2,08	α-Endosulfan	0,21	0,57
β-HCH	0,88	2,37	β-Endosulfan	0,27	0,74

Tabela 18: Limites de Detecção e Quantificação dos PCBs em blubber (em ng g⁻¹)

Composto	LD	LQ	Composto	LD	LQ
PCB 8	0,37	1,01	PCB 128	1,15	3,10
PCB 18	0,21	0,57	PCB 132	5,02	13,54
PCB 28	0,54	1,47	PCB 138	3,94	10,63
PCB 31	0,61	1,63	PCB 141	0,72	1,94
PCB 33	0,24	0,65	PCB 149	1,06	2,86
PCB 44	0,39	1,05	PCB 151	0,22	0,60
PCB 49	0,29	0,77	PCB 156	0,70	1,90
PCB 52	0,43	1,17	PCB 157	0,26	0,70
PCB 56/60	0,31	0,84	PCB 158	0,56	1,52
PCB 66	1,19	3,20	PCB 167	0,74	2,00
PCB 70	0,24	0,64	PCB 169	0,67	1,80
PCB 74	0,26	0,70	PCB 170	1,46	3,94
PCB 77	1,01	2,73	PCB 174	0,78	2,09
PCB 81	1,06	2,85	PCB 177	0,50	1,35
PCB 87	1,07	2,89	PCB 180	2,95	7,95
PCB 95	0,99	2,68	PCB 183	0,46	1,24
PCB 97	0,43	1,15	PCB 187	0,70	1,88
PCB 99	0,77	2,07	PCB 189	0,86	2,31
PCB 100	1,08	2,90	PCB 194	0,98	2,64
PCB 101	1,05	2,84	PCB 195	0,53	1,42
PCB 105	0,51	1,37	PCB 199	0,38	1,04
PCB 114	0,46	1,23	PCB 203	0,77	2,08
PCB 118	1,41	3,80	PCB 206	0,71	1,91
PCB 123	1,83	4,93	PCB 209	0,20	0,54
PCB 126	0,50	1,36			

Tabela 19: Limites de Detecção e Quantificação dos PBDEs em blubber (em ng g⁻¹)

Composto	LD	LQ
BDE 28	0,56	1,52
BDE 47	0,89	2,40
BDE 99	1,45	3,92
BDE 100	1,08	2,91
BDE 153	1,58	4,27
BDE 154	0,94	2,53
BDE 183	1,71	4,60

Material de referência certificado (MRC): O material de referência contém analitos de interesse em uma matriz igual ou similar à de trabalho e acompanha esse material um certificado que declara o valor da concentração dos analitos contidos nessa amostra. Esse certificado apresenta a concentração acompanhada por uma incerteza para um nível de confiança estabelecido e mostra a rastreabilidade da obtenção desses valores.

O MRC usado nesse trabalho foi o SRM1945®, da NIST, e consiste de gordura de baleia com pesticidas, PCBs e PBDEs de concentrações conhecidas e certificadas.

Recuperação: A recuperação do surrogate (PCB 103) é calculada com relação ao padrão interno (TCMX), sendo que ela tem que estar entre 50 e 120%.

Intercomparação: Desde 1989 o LabQOM, participa anualmente dos exercícios de intercomparação em diversas matrizes, promovido pelo Marine Environment Laboratory da Agência Internacional de Energia Atômica (Mônaco).

O êxito nesses exercícios, juntamente com os fatores supracitados corroboram a validação da metodologia adotada para as diversas análises executadas nesse laboratório.

Tratamento estatístico

Para testar a aderência à normalidade foi usado o Teste de Shapiro-Wilks. As comparações dos dados (entre sexo e maturidade) foram feitas com os testes de Mann-Whitney quando comparado dois grupos e Kruskal-Wallis ao comparar mais de dois grupos. No caso das análises não paramétricas entre amostras independentes com apenas um grupo apresentando distribuição normal, todos os grupos foram normalizados por $\log(X+1)$ (Miller & Miller, 2002).

As correlações entre concentração dos contaminantes e a idade e peso dos indivíduos foram feitas por correlação de Spearman; sendo que foram consideradas: com forte correlação quando $\rho > 0,7$, moderada correlação quando $0,3 < \rho < 0,7$ e fraca correlação quando $\rho < 0,3$ (Miller & Miller, 2002).

Os testes foram feitos com auxílio do software Assistat, enquanto as correlações com o uso do software Statext. Todos feitos com um nível de 5% de significância.

A estatística descritiva detalhada dos grupos está apresentada nos anexos.

Resultados e Discussão

Pops em tecido subcutâneo de toninhas capturadas em Cananéia

Os resultados das análises dos organoclorados em gordura subcutânea de *Pontoporia blainvillei* estão expressos em peso úmido, sendo que os DDTs compreendem a soma de *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDT e *p,p'*-DDT, os *drins* referem-se a soma de aldrin, dieldrin, endrin e isodrin, os HCHs a soma dos isômeros α -HCH, β -HCH, γ -HCH e δ -HCH, as clordanas a soma de α -clordana, γ -clordana, oxiclordana, heptacloro, heptacloro epóxido A e heptacloro epóxido B, e o endosulfan refere-se a soma do α -endosulfan e β -endosulfan.

As concentrações de PCBs referem-se à soma dos 51 congêneres analisados, e dos PBDEs correspondem a soma dos sete congêneres analisados.

As concentrações dos POPs, comprimentos totais e porcentagens de lipídios nas amostras de tecido subcutâneo de toninhas analisadas, bem como suas médias e medianas, estão apresentadas na Tabela 20.

Tabela 20: Concentrações obtidas (em ng g⁻¹), comprimentos totais (em cm) e lipídios (em %) das toninhas analisadas

	Intervalo	Média	Mediana	Desvio Padrão
PCBs	260-9241	1532	860	2058
DDTs	31,7-3063	537	310	627
Clordanas	10,2-423	64,0	38,3	73,0
PBDEs	3,36-257	38,4	22,0	50,2
Mirex	<LQ-286	30,7	16,9	47,4
Drins	6,59-121	25,2	19,3	19,4
HCB	2,21-42,0	9,51	8,52	5,9
HCHs	<LQ-69,4	7,59	<LQ	13,6
Endosulfan	0,599-27,7	6,22	3,72	6,43
Lipídios	67-99	82	81	7,9
Comprimento total	70-125	107	111	

Como podemos ver na Tabela 20, PCBs e DDTs exibem as maiores concentrações de POPs nas camadas de gordura das toninhas, refletindo o largo uso desses compostos químicos no Brasil.

Os PCBs foram os compostos encontrados com maior concentração, com $\bar{X} = 1532 \pm 2058$ ng g⁻¹, variando de 260 a 9241 ng g⁻¹. Logo após, o grupo com maior concentração obtida foram os DDTs, com $\bar{X} = 537 \pm 627$ ng g⁻¹, e variação de 31,71 a 3064 ng g⁻¹.

Com ordens de grandeza uma vez menor que os DDTs, e duas vezes menor que os PCBs, foram encontrados os PBDEs, o Mirex e os Drins. Já, o HCB, os HCHs e os Endosulfans, a concentração encontrada se deu por três ordens de grandeza de diferença em relação ao PCB.

O alto valor dos desvios-padrão ocorre devido à grande variabilidade biológica, idade, condição nutricional e sexo dos indivíduos, o que acarreta diretamente no tamanho do blubber e nas concentrações dos poluentes (O'Shea e Aguilar apud Aguilar e Borrel, 2001).

Bifenilos Policlorados (PCBs)

Breivik et al., 2002, afirmam que 97% de todo o PCB produzido foi utilizado no hemisfério norte, sendo o setor elétrico-eletrônico nacional o maior importador desse grupo de compostos. De acordo com Costa, 2000, é estimado que ainda exista no Brasil entre 250 e 300 mil toneladas de Ascarel (composto de 75% Aroclor 1254 e 25% de triclorobenzeno), além de quantidades incalculáveis de procedência clandestina, como exemplo, 20 toneladas encontradas pelo Ibama em 2010 no porto de Rio Grande-RS (Ecodebate, 2011).

As concentrações de PCBs variaram de 260 a 9241 ng g⁻¹, com $\bar{X} = 1532 \pm 2058$ ng g⁻¹. O maior valor foi encontrado na amostra PA-206, a qual pertence a uma fêmea de um ano, com 116 cm de comprimento e 8,2kg, estando, portanto em estado subnutrido. Já a amostra com a menor concentração de PCB foi a PA-203, um macho de apenas 77,4cm e 6,4kg.

A região onde se situa o complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape tem como principal atividade a agricultura, e baixíssima atividade industrial, o que resulta em baixas concentrações de PCBs, os quais são provenientes de regiões adjacentes, que aportam na região via transporte atmosférico, correntes marinhas e pela biota.

As concentrações médias das somas dos PCBs em machos maduros variaram de 749 a 9116 ng g⁻¹, tendo $\bar{X} = 2318 \pm 2598$ ng g⁻¹. A mediana encontrada foi de 1136 ng g⁻¹, evidenciando que as concentrações se encontram agrupadas em um menor patamar. Corroborando esse fato, a Figura 16, mostra que apenas duas amostras apresentaram valores de concentração acima de 3000 ng g⁻¹, sendo elas a PA-163 e PA-179. Exceto essas, todas outras amostras analisadas mantiveram um padrão de concentração próximo à concentração média.

Figura 16: Dispersão das concentrações de PCBs obtidas para as amostras de blubber de toninhas do sexo masculino no estágio maduro

As altas concentrações encontradas nas gorduras subcutâneas desses indivíduos estão correlacionadas com as idades dos mesmos. A amostra proveniente da toninha identificada como PA-179 foi a que apresentou a maior concentração de PCBs, e também é o indivíduo que apresenta a maior idade, 15 anos, evidenciando a acumulação em machos com a idade.

Porém, a amostra da toninha PA-215, referente a uma toninha com idade estimada em 10 anos, não apresentou concentração no nível das supracitadas. Essa não adequação evidencia a variabilidade que pode existir entre os animais marinhos.

As concentrações médias das somas dos PCBs em machos imaturos variaram de 260 a 1812 ng g⁻¹, tendo $\bar{X} = 776 \pm 378$ ng g⁻¹. O maior valor encontrado corresponde a uma amostra de blubber proveniente de um macho de idade não definida, porém, seu comprimento total era de 105,5 cm, valor mais alto entre os machos imaturos.

Frente a esses valores, sugere-se que este exemplar já estava próximo da maturidade sexual, visto que a concentração de PCBs encontrado nele é equivalente à encontrada em machos maduros. Na Figura 17 temos um gráfico mostrando a dispersão das concentrações obtida, e de maneira análoga a Figura 16, também existe uma tendência dos valores de concentração manterem-se próximos à média para os machos imaturos.

Figura 17: Dispersão das concentrações de PCBs obtidas para as amostras de blubber de toninhas do sexo masculino no estágio imaturo

As concentrações médias das somas dos PCBs em fêmeas imaturas variaram de 339 a 9242 ng g⁻¹, tendo $\bar{X} = 1785 \pm 2689$ ng g⁻¹. O maior valor de concentração de PCBs encontrado para fêmeas imaturas foi o *blubber* PA-206, referente a uma fêmea de um ano de idade, com peso de 8,2kg e 116 cm de comprimento total.

Para toninhas com esse comprimento espera-se um peso próximo ao dobro do possuído pelo exemplar PA-206. De maneira comparativa temos outro exemplar fêmea (PA-210), com 115 cm de comprimento total, e com peso igual a 15 kg. Portanto, a primeira estava em estágio de subnutrição, com

pouco gordura, fazendo com que ocorra uma concentração dos POPs nessa matriz.

A Figura 18 apresenta um gráfico de dispersão das concentrações obtidas para as fêmeas imaturas analisados nesse estudo. Nela podemos ver que de maneira análoga as figuras de dispersão supracitadas, as concentrações também tendem a estar dispostas próximas à média de concentração para esse grupo (com exceção da amostra PA-206).

Figura 18: Dispersão das concentrações obtidas de PCBs para as amostras de blubber de toninhas do sexo feminino no estágio imaturo

As concentrações de PCBs variaram de acordo com o sexo e a maturidade do indivíduo. Resultados obtidos por Madenjian, 2009, mostram que machos maduros possuem em média 34% a mais de contaminação por PCB que as fêmeas adultas, já que a taxa de crescimento do macho é mais baixa e, além disso, a fêmea elimina parte dos contaminantes na transferência via placenta ou amamentação (Bodiguel et al., 2009).

Os cetáceos metabolizam os PCBs via citocromo P450, o qual tem como sua função principal a oxigenação dos

compostos xenobióticos lipofílicos (Vaz & Penteado, 2001). Porém, de acordo com a estrutura molecular de cada composto (número de átomos de cloro na molécula e suas posições), cada congênera possui uma via metabólica diferente (Letcher et al. 2000), estando eles divididos em cinco grandes grupos: I - sem hidrogênios vicinais em *o,m* ou *m,p*; IIA - com hidrogênio vicinal em *m,p* e sem ou apenas um cloro em posição *orto*; IIB - com hidrogênio vicinal em *m,p* e dois cloros em posição *orto*; IIC - com hidrogênio vicinal em *m,p* e três cloros em posição *orto*; IIIA - sem hidrogênios vicinais em *m,p* e sem ou apenas um cloro em posição *orto*; IIIB - sem hidrogênios vicinais em *m,p* e dois ou mais átomos de cloro em posição *orto*. Na Tabela 21 estão apresentados os grupos, exemplos de PCB, e forma de metabolização.

Tabela 21: Grupos metabólicos dos PCBs e suas características

Grupo Metabólico	Descrição	Citocromo P450	PCBs
I	Sem H vicinal em <i>o,m</i> ou <i>m,p</i>	FB	153, 180, 187, 194, 199, 206, 209
IIA	Com H vicinal em <i>m,p</i> e ≤ 1 <i>o</i> -Cl	FB e MC	18
IIB	Com H vicinal em <i>m,p</i> e 2 <i>o</i> -Cl	FB	52, 101
IIC	Com H vicinal em <i>m,p</i> e 3 <i>o</i> -Cl	FB	95, 149
IIIA	Sem H vicinal em <i>m,p</i> e ≤ 1 <i>o</i> -Cl	MC e FB	28, 31, 66, 74, 105, 118, 156
IIIB	Sem H vicinal em <i>m,p</i> e ≥ 2 <i>o</i> -Cl	MC e FB	99, 128, 138, 170

Enzimas MC - tipo metilcolantreno; FB - tipo fenobarbital.
Adaptado de Weijs et al, 2009.

Os PCBs sem hidrogênios vicinais nas posições *meta*, *para* ou *orto*, *meta* não são metabolizados (Grupos I e IIIB), pois, a conversão metabólica dos organoclorados para metabólitos polares hidroxilados ou sulfonados é altamente

dificultada já que a presença de cloros nessas posições impede a introdução de oxigênio na molécula.

Como forma de avaliar a metabolização dos PCBs e a variação desses PCBs durante o crescimento do organismo foram feitas regressões lineares com a concentração de cada grupo (Figura 19). As concentrações médias foram correlacionadas com as encontradas em machos em função da idade dos organismos, sendo utilizados somente machos com idade igual ou superior a um ano (n=26).

Figura 19: Concentração PCBs versus Idade para os grupos de PCBs em amostras de *blubber* de toninhas do sexo masculino, com idade igual e superior a um ano (Grupo II representa os grupos IIA, IIB e IIC devido às semelhanças na metabolização)

De acordo com a Figura 19, pode se ver que os grupos I e IIIB, além de estarem em maiores concentrações, apresentam as maiores inclinações das retas (188,7 para Grupo I e 144,37 para Grupo IIIB), o que significa que quanto maior a idade do indivíduo maior será variação da concentração (persistência e bioacumulação). O inverso ocorre nos grupos II e IIIA, os quais são mais facilmente metabolizados pelos cetáceos, tendo inclinações na reta com

menores valores (62,468 para o grupo II e 34,566 para o grupo IIIA).

Perfil semelhante foi encontrado por Leonel, 2007, inclusive no maior valor para o grupo I, concluindo que apesar de ambos os grupos serem persistentes, o grupo IIIB seria menos bioacumulativo que o grupo I.

A Figura 20 e a Tabela 22 apresentam a contribuição de cada classe de PCBs, sendo a divisão feita pelo número de cloros ligados à molécula.

Figura 20: Porcentagem relativa dos PCBs de acordo com o número de cloros na molécula, em machos e fêmeas de toninhas de Cananéia.

Tabela 22: Concentração e Porcentagem relativa dos PCBs

N° Cls	Geral		Machos Maduros		Machos Imaturos		Fêmeas Imaturas	
	Σ PCBs	Porc.	Σ PCBs	Porc.	Σ PCBs	Porc.	Σ PCBs	Porc.
	ng g ⁻¹	Rel.	ng g ⁻¹	Rel.	ng g ⁻¹	Rel.	ng g ⁻¹	Rel.
2C1	1,66	0%	1.31	0%	2.10	0%	1,32	0%
3C1	9,97	1%	10.5	0%	10.1	1%	8,80	0%
4C1	44,9	3%	51.2	2%	34.5	4%	56,1	3%
5C1	289	19%	383	17%	160	21%	406	23%
6C1	802	52%	1223	53%	392	51%	947	53%
7C1	326	21%	568	24%	140	18%	308	17%
8C1	53,4	3%	71.7	3%	37.3	5%	55,9	3%
9C1	2,09	0%	5.10	0%	0.00	0%	1,37	0%
10C1	1,73	0%	4.41	0%	0.00	0%	0,81	0%

As moléculas predominantes de PCBs encontradas nas amostras analisadas foram as hexacloradas, seguidas por heptacloradas e pentacloradas, sendo que a soma desses três grupos resulta em mais de 90% de todos os PCBs encontrados. Resultados semelhantes foram encontrados por Yogui et al. 2003, Weijs et al. 2009, Webster et al. 2011, Park et al. 2010, entre outros pesquisadores.

O motivo para encontrarmos esse perfil acumulativo ocorre devido esse grupo de moléculas ter maior lipofilicidade, menor volatilidade e uma maior resistência à biodegradação. Storelli et al., 2004, ainda afirmam que a proporção de compostos com 6 ou mais cloros tende a aumentar conforme aumenta o nível trófico da espécie na cadeia alimentar, sendo esses compostos mais resistentes à degradação microbiana no ambiente.

De acordo com Mayes et al., 1998, as misturas técnicas mais produzidas nos EUA entre 1958 e 1977 foram: Aroclor 1016 (12.88%), Aroclor 1242 (51,67%), Aroclor 1254 (15,2%) e Aroclor 1260 (10,61%). As proporções dessas misturas estão apresentadas na Figura 21.

Figura 21: Padrão de distribuição dos grupos de PCBs (%) nas misturas técnicas mais produzidas entre os anos de 1958-1977 (Mayes et al., 1998)

As proporções específicas de congêneres nas misturas técnicas diferem das encontradas no ambiente devido aos fatores de acumulação diferenciado nos organismos expostos e aos processos ambientais que causam o fracionamento e modificação dos PCBs mais biodegradáveis.

A comparação entre sexo e maturidade é apresentada a Figura 22, a qual mostra a contribuição dos grupos com dois e três cloros, quatro e cinco cloros, seis e sete cloros e oito e nove cloros ligados à molécula.

Figura 22: Padrão de distribuição dos PCBs (%) agrupados por cloração das moléculas em fêmeas imaturas, machos imaturos e maduros.

De acordo com os testes estatísticos, o grupo de dados dos machos maduros é diferente dos machos imaturos, isso ocorre devido à maior idade dos indivíduos adultos, consequentemente, maior tempo para bioacumular os compostos hidrofóbicos. Já, a comparação entre o grupo de dados dos machos maduros e fêmeas imaturas apresenta que são dados iguais, sem diferenças significativas; esse resultado, com grupo de dados de valores relativamente altos ocorre devido as fêmeas estarem com idades próximas à maturidade, com um ou dois anos. Os resultados dos testes entre os grupos de dados dos machos imaturos e fêmeas imaturas também foram de igualdade.

A comparação entre os machos maduros, machos imaturos e fêmeas imaturas teve como resultado uma diferença entre esses três grupos de dados. A correlação entre idade e concentração dos PCBs ocorre de forma moderada ($p=0,5612$). O mesmo ocorre com a correlação entre o peso a concentração ($p=0,3807$) e a correlação entre o comprimento total e a concentração ($p=0,5159$).

Entre os indivíduos maduros e imaturos houve uma diferença no padrão de acumulação dos PCBs, tendo uma leve diferença na acumulação de compostos mais pesados no caso dos machos maduros.

Essa diferença ocorre devido a maior persistência de alguns PCBs, como já foi descrito anteriormente, portanto, os indivíduos com maior idade tendem a acumular compostos mais pesados, como os hexaclorados e heptaclorados. A diferença na porcentagem desses grupos de compostos é de 6% para as fêmeas imaturas e de 8% para machos imaturos. Entre os grupos tetraclorados e pentaclorados, também existe uma diferença entre a maturidade, tendo os imaturos uma carga 6% maior desses grupos que os maduros.

Os congêneres de PCBs predominantes nas amostras foram, em ordem decrescente, o 132/153 > 138 > 180 > 149, representando mais de 50% dos PCBs encontrados. Resultados como esse são semelhantes na maioria dos estudos envolvendo mamíferos aquáticos (Alonso, 2008; Park et al., op. cit.; Yogui et al., 2003; Weijs et al., op. cit.; entre outros).

As concentrações médias de todos os PCB analisados estão apresentadas na Tabela 23 e na Figura 23.

Tabela 23: Concentrações médias (em ng g⁻¹) de cada um dos congêneres de PCBs analisados

PCB	Concentração	PCB	Concentração	PCB	Concentração
PCB 8	1,66	PCB 99	62,9	PCB 158	18,7
PCB 18	1,95	PCB 100	17,2	PCB 167	7,25
PCB 28	4,19	PCB 101	68,1	PCB 169	<LQ
PCB 31	1,94	PCB 105	17,2	PCB 170	60,5
PCB 33	1,89	PCB 114	0,00	PCB 174	12,2
PCB 44	3,60	PCB 118	79,0	PCB 177	23,5
PCB 49	6,29	PCB 123	13,8	PCB 180	112
PCB 52	18,1	PCB 126	3,87	PCB 183	27,5
PCB 56/60	0,65	PCB 128	22,5	PCB 187	89,4
PCB 66	6,09	PCB 138	239	PCB 189	0,90
PCB 70	3,73	PCB 141	6,99	PCB 194	11,0
PCB 74	6,24	PCB 132/153	389	PCB 195	3,55
PCB 77	0,14	PCB 149	94,5	PCB 199	29,4
PCB 81	0,09	PCB 151	12,3	PCB 203	9,43
PCB 87	9,39	PCB 153	172	PCB 206	2,09
PCB 95	12,9	PCB 156	7,27	PCB 209	1,73
PCB 97	5,48	PCB 157	4,82

Figura 23: Gráfico com as concentrações médias de cada congênere de PCB estudado (em ng g^{-1})

Os PCBs 132/153, 138, e 180 foram os congêneres com maior concentração nos indivíduos por terem um alto LogKow e estruturas difíceis de metabolizar, além disso, eles são especialmente encontrados em mamíferos marinhos (Boon et al., 1997; Law et al., 1995; Storelli & Marcotrigiano, 2003).

Pesticidas organoclorados

As concentrações de DDTs variaram de 31,7 a 3063 ng g⁻¹, com $\bar{X} = 537 \pm 627$ ng g⁻¹. O maior valor foi encontrado na amostra PA-163, a qual se trata de um indivíduo macho, com dez anos, sendo ele o que também apresentou maior comprimento entre os exemplares desse sexo. No outro extremo, com concentração de DDTs igual a 31,7 ng g⁻¹, está a amostra PA-180, sendo ela pertencente a um macho com idade estimada em 0,5 anos. Esses resultados condizem com a persistência e bioacumulação dos DDTs.

Leonel et al. 2010, ao analisar gorduras de toninhas coletadas no sul do Brasil no período de 1994 até 2004, verificou que as concentrações de pesticidas têm tido uma leve diminuição, e que o aumento da razão PCBs/DDTs sugere que a entrada de DDTs no meio ambiente está sendo menor que a entrada dos PCBs. A razão encontrada pelos autores, para $\sum \text{DDT} / \sum \text{PCB}$ foi de 0,2 em cetáceos do Rio Grande do Sul em uma região com significantes fontes de PCBs próximos a região costeira.

No presente trabalho a razão $\sum \text{DDT} / \sum \text{PCB}$ foi de 0,35, evidenciando maior proporção de DDTs em Cananéia do que no trabalho supracitado, região que possui como principal atividade o setor primário, e por ter uma das áreas de Mata Atlântica mais preservada do país se tornou foco de insetos (malária e doença de Chagas) fazendo com que grandes quantidades de pesticidas fossem usadas no local, atingindo

assim, por lixiviação, o complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape.

Essa razão podia evidenciar o setor característico de uma região (agrário ou industrial), já que o DDT foi usado na agricultura e o PCB na indústria. Valores baixos (<1) indicavam predomínio de contaminação industrial, e valores altos (>1) de contaminação relacionada à utilização de organoclorados na agricultura (Vetter et al., 1996). Yogui et al. 2003, encontram valores de $\Sigma\text{DDT}/\Sigma\text{PCB}=6,5$ na região de Cananéia e $\Sigma\text{DDT}/\Sigma\text{PCB}=0,31$ na região da Praia Grande. Porém, o decréscimo da razão entre DDT e PCBs é decorrente de um aumento das concentrações de PCB e uma diminuição das concentrações de DDTs, o qual não é mais usado desde o ano de 1985.

Corroborando o declínio dos DDTs e a liberação de PCBs no meio ambiente, a Figura 24 apresenta as concentrações encontradas por Yogui, 2002, em uma toninha fêmea imatura de Cananéia e os valores encontrados nesse estudo para a concentração média de PCBs em toninhas fêmeas imaturas.

Figura 24: Valores das concentrações de PCB e DDT encontrados por Yogui, 2002 e no presente estudo, para toninhas fêmeas imaturas de Cananéia.

Pode-se observar um declínio da concentração de DDTs, e um aumento da concentração de PCBs, sendo que a toninha analisada por Yogui foi coletada em 1999, e as coletadas nesse estudo foram entre os anos de 2005 e 2006.

A concentração de DDTs nas toninhas machos maduros analisados tem $\bar{X} = 868 \pm 805$ ng g⁻¹, variando de 252 a 3064 ng g⁻¹. A Figura 25 apresenta um gráfico de dispersão dos valores de concentração média para os DDTs em machos maduros, a qual aponta que as amostras que apresentaram maiores concentrações foram a PA-163, PA-179 e a PA-174, sendo esses, além da PA-215 (944 ng g⁻¹), representantes com maiores idades.

Figura 25: Dispersão das concentrações de DDTs obtidas para as amostras de blubber de toninhas do sexo masculino no estágio maduro

Fato semelhante ocorreu com os machos imaturos, o qual apresentou $\bar{X} = 294 \pm 287$ ng g⁻¹, com variação de 32 a 1388 ng g⁻¹, tendo esse maior valor referente ao exemplar que apresentou maior comprimento entre os eles (PA-225). A Figura 26 mostra a dispersão das concentrações de DDTs nos indivíduos machos imaturos.

Figura 26: Dispersão das concentrações de DDTs obtidas para as amostras de blubber de toninhas do sexo masculino no estágio imaturo

A concentração encontrada para as fêmeas imaturas foi $\bar{X} = 485 \pm 610 \text{ ng g}^{-1}$, com variação de 150 a 2156 ng g^{-1} . De acordo com a Figura 27, a qual mostra a dispersão das concentrações de DDTs nas fêmeas, podemos observar que a amostra que apresentou maior concentração foi a PA-206, a mesma que apresentou resultados de PCBs altamente elevados.

Figura 27: Dispersão das concentrações de DDTs obtidas para as amostras de blubber de toninhas do sexo feminino no estágio imaturo

O comportamento de acumulação em indivíduos com maior idade e/ou comprimento ocorre da mesma forma que dos PCBs, já que os DDTs possuem persistência similar. O ρ de Pearson encontrado foi de 0,5086, sugerindo moderada correlação entre a idade e a concentração dos DDTs. Correlação semelhante foi encontrada para peso ($\rho=0,4049$) e

comprimento total ($p=0,4956$), já que ambos estão diretamente ligados com a idade dos indivíduos.

Na Figura 28 podemos ver a tendência de acumulação de p,p'-DDE em relação a idade das toninhas.

Figura 28: Concentração de pp'-DDE versus Idade em amostras de blubber de toninhas do sexo masculino, com idade igual e superior a um ano

A relação de bioacumulação com a idade foi feita com base na concentração de p,p'-DDE (maior contribuinte entre os DDTs) pois esse composto é o resultado da metabolização do p,p'-DDT. A contribuição de DDTs e seus metabólitos podem ser vistas na Figura 29.

Figura 29: Distribuição de DDT e seus metabólitos nas toninhas analisadas

Esse perfil de distribuição, onde existe uma maior contribuição de p,p'-DDE, é encontrado por vários autores (Alonso, op. cit.; Yogui et al. 2003, 2010; Lailson-Brito et al., 2007; Karuppiah et al., 2005; Leonel et al. 2010; entre outros). De acordo com Clark (op. cit.), 80% dos DDTs nos organismos marinhos está na forma de DDE; presumivelmente, quase todo ele derivado da degradação do DDT, sendo que a mistura técnica de DDTs era formada por 75% de p,p'-DDT, 15% de o,p'-DDT, 5% de p,p'-DDE, < 0,5% de o,p'-DDE, < 0,5% p,p'-DDD e < 0,5% o,p'-DDD (WHO, 1979).

De acordo com essas características foi usada a razão de p,p'-DDE/ Σ DDT, a qual pode ser usada para traçar a entrada cronológica de DDT no meio ambiente (Aguilar, 1984 *apud* Yogui, 2003). Valores maiores que 0,6 indicam um aporte antigo de DDT e valores abaixo dessa relação indicam um aporte recente. Leonel (2007) constatou um aumento dessa razão de 0,66 em 1994 para 0,79 em 2004, evidenciando um aumento do p,p'-DDE (com consequente diminuição da concentração de p,p'-DDT). No presente trabalho, o valor da razão de p,p'-DDE/ Σ DDT calculada foi de 0,83, corroborando com o uso antigo do DDT técnico na agricultura, devido a proibição do mesmo em 1985.

Por outro lado, o outro constituinte da mistura técnica, o o,p'-DDT, tem uma estabilidade maior que o seu isômero p,p'-DDT, sendo que a degradação dele ocorre principalmente pela via reductiva, formando o o'p-DDT (Yogui et al., 2010).

A Tabela 24 mostra os valores médios das concentrações médias para os DDTs analisados em toninhas.

Tabela 24: Concentração e Porcentagem relativa dos DDTs

	Geral		Machos Maduros		Machos Imaturos		Fêmeas Imaturas	
	Conc. ng g ⁻¹	Porc. Rel.	Conc. ng g ⁻¹	Porc. Rel.	Conc. ng g ⁻¹	Porc. Rel.	Conc. ng g ⁻¹	Porc. Rel.
op'-DDE	2,22	0%	2,64	0%	1,82	1%	2,31	0%
pp'-DDE	415	77%	693	80%	211	72%	367	76%
op'-DDD	17,1	3%	21,2	2%	12,7	4%	19,5	4%
pp'-DDD	36,8	7%	51,2	6%	27,0	9%	32,7	7%
op'-DDT	19,5	4%	30,5	4%	9,74	3%	21,3	4%
pp'-DDT	46,5	9%	68,4	8%	30,8	10%	42,0	9%

Os grupos de dados dos machos maduros com os outros dois grupos, machos imaturos e fêmeas imaturas, foram considerados diferentes, tal resultado corrobora o fato da acumulação dos DDTs com a idade dos indivíduos. Já, ao comparar o grupo de dados dos machos imaturos com fêmeas imaturas não foram encontradas diferenças.

As concentrações de clordanas variaram de 10,1 a 423 ng g⁻¹, com $\bar{X} = 64,0 \pm 73,0$ ng g⁻¹. O maior valor foi encontrado na amostra PA-206, a qual apresentou altos níveis para os compostos acima discutidos.

Houve diferenças significativas apenas entre os machos maduros e machos imaturos. Entre os machos maduros e as fêmeas imaturas, e entre os machos imaturos e as fêmeas imaturas, não houve diferenças.

Entre as clordanas, a α -clordana foi a que apresentou maior concentração, com uma proporção de 67% de todas as clordanas analisadas. As outras clordanas foram encontradas com as seguintes proporções: 12% para a γ -clordana; 10% para a oxiclordana; 5% para o heptacloro; 4% para o heptacloro epóxido A e 2% para o heptacloro epóxido B. Com

relação às proporções, não houve variação entre sexo ou maturidade.

O mirex foi muito utilizado na região de Cananéia para o controle de formigas (Yogui et al., 2003), sendo a concentração encontrada para o mesmo $\bar{X} = 30,7 \pm 47,4$ ng g⁻¹, com variação de <LQ até 286 ng g⁻¹. Um total de seis amostras obtiveram uma concentração menor que o limite de quantificação, sendo que todas elas correspondiam a exemplares com 1 ano ou menos.

Esse fato, juntamente com a Figura 30, a qual apresenta a correlação polinomial entre o mirex e a idade, e corroboram a afirmação de que o mirex está entre um dos compostos mais persistentes e mais estáveis entre os estudados devido ao grande número de cloro ligados à molécula.

Figura 30: Regressão polinomial de segundo grau das concentrações de Mirex versus a idade dos exemplares de toninhas analisados

O ρ de Pearson para o Mirex, correlacionando a idade versus as concentrações, foi o que apresentou maior, com $p=0,6579$, reflexo de toda essa alta bioacumulação.

Os únicos grupos de dados que apresentaram igualdade estatística nas concentrações foram entre os machos imaturos e fêmeas imaturas. Ao comparar o grupo de dados dos machos maduros com os machos e fêmeas imaturas foram encontradas diferenças significativas, ou seja, elas não pertencem à mesma distribuição. Esses fatos são também reflexos da alta bioacumulação do Mirex nos organismos.

A concentração encontrada para o grupo dos drins foi $\bar{X} = 25,2 \pm 19,4$ ng g⁻¹, variando de 6,59 a 120 ng g⁻¹, sendo que o exemplar que apresentou maior concentração foi novamente a amostra PA-206. Os únicos grupos de dados que apresentaram diferenças estatísticas nas concentrações foram entre os machos adultos e machos imaturos.

O isodrin esteve presente com concentração acima do LQ em apenas quatro amostras, enquanto o aldrin, que é metabolizado em plantas e animais biotransformando-se em dieldrin, foi encontrado em apenas uma delas. A molécula encontrada predominante foi o endrin, com contribuição de 53% do peso da somatória total de drins. O dieldrin, que é um metabólito do aldrin, contribuiu com 46% na soma dos drins. A concentração encontrada para dieldrin foi de $\bar{X} = 11,7 \pm 8,38$ ng g⁻¹.

O hexaclorobenzeno, HCB, foi encontrado com duas ordens de grandeza menor que os DDTs, com concentração $\bar{X} = 9,15 \pm 5,92$ ng g⁻¹. Além de ser um composto mais suscetível à degradação do que os DDTs e PCBs (Calamari et. al., 1991), a alta volatilidade desse composto contribui para que o mesmo não apresente grandes concentrações em regiões tropicais (Tanabe, 2002). Os únicos grupos de dados que apresentaram diferenças estatísticas nas concentrações foram entre os machos adultos e machos imaturos.

As concentrações de ciclohexanos, HCHs, variaram de <LQ a 69,4 ng g⁻¹, com $\bar{X} = 7,59 \pm 13,6$ ng g⁻¹. Dentre os isômeros de HCH estudados, o α -HCH e o δ -HCH não foram detectados acima do LQ para nenhuma amostra. A ausência do isômero α -HCH e presença do isômero γ -HCH supõem a utilização do lindano (γ -HCH) ao invés do produto técnico (o qual possui maior proporção de α -HCH).

Os únicos grupos de dados que apresentaram diferenças estatísticas nas concentrações foram entre os machos adultos e machos imaturos. Ao comparar a distribuição dos isômeros nos gêneros foram encontradas diferenças. A figura 31 mostra a distribuição dos isômeros (γ -HCH e β -HCH) em machos e fêmeas, sendo possível observar que houve diferenças na acumulação desses isômeros. As fêmeas apresentaram maior proporção da forma beta, a qual é produto da biodegradação dos HCHs, sendo ela mais persistente e bioacumulativa (Tanabe et al., 1997). Esse perfil pode sugerir que as fêmeas tenham uma maior capacidade de degradação enzimática de HCHs que os machos.

Figura 31: Proporções dos isômeros γ -HCH e β -HCH encontrados para toninhas machos e fêmeas

O endosulfan foi encontrado com $\bar{X} = 6,22 \pm 6,43$ ng g⁻¹. Os únicos grupos de dados que apresentaram diferenças estatísticas nas concentrações foram entre os machos adultos e machos imaturos. Entre os dois isômeros, o α -endosulfan esteve em menor proporção que o β -endosulfan, tendo contribuição de 14% do primeiro e 86% do segundo.

Éteres difenilos polibromados

Os PBDEs têm sido introduzidos em largas quantidades no ambiente, seja por esgotos ou deposição atmosférica, sendo que as concentrações tem ultrapassado os valores observados para PCBs e DDTs nos países desenvolvidos (Ross et al, 2009). A concentração média de PBDEs encontrados em toninhas capturadas acidentalmente na região de Cananéia foi $\bar{X} = 38,4 \pm 50,2$ ng g⁻¹, com variação de 3,37 a 257 ng g⁻¹. O valor superior é referente à amostra PA-206, sendo a mesma que apresentou maiores valores para PCBs e alguns pesticidas. Já o valor inferior, referente à amostra PA-204, se trata de um macho, com idade estimada em menor de um ano sendo que esse exemplar apresentou o menor comprimento e o menor peso entre as toninhas analisadas.

As concentrações médias das somas dos PBDEs em machos maduros variaram de 14,2 a 216 ng g⁻¹, com $\bar{X} = 53,2 \pm 56,4$ ng g⁻¹. Os dois maiores valores, os quais possuem valor acima da $\bar{X} + \sigma$ são referentes às amostras PA-163 e PA-179, referentes aos machos maduros mais velhos, com idades de 10 e 15 anos, respectivamente.

As concentrações médias das somas dos PBDEs em machos imaturos variaram de 3,36 a 53,3 ng g⁻¹, com $\bar{X} = 20,6 \pm 14,7$ ng g⁻¹. As concentrações médias das somas dos PBDEs em fêmeas imaturas variaram de 7,62 a 257 ng g⁻¹, com $\bar{X} = 50,4 \pm 75,6$ ng g⁻¹.

Foi encontrada diferença significativa somente ao comparar os grupos de dados dos machos maduros e machos imaturos. A comparação do grupo de dados dos machos maduros e fêmeas imaturas foi dada como igual já que as fêmeas apresentaram idades próximas à maturidade.

A correlação entre concentração e PBDEs foi moderada, com $p=0,5078$. Na Figura 32, onde está apresentada a concentração total de PBDEs *versus* idade dos indivíduos, pode ser visto uma correlação positiva entre a concentração e a idade, quanto maior a idade do indivíduo maior será sua concentração de PBDEs totais.

Figura 32: Concentração PBDEs *versus* Idade para os grupos de PBDEs em amostras de blubber de toninhas do sexo masculino, com idade igual e superior a um ano

A Tabela 25 apresenta os valores de concentrações médias para os grupos de machos maduros, machos imaturos e fêmeas, agrupados pelo número de bromo ligado à molécula. A Figura 33, mostra a contribuição de cada grupo (separados por bromação).

Tabela 25: Concentração e Porcentagem relativa dos PBDEs

N° Cls	Geral		Machos Maduros		Machos Imaturos		Fêmeas Imaturas	
	Σ PBDE	Porc.	Σ PBDE	Porc.	Σ PBDE	Porc.	Σ PBDE	Porc.
	ng g ⁻¹	Rel.	ng g ⁻¹	Rel.	ng g ⁻¹	Rel.	ng g ⁻¹	Rel.
3Br	0,08	0%	0	0%	0,17	1%	0	0%
4Br	26,0	68%	34,6	65%	13,8	67%	36,9	73%
5Br	10,9	28%	17,5	33%	5,83	28%	10,3	21%
6Br	0,81	2%	0,82	2%	0,37	2%	1,69	3%
7Br	0,58	2%	0,28	1%	0,40	2%	1,45	3%

Figura 33: Porcentagem relativa dos PBDEs de acordo com o número de cloros na molécula, em machos e fêmeas de toninhas de Cananéia

Considerando por nível de bromação, a maior acumulação ocorreu nos compostos tetrabromados e pentabromados, sendo que ambos somam 96% de todos os PBDEs encontrados. A Figura 34 mostra a concentração tetra-BDE e penta-BDE versus idade, sendo que os coeficientes angulares foram de 7,2 e 4,3, respectivamente para tetra-BDE e penta-BDE, concluindo que a acumulação e persistência foram maiores para os compostos tetrabromados.

Figura 34: Concentração PBDEs versus Idade para os tetraBDE e pentaBDE em amostras de blubber de toninhas do sexo masculino, com idade igual e superior a um ano

A explicação para esse fato está nos congêneres integrantes desses grupos. O grupo com quatro bromos é representado pelo BDE-47, enquanto o grupo dos pentabromados é representado pelos BDE-99 e BDE-100. Os valores de concentração para eles, e para os outros PBDEs analisados estão na Tabela 26.

Tabela 26: Concentrações médias e seus desvios-padrão dos congêneres de PBDEs analisados

PBDE	Média (ng g ⁻¹)	Desvio padrão (ng g ⁻¹)
BDE 28	0,08	0,37
BDE 47	26,0	35,4
BDE 99	4,73	9,11
BDE 100	6,19	6,95
BDE 153	0,10	0,68
BDE 154	0,71	2,00
BDE 183	0,58	2,48

Os congêneres de PBDEs predominantes nas amostras foram, em ordem decrescente, o 47 > 100 > 99 > 154 > 183 > 153 > 28, reflexo do uso da mistura técnica de penta-BDE (Fair et al., 2010). Esse perfil de proporções encontradas foi muito semelhante com outros estudos feitos no Brasil

(Dorneles et al., 2010) e em outras regiões do mundo (de Wit et al., 2006).

Em mamíferos marinhos o BDE-47 tende a ser o congênere predominante não somente pelo maior uso da mistura técnica penta-BDE, mas também devido ao fato do BDE-99 sofrer a perda de um bromo biotransformando-se no BDE-47 nesse compartimento. Tal degradação também ocorre com o BDE-183, o qual é biotransformado em BDE-154, resultando assim em baixas concentrações desse composto heptabromado, além do fato da mistura octa-BDE não ter sido usada no Brasil (Stapleton et al. op. cit., Dorneles et al., op. cit.)

Correlação entre os POPs

Foram encontradas fortes correlações entre os PCBs vs DDT ($p=0,7581$), PBDE vs DDT ($p=0,6946$) e principalmente entre PCB vs PBDE ($p=0,8988$). Essas fortes correlações ocorrem devido às características em comum desses compostos (bioacumulação e biomagnificação). No caso dos PCBs e PBDEs, além das características físicas e químicas ainda existe a semelhança estrutural das moléculas pertencentes a esses dois grupos.

Conclusão

Foi observada a ocorrência de diversos poluentes orgânicos persistentes em toninhas (*Pontoporia blainvillei*) do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, litoral sul do Estado de São Paulo. Dentre eles o que esteve em maior concentração foi o grupo dos PCBs, com uma ordem de grandeza maior que os DDTs. Com uma ordem de grandeza menor que os DDTs foram encontrados as clordanas, PBDEs, mirex e os drins. HCB, HCHs e endosulfan foram encontrados em um nível mais baixo, com duas ordens de grandeza menor que os DDTs.

Foram encontradas diferenças significativas para as concentrações dos POPs estudados em machos maduros e machos imaturos, sendo a exceção somente o HCH, devido à sua baixa bioacumulação. De outra forma, foram encontradas igualdades significativas para os grupos de dados entre os machos maduros e fêmeas imaturas, pois as fêmeas apresentaram idades próximas à maturidade, refletindo em maiores níveis de contaminantes, as exceções desse caso foram o DDT e o Mirex (compostos com alta bioacumulação). Nas comparações entre os grupos de dados dos machos imaturos e fêmeas imaturas, todos os POPs tiveram igualdades estatísticas.

Foram encontradas correlações positivas moderadas entre os compostos estudados com a idade dos exemplares, evidenciando a bioacumulação desses compostos nas toninhas, porém, o HCH apresentou fraca correlação entre idade versus concentração, reflexo da baixa bioacumulação desse grupo de compostos.

Entre os POPs (PCB x PBDE, PCB x DDT, PBDE x DDT) houve uma forte correlação, devido a grande persistência desses três grupos de compostos, sendo a correlação maior para PCB x PBDE, que além das características de acumulação, apresentam uma grande semelhança estrutural.

Outro fato de suma importância foi a constatação das afirmações de outros autores sobre a diminuição nas concentrações de DDTs, fazendo com que o uso da razão DDTs/PCBs seja feito com muita cautela, não somente devido à diminuição temporal do DDT, mas também a constante liberação de PCBs para o meio ambiente. OS valores de PBDEs também sugerem que mesmo em regiões afastadas e sem influência industrial está ocorrendo o aporte dessa classe de compostos.

Além das contribuições das relações e valores encontradas serem úteis para estudos relacionados à distribuição global dos contaminantes, os valores obtidos poderão contribuir com informações incluídas no Plano de Ação Nacional para a Conservação da Toninha nas ações 7.19 e 7.20 (*Identificar os compostos poluentes emergentes na Área de Manejo II e Quantificar a magnitude das concentrações dos micropoluentes e seus efeitos, principalmente sobre o sistema imune e reprodutivo na Área de Manejo II*).

Referências Bibliográficas

ALONSO, M.B. 2008. Organoclorados em Toninhas, *Pontoporia blainvillei* (Mammalia:Cetacea) da região costeira do Estado de São Paulo, Brasil. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 110p.

ANVISA 2011 Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Brasil

<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/cd0f39804060e71cad11efeeaf8048f8/E02++Endossulfam FINAL.pdf?MOD=AJPERES>

acesso em 14/03/2011 17:53

ATSDR 2010 Agency for toxic substances and disease registry. Division of Toxicology Information Branch. Toxicological profiles. Atlanta.

<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/index.asp> Acesso em 10/09/2010.

BERTA, A.; SUMICH, J.L.; KOVACS, K.M.; FOLKENS, P.A.; ADAM, P.J. 2005 Marine Mammals: Evolutionary Biology. 2nd edition. San Diego. Academic Press. 560p.

BERTOZZI, C.P. 2009. Interação com a pesca: implicações na conservação da toninha, *Pontoporia blainvillei* (Cetacea, Pontoporiidae) no litoral do estado de São Paulo, SP. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 189p.

BODIGUEL, X.; LOIZEAU, V.; GUELLEC, A.M.; ROUPSARD, F.; PHILIPPON, X.; MELLON-DUVAL, C. Influence of sex, maturity and reproduction on PCB and p,p'DDE concentrations and repartitions in the European hake (*Merluccius merluccius*, L.) from the Gulf of Lions (N.W. Mediterranean), Sci Total Environ. v.408, p304-311.

BOON, J.P.; VAN DER MEER, J.; ALLCHIN, C.R.; LAW, R.J.; KLUNGSOYR, J.; LEONARDS, P.E.G.; SPLIID, H.; STORR-HANSEN, E.; MCKENZIE, C.; WELLS, D.E. 1997. Concentration-dependent changes of PCB patterns in fish-eating mammals: structural evidence for induction of cytochrome P450. Arch Environ Contam Toxicol. v.33, p. 298-311.

BRAEKEVELT, E.; TITTELMIER S.A.; TOMY G.T. 2003. Direct measurement of octanol-water partition coefficients of some environmentally relevant brominated diphenyl ether congeners. Chemosphere. v.51, p563-567.

BREIVIK, K.; SWEETMAN, A.; PACYNA, J.M.; JONES, K.C. (2002) Towards a global historical emission inventory for selected

PCB congeners - A mass balance approach. 1.Global production and consumption. Sci Total Environ 290. v.181, p198.

BRIZZOTTI, M.M.; FARIA, M.B.B.C.; OLIVEIRA, A.A. 2009. Atlas dos remanescentes dos ecossistemas de restinga do complexo estuarino lagunar de Iguape, Ilha Comprida e Cananéia, litoral sul do Estado de São Paulo: Resultados preliminares. p.2621-2628. In: Anais XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, Natal, Brasil, INPE.

BROWNELL, R.L.; 1989. Franciscana. *Pontoporia blainvillei* (Gervais and d'Orbigny, 1844). In: RIDGWAY, S.H.; HARRISON, R. J. (Eds.). Handbook of marine mammals. v.4: river dolphins and the larger toothed whales. London. Academic Press, p45-67.

CIPRO, C.V.Z. 2007. Ocorrência de compostos organoclorados em *Euphausia superba* e em ovos gorados de pinguins do gênero *Pygoscelis*. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, 110p.

CALAMARI, D.; BACCI, E.; FOCARDI, S.; GAGGI, S.; MOROSINI, M.; VIGHL, M. 1991. Role of plant biomass in the global environmental partitioning of chlorinated hydrocarbons. Environ Sci Technol. v.25, p1489-1495.

CEPAGRI Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas à Agricultura 2011. Clima dos Municípios Paulistas. <http://www.cpa.unicamp.br/outras-informacoes/clima-dos-municipios-paulistas.html> (acesso em 11/03/2011).

CLARK, R. B. 1992. Marine Pollution. Clarendon Press, Oxford, 3^o edition, 172p.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. 2006 Fundamentos de Cromatografia. 1^o Ed. Campinas. Unicamp. 453 p.

CRESPO, E.A.,;HARRIS, G; GONZÁLEZ, R. 1998. Group size and distributional range of the Franciscana, *Pontoporia blainvillei*. Mar Mamm Sci. v.14, p845-849.

DANILEWICZ D. 2003. Reproduction of female franciscana (*Pontoporia blainvillei*) in Rio Grande do Sul, southern Brazil. Latin Am J Aquat Mamm. v.2, p67-78.

DE WIT, C.A. 2002. An overview of brominated flame retardants in the environment. Chemosphere. v.46, p583-624.

DE WIT, C.A.; ALAEE, M; MUIR, D.C.G. 2006. Levels and trends of brominated flame retardants in the Arctic. *Chemosphere*. v.64, p209-233.

DEARTH, M.A.; HITES, R.A. 1991. Chlordane accumulation in people. *Environ Sci Tech*. v.25, p1279 - 1285.

DI BENEDITTO, A.P.M.; RAMOS, R.M.A. 2001. Biologia e conservação de pequenos cetáceos no norte do estado do Rio de Janeiro. (Ciências Ambientais: UENF, Campos dos Goytacazes). IN: MMA - ICMBIO. Ministério do Meio Ambiente - Instituto Chico Mendes. Plano de Ação Nacional para a Conservação dos Mamíferos Aquáticos. Brasília. 2010. 91p.

DIRECTIVE 2003/11/EC of the European Parliament and of the Council of 6 February 2003 amending for the 24th time Council directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and reparations (pentabromodiphenyl ether and octabromodiphenyl ether). *Official Journal L* 042, 15/02/2003.

DORNELES, P.R.; LAILSON-BRITO, J.; DIRTU, A.C.; WEIJS, L.; AZEVEDO, A.F.; TORRES, J.P.M; MALM, O.; NEELS, H.; BLUST, R.; DAS, K.; COVACI, A. 2010. Anthropogenic and naturally-produced organobrominated compounds in marine mammals from Brazil. *Environ Int*. v.36, p60-67.

D'SILVA, K.; FERNANDES, A.; ROSE, M. 2004. Brominated organic micropollutants - igniting the flame retardant issue. *Cr Rev Environ Sci Technol*. v.3, p.141-207.

Ecodebate. Disponível em:
<http://www.ecodebate.com.br/2010/04/19/ibama-encontra-20-toneladas-do-produto-proibido-ascarel-no-porto-de-rio-grande/> Acesso em 14 jan. 2011.

EUA - California State Assembly, 2003 CALIFORNIA STATE ASSEMBLY, 2003. Assembly Bill No. 302. California State Assembly, Sacramento, CA.

FAIR, P.A.; ADAMS, J.; MITCHUM, G.; HULSEY, T.C.; REIF, J.S.; HOUDE, M.; MUIR, D.; WIRTH, E.; WETZEL, D.; ZOLMAN, E.; MCFEE, W.; BOSSART, G.D. 2010. Contaminant blubber burdens in Atlantic bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from two southeastern US estuarine areas: Concentrations and patterns of PCBs, pesticides, PBDEs, PFCs, and PAHs. *Sci Total Environ*. v.408, p1577-1597.

FILLMANN, G.; HERMANNNS, L.; FILEMAN, T.W. & READMAN. 2002. Accumulation pattern of organochlorines in juveniles of *Arctocephalus australis* found stranded along the coast of Southern Brazil. *Organohalogen Compounds* v.55, p131-134.

FOSSI, M.C.; SAVELLI, C.; MARSILI, L.; CASINI, S.; JIMENEZ, B.; JUNIN, M.; CASTELLO, H.; LORENZANI, J.A. 1997. Skin biopsy as a nondestructive tool for the assessment of endangered populations of pinnipeds: preliminary results on mixed function oxidize in *Otaria flavensces*. Chemosphere. v.35, p1623-1635.

GREIM, H. 2005. Chemicals with endocrine-disrupting potencial: a threat to human health? Angew. Chem. Int. Ed., v.44, p5568-5574.

HARNER, T.; SHOEIB, M. 2002. Measurements of octanol-air partition coefficients (KOA) for polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): predicting partitioning in the environment. J Chem Eng Data. v.47, p228-232.

HARRIS, D.C. 2008 Quantitative chemical analysis. 7^o Edition. New York. W.H.Freeman and Company. 808p.

HITES, R. A. 2006. Brominated flame retardants in the Great Lakes. Handb Environ Chem. v.5, p355-390.

HITES, R.A. 2004. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: a meta-analysis of concentrations. Environ Sci Technol. v.38, p.945-956.

HUTZINGER, O.; SAFE, S.; ZITKO, V. 1974. The Chemistry of PCBs; CRC Press; New York. 269p.

IUCN (International Union for Conservation of Nature). Disponível em:
<http://www.iucn.org/about/work/programmes/species/red_list>
> Acesso em 14 abr. 2009.

IWATA, H.; TANABE, S.; MIZUNO, T.; TATSUKAWA, R. 1997. Bioaccumulation of butyltin compounds in marine mammals: the specific tissue distribution and composition. Appl Organometallic Chem. v.11, p257-264.

IWATA, H.; TANABE, S.; TATSUKAWA, R. 1993. A New View On The Divergence of HCH Isomer Compositions In Oceanic Air. Mar Pollut Bull. v.26, p302-305.

JIMENEZ, B.; GONZALEZ, M.J.; HERNANDEZ, L.M.; ELIJARRAT, E.; RIVERA, J.; FOSSI, M.C. 1999. 2,3,7,8-substituted PCDDs and PCDFs in Sea Lion (*Otaria flavescens*) skin biopsies from two south-western Atlantic populations. Chemosphere. v.38, p507-515.

JONES, K.C.; DE VOOGT, P. 1999. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. Environ. Pollution. v.100, p209-21.

JUNIN, M.; CASTELLO, H.P.; SECCHI, E.; MORENO, I.B. 1994. Analisis cuali y cuantitativo de organoclorados y metales pesados en mamiferos marinos del Atlantico S.O. 2° Encontro de Trabalho sobre a Coordenação de Pesquisa em conservação da Franciscana, Florianópolis.

KAISER, K.L. 1978. The rise and fall of Mirex. Environ Sci Technol. v.12, p520-528.

KARUPPIAH, S.; SUBRAMANIAN, A.; OBBARD, J.P. 2005. Organochlorine residues in odontocete species from the southeast coast of India. Chemosphere. v.60, p891-897.

KEMPER, C.; GIBBS, P.; OBENDORF, D.; MARVANEK, S.; LENGHAUS, C. 1994. A review of heavy metals and organochlorine levels in marine mammals in Australia. Sci Total Environ. v.154, p129-139.

KUNITO, T.; NAKAMURA, S.; IKEMOTO, T.; ANAN, Y.; KUBOTA, R.; TANABE, S.; ROSAS, F.C.W.; FILLMANN, G.; READMAN, J.W. 2004. Concentration and subcellular distribution of trace elements in liver of small cetaceans incidentally caught along the brazilian coast. Mar Pollut Bull. v.49, p574-587.

KURAMOCHI, H.; MAEDA, K.; KAWAMOTO, K. 2007. Physicochemical properties of selected polybrominated diphenyl ethers and extension of the NIFAC model to brominated aromatic compounds. Chemosphere. v.67, p1858-1865.

LAILSON-BRITO, J.; DORNELES, P.R.; AZEVEDO E SILVA, C.E.; AZEVEDO, A.F.; MARIGO, J.; BERTOZZI, C.; VIDAL, L.; MALM, O.; TORRES, J.P. 2007. PCB, DDT And HCB in blubber of Franciscana Dolphin, *Pontoporia blainvillei*, from southeastern brazilian coast. Organohalogen compounds. v.69, p1748-1751.

LAW, R.J.; ALLCHIN, C.R.; MORRIS, R.J. 1995. Uptake of organochlorines (chlorobiphenyls, dieldrin, total PCB and DDT) in bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from Cardigan Bay, West Wales. Chemosphere. v.30, p.547-560.

LEONEL, J. 2007. Ocorrência de poluentes orgânicos persistentes em *Pontoporia blainvillei*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico. São Paulo, 84p.

LEONEL, J.; SERICANO, J.L.; FILLMANN, G.; SECCHI, E.; MONTONE, R.C. 2010. Long-term trends of polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in franciscana dolphin (*Pontoporia blainvillei*) from Southern Brazil. Mar Pollut Bull. v.60, p412-418.

LETCHER, R.J.; KLASSON-WEHLER, E.; BERGMAN, A. 2000. Methyl sulfone and hydroxylated metabolites of polychlorinated biphenyls. In: Paasivirta, J. (Ed.), The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3, Part K, New Types of Persistent Halogenated Compounds. Springer-Verlag, Berlin.

LOGANATHAN, B.G.; KANNAN, K. 1994. Global organochlorine contamination trends: an overview. *Ambio* v.23, p187-191.

MAYES, B.A.; MCCONNELL, E.E.; NEAL, B.H.; BRUNNER, M.J.; HAMILTON, S.B.; SULLIVAN, T.M.; PETERS, A.C.; RYAN, M.J.; TOFT, J.D.; SINGER, A.W.; BROWN JR., J.F.; MENTON, R.G.; MOORE, J.A. 1998. Comparative Carcinogenicity in Sprague-Dawley Rats of the Polychlorinated Biphenyl Mixtures Aroclors 1016, 1242, 1254, and 1260. *Toxicol. Sci.*, v.41, p. 62-76.

MCNAIR H.M.; MILLER, J.M. 1998 Basic gas chromatography. 1° Ed. John Willey & Sons, Inc. 208p.

MILLER, J.N.; MILLER, J.C. 2002. Estadística y quimiometría para química analítica. 4° ed. Madrid. Prentice Hall. 296p.

NORSTROM, R.J.; SIMON, M.; MOISEY, J.; WAKEFORD, B.; WESELOH, D.V. 2002. Geographical distribution and temporal trends (1981-2000) of brominated diphenyl ethers in Great Lakes herring gull eggs. *Environ Sci Tech.* v.36, p4783-4789.

O'SHEA, T.J.; AGUILAR, A. 2001. Cetaceans and Sirenians. In Aguilar A. & Borrell A. 2005. DDT and PCB reduction in the western Mediterranean from 1987 to 2002, as shown by levels in striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*). *Mar Environ Res.* v.59, p391-404.

O'SHEA, T.J. 1999. Environmental contaminants and marine mammals. In: REYNOLDS III, J.E.; ROMMEL, S.A. (Eds.). *Biology of Marine Mammals*. Amiksonian Institution Press, Washington, USA, p.485-563.

PARK, B.K.; PARK, G.J.; AN, Y.R.; CHOI, H.G.; KIM, G.B.; MOON, H.B. 2010. Organohalogen contaminants in finless porpoises (*Neophocaena phocaenoides*) from Korean coastal waters: Contamination status, maternal transfer and ecotoxicological implications. *Mar Pollut Bull.* v.60, p768-774.

PERRIN, W.F.; WÜRSIG, B.; THEWISSEN, J.G.M. 2002 *Encyclopedia of marine mammals*. 1° ed. San Diego. Academic Press. 1473p.

PINEDO, M.C. 1991. Development and variation of the franciscana (*Pontoporia blainvillei*). Ph.D. thesis. University of California, Santa Cruz, CA. 406p.

REEVES, R.R.; DALEBOUT, M.L.; JEFFERSON, T.A.; KARCZMARSKI, L. LAIDRE, K.; O'CORRY-CROEW, G; ROJAS-BRACHO.; SECCHI, E.R.; SLOOTEN, E.; SMITH, B.D.; WANG, J.Y.; ZERBINI, A.N.; ZHOU, K. *Pontoporia blainvillei*. 2008. In: IUCN 2010. IUCN Red List of Theateden Species. Version 2010.4. Disponível em: <www.iucnredlist.org>. Acesso em 10 fev. 2011.

ROSAS, F.C.W.;MONTEIRO-FILHO, E.L.A. 2002. Reproductive parameters of *Pontoporia blainvillei* (Cetacea, Pontoporiidae), on the coast of São Paulo and Paraná states, Brazil. *Mammalia* v.66, p231-245. IN: MMA - ICMBIO. Ministério do Meio Ambiente - Instituto Chico Mendes. Plano de Ação Nacional para a Conservação dos Mamíferos Aquáticos. Brasília. 2010. 91p.

ROSS, P.S.; COUILLARD, C.M.; IKONOMOU, M.G.; JOHANNESSEN, S.C.; LEBEUF, M.; MACDONALD, R.W.; TOMY, G.T. 2009. Large and growing environmental reservoirs of Deca-BDE present an emerging health risk for fish and marine mammals. *Mar Pollut Bull.* v.58, p7-10.

SANTOS, R.A.; HAIMOVICI, M. 2002 *Cephalopods in the trophic relations off southern Brazil*. *Bull Mar Sci.* v.71, p753-770.

SECCHI, E.R.; DANILEWICZ, D.; OTT, P.H. 2003. Applying the phylogeographic concept to identify franciscana dolphin stocks: implications to meet management objectives. *J Cetacean Res Manage.* v.5, p61-68.

SECCHI, E.R.; WANG, J.Y.; MURRAY, B.w.; ROCHA-CAMPOS, C.C.; WHITE, B.N. 1998. Population differentiation in the franciscana (*Pontoporia blainvillei*) from two geographic locations in Brazil as determined from mitochondrial DNA control region sequences. *Can J Zool.* v.76, p1622-1627.

SEIXAS, T.G.; KEHRIG, H.A.; FILLMANN, G.; DI BENEDITTO, A.P.M.; SOUZA, C.M.M.; SECCHI, E.R.; MOREIRA, I.; MALM, O. 2007. Ecological and biological determinants of trace elements accumulation in liver and kidney of *Pontoporia blainvillei*. *Sci Total Environ.* v.385, p208-222.

SERICANO, J.L. 1993. The American oyster (*Crassostrea virginica*) as a bioindicator of trace organic contamination. Ph.D. Dissertation, United States: College of Geosciences and Maritime Studies of Texas A&M University.

SERICANO, J.L. 1998. Quantitative determination of chlorinated hydrocarbons by gas chromatography/electron capture detection in geochemical and environmental research group - Standard Operation Procedures, SOP-9810, revision n 1, October 29, 21p.

SILVA, D.F. 2011. Biologia reprodutiva de toninha, *Pontoporia blainvillei* (Gervais & D'Orbigny, 1844) (MAMMALIA, Cetacea), no litoral sul de São Paulo e norte do Paraná. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências. Rio Claro, 129p.

SÖDERSTRÖM, G.; SELLSTRÖM, U.; DE WIT, C.A.; TYSKLIND, M. 2004. Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209). *Environ Sci Tech.* v.38, p127-132.

STAPLETON, H.M.; ALAEE, M.; LETCHER, R.J.; BAKER, J.E. 2004. Debromination of the flame retardant decabromodiphenyl ether by juvenile carp (*Cyprinus carpio*) following dietary exposure. *Environ Science Tech.* v.38, p112-119.

STEEN, V.D.; COVACI, E.; JASPERS, A.; DAUWE, V.L.B.; VOORSPOELS, T.; EENS, S.; PINXTEN, R.M. 2007. Accumulation, tissue-specific distribution and debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209) in European starlings (*Sturnus vulgaris*). *Environ Pollut.* v.148, p648-653.

STOCKIN, K.A.; LAW, R.J.; DUGNAN, P.J.; JONES, G.W.; PORTER, L.J.; MIRIMIN, L.; MEYNIER, L.; ORAMS, M.B. 2007. Trace elements PCBs and organochlorine pesticides in New Zealand common dolphins (*Delphinus sp.*). *Science Total Environ.* v.387, p333-345.

STORELLI, M.; MARCOTRIGIANO, G. 2003. Levels and congener patterns of polychlorinated biphenyls in the blubber of the Mediterranean bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*). *Environ Int.* v.28, p559-565.

TANABE, S. 2002. Contamination and toxic effects of persistent endocrine disrupters in marine mammals and birds. *Mar Pollut Bull.* v.45, p69-77.

TANABE, S.; IWATA, H.; TATSUKAWA, R. 1994. Global Contamination by Persistent Organochlorines and Their Ecotoxicological Impact on Marine Mammals. *Sci Total Environ.* v.154, p163-177.

TANABE, S.; MADHUSREE, B.; OEZTUERK, A.A.; TATSUKAWA, R.; MIYAZAKI, N.; OEZDAMAR, E.; ARAL, O.; SAMSUN, O.; OEZTUERK, B. 1997. Persistent organochlorine residues in 79 harbour

porpoise (*Phocoena phocoena*) from the Black Sea. Mar Pollut Bull. v.34, p338-347.

TANABE, S.; PRUDENTE, M.; MIZUNO, T.; HASEGAWA, J.; IWATA, H.; MIYAZAKI, N. 1998. Butyltin contamination in marine mammals from North Pacific and Asian coastal waters. Environ Sci Tech. v.32, p193-198.

TANABE, S.; TATSUKAWA, R. 1991. Persistent organochlorine in marine mammals. Jones, K.C. Organic Contaminants in the Environment: environmental pathways and effects. Chapter 9. Elsevier Applied Science. p275-289.

TANABE, S.; TATSUKAWA, R. 1992. Chemical Modernization and Vulnerability of Cetaceans: Increasing Toxic Threat of Organochlorine Contaminants. C.H. Walker & D.R. Livingstone (Eds.), Persistent Pollutants In Marine Ecosystems. Oxford. New York, Seoul, Tokyo: Pergamon Press, 161-177.

TANIGUCHI, S. 2002. Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos e organoclorados em diferentes compartimentos do ambiente marinho do Estado do Rio de Janeiro. Tese de doutorado - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 160 p.

UNEP. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. 2009. Conference of the Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. 64 Fourth Meeting, UNEP/POP/COP.4/38. Geneva, 4-8 May.

UNEP. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. 2011. Conference of the Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Fifth Meeting, UNEP/POP/COP Geneva, 25-29 april.

UNEP/FAO/IOC/IAEA. 1986. Determination of DDTs and PCBs in selected marine organisms by packed column gas chromatography. Reference methods for marine pollution studies N°14, Rev. 1. UNEP, 20p.

USEPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1998. Research plan for endocrine disruptors. Washington. 55 p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/nrmrl/pubs/600r98087/600r98087.pdf>>. Acesso em: 12 abr. 2010

VAZ, J.M.; PENTEADO, J.C.P. 2001. O legado das bifenilas policloradas (PCBs). Química Nova. v.24, p390-398.

VETTER, W.; LUCKAS, B.; HEIDEMANN, G.; SKIRNISSON, K. 1996. Organochlorine residues in marine mammals from the northern hemisphere. A consideration of the composition of organochlorine residues in the blubber of marine mammals. *Sci Total Environ.* v.186, p29-39.

WADE, T.L.; CANTILLO, A.Y. 1994. Use of standards and reference materials in the measurement of chlorinated hydrocarbon residues - chemistry workbook. In: NOAA Technical Memo NOS ORCA 77 (National Status and Trends Program for Marine Environmental Quality), NOAA, Silver Spring, MD.

WANIA, F.; LEI, Y.D.; HARNER, T. 2002. Estimating octanol-air partition coefficients of nonpolar semivolatile organic compounds from gas chromatographic retention times. *Anal Chem.* v.74, p3476-3483.

WEBER, R. R. 2003. Poluição Marinha na Costa Brasileira: Uma ação crítica, p. 547-556. In: Patrimônio Ambiental Brasileiro, Org. Ribeiro, W. C. Editora da Universidade de São Paulo: Imprensa Oficial do Estado de São Paulo, São Paulo, Brasil.

WEBSTER, L.; WALSHAM, P.; RUSSELL, M.; HUSSY, I.; NEAT, F.; DALGARNO, E.; PACKER, G.; SCURFIELD, J.A.; MOFFAT, C.F. 2011. Halogenated persistent organic pollutants in deep water fish from waters to the west of Scotland. *Chemosphere.* v.83, p.839-850.

WEIJS, L.; DIRTU, A.C.; DAS, K.; GHEORGHE, A.; REIJNDERS, P.J.H.; NEELS, H.; BLUST, R.; COVACI, A. 2009. Inter-species differences for polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in marine top predators from the Southern North Sea: Part 1. Accumulation patterns in harbour seals and harbour porpoises. *Environ Pollut.* v.157, p437-444.

WHO - World Health Organization. 1990. Environ Health Criteria for PCBs and PCTs; International Register of Toxic Chemicals; Switzerland; p 2.

WHO - World Health Organization. 1979. DDTs and its derivatives. *Environ Health Criteria*, n° 9.

YOGUI, G.T. 2002. Ocorrência de compostos organoclorados em mamíferos marinhos da costa de São Paulo (Brasil) e Ilha Rei George (Antártica). Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico. São Paulo: p.157.

YOGUI, G.T.; SANTOS, M.C.O.; MONTONE, R.C. 2003. Chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in marine tucuxi dolphins (*Sotalia fluviatilis*) from the Cananéia estuary, Southeastern Brazil. Sci Total Environ. v.312, p67-78.

YOU, G.; SAYLES, G.D.; KUPFERLE, M.L.; KIM, I.S.; BISHOP, P.L. 1996. Anaerobic DDT transformation: enhancement by application of surfactants and low oxidation reduction potential. Chemosphere. v.32, p2269-2284.

Anexos

Anexo 1: Concentrações (ng g⁻¹) dos pesticidas organoclorados em *Pontoporia blainvillei* do sexo masculino no estágio maduro

Amostra	163	166	170	172	173	174	179	189	191	194	195	197	201	212	215	218	219
op'-DDE	4.11	2.88	2.33	1.59	<LQ	5.75	2.62	1.41	5.84	3.22	<LQ	1.92	4.03	3.48	4.32	1.49	<LQ
pp'-DDE	2601	375	1017	202	428	1650	1848	203	671	352	177	314	289	319	743	371	232
op'-DDD	51.5	11.8	16.4	6.85	18.8	27.3	56.5	10.1	31.8	15.8	11.0	12.7	18.8	29.1	22.2	12.7	7.10
pp'-DDD	118	56.0	65.0	28.4	42.8	97.6	60.1	26.6	48.0	49.4	23.9	28.1	35.4	53.2	61.2	50.3	26.2
op'-DDT	127	13.4	22.0	8.39	24.1	51.9	106	8.07	32.8	14.0	9.12	8.43	16.9	19.7	35.2	11.2	9.69
pp'-DDT	162	73.5	58.5	42.2	87.6	110	164	38.4	33.0	72.2	30.8	19.7	35.8	42.0	78.7	72.2	42.9
Heptacloro	3.21	7.54	<LQ	<LQ	4.00	3.42	6.71	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	5.69	20.5	3.13	<LQ	19.7
Heptacloro Ep B	4.37	4.78	2.16	4.08	4.54	2.98	17.5	2.43	1.16	4.88	2.44	<LQ	1.09	1.16	2.00	5.31	2.96
Heptacloro Ep A	2.81	2.52	<LQ	<LQ	2.55	2.84	2.33	1.80	1.85	2.06	<LQ	<LQ	2.96	2.98	3.17	<LQ	<LQ
Oxiclordana	20.4	5.12	7.36	3.43	14.8	11.6	17.8	4.31	9.25	5.52	3.24	2.54	5.12	6.78	8.43	5.66	4.51
g-Clordana	23.4	4.05	5.29	2.79	12.3	12.2	24.1	4.90	18.9	6.46	5.94	3.56	9.93	11.3	11.7	5.29	4.45
a-Clordana	205	20.8	50.4	15.9	62.6	76.1	170	23.0	85.3	28.5	26.1	23.9	38.3	51.0	65.1	26.9	22.1
Mirex	174	38.7	11.1	24.0	38.2	86.6	286	33.1	17.4	46.4	43.1	<LQ	20.9	40.4	59.5	35.7	41.7
Dieldrin	23.2	10.5	13.7	9.06	17.3	18.6	26.5	9.29	19.7	10.9	9.44	7.06	6.40	14.9	13.9	13.4	10.5
Aldrin	<LQ	<LQ	4.01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Isodrin	<LQ	<LQ	2.34	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endrin	34.4	8.41	14.3	6.05	21.2	16.4	39.9	9.33	30.3	10.8	9.92	8.25	15.2	22.0	17.5	11.1	8.87
HCB	15.4	11.7	13.6	8.76	13.8	9.59	15.9	8.45	8.26	13.5	13.4	6.47	6.97	7.74	9.71	11.6	10.7
a-HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
b-HCH	<LQ	<LQ	<LQ	6.64	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	12.6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4.21	4.25
g-HCH	<LQ	13.2	<LQ	13.8	9.44	<LQ	11.1	8.60	<LQ	4.61	14.5	<LQ	<LQ	4.61	<LQ	<LQ	7.60
d-HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endossufan I	1.18	1.66	<LQ	0.60	1.88	0.93	1.38	0.71	3.37	1.05	1.94	1.05	1.04	0.96	1.53	0.69	1.28
Endossulfan II	25.9	2.16	6.33	<LQ	5.76	9.61	23.4	<LQ	12.9	2.42	2.45	3.24	6.27	8.08	10.4	2.68	2.08

Anexo 2: Concentrações (ng g⁻¹) dos pesticidas organoclorados em *Pontoporia blainvillei* do sexo masculino no estágio imaturo

Amostra	162	167	168	171	175	177	180	181	182	183	196	202	203	204	211	213	214	220	221	223	225
op'-DDE	1.27	<LQ	2.47	2.01	<LQ	3.33	1.47	2.61	1.10	2.77	3.12	2.35	<LQ	<LQ	1.00	3.50	3.61	1.60	1.08	<LQ	5.15
pp'-DDE	27.8	24.7	193	171	91.3	232	11.4	137	240	157	530	55.4	102	105	232	192	247	152	268	161	1111
op'-DDD	22.3	8.38	9.80	9.10	17.6	34.3	8.90	12.8	7.25	19.5	15.7	9.11	5.35	5.09	7.19	15.9	9.54	14.6	9.66	7.88	15.9
pp'-DDD	6.02	5.17	25.3	28.0	15.8	30.6	3.65	23.6	36.5	13.6	40.6	9.76	13.5	13.4	40.1	34.3	44.1	24.4	24.7	23.9	110
op'-DDT	12.4	5.63	11.2	7.70	6.32	19.7	6.30	8.41	8.51	9.28	16.4	4.55	4.17	<LQ	7.55	10.1	15.3	9.61	6.84	7.89	26.7
pp'-DDT	2.60	4.16	44.0	35.9	18.3	23.0	<LQ	23.3	53.7	14.6	29.3	5.81	12.6	9.22	64.1	33.2	66.1	23.3	23.5	41.4	119
Heptacloro	5.05	<LQ	3.86	<LQ	2.24	6.16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2.96	<LQ	<LQ	<LQ	6.71	4.25	3.52	<LQ	<LQ	<LQ
Heptacloro Ep A	<LQ	1.52	4.08	<LQ	1.20	1.42	<LQ	<LQ	1.02	<LQ	1.73	6.33	1.59	<LQ	2.51	<LQ	1.83	<LQ	1.17	2.97	2.55
Heptacloro Ep B	3.68	<LQ	<LQ	2.29	1.92	2.33	1.53	2.09	2.43	<LQ	<LQ	2.52	<LQ	1.73	<LQ	3.30	2.28	1.39	<LQ	<LQ	2.32
Oxiciordana	3.86	<LQ	4.47	3.86	3.21	7.70	1.64	2.59	3.56	3.25	5.97	10.27	2.62	1.67	4.44	4.32	4.76	2.55	3.16	5.11	11.3
g-Clordana	8.91	2.49	4.71	3.30	4.16	15.7	3.73	4.03	2.61	3.80	9.11	3.59	2.54	2.87	2.99	6.54	7.54	3.25	2.82	2.85	10.7
a-Clordana	28.5	11.3	19.9	16.5	18.2	64.3	13.1	17.9	13.2	24.2	43.1	13.2	9.34	7.32	14.0	26.7	26.9	21.2	18.3	15.0	62.5
Mirex	27.9	14.7	26.2	26.8	10.8	16.5	24.9	10.1	28.6	6.13	6.13	<LQ	7.95	<LQ	15.3	11.3	18.1	8.84	<LQ	18.6	16.5
Dieldrin	7.31	4.30	10.8	3.71	8.93	16.0	3.14	5.32	9.74	8.73	11.5	7.37	3.88	5.08	10.7	8.79	14.6	8.36	5.92	12.4	16.5
Aldrin	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Isodrin	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endrin	12.7	4.93	8.73	5.97	9.44	22.8	5.28	6.73	4.09	8.65	12.9	4.97	2.89	2.44	5.52	10.3	11.8	9.44	6.87	6.86	16.5
HCB	15.9	7.58	8.79	6.58	4.69	11.3	7.96	6.59	9.74	7.78	8.30	2.21	5.68	3.06	9.01	5.46	6.39	7.18	6.28	8.59	14.8
a-HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
b-HCH	<LQ	4.03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	9.30	<LQ	<LQ	<LQ	5.45	32.6	<LQ
g-HCH	<LQ	10.1	11.4	14.4	8.74	<LQ	<LQ	<LQ	11.7	<LQ	<LQ	<LQ	17.4	<LQ	8.42	<LQ	7.29	<LQ	9.67	36.8	<LQ
d-HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endossufan I	<LQ	0.75	0.90	<LQ	0.79	1.22	<LQ	<LQ	0.84	0.96	1.10	1.14	<LQ	0.72	0.61	<LQ	0.88	<LQ	0.67	0.81	1.40
Endossulfan II	4.54	<LQ	1.29	1.25	<LQ	10.0	1.32	3.13	<LQ	4.02	4.54	1.92	1.74	1.30	1.72	4.09	4.50	4.39	2.72	2.82	8.20

Anexo 3: Concentrações (ng g⁻¹) dos pesticidas organoclorados em *Pontoporia blainvillei* do sexo feminino no estágio imaturo

Amostra	176	188	190	200	206	207	208	210	222	224
op'-DDE	1.67	1.56	2.14	2.34	5.77	1.12	<LQ	1.95	3.45	3.12
pp'-DDE	211	117	141	165	1684	132	218	245	606	155
op'-DDD	25.4	5.21	9.98	24.6	59.1	5.29	7.58	6.39	33.7	17.5
pp'-DDD	15.0	13.0	13.3	27.9	123	17.9	28.1	24.3	32.7	31.8
op'-DDT	18.0	3.39	5.58	22.4	100	7.94	11.2	6.68	29.3	8.69
pp'-DDT	11.7	9.18	11.3	28.2	183	34.4	53.7	19.0	35.1	34.1
Heptacloro	<LQ	<LQ	<LQ	4.03	<LQ	<LQ	<LQ	2.84	22.7	2.49
Heptacloro Ep A	1.30	<LQ	<LQ	<LQ	12.0	3.33	3.46	1.28	2.03	<LQ
Heptacloro Ep B	<LQ	<LQ	<LQ	2.18	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2.53
Oxiclordana	5.15	1.72	2.10	5.09	51.4	4.23	4.71	1.97	9.44	3.43
g-Clordana	<LQ	<LQ	3.33	10.1	51.3	3.51	5.73	2.67	16.8	4.58
a-Clordana	56.6	8.44	14.4	45.7	308	16.1	23.6	14.1	83.6	19.2
Mirex	8.90	<LQ	0.00	38.5	69.7	14.5	16.0	5.95	11.2	14.8
Dieldrin	10.0	2.37	4.97	12.6	55.5	17.5	10.5	4.15	19.0	8.57
Aldrin	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Isodrin	1.92	0.97	1.51	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endrin	23.1	3.26	6.57	18.6	65.2	6.63	8.72	4.61	30.3	7.16
HCb	5.26	3.17	4.22	9.14	42.0	9.43	12.9	4.91	11.1	5.02
a-HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
b-HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	26.9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
g-HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	5.83	29.3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
d-HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endossufan I	0.84	<LQ	1.14	0.59	2.18	0.67	0.77	0.66	1.16	<LQ
Endossulfan II	9.08	1.21	2.35	8.92	25.5	2.44	2.59	1.91	12.1	3.05

Anexo 4: Concentrações (ng g⁻¹) dos congêneres de bifenilos policlorados em *Pontoporia blainvillei* do sexo masculino no estágio maduro

Amostra	163	166	170	172	173	174	179	189	191	194	195	197	201	212	215	218	219
PCB 8	1.59	2.04	1.51	1.27	1.63	1.38	1.51	2.23	1.26	1.12	1.04	<LQ	1.24	1.46	1.43	<LQ	1.53
PCB 18	1.95	3.06	2.63	1.39	3.94	2.01	2.19	2.75	2.59	2.24	1.16	1.27	1.12	1.66	2.23	1.20	1.41
PCB 28	5.28	5.26	4.63	4.74	5.06	3.19	5.30	5.25	4.00	4.44	3.23	4.17	3.97	6.06	4.02	2.16	3.47
PCB 31	2.15	3.46	2.78	3.23	4.14	<LQ	3.59	4.62	1.92	<LQ	1.72	1.67	<LQ	2.26	2.47	<LQ	<LQ
PCB 33	1.79	3.02	2.32	2.99	2.91	1.38	2.79	2.95	2.28	1.32	1.24	2.03	1.60	1.74	2.27	0.84	1.53
PCB 44	3.89	4.52	4.67	4.30	4.38	5.36	3.55	4.42	4.24	2.92	1.84	3.14	4.33	3.25	4.54	2.28	2.34
PCB 49	12.7	3.85	6.80	5.14	9.28	7.57	12.8	5.89	9.85	6.40	4.39	4.33	6.25	10.1	6.85	4.00	3.63
PCB 52	45.2	12.2	22.9	11.1	30.0	25.5	50.4	12.7	32.5	13.8	10.9	9.26	15.6	19.3	22.5	12.0	10.9
PCB 56/60	<LQ	1.10	<LQ	1.24	1.11	1.30	1.04	1.15	1.06	<LQ	<LQ	<LQ	1.16	<LQ	1.08	<LQ	<LQ
PCB 66	7.03	8.37	3.71	8.76	11.6	4.10	14.5	9.20	4.04	7.04	8.14	5.64	3.77	4.83	4.10	6.32	4.92
PCB 70	3.54	5.42	3.71	4.74	4.14	5.08	5.74	3.82	4.63	3.32	2.00	2.90	4.33	4.04	4.46	2.88	3.31
PCB 74	20.9	4.83	8.30	3.59	10.7	10.9	20.6	4.02	11.7	4.40	3.39	3.22	4.97	6.41	8.76	4.28	3.59
PCB 77	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 81	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 87	13.2	6.83	7.99	10.2	20.9	9.30	29.9	12.3	20.8	5.28	5.95	6.08	5.85	11.8	7.45	7.60	6.61
PCB 95	17.0	10.3	7.22	11.6	24.5	10.2	40.9	14.5	13.7	14.8	9.66	9.81	7.73	8.23	8.21	12.7	10.0
PCB 97	12.0	4.01	5.48	3.27	10.4	7.84	16.0	5.10	11.2	5.56	5.03	2.78	4.53	5.98	7.13	3.12	3.59
PCB 99	290	35.2	69.4	26.6	101	100	315	36.5	103	45.1	42.4	26.8	45.0	58.8	80.4	41.5	34.0
PCB 100	15.3	15.8	24.6	18.4	31.9	13.6	44.9	17.8	29.9	19.2	11.5	16.2	5.85	17.0	9.72	20.5	8.19
PCB 101	261	38.2	73.5	32.4	130	97.2	308	40.8	126	48.1	47.8	31.0	52.1	63.6	85.2	41.5	39.6
PCB 105	59.87	11.59	21.93	9.68	33.00	21.44	64.05	9.91	33.97	13.83	16.72	7.79	11.90	14.85	20.56	14.25	11.98
PCB 114	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 118	378	44.7	83.9	33.6	151	140	415	39.3	137	54.8	55.6	29.8	52.8	64.3	110	48.5	43.8
PCB 123	21.3	<LQ	<LQ	<LQ	12.5	<LQ	53.2	<LQ	217	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4.98	8.44	<LQ
PCB 126	31.5	1.92	<LQ	2.59	3.90	10.1	27.3	2.47	6.24	2.32	3.63	<LQ	2.76	4.91	6.14	2.00	3.23

Anexo 4: Concentrações (ng g⁻¹) dos congêneres de bifenilos policlorados em *Pontoporia blainvillei* do sexo masculino no estágio maduro (Continuação)

Amostra	163	166	170	172	173	174	179	189	191	194	195	197	201	212	215	218	219
PCB 128	73.7	17.8	29.2	15.3	33.8	34.9	79.6	13.9	40.6	24.3	24.1	12.6	19.0	28.9	30.9	20.5	17.7
PCB 132	1326	117	226	111	279	465	1356	109	324	177	181	111	152	186	364	164	136
PCB 138	1417	145	234	114	332	505	1381	123	359	193	183	107	177	202	360	177	155
PCB 141	<LQ	6.25	9.58	5.78	12.3	<LQ	29.2	5.65	13.5	6.88	7.58	<LQ	5.65	<LQ	10.1	7.56	6.25
PCB 149	263	54.8	108	49.2	171	101	704	56.1	170	81.8	77.1	51.7	34.6	39.1	76.0	73.4	62.9
PCB 151	31.4	7.74	14.7	7.17	18.0	13.5	43.9	9.28	21.7	11.8	11.7	6.87	11.9	17.2	12.4	9.04	10.2
PCB 153	1336	105	93.0	121	228	291	1018	76.5	194	210	187	76.2	115	124	207	192	166
PCB 156	44.8	4.67	6.29	3.15	12.1	15.8	46.0	3.18	14.4	6.60	5.83	2.86	5.65	6.69	11.0	4.68	5.12
PCB 157	31.1	3.81	5.91	1.83	7.40	11.3	27.4	2.47	7.57	3.96	4.11	1.59	1.92	5.30	6.41	3.64	4.23
PCB 158	125	7.23	19.5	7.45	26.9	38.2	123	9.12	33.6	12.5	18.4	7.03	10.7	15.4	27.0	11.8	9.92
PCB 167	46.7	4.79	9.58	3.86	10.6	14.9	48.9	3.70	11.2	6.00	6.19	2.82	4.53	6.22	11.2	6.40	4.48
PCB 169	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 170	494	30.7	40.3	28.5	71.1	131	425	31.1	82.2	49.4	48.4	30.2	46.2	60.2	98.8	39.6	43.0
PCB 174	72.6	6.09	9.58	3.78	16.9	22.1	99.6	7.01	16.9	9.08	8.54	3.89	6.37	12.5	18.4	8.36	7.86
PCB 177	169	11.5	16.6	10.4	29.9	47.3	182	13.2	33.6	17.7	20.0	10.2	18.5	22.8	36.2	13.1	16.2
PCB 180	979	58.3	72.4	46.5	136	263	870	55.7	151	93.4	90.2	44.0	89.5	127	187	75.7	76.5
PCB 183	214	15.0	15.3	12.8	31.6	59.0	232	16.2	38.4	25.4	25.6	10.8	16.9	28.0	44.9	20.0	19.2
PCB 187	696	49.1	61.5	44.0	111	188	674	50	126	75.2	76.4	37.6	65.8	96.4	145	63.2	62.8
PCB 189	17.0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2.80	11.1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3.80	3.82	<LQ	<LQ
PCB 194	118	5.85	<LQ	3.07	10.5	27.5	81.3	5.69	15.6	8.84	8.26	<LQ	12.5	23.1	20.9	7.04	8.63
PCB 195	37.2	2.28	<LQ	1.71	2.39	9.85	31.7	1.79	4.90	3.08	3.63	<LQ	<LQ	9.98	7.93	<LQ	3.99
PCB 199	84.6	<LQ	55.0	<LQ	12.1	13.5	85.7	<LQ	9.38	<LQ	<LQ	57.9	66.6	13.1	15.3	<LQ	<LQ
PCB 203	101	<LQ	<LQ	5.54	11.3	27.9	91.6	7.80	7.89	11.4	<LQ	5.80	12.2	16.2	22.2	8.76	<LQ
PCB 206	35.6	<LQ	<LQ	<LQ	2.11	8.44	18.4	<LQ	7.18	<LQ	2.04	<LQ	<LQ	5.34	7.53	<LQ	<LQ
PCB 209	23.4	2.24	<LQ	<LQ	<LQ	4.93	19.3	1.15	2.71	4.08	1.48	<LQ	<LQ	7.64	6.53	<LQ	1.49

Anexo 5: Concentrações (ng g⁻¹) dos congêneres de bifenilos policlorados em *Pontoporia blainvillei* do sexo masculino no estágio imaturo

Amostra	162	167	168	171	175	177	180	181	182	183	196	202	203	204	211	213	214	220	221	223	225
PCB 8	6.29	1.27	3.15	13.3	1.55	<LQ	1.55	<LQ	2.33	1.42	1.35	<LQ	1.11	1.13	1.24	1.28	1.42	1.52	2.02	2.04	<LQ
PCB 18	1.59	1.75	1.52	2.74	2.67	1.56	0.72	1.43	2.80	3.34	2.42	1.64	1.71	2.66	1.57	1.84	1.54	2.35	2.77	1.68	1.32
PCB 28	3.31	3.58	5.35	6.79	5.38	2.96	1.71	3.48	4.93	4.60	3.65	3.80	4.02	4.49	3.01	4.59	3.04	5.79	5.86	3.12	4.55
PCB 31	<LQ	3.58	2.43	4.09	3.58	2.32	1.63	<LQ	4.14	2.40	<LQ	1.76	1.87	2.54	<LQ	2.04	2.25	2.31	3.09	1.96	1.92
PCB 33	1.04	2.87	3.31	3.53	3.07	1.28	<LQ	1.31	3.28	2.00	1.78	1.16	1.55	1.87	1.16	1.88	1.58	1.60	2.18	1.24	1.28
PCB 44	2.11	3.58	3.35	4.76	5.06	3.12	1.67	2.85	4.74	3.54	3.17	4.60	3.26	4.30	2.89	4.16	3.39	3.71	5.03	5.36	2.20
PCB 49	5.62	3.27	3.71	4.09	6.65	10.9	3.23	3.48	3.87	5.19	6.62	4.04	2.86	2.89	3.49	4.75	3.98	4.19	5.07	2.96	6.39
PCB 52	13.3	9.08	10.2	10.0	12.0	27.6	6.89	9.30	10.4	11.7	17.6	9.00	7.95	7.73	9.60	13.1	11.1	9.86	12.0	8.57	25.8
PCB 56/60	1.23	1.67	1.08	1.39	1.43	0.96	<LQ	<LQ	1.30	0.90	0.95	<LQ	0.87	<LQ	<LQ	1.16	0.99	1.04	1.11	0.92	0.88
PCB 66	12.2	6.45	9.45	8.57	9.20	5.92	8.88	<LQ	12.7	6.49	7.61	<LQ	<LQ	3.51	5.38	4.12	<LQ	<LQ	3.56	7.81	<LQ
PCB 70	4.02	6.25	4.63	6.03	5.66	3.32	2.15	2.93	4.54	4.09	3.05	3.24	3.30	4.14	2.77	4.43	4.22	2.51	4.16	4.32	2.36
PCB 74	4.82	2.91	3.15	3.49	3.62	8.79	1.67	3.13	3.67	3.18	4.91	2.00	2.03	2.19	3.09	4.51	4.69	3.63	3.13	2.88	9.70
PCB 77	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 81	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4.27	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 87	12.4	11.4	7.14	5.75	11.1	23.2	5.42	4.91	6.31	5.15	11.1	3.04	3.18	<LQ	3.41	7.79	8.13	<LQ	7.96	6.04	6.87
PCB 95	11.3	11.5	11.6	11.7	17.7	15.1	14.6	3.60	18.6	9.98	13.8	4.56	6.84	5.08	8.23	4.95	4.81	4.07	6.34	9.77	8.14
PCB 97	5.85	2.99	4.67	3.25	4.54	7.83	2.19	2.45	2.37	3.85	3.77	3.00	1.51	<LQ	1.65	4.00	5.44	2.59	3.45	4.12	6.11
PCB 99	45.2	20.4	32.2	24.0	31.4	88.3	20.7	18.7	23.1	28.3	50.9	15.6	15.3	9.22	16.7	28.5	31.2	21.9	23.9	20.3	80.4
PCB 100	30.7	14.1	20.0	18.0	27.2	20.9	11.8	10.4	17.3	10.6	17.0	12.9	8.75	10.7	11.2	8.83	14.7	15.6	12.0	12.6	8.0
PCB 101	53.9	25.6	36.4	30.6	34.5	103	24.1	21.8	25.8	30.7	53.9	19.6	17.7	12.3	22.8	35.8	37.8	28.7	27.7	28.2	81.0
PCB 105	18.9	7.01	10.9	10.4	8.72	28.1	7.57	7.05	8.13	10.8	16.1	5.04	5.65	3.55	6.67	9.03	13.4	8.26	8.28	10.0	22.0
PCB 114	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 118	58.1	30.3	42.0	39.9	31.0	106	28.0	22.9	27.9	31.8	62.8	17.5	18.3	10.0	22.3	33.9	42.8	25.6	28.8	33.0	101
PCB 123	6.13	<LQ	<LQ	112	<LQ	7.79	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	18.8	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 126	2.75	2.11	3.47	1.75	1.91	5.20	1.87	<LQ	<LQ	1.57	2.26	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2.76	<LQ	<LQ	<LQ	2.88	3.83

Anexo 6: Concentrações (ng g⁻¹) dos congêneres de bifenilos policlorados em *Pontoporia blainvillei* do sexo masculino no estágio imaturo (Continuação)

Medidas (concentração)																					
Amostra	162	167	168	171	175	177	180	181	182	183	196	202	203	204	211	213	214	220	221	223	225
PCB 128	22.2	10.5	15.2	14.6	12.1	36.2	11.6	10.2	11.2	14.2	21.1	3.40	7.63	3.48	8.23	12.9	16.5	9.58	12.4	13.3	25.9
PCB 132	141	67.7	131	98.7	73.0	251	76.9	92.2	82.4	107	153	42.8	45.1	20.8	62.4	91.7	104	83.8	83.2	94.4	257
PCB 138	164	82.9	141	108	91.6	272	88.0	90.6	89.2	119	175	46.1	57.9	31.4	71.4	107	119	93.8	91.3	109	274
PCB 141	8.60	5.02	6.30	5.20	5.02	15.2	4.14	4.28	4.26	6.17	6.58	<LQ	2.54	2.07	4.18	4.39	7.77	4.11	5.78	5.60	7.23
PCB 149	76.7	36.2	65.4	46.5	58.9	71.9	34.0	20.5	35.1	52.4	79.3	14.4	26.8	17.6	28.3	29.4	24.7	28.2	43.1	39.3	83.7
PCB 151	13.1	6.29	10.5	6.35	9.72	22.2	4.66	5.38	4.89	7.39	12.2	4.16	2.50	2.73	6.27	6.71	10.5	7.98	7.49	6.77	12.0
PCB 153	97.7	84.5	152	68.5	84.2	220	98.7	61.6	57.5	79.4	126	<LQ	64.1	<LQ	52.7	82.8	59.1	82.9	54.1	108	163
PCB 156	5.77	2.67	4.07	3.65	2.39	9.75	2.63	2.18	2.76	3.11	5.31	<LQ	<LQ	<LQ	1.97	3.40	5.01	2.91	3.01	4.16	7.70
PCB 157	3.31	1.75	3.67	1.79	2.07	7.07	1.47	<LQ	1.82	1.73	4.28	<LQ	<LQ	<LQ	1.45	1.84	<LQ	1.96	2.14	2.64	4.95
PCB 158	13.8	6.21	6.98	8.89	6.13	22.4	5.38	5.19	6.99	6.64	10.8	5.40	3.82	2.85	6.83	7.51	11.4	8.26	7.13	7.61	17.6
PCB 167	5.34	2.79	5.35	4.52	3.07	9.87	2.87	2.65	2.80	3.97	6.14	<LQ	<LQ	<LQ	2.09	3.64	3.94	2.31	<LQ	3.88	7.74
PCB 169	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 170	41.5	21.3	33.7	25.6	22.1	60.6	26.3	24.1	21.8	33.0	38.6	8.68	11.5	4.61	19.3	24.1	29.3	21.5	21.1	33.4	47.9
PCB 174	7.73	3.74	6.54	5.60	7.21	14.1	4.38	3.17	2.57	3.66	6.30	<LQ	<LQ	<LQ	4.22	6.59	6.90	3.79	3.17	6.49	9.62
PCB 177	17.1	8.20	13.6	9.29	8.80	26.0	9.48	8.87	6.91	7.82	14.5	3.24	5.49	<LQ	6.47	8.87	13.8	8.66	8.51	10.6	22.2
PCB 180	69.2	34.8	64.6	43.3	34.1	103	42.2	41.7	37.5	47.3	62.3	21.3	16.3	11.4	31.8	47.3	61.3	39.1	41.3	55.0	86.3
PCB 183	15.9	8.88	15.8	13.6	11.1	23.2	9.00	8.51	10.9	12.4	13.9	4.44	5.29	4.45	7.55	11.5	13.5	8.26	7.41	13.2	20.2
PCB 187	58.1	29.0	54.3	38.2	30.2	84.7	32.3	32.9	33.0	44.8	54.2	13.1	15.3	12.3	25.7	35.8	46.5	34.9	31.5	41.2	76.4
PCB 189	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 194	5.26	3.90	5.58	5.79	4.82	11.8	6.57	3.05	4.89	4.01	4.68	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	6.19	6.51	4.23	3.45	6.12	10.3
PCB 195	2.59	<LQ	<LQ	<LQ	1.71	6.71	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4.27	5.64	<LQ	<LQ	<LQ	7.19
PCB 199	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	62.5	<LQ	59.4	<LQ	57.7	58.5	60.2	<LQ	58.5	<LQ	3.84	62.0	57.3	59.9	<LQ	63.0
PCB 203	<LQ	4.34	6.34	6.39	5.38	7.83	4.70	<LQ	4.58	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2.21	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	5.76	7.74
PCB 206	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 209	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

Anexo 7: Concentrações (ng g⁻¹) dos congêneres de bifenilos policlorados em *Pontoporia blainvillei* do sexo feminino no estágio imaturo

Amostra	176	188	190	200	206	207	208	210	222	224
PCB 8	1.31	1.16	<LQ	1.07	1.39	1.36	1.16	1.57	2.89	1.29
PCB 18	1.70	2.37	2.95	<LQ	1.90	<LQ	1.52	1.92	3.53	1.49
PCB 28	4.71	3.49	3.34	4.48	4.79	2.64	2.23	4.63	4.81	3.54
PCB 31	2.22	1.85	2.06	<LQ	<LQ	3.04	1.87	<LQ	2.29	1.77
PCB 33	2.10	1.68	1.59	1.98	0.75	1.72	0.72	2.08	2.69	1.53
PCB 44	4.63	3.45	1.98	2.22	3.60	2.52	2.03	2.67	5.01	4.10
PCB 49	11.8	3.41	4.24	5.75	34.9	3.24	3.23	3.02	11.2	4.10
PCB 52	23.8	6.42	8.36	16.5	127	10.4	13.2	9.94	32.1	10.0
PCB 56/60	1.11	<LQ	<LQ	<LQ	0.87	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1.05
PCB 66	5.82	<LQ	3.62	<LQ	35.7	4.76	8.26	<LQ	6.01	<LQ
PCB 70	2.73	2.29	2.68	2.54	3.68	3.36	2.83	2.83	2.69	3.22
PCB 74	6.45	2.45	2.37	4.76	41.9	2.96	4.27	4.05	10.2	4.18
PCB 77	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	6.81	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 81	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 87	15.5	<LQ	<LQ	3.57	62.5	4.52	6.18	3.38	17.0	<LQ
PCB 95	13.3	4.29	7.93	7.30	113	7.68	10.5	3.69	13.3	6.07
PCB 97	7.72	2.97	<LQ	5.71	38.7	1.76	3.19	1.73	8.98	3.62
PCB 99	73.8	11.9	16.4	54.3	560	21.2	35.5	18.7	111	21.2
PCB 100	28.0	9.79	12.0	10.6	52.2	9.28	11.5	10.4	37.4	9.86
PCB 101	86.3	14.2	21.0	61.4	574	28.7	42.6	20.0	132	23.4
PCB 105	15.7	4.33	5.91	16.7	118	7.72	13.3	5.62	28.8	7.44
PCB 114	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 118	81.4	14.4	19.0	62.7	672	28.4	52.9	19.7	126	20.9
PCB 123	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	37.3	<LQ	144	<LQ	18.4	<LQ
PCB 126	4.39	<LQ	<LQ	5.87	22.7	1.48	2.11	<LQ	4.41	1.53
PCB 128	26.8	4.93	7.78	24.8	124	11.2	18.8	5.58	35.0	10.3
PCB 132	220	47.5	41.4	197	1326	78.9	121.2	71.8	315	76.5
PCB 138	241	49.0	64.0	209	1571	85.8	145.7	69.2	358	77.8
PCB 141	12.7	<LQ	3.69	8.89	38.0	6.00	6.66	2.87	16.2	<LQ
PCB 149	175	21.1	32.8	47.4	894	26.2	51.1	27.8	142	35.2
PCB 151	22.1	3.45	5.60	12.8	75.4	6.76	8.62	2.59	20.6	3.50
PCB 153	130	<LQ	53.9	186	922	54.9	97.7	51.6	209	<LQ
PCB 156	6.41	<LQ	<LQ	7.86	44.7	2.04	4.51	<LQ	9.46	2.90
PCB 157	5.62	<LQ	<LQ	5.48	29.9	1.64	2.47	2.08	8.62	1.53
PCB 158	17.7	3.93	4.51	15.5	122	5.96	10.3	3.93	26.2	5.11
PCB 167	9.34	<LQ	<LQ	5.95	37.8	<LQ	5.50	<LQ	11.7	2.82
PCB 169	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 170	58.4	9.87	15.2	57.3	275	22.7	34.5	19.4	72.5	21.0
PCB 174	18.2	<LQ	3.62	10.4	85.9	5.80	5.78	2.79	16.0	3.10
PCB 177	25.5	4.85	5.05	22.4	119	8.68	14.8	4.75	28.0	9.41
PCB 180	109	18.6	30.7	110	431	39.9	54.2	28.8	132	40.0
PCB 183	32.2	3.65	6.22	23.9	123	9.36	11.6	6.76	29.0	8.81
PCB 187	87.9	16.2	27.2	82.5	381	30.6	49.3	26.9	109	35.4
PCB 189	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4.59	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 194	8.51	<LQ	<LQ	11.0	31.2	3.56	<LQ	7.15	7.74	3.10
PCB 195	2.97	<LQ	<LQ	4.68	14.1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 199	10.6	65.3	55.3	57.6	34.8	<LQ	<LQ	57.1	55.4	60.1
PCB 203	10.8	<LQ	<LQ	12.5	36.3	4.16	4.47	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 206	7.13	<LQ	<LQ	<LQ	3.68	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2.86
PCB 209	2.26	<LQ	<LQ	<LQ	3.49	0.80	<LQ	<LQ	<LQ	1.57

Anexo 8: Concentrações (ng g⁻¹) dos congêneres dos PBDEs em *Pontoporia blainvillei* do sexo masculino no estágio maduro

Amostra	163	166	170	172	173	174	179	189	191	194	195	197	201	212	215	218	219
PBDE 28	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PBDE 47	138	14.3	26.7	10.8	33.6	55.8	106	11.9	22.2	16.3	15.4	16.0	18.4	29.4	38.7	18.2	15.0
PBDE 99	43.4	<LQ	<LQ	<LQ	11.4	12.6	37.8	<LQ	8.87	4.00	<LQ	<LQ	<LQ	5.03	15.0	<LQ	4.68
PBDE 100	31.4	6.91	6.99	<LQ	9.95	14.1	24.4	5.45	<LQ	4.08	8.06	<LQ	8.17	9.82	9.84	9.36	6.98
PBDE 153	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PBDE 154	3.30	<LQ	<LQ	3.39	<LQ	2.68	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4.62	<LQ	<LQ
PBDE 183	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4.81	<LQ	<LQ	<LQ

Anexo 9: Concentrações (ng g⁻¹) dos congêneres dos PBDEs em *Pontoporia blainvillei* do sexo masculino no estágio imaturo

[illegible]

Anexo 11: Cromatograma típico de Pesticidas analisado em CG-DCE, machos maduros, amostra 179, *Pontoporia blainvillei*

Anexo 12: Cromatograma típico de Pesticidas analisado em CG-DCE, machos imaturos, amostra 180, *Pontoporia blainvillei*

Anexo 13: Cromatograma típico de Pesticidas analisado em CG-DCE, fêmeas imaturas, amostra 222, *Pontoporia blainvillei*

Anexo 14: Cromatograma típico de PCBs analisado em CG/EM, machos maduros, amostra 179, *Pontoporia blainvillei*

Anexo 15: Cromatograma típico de PCBs analisado em CG/EM, machos imaturos, amostra 180, *Pontoporia blainvillei*

Anexo 16: Cromatograma típico de PCBs analisado em CG/EM, fêmeas imaturas, amostra 222, *Pontoporia blainvillei*

Anexo 17: Cromatograma típico de PBDEs analisado em CG/EM, machos maduros, amostra 179, *Pontoporia blainvillei*

Anexo 18: Cromatograma típico de PBDEs analisado em CG/EM, machos imaturos, amostra 180, *Pontoporia blainvillei*

Anexo 19: Estatística descritiva para os grupos de PCBs e DDTs (média, menor valor, maior valor, amplitude, limite superior e inferior, mediana, desvio padrão, coeficiente de variação e normalidade).

	Média	Menor valor	Maior valor	Amplitude	Limite Superior 95% ⁽¹⁾	Limite Inferior 95% ⁽²⁾	Mediana	Desvio Padrão ⁽³⁾	Coef. Var. ⁽⁴⁾	Distr. Normal ⁽⁵⁾
PCBs n=48	1532	260	9242	8981	2114	950	860	2058	134	Não
PCBs Machos Maduros	2318	749	9116	8367	982	3653	1287	2598	112	Não
PCBs Machos Imaturos	776	260	1812	1551	604	949	684	378	48,7	Não
PCBs Fêmeas imaturas	1785	339	9242	8903	3706	118	781	2689	151	Não
DDTs n=48	537	31,7	3064	3032	714	359	310	627	117	Não
DDTs Machos Maduros	868	252	3064	2812	1281	454	519	805	92,8	Não
DDTs Machos Imaturos	294	31,7	1388	1356	424	163	242	287	97,7	Não
DDTs Fêmeas imaturas	485	150	2156	2006	921	49,5	276	610	126	Não

(1) Limite de confiança superior da média (95%).

(2) Limite de confiança inferior da média (95%).

(3) Desvio padrão calculado para grupo de amostras (para N-1).

(4) Coeficiente de variação calculado para grupo de amostras (para N-1).

(5) Normalidade calculada através de teste de Shapiro-Wilk ($\alpha=5\%$).

Anexo 20: Estatística descritiva para os grupos das clordanas e PBDEs (média, menor valor, maior valor, amplitude, limite superior e inferior, mediana, desvio padrão, coeficiente de variação e normalidade).

	Média	Menor valor	Maior valor	Amplitude	Limite Superior 95% ⁽¹⁾	Limite Inferior 95% ⁽²⁾	Mediana	Desvio Padrão ⁽³⁾	Coef. Var. ⁽⁴⁾	Distr. Normal ⁽⁵⁾
Clordanas n=48	64,0	10,2	423	413	84,7	43,4	38,3	73,0	114	Não
Clordanas Machos Maduros	85,8	26,2	260	233	121	51,0	63,0	67,8	79,0	Não
Clordanas Machos Imaturos	37,0	13,6	97,6	84,0	47,2	26,8	31,0	22,4	60,5	Não
Clordanas Fêmeas imaturas	83,8	10,2	423	413	173	5,26	34,8	124	149	Não
PBDEs n=48	38,4	3,36	257	253	52,6	24,1	22,0	50,2	131	Não
PBDEs Machos Maduros	53,2	14,2	216	202	82,2	24,2	31,1	56,4	106	Não
PBDEs Machos Imaturos	20,6	3,36	53,3	50,0	27,3	13,9	15,4	14,7	71,3	Não
PBDEs Fêmeas imaturas	50,4	7,62	257	249	104	3,62	21,2	75,6	150	Não

(1) Limite de confiança superior da média (95%).

(2) Limite de confiança inferior da média (95%).

(3) Desvio padrão calculado para grupo de amostras (para N-1).

(4) Coeficiente de variação calculado para grupo de amostras (para N-1).

(5) Normalidade calculada através de teste de Shapiro-Wilk ($\alpha=5\%$).

Anexo 21: Estatística descritiva para o Mirex e o grupo dos Drins (média, menor valor, maior valor, amplitude, limite superior e inferior, mediana, desvio padrão, coeficiente de variação e normalidade).

	Média	Menor valor	Maior valor	Amplitude	Limite Superior 95% ⁽¹⁾	Limite Inferior 95% ⁽²⁾	Mediana	Desvio Padrão ⁽³⁾	Coef. Var. ⁽⁴⁾	Distr. Normal ⁽⁵⁾
Mirex n=48	30,7	<LQ	286	286	44,1	17,3	16,9	47,4	154	Não
Mirex Machos Maduros	58,6	<LQ	286	286	94,8	22,5	38,7	70,2	120	Não
Mirex Machos Imaturos	14,0	<LQ	28,6	28,6	18,3	9,87	14,7	9,21	65,5	Sim
Mirex Fêmeas imaturas	18,0	<LQ	69,7	69,7	33,1	2,81	12,8	21,2	118	Não
Drins n=48	25,2	6,59	121	114	30,7	19,7	19,3	19,4	76,8	Não
Drins Machos Maduros	30,8	15,1	66,3	51,2	38,7	23,0	24,5	15,3	49,5	Não
Drins Machos Imaturos	17,3	6,77	38,8	32,0	21,0	13,5	17,4	8,24	47,7	Sim
Drins Fêmeas imaturas	32,4	6,59	121	114	56,4	8,29	21,7	33,7	104	Não

(1) Limite de confiança superior da média (95%).

(2) Limite de confiança inferior da média (95%).

(3) Desvio padrão calculado para grupo de amostras (para N-1).

(4) Coeficiente de variação calculado para grupo de amostras (para N-1).

(5) Normalidade calculada através de teste de Shapiro-Wilk ($\alpha=5\%$).

Anexo 22: Estatística descritiva para o HCB e o grupo dos HCHs (média, menor valor, maior valor, amplitude, limite superior e inferior, mediana, desvio padrão, coeficiente de variação e normalidade).

	Média	Menor valor	Maior valor	Amplitude	Limite Superior 95% ⁽¹⁾	Limite Inferior 95% ⁽²⁾	Mediana	Desvio Padrão ⁽³⁾	Coef. Var. ⁽⁴⁾	Distr. Normal ⁽⁵⁾
HCB n=48	9,51	2,21	42,0	39,8	11,2	7,84	8,52	5,92	62,2	Não
HCB Machos Maduros	10,9	6,47	15,9	9,46	12,4	9,29	10,7	2,97	27,2	Sim
HCB Machos Imaturos	7,80	2,21	15,8	13,6	9,30	6,31	7,58	3,28	42,0	Sim
HCB Fêmeas imaturas	10,7	3,17	42,0	38,8	18,9	2,52	7,20	11,4	107	Não
HCHs n=48	7,59	<LQ	69,4	69,4	11,4	3,74	<LQ	13,6	179	Não
HCHs Machos Maduros	6,77	<LQ	27,2	27,2	10,9	2,64	4,60	8,04	119	Não
HCHs Machos Imaturos	8,92	<LQ	69,4	69,4	16,0	8,92	<LQ	15,5	174	Não
HCHs Fêmeas imaturas	6,20	<LQ	56,2	56,2	18,8	6,42	<LQ	17,7	285	Não

(1) Limite de confiança superior da média (95%).

(2) Limite de confiança inferior da média (95%).

(3) Desvio padrão calculado para grupo de amostras (para N-1).

(4) Coeficiente de variação calculado para grupo de amostras (para N-1).

(5) Normalidade calculada através de teste de Shapiro-Wilk ($\alpha=5\%$).

Anexo 22: Estatística descritiva para o endosulfan (média, menor valor, maior valor, amplitude, limite superior e inferior, mediana, desvio padrão, coeficiente de variação e normalidade).

	Média	Menor valor	Maior valor	Amplitude	Limite Superior 95% ⁽¹⁾	Limite Inferior 95% ⁽²⁾	Mediana	Desvio Padrão ⁽³⁾	Coef. Var. ⁽⁴⁾	Distr. Normal ⁽⁵⁾
Endosulfan n=48	6,22	0,60	27,7	27,1	8,03	4,40	3,72	6,43	103	Não
Endosulfan Machos Maduros	8,52	0,60	27,1	26,5	12,5	4,56	6,33	7,71	90,5	Não
Endosulfan Machos Imaturos	3,63	0,75	11,2	10,5	4,88	2,38	3,13	2,73	75,3	Não
Endosulfan Fêmeas imaturas	7,72	1,21	27,7	26,5	13,5	1,95	3,42	8,07	105	Não

(1) Limite de confiança superior da média (95%).

(2) Limite de confiança inferior da média (95%).

(3) Desvio padrão calculado para grupo de amostras (para N-1).

(4) Coeficiente de variação calculado para grupo de amostras (para N-1).

(5) Normalidade calculada através de teste de Shapiro-Wilk ($\alpha=5\%$).

Anexo 23: Coeficiente de correlação de Pearson (ρ de Pearson) entre os fatores biológicos (idade, peso e comprimento total) e as concentrações dos POPs estudados (PCBs, DDTs, Drins, HCHs, HCB, Mirex, Endosulfan, Clordanas e PBDEs).

	PCBs	DDTs	Drins	HCHs	HCB	Mirex	Endosulfan	Clordanas	PBDEs
Idade vs Concentração	0.5612	0.5086	0.4617	0.2539	0.5176	0.6579	0.3582	0.4631	0.5078
Peso vs Concentração	0.3807	0.4049	0.3853	-0.093	0.2284	0.2836	0.2724	0.3645	0.2997
Comprimento total vs Concentração	0.5159	0.4956	0.5457	0.0836	0.498	0.4583	0.3447	0.448	0.3915