Ana Paula Moreno Barbosa

Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) em toninhas (*Pontoporia blainvillei*; Cetacea, Pontoporiidae) acidentalmente capturadas em operações de pesca no litoral sul de São Paulo

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

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

São Paulo

2015

Universidade de São Paulo
Instituto Oceanográfico

Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) em toninhas (*Pontoporia blainvillei*;
Cetacea, Pontoporiidae) acidentalmente capturadas em operações de pesca no
litoral sul de São Paulo

Ana Paula Moreno Barbosa

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

(Versão corrigida)

Julgada em 06/05/2015 por

_____ Profa. Dra. Rosalinda Carmela Montone	_____ <u>Aprovada</u> Conceito
_____ Profa. Dra. Carolina Bertozzi	_____ <u>Aprovada</u> Conceito
_____ Profa. Dra. Isabel Moreira	_____ <u>Aprovada</u> Conceito

“Todos os tipos de sementes de poder estão dentro de você, esperando para você fazê-las crescer.” – Paramahansa Yogananda

SUMÁRIO

Agradecimentos	iv
Resumo	vi
Abstract	vii
Lista de Ilustrações	viii
Lista de Tabelas	xi
Lista de abreviaturas e siglas	xiii
1 INTRODUÇÃO	14
1.1 POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES (POPs)	14
1.1.1 Bifenilos policlorados (PCBs)	15
1.1.2 Éteres difenilos polibromados (PBDEs)	16
1.1.3 Pesticidas organoclorados	17
1.2 POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES E MAMÍFEROS MARINHOS	21
1.3 MAMÍFEROS MARINHOS: CETÁCEOS	22
1.3.1 Toninha (<i>Pontoporia blainvillei</i>)	23
2 OBJETIVOS	26
3 MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1 LOCAL DE COLETA	27
3.2 AMOSTRAGEM	28
3.3 ANÁLISE DE POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES	30
3.3.1 Preparo da amostra	31
3.3.2 Extração	31
3.3.3 Concentração da amostra em evaporador rotativo a vácuo	32
3.3.4 Purificação (“Clean up”)	33
3.3.4.1 Tratamento com ácido sulfúrico concentrado	33
3.3.4.2 Cromatografia em fase líquida	34
3.3.5 Cromatografia em fase gasosa (Identificação e Quantificação)	35
3.3.5.1 Cromatografia em fase gasosa acoplada a detector por captura de elétrons (CG-DCE)	35
3.3.5.2 Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)	35
3.3.6 Estimativa de lipídios extraíveis	36
3.3.7 Identificação e quantificação dos compostos	38

3.4 LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO (LDM)	39
3.5 CONTROLE DE QUALIDADE	41
3.6 TRATAMENTO ESTATÍSTICO	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 ACUMULAÇÃO NOS TECIDOS	49
4.1.1 Bifenilos policlorados (PCBs)	54
4.1.2 Éteres difenilos polibromados (PBDEs)	57
4.1.3 Pesticidas organoclorados	59
4.2 CONCENTRAÇÃO DE CONTAMINANTES ENTRE OS GÊNEROS E MATURIDADES	71
4.3 TRANSFERÊNCIA TRANSPLACENTÁRIA	80
5 CONCLUSÃO	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
APÊNDICE A	96
APÊNDICE B	100

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, especialmente à minha mãe, por todo amor, carinho e incentivo durante as etapas importantes da minha vida. Por acreditarem em mim e me apoiarem em todas as minhas decisões. Eu amo vocês!

Agradeço à profa. Dra. Rosalinda pela orientação, paciência, atenção, conhecimento compartilhado e confiança me permitindo trabalhar com toda a liberdade e, conseqüentemente, me ajudando a ser mais organizada. Você é uma pessoa admirável, obrigada por tudo.

Agradeço ao prof. Dr. Marcos César por todo auxílio durante o mestrado, sendo pela coleta das toninhas, pelas viagens de campo para necropsia ou para avistar “gorfinhos”, pelas muitas risadas proporcionadas como também por todo conhecimento transmitido que colaborou muito para o meu mestrado. Obrigada por todo carinho.

Agradeço à Dra. Satie por todo carinho desde sempre. Toda atenção para cada dúvida, cada problema que surgia (e ela sempre resolvia) e cada trapalhada que eu fazia. Não posso deixar de agradecer as comidinhas boas que sempre salvavam no laboratório. Muito obrigada pela paciência comigo e dedicação com o meu trabalho, você é uma pessoa maravilhosa.

Agradeço ao meu irmão mais velho do laboratório, Patrick, por todo auxílio desde os meus primeiros dias no LabQOM, por me ensinar os experimentos, a mexer no software dos cromatógrafos, a montar curva de calibração, a quantificar os compostos, a... vish, se eu for falar tudo vai longe. Obrigada por nunca ter me bloqueado no facebook mesmo eu tirando dúvidas inbox a qualquer hora do dia. Obrigada pela atenção. Suas qualidades positivas são proporcionais ao seu tamanho.

Agradeço à profa. Dra. Marcia pela oportunidade da monitoria do PAE. Pela confiança durante a monitoria, que foi uma experiência maravilhosa.

Agradeço à Paula por todo o auxílio durante os experimentos e na interpretação dos resultados. Muito obrigada!

Agradeço à Lilian pela amizade que só cresceu durante os anos de mestrado. Pela presença e carinho nos momentos difíceis. E pela alegria compartilhada nos momentos felizes.

Agradeço aos colegas LabQOM por todo o auxílio nas dúvidas e pela companhia. Ao Dr. Silvio por toda paciência e atenção durante a monitoria. Ao Lourival por todo conhecimento passado durante os experimentos.

Agradeço à família Slackline, especialmente a de Guarulhos, que sempre esteve presente na minha vida. Pela companhia proporcionando risadas, estáticas novas, highlines, midlines, waterlines, hematomas, aprendizado, equilíbrio, evolução e calma na alma para não me desesperar durante estes últimos anos. Indiretamente fizeram toda diferença para o meu trabalho. Chaaaaama na cadena!

Agradeço aos meus amigos de UEL e de UP por sempre estarem presentes nos momentos que precisei.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes).

Agradeço às meninas da secretária de pós-graduação e a todos os funcionários do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.

Gratidão a todos que estiveram ao meu lado durante essa caminhada!

RESUMO

Os poluentes orgânicos persistentes (POPs) são acumulados em tecidos gordurosos dos organismos vivos em concentrações relativamente altas em animais do topo da cadeia alimentar, como os golfinhos. Os objetivos deste trabalho foram avaliar a distribuição e acumulação de POPs em tecidos (gordura, fígado, rim e músculo) de toninhas (*Pontoporia blainvillei*) do litoral sul de São Paulo, bem como as diferenças/similaridades entre gênero e maturidade sexual e a transferência via placenta. Os valores de concentração mediana (ng g^{-1} ; peso úmido) para as 16 amostras de gordura, fígado, rim e músculo, respectivamente, foram: PCBs (987; 19,2; 5,08; 4,41); DDTs (550; 10,3; 2,67; 1,89); PBDEs (32,7; 0,230; 0,095; 0,050); Mirex (21,5; 0,457; 0,168; 0,083); HCB (15,4; <0,360; <0,360; <0,144); HCHs (<0,870; 2,20; <0,218; <0,087); Clordanas (<1,45; <0,362; <0,362; <0,145). Os machos jovens apresentaram as maiores concentrações dos POPs, seguidos pelos machos adultos, fêmeas jovens, fêmeas adultas e fetos. Foi observada transferência dos contaminantes das fêmeas gestantes para seus fetos entre 14 a 28% para PCBs e 19 a 45% para DDTs. A gordura apresentou correlação significativa com os demais tecidos estudados para acumulação dos PCBs, DDTs e PBDEs sugerindo a sua representatividade para estudos desses POPs em toninhas.

Palavras-chave: POPs, PCBs, PBDEs, pesticidas, toninha (*Pontoporia blainvillei*), fetos, litoral sul do estado de São Paulo, Cananéia.

ABSTRACT

Persistent organic pollutants (POPs) are accumulated in fatty tissues of organisms in relatively high concentrations in animals in high position of the food chain such as dolphins. The aims of this study were to evaluate the distribution and accumulation of POPs in tissues (*blubber*, liver, kidney and muscle) of franciscana dolphin (*Pontoporia blainvillei*) collected on the southern coast of São Paulo as well as differences/similarities between gender and sexual maturity and the transplacental transfer. The values of median concentration (ng g^{-1} ; wet weight) for 16 samples of blubber, liver, kidney and muscle, respectively, were: PCBs (987; 19,2; 5,08; 4,41); DDTs (550; 10,3; 2,67; 1,89); PBDEs (32,7; 0,230; 0,095; 0,050); Mirex (21,5; 0,457; 0,168; 0,083); HCB (15,4; <0,360; <0,360; <0,144); HCHs (<0,870; 2,20; <0,218; <0,087); Chlordanes (<1,45; <0,362; <0,362; <0,145). POPs concentrations were higher in young males followed by adult males, young females, adult females and fetuses. Maternal transfer of POPs to the fetuses was between 14 to 28% for PCBs and 19 to 45% for DDTs. Blubber showed a significant correlation with the other tissues studied for PCBs, DDTs and PBDEs suggesting its representativeness for evaluation of these POPs in franciscana dolphin.

Keywords: POPs, PCBs, PBDEs, pesticides, franciscana dolphin (*Pontoporia blainvillei*), fetuses, southern coast of São Paulo, Cananéia.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura molecular do PCB	15
Figura 2: Estrutura molecular do PBDE	16
Figura 3: Estrutura molecular do DDT	17
Figura 4: Estrutura molecular do HCH	18
Figura 5: Estrutura molecular do HCB	19
Figura 6: Estrutura molecular dos isômeros <i>cis</i> e <i>trans</i> do clordano	20
Figura 7: Estrutura molecular do mirex	20
Figura 8: Mapa de distribuição geográfica da toninha, <i>Pontoporia blainvillei</i> . As linhas vermelhas representam os limites norte e sul de distribuição e as linhas pretas os limites de cada área de manejo (FMA)	24
Figura 9: Mapa indicando a região costeira onde as amostras utilizadas neste estudo foram coletadas	27
Figura 10: Extração com aparelho Soxhlet e manta de aquecimento	32
Figura 11: Evaporador rotativo	33
Figura 12: Fluxograma do procedimento executado para análise dos organoclorados	37
Figura 13: Gráficos de barras em escala logarítmica com mediana das concentrações (ng g^{-1}) dos organoclorados em todos os tecidos analisados (exceto os fetos)	50
Figura 14: Gráficos de barras com mediana das concentrações (ng g^{-1}) dos organoclorados em todos os tecidos analisados dos fetos	51
Figura 15: Diagrama do modelo fisiológico farmacocinético (PBPK) da entrada, distribuição, metabolismo e excreção de PCBs em golfinhos	52
Figura 16: Padrão de distribuição dos PCBs (%) por cloração dos congêneres em gordura, fígado, rim e músculo de machos e fêmeas do estudo	56
Figura 17: Biotransformação do DDT	61

Figura 18: Medianas das concentrações de DDTs, PCBs e PBDEs (ng g^{-1} ; peso úmido) na gordura de toninhas da região de Cananéia entre 1999 e 2014	68
Figura 19: Gráfico Box Plot com intervalo de valores e mediana das concentrações (ng g^{-1} ; peso úmido) dos congêneres de PCBs predominantes nas amostras de gordura do presente estudo (2012 a 2014, $n=16$) e de Gonçalves, 2011 (2005 e 2006, $n=48$)	69
Figura 20: Gráfico Box Plot com intervalo de valores e mediana das concentrações (ng g^{-1} ; peso úmido) do metabólito de DDT e congêneres de PBDE predominantes nas amostras de gordura do presente estudo (2012 a 2014, $n=16$) e de Gonçalves, 2011 (2005 e 2006, $n=48$)	70
Figura 21: Correlação de Spearman entre a concentração de DDTs na gordura e nos demais tecidos	72
Figura 22: Gráfico de barras com mediana das concentrações (ng g^{-1}) de DDTs e PCBs em gorduras de machos adultos e jovens	73
Figura 23: Gráfico de dispersão das concentrações (ng g^{-1}) de DDTs em gorduras de machos adultos e jovens	74
Figura 24: Gráfico de dispersão das concentrações (ng g^{-1}) de PCBs em gorduras de machos e fêmeas adultos	75
Figura 25: Gráfico de dispersão das concentrações (ng g^{-1}) de PCBs em gorduras de fêmeas jovens e adultas	76
Figura 26: Gráfico de barras das medianas das concentrações (ng g^{-1}) de PCBs, DDTs e PBDEs em gorduras de machos e fêmeas jovens	77
Figura 27: Gráfico de dispersão das concentrações (ng g^{-1}) de PCBs em gorduras de machos e fêmeas jovens	77
Figura 28: Gráfico de dispersão das concentrações (ng g^{-1}) de DDTs em gorduras de machos e fêmeas jovens	78
Figura 29: Gráficos de dispersão das concentrações (ng g^{-1}) de HCB, mirex e PBDEs em gorduras machos e fêmeas jovens e adultos	79

Figura 30: Gráficos de dispersão das concentrações (ng g^{-1}) de organoclorados em gorduras das fêmeas (PA331, PA332 e PA369) e seus respectivos fetos (PA344, PA345 e PA370)	80
Figura 31: Padrão de distribuição do DDT e seus metabólitos (%) na gordura das fêmeas e de seus fetos	82
Figura 32: Padrão de distribuição dos PCBs (%) por cloração das moléculas na gordura das fêmeas e de seus fetos	82
Figura 33: Concentração de cada congêner de PBDE (ng g^{-1}) na gordura das fêmeas e de seus fetos	83
Figura 34: Gráficos de dispersão e correlação de Pearson entre a transferência de PCBs e DDTs (%) e comprimento total (cm) dos fetos	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Nome químico e estrutura molecular do DDT e seus principais metabólitos	18
Tabela 2: Dados biológicos dos exemplares de <i>Pontoporia blainvillei</i> coletados entre 2012 e 2014	29
Tabela 3: Matrizes analisadas nos exemplares de <i>Pontoporia blainvillei</i> coletados entre 2012 e 2014	30
Tabela 4: Limite de detecção do método de todos os analitos do estudo para cada matriz	40
Tabela 5: Recuperação do surrogate (%) no branco, branco fortificado, amostras, amostras em replicata e amostras fortificadas	42
Tabela 6: Recuperação dos congêneres de PCBs, PBDEs e pesticidas no branco fortificado e amostras fortificadas	42
Tabela 7: Validação do método para os compostos com o material de referência certificado – SRM 1945	44
Tabela 8: Concentrações obtidas (ng g^{-1}) e teor lipídico (%) expressos em mediana, mínimo e máximo nas gorduras das toninhas analisadas	47
Tabela 9: Concentrações obtidas (ng g^{-1}) e teor lipídico (%) expressos em mediana, mínimo e máximo nos fígados das toninhas analisadas	48
Tabela 10: Concentrações obtidas (ng g^{-1}) e teor lipídico (%) expressos em mediana, mínimo e máximo nos rins das toninhas analisadas	48
Tabela 11: Concentrações obtidas (ng g^{-1}) e teor lipídico (%) expressos em mediana, mínimo e máximo nos músculos das toninhas analisadas	49
Tabela 12: Mediana da concentração (ng g^{-1}), mínimo e máximo de cada congêneres de PBDE	58
Tabela 13: Mediana da concentração (ng g^{-1}) e porcentagem relativa (% rel.) dos PBDEs na gordura, fígado, rim e músculo	58

Tabela 14: Mediana da concentração (ng g^{-1}), mínimo e máximo dos DDTs na gordura, fígado, rim e músculo	60
Tabela 15: Mediana da concentração (ng g^{-1}), mínimo e máximo do mirex e HCB na gordura, fígado, rim e músculo	63
Tabela 16: Mediana da concentração (ng g^{-1}), mínimo e máximo das clordanas na gordura, fígado, rim e músculo	64
Tabela 17: Mediana da concentração (ng g^{-1}), mínimo e máximo dos HCHs na gordura, fígado, rim e músculo	65
Tabela 18: Mínimo e máximo das concentrações (ng g^{-1} ; peso úmido) de organoclorados na gordura de cetáceos de diversos estudos nos últimos anos (coletados entre 1997 e 2014)	67
Tabela 19: Mínimo e máximo das concentrações (ng g^{-1} ; peso úmido) de organoclorados em vários tecidos de cetáceos de diversos estudos nos últimos anos (coletados entre 1998 e 2014)	67
Tabela 20: Concentração de PCBs e DDTs (ng g^{-1} ; peso úmido) na gordura, porcentagem de transferência dos contaminantes, comprimento total e peso de cada exemplar de fêmea gestante e seus respectivos fetos	84
Tabela 21: Espécie, número amostral, autor e área de estudo de alguns trabalhos que relatam a transferência via placenta em cetáceos	85
Tabela 22: Média das concentrações do PCB 153 e do PBDE 47 na gordura de fêmeas e fetos do presente estudo e de Desforges et al. (2012)	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APA – Área de Proteção Ambiental

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry

CG-DCE – Cromatografia em fase gasosa acoplada a detector por captura de elétrons

CG-EM – Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas

WWF – World Wild Fund For Nature

COP – Conference of the Parties

DDA – Ácido diclorofenilacético

DDD – Diclorodifenildicloroetano

DDE – Diclorodifenildicloroetileno

DDT – Diclorodifeniltricloroetano

DEs – Desreguladores Endócrinos

FMA – Franciscana Management Areas

HCB – Hexaclorobenzeno

HCH - Hexaclorociclohexano

IOUSP – Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo

IUCN – International Union for Nature Conservation

LDM – Limite de Detecção do Método

NIST – National Institute of Standards and Technology

PBDEs – Éteres difenilos polibromados

PBPK - Physiologically based pharmacokinetic

PCBs – Bifenilos policlorados

POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes

SIM – Single Ion Monitoring

SRM – Standard Reference Materials

TCMX – Tetraclorometaxileno

UNEP – United Nations Environment Programme

USEPA – US Environmental Protection Agency

WHO – World Health Organization

1 INTRODUÇÃO

O Fundo Mundial para a Natureza (“World Wild Fund For Nature” – WWF, em língua inglesa) estima que cerca de 80% da poluição marinha seja proveniente de atividades terrestres. Em 1990, o Programa Ambiental das Nações Unidas (UNEP) listou os poluentes orgânicos persistentes (POPs), metais e hidrocarbonetos entre os principais grupos de poluentes marinhos que impactam as zonas costeiras e oceanos, em escala mundial. Os POPs são substâncias químicas que apresentam potencial de transporte a longa distância, alta persistência no ambiente, capacidade de biogmagnificação e interação com o sistema endócrino de organismos (USEPA, 2009; UNEP, 2013).

1.1 POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES (POPs)

Em 1995, o Programa Internacional de Segurança Química (“The International Programme on Chemical Safety” – IPCS, em língua inglesa) listou 12 substâncias identificadas como POPs, sendo oito agrotóxicos (aldrin, dieldrin, clordano, endrin, diclorodifeniltricloroetano = DDT, heptacloro, toxafeno e mirex), dois produtos industriais (bifenilos policlorados = PCBs e hexaclorobenzeno = HCB, o qual também possui ação inseticida), e duas substâncias (dioxinas e furanos) que são formadas em alguns processos industriais, principalmente, durante a combustão de matéria orgânica na presença de cloro (UNEP, 1995; USEPA, 2009).

Em 2004 entrou em vigor a Convenção de Estocolmo sobre POPs, um tratado internacional que visa a proteção da saúde humana e do ambiente contra os efeitos dessas substâncias químicas. Ficou estabelecido nessa convenção que os países potencialmente poluidores deveriam adotar medidas de controle relacionadas a todas as etapas do ciclo de vida – produção, importação, exportação, disposição e uso – das substâncias classificadas como POPs (UNEP, 2009).

Em 2009, na 4ª Conferência das Partes (“Conference of the Parties – COP”, em língua inglesa) foram adicionados mais nove POPs à lista. Esses compostos são: alfa-hexaclorociclohexano (α -HCH), beta-hexaclorociclohexano (β -HCH), clordecona, lindano, hexabromobifenil (HBB), éter hexabromodifenil e éter heptabromodifenil (octaBDE), pentaclorobenzeno (PeCBz), ácido perfluorooctanossulfônico (PFOS), éter tetrabromodifenil e éter pentabromodifenil

(pentaBDE) (UNEP, 2009). Em 2011, durante a 5ª COP, o agrotóxico endosulfan foi acrescentado à lista, totalizando atualmente 22 POPs (UNEP, 2011).

Geralmente, a excreção de compostos por organismos vivos é facilitada através da conversão metabólica para formas mais polares. Entretanto, devido à resistência à degradação e à ruptura, os POPs não são facilmente excretados e, por serem mais resistentes ao metabolismo, tendem a se acumular em organismos. Alguns POPs podem ser convertidos em metabólitos mais persistentes do que o composto original, como é o caso da conversão de DDT em DDE (UNEP, 1995).

1.1.1 Bifenilos policlorados (PCBs)

Figura 1: Estrutura molecular do PCB.

Os PCBs (Figura 1) são uma classe de compostos organoclorados que possuem aproximadamente 113 congêneres presentes no meio ambiente (USEPA, 1997).

A produção nos Estados Unidos foi proibida em 1976, sob a Lei de Controle de Substâncias Tóxicas, mas foram amplamente utilizados entre 1930 e 1970 como aditivos em produtos como tintas, plásticos, borrachas, adesivos e inseticidas (USEPA, 1997). Os produtos comerciais fabricados a base de PCBs utilizavam misturas de compostos nas quais predominavam desde as moléculas tricloradas até as heptacloradas (*Ibid*).

Enquanto 31% dos PCBs totais fabricados são atualmente estimados por estarem presentes no ambiente global, apenas 4% da produção mundial acumulada pode ser contabilizada como degradados ou incinerados (USEPA, 1997). Muitos PCBs ainda estão em uso em equipamentos elétricos mais antigos como transformadores, no armazenamento de contenção ou em lixões ou aterros sanitários o que resulta em uma poluição contínua de PCB nos próximos anos (*Ibid*).

Uma vez no ambiente, o composto não se decompõe facilmente e, por consequência, pode permanecer durante longos períodos de tempo no ciclo entre o ar, água e solo, sendo transportados à longa distância do seu local de origem (*Ibid*).

1.1.2 Éteres difenilos polibromados (PBDEs)

Figura 2: Estrutura molecular do PBDE.

Os PBDEs (Figura 2) são compostos conhecidos como retardantes de chamas bromados com capacidade de inibir ou diminuir a dispersão do fogo e que foram introduzidos após a proibição do uso dos PCBs (Pestana et al., 2008).

Cada congênere de PBDE varia de acordo com os números e disposição de átomos de bromo, sendo possível, em teoria, a existência de 209 congêneres. São tipicamente produzidos sob três formulações comerciais, as quais são penta-BDE, octa-BDE e deca-BDE e estas diferem uma das outras pelo grau de halogenação (USEPA, 2006).

Foram utilizados como aditivos a espumas de poliuretano usadas em colchões, estofamento de móveis, carpetes, como também em resinas usada em computadores e outros equipamentos eletroeletrônicos, isolantes de fios e etc (*Ibid*).

Pelo fato dos PBDEs não estarem quimicamente ligados aos produtos nos quais são adicionados, estão mais propensos a serem introduzidos no meio ambiente (*Ibid*). De acordo com a USEPA (2006), o decaBDE apresenta potencial de transformação para outros congêneres de PBDEs no ambiente, mais tóxicos e bioacumulativos. A solubilidade dos PBDEs em água diminui quanto maior o número de átomos de bromo ligados à molécula. Acredita-se que a toxicidade dos PBDEs esteja associada a sua solubilidade, sendo os congêneres com menos bromos progressivamente mais tóxicos (WHO, 1994). Estudos demonstraram efeitos tóxicos dos PBDEs em animais, sendo hepatotoxicidade, alterações imunológicas,

neurotoxicidade, ações endócrinas e desenvolvimento de câncer as mais conhecidas (Zhou et al., 2001; USEPA, 2006).

1.1.3 Pesticidas organoclorados

Pesticida é um termo geral que inclui inseticidas, raticidas, fungicidas, herbicidas e fumigatórios. São compostos químicos fabricados com o único propósito de destruir alguma forma de vida. A toxicidade seletiva dos pesticidas é altamente desejável, mas todos podem ter algum efeito tóxico nos seres humanos (Goodman & Gilman, 2005).

Os pesticidas produziram impactos significativos: na agricultura aumentou a produção das colheitas; na saúde pública reduziu as doenças como malária, febre amarela e peste bubônica; e na economia diminuiu a força de trabalho necessária para produzir alimentos (Goodman & Gilman, 2005). A classe dos organoclorados são os hidrocarbonetos clorados, como DDT, dieldrin, clordano, mirex, lindano, entre outros (*Ibid*).

Figura 3: Estrutura molecular do DDT.

O termo DDT refere-se ao p,p'-DDT (p,p'-diclorodifeniltricloroetano). A estrutura do composto (Figura 3) permite diferentes formas isoméricas. O grau técnico é produzido pela condensação de hidrato de cloral com clorobenzeno em ácido sulfúrico concentrado e consiste em, aproximadamente, 85% de p,p'-DDT, 15% de o,p'-DDT e valores traço de o,o'-DDT (ASTDR, 1999).

Tabela 1: Nome químico e estrutura molecular do DDT e seus principais metabólitos

Nome	Nome químico	R	R'	R''
DDT	1,1'-(2,2,2-tricloroetilideno)-bis[4-clorobenzeno]	-Cl	-H	-CCl ₃
DDE	1,1'-(2,2-dicloroetenilideno)-bis[4-clorobenzeno]	-Cl	-	=CCl ₂
TDE (DDD)	1,1'-(2,2-dicloroetilideno)-bis[4-clorobenzeno]	-Cl	-H	-CHCl ₂
DDMS	1,1'-(2-cloroetilideno)-bis[4-clorobenzeno]	-Cl	-H	-CH ₂ Cl
DDNU	1,1'-bis(4-clorofenil)etileno	-Cl	-H	0
DDOH	2,2'-bis(4-clorofenil)etanol	-Cl	-H	0
DDMU	1,1'-(2-cloroetenildeno)-bis[4-clorobenzeno]	-Cl	-H	-CH ₂ OH
DDA	Ácido 2,2-bis(4-clorofenil)-acético	-Cl	-H	-C(O)OH

Fonte: Adaptado de WHO, 1989.

O DDT foi amplamente utilizado durante a Segunda Guerra Mundial para proteger soldados e civis da propagação da malária (UNEP, 1995). Após a guerra, continuou sendo aplicado para o controle de doenças e em culturas agrícolas. Em 1972 seu uso foi proibido nos EUA (*Ibid*). Seus produtos de degradação são o diclorodifenildicloroetano (DDD) e diclorodifenildicloroetileno (DDE), que também estão presentes em praticamente todo ambiente e apresentam mais persistência que o composto original (*Ibid*). Estudos mostraram que o DDT apresenta atividade estrogênica e pode afetar o sistema reprodutivo de mamíferos e aves (USEPA, 1997).

Figura 4: Estrutura molecular do HCH.

O hexaclorociclohexano (HCH – Figura 4) é um inseticida organoclorado caracterizado por vários isômeros, principalmente α , β , δ e γ . Na composição percentual técnica normalmente encontra-se 53 a 70% de α -HCH, 3 a 14% de β -HCH, 11 a 18% de γ -HCH, 6 a 10% de δ -HCH e 3 a 5% de ϵ -HCH (USEPA, 1980). O único uso é baseado na atividade inseticida do isômero γ -HCH, comumente

denominado lindano, utilizado na preservação de madeiras compensadas e serradas, forros e assoalhos e indústria moveleira. Os isômeros apresentam pequenas diferenças nas propriedades físicas e químicas, incluindo solubilidade em água (*Ibid*).

No Brasil, o uso geral do HCH foi proibido em 1985, ficando o mesmo restrito a campanhas de saúde pública (Oliveira et al., 1995). Dependendo das condições ambientais, o HCH pode permanecer no ar por longo tempo e ser transportado a longas distâncias. O α -HCH é moderadamente persistente no solo e na água de regiões mais frias. O β -HCH é suscetível à biodegradação em condições favoráveis, no entanto, em comparação ao γ -HCH e ao α -HCH, é o isômero mais recalcitrante. O lindano pode bioacumular facilmente na cadeia alimentar devido sua alta solubilidade em lipídios e bioconcentrar rapidamente em microrganismos, invertebrados, peixes, aves e mamíferos (USEPA, 1980).

Figura 5: Estrutura molecular do HCB.

O hexaclorobenzeno (HCB – Figura 5) é um produto químico sintético utilizado até 1965 para uso agrícola como fungicida no tratamento de sementes e uso industrial como intermediário na fabricação de corantes, fogos de artifício, munições e borracha sintética, na síntese de substâncias químicas, entre outros usos (ATSDR, 2013).

Apesar de a produção do HCB ter cessado na maioria dos países, ele pode ser gerado como subproduto durante a fabricação de solventes clorados e agrotóxicos. No Brasil, a maioria do composto existe de processos de produção em indústrias químicas de grande porte. O transporte de longa distância tem uma importância significativa na redistribuição do HCB no ambiente (Fernícola, 2002).

Figura 6: Estrutura molecular dos isômeros *cis* e *trans* do clordano.

O clordano (Figura 6) é um inseticida de contato, de amplo espectro, utilizado na agricultura e no controle de cupins. O clordano grau técnico é uma mistura de compostos com predomínio das formas *cis* e *trans*, sendo a primeira a de maior atividade inseticida. A oxiclordana é um metabólito do clordano técnico e tem uma alta persistência em mamíferos marinhos. O heptacloro está presente como impureza no agrotóxico clordano e possui também atividade inseticida (USEPA, 1997).

Figura 7: Estrutura molecular do mirex.

O mirex (Figura 7) é um inseticida organoclorado que foi usado principalmente para controle de formigas-de-fogo, cupins e outros insetos. Também teve uso como retardante de chama para plásticos, borrachas e materiais elétricos (WHO, 1990).

O composto foi banido dos Estados Unidos em 1978 (WHO, 1990) e nunca foi produzido no Brasil, mas importado e formulado por empresas nacionais. Sua proibição no país ocorreu em 1992 (BRASIL, 1992).

O mirex é considerado um dos agrotóxicos mais estáveis e persistentes no solo, com uma meia-vida de até dez anos. Foi demonstrado que o mirex bioconcentra-se nos organismos aquáticos e adsorve fortemente à matéria orgânica no solo e no sedimento, apresentando pouca mobilidade no ambiente. O fotomirex é o principal produto de degradação (WHO, 1990).

1.2 POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES E MAMÍFEROS MARINHOS

Os POPs, devido à característica lipofílica, são acumulados em tecidos gordurosos dos organismos vivos, apresentando concentrações mais elevadas em animais do topo da cadeia alimentar (WHO, 2011), ou seja, são biomagnificados.

Atualmente já está comprovado que uma série de substâncias químicas presente no ambiente pode perturbar o sistema endócrino de animais aquáticos e terrestres por interagir com receptores de alguns hormônios reprodutivos, reduzindo substancialmente algumas populações (USEPA, 1997). Estas substâncias incluem tanto produtos sintetizados pelo homem, como os POPs, quanto de origem natural presente em plantas, chamados de fitoestrógenos, como os flavonóides (*Ibid*). Os desreguladores endócrinos (DEs) ambientais podem ser definidos como agentes exógenos que interferem com a produção, liberação, transporte, ação, metabolismo, ligação ou eliminação de hormônios naturais do organismo responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento (USEPA, 2009).

O fato de que os contaminantes ambientais representam riscos para as populações de mamíferos marinhos é amplamente reconhecido (Bila & Dezotti, 2007; Pestana et al., 2008). Weijs et al. (2010) citaram a dificuldade em compreender a bioacumulação de poluentes e os riscos associados em mamíferos marinhos devido, muitas vezes, à falta de informações importantes e detalhadas sobre processos de distribuição ou captação. A alta posição trófica ocupada por muitas espécies de mamíferos marinhos, e a tendência desses animais em manter uma camada de gordura significativa, conhecida como *blubber*, para as suas necessidades energéticas e de termorregulação, deixa-os particularmente vulneráveis a compostos tóxicos que são persistentes no ambiente. Portanto, esses compostos, especialmente substâncias lipofílicas, tendem a bioacumular através das cadeias alimentares em um processo conhecido por biomagnificação, podendo

causar anomalias de órgãos e esqueleto, reprodução e função imune prejudicada, surtos de diversas doenças e incidência de intoxicação aguda (Berta et al., 2006; Fossi et al., 2006).

Alguns mamíferos marinhos são considerados como indicadores importantes dos níveis de metais e poluentes orgânicos persistentes acumulados no ambiente marinho, devido à sua posição no topo da cadeia alimentar e à sua expectativa de vida longa, sendo possível avaliar as variações espaciais e temporais da contaminação ambiental (Berta et al., 2006; Fossi et al., 2006). Cetáceos, grupo de mamíferos que engloba baleias e golfinhos, têm sido apontados como sentinelas do ambiente em que ocorrem pois podem ser utilizados como parâmetros na avaliação da saúde de ecossistemas (Moore, 2008). A investigação da distribuição de organoclorados no organismo de cetáceos, principalmente golfinhos, aponta para maiores concentrações em gordura, seguida por fígado, músculo e rim em peso úmido (Fillmann et al., 2007; Metcalfe et al., 1999; Weijs et al., 2010). Estudos comprovam a ocorrência de transferência maternal de contaminantes químicos em cetáceos (Gerpe et al., 2002; Leonel et al., 2012). Tilbury et al. (1999) relataram que 90% desses contaminantes são transferidos durante a lactação. De acordo com Yang et al. (2007), todos os contaminantes em estudo foram detectados nas amostras do feto, o que confirma a existência de transferência durante a gestação. Essa transferência através da placenta foi de 0,39% para feto de aproximadamente 6 meses de idade de boto-de-dall (*Phocoenoides dalli*). Desta maneira, acredita-se que a principal transferência da fêmea para o filhote é através da lactação, porém, existem poucos estudos sobre a transferência de organoclorados em cetáceos via transplacentária.

1.3 MAMÍFEROS MARINHOS: CETÁCEOS

De maneira globalizada, há uma tendência a utilizar cetáceos para acompanhar a presença de determinados poluentes no meio. Não obstante, no Brasil, os estudos envolvendo avaliações de contaminação química em cetáceos são comuns desde o começo da década passada (e.g. Dorneles et al., 2013; Lailson-Brito et al., 2010, 2011, 2012; Leonel et al., 2010; Kunito et al., 2004; Quinete et al., 2011; Yogui et al., 2003, 2010, 2011).

1.3.1 Toninha (*Pontoporia blainvillei*)

Dentre as espécies estudadas, destaca-se a toninha ou franciscana (*Pontoporia blainvillei*), classificada pela “International Union for Nature Conservation” (IUCN, sigla em inglês) como espécie ameaçada de extinção (Reeves et al., 2012). Na Lista de Espécies Ameaçadas do Livro Vermelho da IUCN, a toninha é listada desde 2008 como vulnerável devido ao declínio populacional de mais de 30% em três gerações. O principal problema enfrentado na conservação da espécie é a mortalidade accidental na pesca com redes de emalhe, visto que não há nenhuma indicação de exploração direta de toninhas, que tem sido observada desde pelo menos o início de 1940. Por causas ainda não esclarecidas, as redes de pesca de emalhe não são percebidas pelos golfinhos que acidentalmente se emalham e, sem conseguir subir à tona para respirar, morrem afogados (Secchi et al., 2003).

Além da captura accidental, outros impactos de natureza antrópica são igualmente preocupantes para a conservação dos cetáceos. Considerando a ação desreguladora endócrina dos compostos organoclorados, as concentrações encontradas em toninhas de águas brasileiras podem representar um obstáculo adicional para a conservação desta espécie (Lailson-Brito et al., 2011). Yogui et al. (2010) e Gonçalves (2011) observaram a ocorrência de diversos POPs na gordura de toninhas do litoral sul de São Paulo, dentre eles em maiores concentrações os PCBs e os DDTs e em menores concentrações os PBDEs. Estudos de toninhas na Baixada Santista, região do litoral sul de São Paulo com presença de indústrias químicas nas proximidades (complexo industrial de Cubatão) (Yogui et al., 2011), apontam para concentrações superiores de PBDEs em gordura comparada às observadas na região de Cananéia.

A toninha é um pequeno cetáceo com dentes e única espécie representante do gênero *Pontoporia* (família Pontoporiidae). Caracteriza-se pelo pequeno porte, atingindo comprimentos que variam entre 113,3 e 117,1 cm para machos e 128,9 e 144,7 cm para fêmeas. O período de gestação é estimado entre 10,5 e 11,2 meses com tempo de lactação entre 7,4 e 8,5 meses para espécies do litoral de São Paulo. Apresenta rostro extremamente afilado, nadadeiras peitorais curtas e largas, dorsal pequena e a coloração marrom-ocre que vai clareando ventralmente (Danilewicz et al., 2002). Como fonte de alimentação encontram-se várias espécies de peixes de águas rasas, cefalópodes e crustáceos (Lopes, 2012). No litoral sul do estado de

São Paulo, de acordo com Da Silva (2011), estima-se que os machos atinjam a maturidade sexual com comprimento total a partir de 109 cm e peso de 11,6 kg, enquanto fêmeas a partir de 128 cm e peso de 19,3 kg. A espécie encontra-se distribuída exclusivamente em águas costeiras e estuarinas, geralmente de até 50m de profundidade, de regiões tropicais e temperadas do Oceano Atlântico Sul Ocidental, ao longo da costa leste da América do Sul (Brasil, Uruguai e Argentina), a partir do norte do Golfo San Matias, localizado no centro da Argentina (Crespo et al., 1988), à Itaúnas, Estado do Espírito Santo, sudeste do Brasil (Siciliano, 1994), como ilustra a Figura 8. A distribuição não é de forma contínua, apresentando duas áreas em que a espécie é ausente ou sua presença é rara, que corresponde às regiões entre Regência (ES) e Barra do Itabapoana (RJ), e entre Macaé (RJ) e Baía da Ilha Grande (SP) (Siciliano et al., 2002).

Figura 8: Mapa de distribuição geográfica da toninha, *Pontoporia blainvillei*. As linhas vermelhas representam os limites norte e sul de distribuição e as linhas pretas os limites de cada área de manejo (FMA) (Fonte: ICMBio, 2010).

Dados morfológicos e moleculares indicam fortemente a existência de duas subpopulações principais de toninhas, uma de porte menor na parte norte da

distribuição da espécie (ao norte de 27°S), e outra de porte maior nas águas costeiras do sul do Brasil, Uruguai e Argentina (ao sul de 27°S) (Danilewicz et al., 2002). Em função dessas diferenças morfológicas e de outros aspectos de história natural, Secchi et al. (2003) propuseram quatro unidades provisórias de gestão denominadas Áreas de Manejo de Franciscana (Franciscana Management Áreas, sigla FMA, em língua inglesa) com as seguintes faixas: FMA I – águas costeira dos Estados do Espírito Santo e Rio de Janeiro, Brasil; FMA II – Estados de São Paulo, Paraná e Santa Catarina, Brasil; FMA III – águas costeiras do Estado do Rio Grande do Sul, sul do Brasil e Uruguai; e FMA IV – águas costeiras da Argentina, incluindo as províncias de Buenos Aires, Rio Negro e Chubut (Figura 8). Uma das metas envolvidas com esta subdivisão consistia em listar lacunas prioritárias do conhecimento para melhor conhecer os possíveis distintos estoques, além de refinar os estudos que indicam a existência de distintos estoques populacionais para a toninha.

A gordura é o tecido mais investigado e a melhor fonte conhecida de resultados de biomonitoramento de compostos lipofílicos até o momento, visto que experimentos *in vivo* não podem ser realizados em animais mamíferos por estes animais estarem ameaçados de extinção (Weijs et al., 2012). Entretanto, a determinação das concentrações de organoclorados em outros tecidos é importante para a avaliação de transtornos reprodutivos, endócrinos e morfológicos (Reijnders, 2003). O tecido hepático é considerado um bom indicador dos processos de acumulação e eliminação de organoclorados em mamíferos marinhos, caracterizando a contaminação geral dos tecidos. Portanto, a análise da concentração dos poluentes em diversos tecidos (gordura, músculo, fígado e rim) auxilia na compreensão de como esses poluentes se distribuem no organismo e a influência da porcentagem lipídica no perfil dos compostos organoclorados do indivíduo, além das possíveis correlações entre as concentrações desses compostos e parâmetros biológicos como sexo e idade. Até o presente momento, a grande maioria dos estudos envolvendo contaminação química e toninhas abordou os reservatórios de gordura. Ademais, a espécie em estudo é exclusiva do Atlântico Sul Americano (Brasil-Argentina) podendo ser utilizada como indicador de poluição da área estudada depois do banimento/redução dos POPs.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

- Avaliar a distribuição e acumulação dos poluentes orgânicos persistentes (pesticidas organoclorados, PCBs e PBDEs) em gordura, fígado, rim e músculo de toninhas (*Pontoporia blainvillei*) coletadas no litoral sul do estado de São Paulo.
- Avaliar as diferenças/similaridades na acumulação dos POPs entre gênero e maturidade sexual.
- Avaliar a transferência via placenta nas toninhas adultas gestantes e seus respectivos fetos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 LOCAL DE COLETA

As amostras foram coletadas na porção sul do Estado de São Paulo, mais especificamente na área que engloba águas costeiras entre a Ilha Comprida e Ilha de Cananéia (Figura 9). O litoral sul é parte do complexo estuarino lagunar de Iguape, Cananéia e Paranaguá, na confluência dos Estados de São Paulo e Paraná, e faz parte da Área de Proteção Ambiental (APA) Marinha do Litoral Sul. Essa região constitui objeto de estudos crescentes, nacionais e internacionais, sendo considerada pela UNESCO (Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura) Patrimônio Mundial Natural, por concentrar um dos maiores índices de biodiversidade do mundo, ser criatório natural de espécies endêmicas e parada obrigatória de fluxos de espécies migratórias (SÃO PAULO, 2008).

Figura 9: Mapa indicando a região costeira onde as amostras utilizadas neste estudo foram coletadas.

O litoral sul do estado de São Paulo é constituído por três grandes ilhas, distribuídas por mais de 100 km junto à costa: Ilha Comprida, Ilha de Cananéia e Ilha do Cardoso. Ilha Comprida é separada do continente pelo Mar Pequeno, do qual é dividido em dois canais pela Ilha de Cananéia, denominados Mar de Cananéia (Mar de Fora) e Mar de Cubatão (Mar de Dentro).

O município de Cananéia possui aproximadamente 12,6 mil habitantes e tem economia voltada para a agricultura e pesca artesanal (IBGE, 2014). O estuário de Cananéia recebe águas do rio Ribeira do Iguape e seus afluentes que drenam importantes áreas agrícolas da região sul do estado (Vale do Ribeira). Em 1975, os inseticidas clorados, como DDT, HCH, aldrin, endrin, heptacloro e mirex, foram os mais utilizados na região do Vale do Ribeira. Sua localização é próxima ao estuário de Santos, onde está o maior porto comercial da América Latina, e à região industrial mais importante ao longo da costa brasileira, o Complexo Industrial de Cubatão.

3.2 AMOSTRAGEM

Os exemplares capturados acidentalmente durante pescas com rede de emalhe foram encaminhados para a base de pesquisas do Instituto Oceanográfico da USP em Cananéia, onde foram realizadas as necropsias pela equipe do Prof. Dr. Marcos César de Oliveira Santos do Laboratório de Biologia da Conservação de Mamíferos Aquáticos, Departamento de Oceanografia Biológica (IOUSP). Durante as necropsias as amostras coletadas foram armazenadas em papel alumínio, identificadas e congeladas para transporte, sendo mantidas nessa condição até a análise.

Foram analisadas amostras de 19 exemplares de *Pontoporia blainvillei* coletadas entre março de 2012 e junho de 2014 (Tabela 2). As análises de organoclorados foram realizadas em quatro matrizes (tecidos) distintas de um mesmo indivíduo: gordura (também conhecida como *blubber*), fígado, rim e músculo (Tabela 3). A maturidade sexual dos indivíduos foi definida de acordo com a classificação de Da Silva (2011) onde, indivíduos machos são estimados maduros sexualmente com comprimento total a partir de 109 cm e peso de 11,6 kg, enquanto fêmeas a partir de 128 cm e peso de 19,3 kg, sendo então considerados adultos.

Tabela 2: Dados biológicos dos exemplares de *Pontoporia blainvillei* coletados entre 2012 e 2014.

Exemplar	Data de coleta	Latitude	Longitude	Gênero	Maturidade sexual	Peso (kg)	Comprimento total (cm)
PA297	16/03/12	25° 04.125'	47° 50.126'	Macho	Jovem	10,7	105
PA299	29/03/12	25° 06.180'	47° 46.136'	Macho	Jovem	12	104,5
PA321	04/03/13	24° 45.677'	47° 31.702'	Macho	Adulto	12	109,5
PA327	28/07/13	24° 43.500'	46° 42.000'	Macho	Adulto	14	114
PA361	20/04/14	24° 58.238'	47° 40.352'	Macho	Adulto	15	120
PA362	16/05/14	25° 05.868'	47° 52.567'	Macho	Jovem	9,5	101,5
PA364	23/05/14	24° 53.800'	47° 36.660'	Macho	Adulto	15,6	122,5
PA323 ^a	19/07/13	-	-	Fêmea	Jovem	8,5	94
PA324 ^a	19/07/13	-	-	Fêmea	Jovem	15,5	119
PA325	15/06/13	24° 42.182'	47° 19.460'	Fêmea	Jovem	16,5	126
PA326	18/06/13	24° 54.420'	47° 39.535'	Fêmea	Jovem	15	111,5
PA350	16/12/13	24° 47.437'	47° 34.905'	Fêmea	Adulta	15,5	131
PA351	17/12/13	24° 50.856'	47° 36.000'	Fêmea	Jovem	11,8	107
PA331	02/09/13	25° 01.726'	47° 47.730'	Fêmea	Adulta	29	138
PA332	02/09/13	25° 01.726'	47° 47.730'	Fêmea	Adulta	26	135
PA369	25/06/14	24° 56.926'	47° 36.721'	Fêmea	Adulta	26	143,5
PA344 ^b	02/09/13	25° 01.726'	47° 47.730'		Feto	2,6	59
PA345 ^c	02/09/13	25° 01.726'	47° 47.730'		Feto	0,916	43
PA370 ^d	25/06/14	24° 56.926'	47° 36.721'		Feto	0,551	37

^a os exemplares foram encontrados na praia de Ilha Comprida, ^b feto do exemplar PA331,

^c feto do exemplar PA332, ^d feto do exemplar PA369.

Tabela 3: Matrizes analisadas nos exemplares de *Pontoporia blainvillei* coletados entre 2012 e 2014.

Exemplar	Matrizes (Tecidos)				Observação
	Gordura	Fígado	Rim	Músculo	
PA297	X	X	X		
PA299	X	X	X	X	
PA321	X	X	X	X	
PA327	X	X	X	X	
PA361	X	X	X	X	
PA362	X	X	X	X	
PA364	X	X	X	X	
PA323	X	X	X	X	
PA324	X	X	X	X	
PA325	X	X	X	X	
PA326	X	X	X	X	
PA350	X	X	X	X	
PA351	X	X	X	X	
PA331	X	X	X	X	
PA332	X	X	X	X	
PA369	X	X	X	X	
PA344	X	X	X	X	Feto do exemplar PA331
PA345	X	X	X	X	Feto do exemplar PA332
PA370	X	X	X		Feto do exemplar PA369

3.3 ANÁLISE DE POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES

Foram tomados todos os cuidados com limpeza dos materiais utilizados (vidrarias, bisturi, pinça, almofariz, pistilo, béquer, coluna de cromatografia, balão volumétrico, etc) para que não houvesse nenhuma contaminação externa. Portanto, após o uso, os utensílios e vidrarias eram deixados imersos em solução detergente extran durante oito horas e então lavados em água corrente. A secagem dos materiais e vidraria foram feitos em estufa a aproximadamente 150 °C e em mufla à 400 °C, exceto para as vidrarias volumétricas e coluna de cromatografia, que secaram em temperatura ambiente. Antes do uso, os utensílios e vidrarias eram lavados duas vezes com a mistura de n-hexano e diclorometano (1:1, v/v) e duas com hexano.

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

3.3.1 Preparo da amostra

Uma alíquota de aproximadamente 0,25 g para gordura, 1,0 g para fígado e rim e 2,5 g para músculo foram utilizados para cada amostra, sendo que essas porções foram cortadas da parte interna de cada amostra de tecido para evitar contaminações. A pesagem foi realizada com papel alumínio em balança analítica.

Após a massa anotada, a amostra foi transferida para um almofariz e macerada com sulfato de sódio anidro para retirada de toda água. A amostra homogeneizada foi transferida para um cartucho do aparelho Soxhlet, onde foram adicionados 100 µL do padrão interno (surrogate) que consiste numa mistura de PCB 103 e PCB198 em n-hexano (1,0 ng g⁻¹).

3.3.2 Extração

A extração dos analitos na amostra foi realizada em extrator Soxhlet, como representado na Figura 10, por período de oito horas. Para a extração foi utilizado 80 mL da mistura de n-hexano e diclorometano (1:1; v/v).

Após a extração, o extrato foi concentrado em um evaporador rotativo a vácuo até o volume de 2 mL.

Figura 10: Extração com aparelho Soxhlet e manta de aquecimento (Fonte: Adaptado de <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABN34AL/extracao-lipidios-alimentos>).

3.3.3 Concentração da amostra em evaporador rotativo a vácuo

Esquema representativo na Figura 11. Para o processo, a temperatura aplicada foi entre 40 e 50 °C e a pressão variando de 900 a 400 Pa, condições ideais para abaixar o ponto de ebulição e evaporar somente o solvente.

Após a evaporação até 2 mL, uma alíquota de 0,2 mL foi retirada para determinação de lipídios extraíveis da amostra, que será discutido mais a frente.

Aos 1,8 mL restantes de extrato foram realizadas as etapas de purificação.

Figura 11: Evaporador rotativo (Fonte: Adaptado de <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAem-IAD/relatorio07-extracao-oleo-essencial>).

3.3.4 Purificação (“Clean up”)

A etapa de purificação do extrato foi realizada em duas etapas: tratamento com ácido sulfúrico concentrado e cromatografia em fase líquida.

3.3.4.1 Tratamento com ácido sulfúrico concentrado

O tratamento foi adaptado de UNEP/FAO/IOC/IAEA (1986). A técnica é utilizada para a purificação de extratos gordurosos, porém alguns compostos sofrem transformações impossibilitando sua quantificação. Dentre esses compostos estão organoclorados como dieldrin, endrin e heptacloro epóxido A e B que são destruídos com os interferentes, como os lipídios. Os PCBs, DDTs, HCHs, PBDEs, entre outros, se mantêm estáveis durante o tratamento com ácido sulfúrico concentrado.

Os 1,8 mL de extrato são transferidos a um tubo de vidro com rosca. Em seguida foram adicionados 6 mL de ácido sulfúrico concentrado (96%) ao tubo, que foi submetido a agitação durante 3 minutos em aparelho vórtex para garantir a hidrólise completa dos lipídios. Após a homogeneização, os tubos foram colocados

em centrífuga por 60 minutos a 2500 rpm e depois desse tempo ficaram em repouso sob refrigeração por 1 dia para melhor separação da fase hexânica.

No dia seguinte, a fase hexânica foi separada e esse extrato foi lavado com 4 mL de água livre de orgânicos, homogeneizada em aparelho vórtex e colocada por 10 minutos na centrífuga a 2500 rpm. Esse procedimento foi repetido mais uma vez para remover os resíduos de ácido dissolvidos no n-hexano (que pode danificar a coluna capilar do cromatógrafo), bem como compostos polares resultantes do tratamento ácido. Na presença de emulsão foi adicionado sulfato de sódio anidro para melhor separação de fases.

3.3.4.2 Cromatografia em fase líquida

Essa etapa foi adotada para uma maior eficiência na retirada dos interferentes que, por algum motivo, não foram degradados durante o tratamento ácido.

Para o presente trabalho utilizou-se como fase estacionária 3,2 g de alumina 5% desativada com água e como fase móvel 20 mL da mistura de 30% de diclorometano em n-hexano. A escolha dos solventes foi de acordo com sua polaridade, que auxilia na separação dos compostos mais apolares da amostra, como os analitos de interesse.

A alumina por ser polar retém as substâncias mais polares. Antes de sua utilização, a alumina foi aquecida a aproximadamente 400 °C durante quatro horas para promover a eliminação de água (ativação) e interferentes. 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 da alumina. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, foi adicionado à alumina 5% (m/m) de água livre de orgânicos, promovendo assim a desativação em 5%.

Antes do procedimento a coluna foi lavada duas vezes com a mistura de n-hexano e diclorometano (1:1; v/v) e uma vez com n-hexano. Após a lavagem, foi adicionado n-hexano até a extremidade superior da coluna e, em seguida, aos poucos a alumina. Acrescentou-se uma colher de sulfato de sódio anidro para ancoragem da coluna e a torneira foi aberta até o solvente chegar na altura da fase estacionária. Então, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, o extrato foi adicionado

à coluna e, logo após, a mistura de 30% de diclorometano em n-hexano. O extrato eluído foi coletado em um balão de fundo chato posicionado na saída da torneira da coluna.

Após a etapa de purificação, o extrato foi concentrado em evaporador rotativo a vácuo e adicionou-se 90 µL do padrão interno (TCMX), com volume final do extrato de 0,9 mL. Esse extrato final foi então injetado em cromatógrafos a gás para identificação e quantificação dos resultados.

3.3.5 Cromatografia em fase gasosa (Identificação e Quantificação)

3.3.5.1 *Cromatografia em fase gasosa acoplada a detector por captura de elétrons (CG-DCE)*

Para as análises dos pesticidas organoclorados foi utilizado o cromatógrafo a gás Agilent Technologies (modelo 6890N), acoplado com detector de captura de elétrons e coluna capilar de sílica fundida (5% difenilmetilsiloxano e 0,25 µm de espessura de filme) com 30 m de comprimento por 250 µm de diâmetro interno.

O gás de arraste usado foi o hidrogênio (0,7 mL min⁻¹) e o gás make-up foi o nitrogênio. A pressão máxima na coluna foi de 100psi.

A rampa utilizada na separação dos compostos iniciou-se em 60 °C e subiu até 150 °C (5 °C por min) permanecendo por 5 min, depois até 200 °C (1 °C por min) e por fim atingiu 300 °C (8 °C por min), se mantendo nessa temperatura por 4,5 min até o término da análise, em 90 minutos.

Uma alíquota de 2 µL do extrato final foi injetada no modo splitless a uma temperatura de 280 °C.

3.3.5.2 *Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)*

Para a análise dos PCBs e PBDEs foi utilizado um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas, Agilent Technologies (modelo 5973N) com impacto de elétrons. O equipamento operou no modo de monitoramento seletivo de íons (SIM) (70eV). A coluna utilizada foi uma Agilent HP-5 MS com 30 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno com 5% de fenilmetilsiloxano e 0,25 µm de espessura do filme.

O gás de arraste utilizado foi o hélio com vazão constante de 1,1 mL por min.

Na separação dos congêneres de PCBs a rampa de temperatura utilizada iniciou-se em 75 °C, permanecendo por 3 min, quando começou a subir a uma taxa de 15 °C por min até atingir 150 °C, depois subiu até 260 °C (2 °C por min) e então elevou até 300 °C (20 °C por min) e se manteve constante nessa temperatura por 10 min, totalizando 66 min de procedimento.

Para o PBDEs, a rampa de temperatura iniciou-se em 70 °C, mantido por 1 min, e subiu a 154 °C (12 °C por min), depois para 210 °C (2 °C por min) e por fim a 300 °C (3 °C por min) ao fim do procedimento de 66 min.

Injetou-se 1,0 µL de amostra a temperatura de 270 °C para ambas as análises.

3.3.6 Estimativa de lipídios extraíveis

A estimativa lipídica das amostras foi feita através de gravimetria, sendo o processo baseado em UNEP/FAO/IOC/IAEA (1986). No método, o peso lipídico é calculado separando-se uma alíquota de 10% (0,2 mL) do extrato concentrado após a extração. Esse volume foi inserido em pequenos frascos de vidro, previamente limpos, identificados e pesados. Após a total evaporação, cada frasco foi novamente pesado e a diferença entre a pesagem inicial e a final foi utilizada no cálculo da porcentagem lipídica.

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

Em suma, a análise dos compostos organoclorados foi executada no método descrito no Fluxograma apresentado na Figura 12.

Figura 12: Fluxograma do procedimento executado para análise dos organoclorados.

3.3.7 Identificação e quantificação dos compostos

Os dados gerados na análise cromatográfica são em forma de gráficos, conhecidos como cromatogramas (vide Apêndice A), 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 captado pelo detector em um tempo de retenção. A partir desse tempo de retenção é possível identificar o analito na amostra. Para os PCBs e PBDEs, que a análise é realizada com espectrômetro de massas, a confirmação do analito é através de seus íons principais e secundários, além do tempo de retenção.

Para a análise quantitativa dos compostos foi feito um gráfico mostrando a resposta do detector de acordo com a concentração do analito, a qual se denomina curva analítica. Na preparação das curvas utilizou-se soluções-padrões contendo concentrações conhecidas dos analitos analisados. As soluções-padrões foram adquiridas do laboratório AccuStandard dos EUA, sendo todas misturas certificadas e apresentadas abaixo:

Mistura de pesticidas (AE – 00010 AccuStandard) : PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180, α -Clordana, γ -Clordana, Oxiclordana, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDT, p,p'-DDT, α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, Heptacloro, Hexaclorobenzeno e Mirex. Com pureza entre 95,5 e 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 e BDE 183.

Mistura de PCBs (WHO/NIST/NOAA C-WNN AccuStandard): Congêneres 08, 18, 28, 52, 44, 66, 81, 77, 101, 105, 118, 114, 123, 126, 128, 138, 153, 156, 157, 167, 169, 170, 180, 187, 189, 195, 206 e 209. Com pureza de 99 a 100% e concentração de 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ cada em isoctano.

Mistura de PCBs (for West Coast Fish Studies C-WCFS AccuStandard): Congêneres, 31, 33, 49, 56, 60, 70, 74, 87, 95, 97, 99, 110, 132, 141, 149, 151, 156, 158, 174, 177, 183, 194 e 203. Com pureza de 99 a 100% e concentração de 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$ cada em isoctano.

PCB 103 (C-103N AccuStandard) (2, 2', 4, 5', 6 – Pentaclorobifenil), com 100% de pureza, 10 mg.

PCB 198 (C-198N AccuStandard) (2, 2', 3, 3', 4, 5, 5', 6 – Octaclorobifenil), com 100% de pureza, 5 mg.

TCMX (M-8082-SS-10X AccuStandard) (Tetraclorometaxileno), com 96% de pureza, 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em n-hexano.

A partir das misturas de pesticidas, PCBs e PBDEs foram montadas curvas analíticas para cada classe de compostos, com concentrações de 1, 5, 10, 20, 50, 80, 100, 150 e 200 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$ para cada curva. O padrão interno surrogate (PCB 103 e 198) e o padrão interno (TCMX) foram adicionados com concentração de 100 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$ de cada.

Para todas as curvas foi considerado coeficiente de correlação maior ou igual a 99,5% ($r = 0,995$), de acordo com o proposto por Wade & Cantillo (1994). Considerou-se uma curva boa para uso quando o fator de resposta de cada composto apresentasse variação de menos de 25%.

Para todas as amostras foram adicionados padrão surrogate e padrão interno (TCMX) para quantificação dos analitos e controle do desempenho do método, respectivamente.

3.4 LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO (LDM)

O limite de detecção pode ser definido como a concentração mínima de um analito que pode ser medido com 95% de confiança de que a concentração deste é realmente maior que zero. Para isso, o LDM é realizado por meio da quantificação de uma pequena quantidade de analitos adicionados a uma matriz que contenha baixa concentração dos compostos do estudo, possibilitando também a avaliação da influência da matriz durante a análise.

Devido às baixas concentrações dos compostos presentes nas amostras de rim de *P. blainvillei* observados durante a otimização do método, utilizou-se, aproximadamente, 0,5 g dessa matriz para o LDM. Foram analisadas sete replicatas fortificadas em 1,0 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$ de cada mistura dos compostos (pesticidas, PCBs e PBDEs) conforme o método utilizado. O cálculo realizado segue a fórmula abaixo:

$$LDM = t_{(n-1)} \cdot S$$

onde, t é o valor de t-student com 95% de confiança; n é o número de replicatas; e S é o desvio padrão.

Como o LDM foi realizado com sete replicatas, o valor de t foi igual a 3,14.

O LDM de cada composto foi determinado em ng g^{-1} e foi aplicada a correção para cada massa de matriz (Tabela 4).

Tabela 4: Limite de detecção do método de todos os analitos do estudo para cada matriz

Composto	LDM (ng g^{-1})			Composto	LDM (ng g^{-1})		
	Gordura	Fígado e rim	Músculo		Gordura	Fígado e rim	Músculo
PCB08	1,46	0,365	0,146	PCB156	1,74	0,435	0,174
PCB18	1,06	0,265	0,106	PCB157	0,931	0,233	0,093
PCB31	1,68	0,419	0,168	PCB180	0,539	0,135	0,054
PCB28	1,73	0,434	0,173	PCB169	1,49	0,373	0,149
PCB33	1,69	0,422	0,169	PCB170	0,485	0,121	0,048
PCB52	2,09	0,523	0,209	PCB201	0,354	0,088	0,035
PCB49	1,46	0,366	0,146	PCB203	0,690	0,172	0,069
PCB44	1,41	0,354	0,141	PCB189	1,31	0,329	0,131
PCB74	0,628	0,157	0,063	PCB195	0,711	0,178	0,071
PCB70	1,28	0,321	0,128	PCB194	1,14	0,284	0,114
PCB66	1,50	0,374	0,150	PCB206	0,414	0,103	0,041
PCB95	1,02	0,255	0,102	PCB209	0,528	0,132	0,053
PCB56/60	1,04	0,510	0,204				
PCB101	1,10	0,274	0,110	PBDE28	0,631	0,158	0,063
PCB99	1,03	0,258	0,103	PBDE47	0,381	0,095	0,038
PCB97	1,11	0,277	0,111	PBDE100	0,798	0,200	0,080
PCB81	1,14	0,284	0,114	PBDE99	1,713	0,428	0,171
PCB87	2,03	0,509	0,203	PBDE154	1,174	0,293	0,117
PCB77	0,585	0,146	0,059	PBDE153	1,073	0,268	0,107
PCB110	1,03	0,257	0,103	PBDE183	1,485	0,371	0,148
PCB151	0,860	0,215	0,086				
PCB123	1,35	0,338	0,135	o,p'-DDT	4,17	1,04	0,417
PCB149	0,882	0,221	0,088	p,p'-DDT	1,92	0,479	0,192
PCB118	1,20	0,300	0,120	o,p'-DDE	0,659	0,165	0,066
PCB114	1,46	0,364	0,146	p,p'-DDE	1,35	0,338	0,135
PCB153	1,95	0,487	0,195	o,p'-DDD	1,72	0,429	0,172
PCB132	1,45	0,363	0,145	p,p'-DDD	2,74	0,686	0,274
PCB105	1,32	0,330	0,132	α -HCH	1,02	0,254	0,102
PCB141	0,762	0,191	0,076	β -HCH	2,08	0,520	0,208
PCB138	0,500	0,125	0,050	γ -HCH	6,26	1,56	0,626
PCB158	0,816	0,204	0,082	δ -HCH	0,870	0,218	0,087
PCB126	1,14	0,286	0,114	HCB	1,44	0,360	0,144
PCB187	0,695	0,174	0,069	Heptacloro	1,45	0,362	0,145
PCB183	0,961	0,240	0,096	Oxiclordana	2,13	0,533	0,213
PCB128	0,806	0,201	0,081	γ -Clordana	1,50	0,375	0,150
PCB167	0,794	0,199	0,079	α -Clordana	2,85	0,712	0,285

Tabela 4: Limite de detecção do método de todos os analitos do estudo para cada matriz (Continuação).

Composto	Gordura	LDM (ng g ⁻¹)		Composto	Gordura	LDM (ng g ⁻¹)	
		Fígado e rim	Músculo			Fígado e rim	Músculo
PCB174	1,00	0,251	0,100	Mirex	0,590	0,147	0,059
PCB177	0,673	0,1,68	0,067				

3.5 CONTROLE DE QUALIDADE

O controle de qualidade tem por finalidade avaliar o método, garantindo a confiabilidade dos resultados das análises. A bateria do controle de qualidade consiste em: (a) branco, (b) branco fortificado, (c) amostra, (d) amostra em duplicata, (e) amostra fortificada e (f) material de referência certificado. As amostras (a) e (b) são brancos do método, contendo os reagentes e submetidos a todas as etapas de procedimento analítico. As amostras (b) e (e) contém concentrações conhecidas de mix de PCBs, PBDEs e pesticidas para demonstrar a exatidão e precisão do método na ausência e presença de uma matriz, respectivamente.

De acordo com Wade & Cantillo (1994), um branco aceitável não deve apresentar mais do que 3 picos referentes aos analitos e seu nível de concentração não pode ser maior do que 3 vezes o LDM, a não ser que a concentração do analito na amostra seja 10 vezes o LDM. O branco foi usado para avaliar a presença de interferentes durante todo o processo analítico, sendo seus valores descontados dos valores encontrados nas amostras.

A análise de uma amostra em duplicata demonstra a homogeneidade da amostra e precisão analítica na presença de uma matriz representativa, sendo que o percentual relativo da diferença (PRD) entre as duplicatas deve apresentar valor menor ou igual a 25% (Wade & Cantillo, 1994).

O material de referência certificado é usado para demonstrar a exatidão do processamento da amostra e do método analítico na presença de uma matriz representativa. Para o controle de qualidade foi utilizado como material de referência a gordura de baleia, SRM 1945 (NIST), no qual as concentrações dos compostos foram confirmadas com o certificado.

O critério de recuperação do padrão surrogate é entre 40 e 120% e para o padrão fortificado é a recuperação de 80% dos analitos no limite entre 50 e 150%

(Wade & Cantillo, 1994). Para o cálculo de recuperação do padrão surrogate utilizou-se a relação da área entre o surrogate e o TCMX.

Os resultados de todo controle de qualidade estão expressos nas Tabelas 5, 6 e 7. Todos os critérios foram atendidos.

Tabela 5: Recuperação do surrogate^a (%) no branco, branco fortificado, amostras, amostras em replicata e amostras fortificadas.

Matriz	Recuperação (%)	Matriz	Recuperação (%)
Branco	76	Rim replicata A	72
Branco fortificado	71	Rim replicata B	64
Gordura replicata A	72	Rim fortificado	56
Gordura replicata B	81	Músculo replicata A	57
Gordura fortificada	85	Músculo replicata B	60
Fígado replicata A	69	Músculo fortificado	51
Fígado replicata B	58	Material de referência	74
Fígado fortificado	45	certificado	

^a: Recuperação do método (%) = $\frac{\text{concentração do surrogate}}{\text{concentração do TCMX}} \times 100$

Tabela 6: Recuperação dos congêneres de PCBs, PBDEs e pesticidas no branco fortificado e amostras fortificadas.

Composto	Branco (%)	Gordura (%)	Fígado (%)	Rim (%)	Músculo (%)
PCB08	74	67	72	51	65
PCB18	76	70	76	60	71
PCB31	71	65	73	56	68
PCB28	84	81	88	71	81
PCB33	80	70	87	65	73
PCB52	92	88	99	79	89
PCB49	84	80	83	71	79
PCB44	88	84	88	75	80
PCB74	86	90	95	83	83
PCB70	85	88	94	82	82
PCB66	86	90	98	83	86
PCB95	89	91	95	82	85
PCB56/60	83	85	90	80	81
PCB101	107	116	116	103	146
PCB99	98	106	105	94	94
PCB97	103	105	107	96	96
PCB81	84	91	95	86	83

Tabela 6: Recuperação dos congêneres de PCBs, PBDEs e pesticidas no branco fortificado e amostras fortificadas (Continuação).

Composto	Branco (%)	Gordura (%)	Fígado (%)	Rim (%)	Músculo (%)
PCB87	93	97	101	89	87
PCB77	87	94	95	85	86
PCB110	94	101	102	89	89
PCB151	105	115	113	102	102
PCB123	100	110	114	98	100
PCB149	102	111	109	95	95
PCB118	102	110	105	96	96
PCB114	102	108	111	100	101
PCB153	88	183	142	139	144
PCB132	107	65	103	96	82
PCB105	92	103	113	95	95
PCB141	110	123	116	105	107
PCB138	120	168	136	118	126
PCB158	105	118	116	102	105
PCB126	99	111	116	100	106
PCB187	110	143	127	113	117
PCB183	105	129	118	107	114
PCB128	106	120	113	100	105
PCB167	108	116	119	97	106
PCB174	112	128	118	116	116
PCB177	110	126	119	124	119
PCB156	100	109	117	96	107
PCB157	106	113	119	102	114
PCB180	132	154	143	131	147
PCB169	95	102	115	100	114
PCB170	117	132	128	112	133
PCB201	107	131	133	109	131
PCB203	110	132	94	117	138
PCB189	109	128	127	111	137
PCB195	114	136	140	120	148
PCB194	120	134	136	120	153
PCB206	120	136	150	122	158
PCB209	116	136	147	119	156
PBDE28	108	108	109	117	119
PBDE47	104	106	108	119	118
PBDE100	101	99	103	117	115
PBDE99	102	98	103	118	116
PBDE154	101	90	93	111	109

Tabela 6: Recuperação dos congêneres de PCBs, PBDEs e pesticidas no branco fortificado e amostras fortificadas (Continuação).

Composto	Branco (%)	Gordura (%)	Fígado (%)	Rim (%)	Músculo (%)
PBDE153	95	83	84	102	100
PBDE183	95	67	78	85	85
o,p'-DDT	96	97	110	91	87
p,p'-DDT	83	108	87	77	70
o,p'-DDD	112	125	129	116	124
p,p'-DDD	113	119	120	106	112
o,p'-DDE	84	88	100	88	92
p,p'-DDE	98	128	114	101	104
α-HCH	106	106	114	99	103
β-HCH	99	91	113	103	108
γ-HCH	89	89	104	95	93
δ-HCH	87	83	100	90	90
Heptacloro	98	67	77	74	78
γ-Clordana	99	104	114	103	105
Oxiclordana	106	62	63	65	70
α-Clordana	100	105	114	103	106
HCB	103	98	119	106	106
Mirex	94	98	94	84	94

Tabela 7: Validação do método para os compostos com o material de referência certificado – SRM 1945.

Composto	Valor obtido	Valor certificado		95% de confiança		35% de confiança		Resultado
	ng g ⁻¹	ng g ⁻¹	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	
PCB18	3,17	4,35	0,56	3,79	4,91	2,46	6,63	OK
PCB31	3,89	3,56	0,36	3,20	3,92	2,08	5,29	OK
PCB28	14,2	13,1	1,1	12,0	14,2	7,80	19,2	OK
PCB52	42,4	40,7	1,3	39,4	42,0	25,6	56,7	OK
PCB49	18,3	18,3	0,1	18,2	18,4	11,8	24,8	OK
PCB44	12,1	12,1	0,5	11,6	12,6	7,54	17,0	OK
PCB74	17,2	21,6	7,8	13,8	29,4	8,97	39,7	OK
PCB70	11,8	11,0	1,1	9,90	12,1	6,44	16,3	OK
PCB66	27,3	22,4	0,5	21,9	22,9	14,2	30,9	OK
PCB95	36,4	33,9	0,5	33,4	34,4	21,7	46,4	OK
PCB56	3,84	7,5	1,8	5,70	9,30	3,71	12,6	OK
PCB101	90,4	78	12	66,0	90,0	42,9	121	OK
PCB99	63,2	58,5	5,2	53,3	63,7	34,6	86,0	OK
PCB87	22,2	20,6	2,6	18,0	23,2	11,7	31,3	OK

Tabela 7: Validação do método para os compostos com o material de referência certificado – SRM 1945 (Continuação).

Composto	Valor obtido	Valor certificado	Desvio padrão	95% de confiança		35% de confiança		Resultado
	ng g ⁻¹	ng g ⁻¹		Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	
PCB77	<LDM	0,416	0,061	0,360	0,48	0,23	0,64	OK
PCB110	35,8	33,8	2,3	31,5	36,1	20,5	48,7	OK
PCB151	28,5	28,6	1,3	27,3	29,9	17,7	40,4	OK
PCB149	94,0	89,0	6,9	82,1	95,9	53,4	129	OK
PCB118	89,2	76,5	2,9	73,6	79,4	47,8	107	OK
PCB153	237	228	10	218	238	142	321	OK
PCB132	33,8	21,1	4,8	16,3	25,9	10,6	35,0	OK
PCB105	32,1	28,6	1,2	27,4	29,8	17,8	40,2	OK
PCB138	201	146	13	133	159	86,4	215	OK
PCB126	<LDM	0,182	0,048	0,130	0,23	0,09	0,31	OK
PCB187	156	121	11	110	132	71,5	178	OK
PCB183	42,1	38,0	1,8	36,2	39,8	23,5	53,7	OK
PCB128	27,3	23,0	1,1	21,9	24,1	14,2	32,5	OK
PCB174	25,5	25,2	0,1	25,1	25,3	16,3	34,2	OK
PCB177	29,1	28,6	1,2	27,4	29,8	17,8	40,2	OK
PCB156	7,21	11,4	0,9	10,5	12,3	6,83	16,6	OK
PCB157	4,22	3,27	0,67	2,60	3,94	1,69	5,32	OK
PCB180	191	138	10	128	148	83,2	200	OK
PCB169	<LDM	0,158	0,041	0,120	0,20	0,08	0,27	OK
PCB170	59,5	42,6	2,2	40,4	44,8	26,3	60,5	OK
PCB201	22,9	16,8	1,3	15,5	18,1	10,1	24,4	OK
PCB195	13,1	14,3	2,2	12,1	16,5	7,87	22,3	OK
PCB194	73,7	53,5	5,2	48,3	58,7	31,4	79,2	OK
PCB206	58,9	44,9	4,2	40,7	49,1	26,5	66,3	OK
PCB209	20,5	17,2	1,9	15,30	19,1	9,95	25,8	OK
PBDE28	1,60	2,66	0,37	2,29	3,03	1,49	4,09	OK
PBDE47	53,0	39,6	0,2	39,40	39,8	25,6	53,7	OK
PBDE100	14,3	10,3	1,1	9,20	11,4	5,98	15,4	OK
PBDE99	24,2	18,9	2,3	16,60	21,2	10,8	28,6	OK
PBDE154	14,1	13,3	1,7	11,60	15,0	7,54	20,2	OK
PBDE153	10,5	8,34	0,55	7,79	8,89	5,06	12,0	OK
α-HCH	14,4	16,9	1,4	15,50	18,3	10,1	24,7	OK

Tabela 7: Validação do método para os compostos com o material de referência certificado – SRM 1945 (Continuação).

Composto	Valor obtido	Valor certificado	Desvio padrão	95% de confiança		35% de confiança		Resultado
	ng g ⁻¹			Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	
HCB	39,5	30,6	1,5	29,10	32,1	18,9	43,3	OK
γ-HCH	<LDM	3,18	0,01	3,17	3,19	2,06	4,31	OK
Oxiclordana	16,2	21,2	1,1	20,10	22,3	13,1	30,1	OK
o,p'-DDE	11,5	14,2	1,4	12,80	15,6	8,32	21,1	OK
p,p'-DDE	687	497	19	478	516	310	697	OK
o,p'-DDD	27,8	19,5	1,2	18,30	20,7	11,9	27,9	OK
p,p'-DDD	84,5	120	5	115	125	74,6	169	OK
o,p'-DDT	141	91	14	77,00	105	50,0	142	OK
p,p'-DDT	323	233	8	225	241	146	325	OK
Mirex	39,6	31,0	3,4	27,60	34,4	17,9	46,4	OK

3.6 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Para comparações entre concentração dos contaminantes nos tecidos estudados foi utilizado teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, com nível de 5% de significância. As correlações entre concentração dos contaminantes e os tecidos analisados foram feitos por correlação de Spearman. Considerou-se forte correlação quando $\rho > 0,7$, moderada correlação quando $0,7 > \rho > 0,3$ e fraca correlação quando $\rho < 0,3$ (Miller & Miller, 2002).

Todos os testes estatísticos aplicados encontram-se no Apêndice B.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises de organoclorados em gordura, fígado, rim e músculo de *Pontoporia blainvillei* estão expressos em peso úmido. As planilhas com as concentrações de todos os compostos encontram-se no Apêndice B. Os DDTs compreendem à soma de o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDT e p,p'-DDT, os HCHs à soma de α -HCH, β -HCH, γ -HCH e δ -HCH, as clordanas à soma de α -clordana, γ -clordana, oxiclordana e heptacloro.

Para os PCBs corresponde à soma dos 51 congêneres analisados e para os PBDEs à soma dos sete congêneres analisados.

A concentração de organoclorados e o teor lipídico das amostras analisadas estão apresentados nas Tabelas 8, 9, 10 e 11 para cada tecido, organizados por maturidade e gênero.

Tabela 8: Concentrações obtidas (ng g^{-1}) e teor lipídico (%) expressos em mediana, mínimo e máximo nas gorduras das toninhas analisadas.

	Macho Adulto	Fêmea Adulta	Macho Jovem	Fêmea Jovem	Feto
n	4	4	3	5	3
Teor lipídico	76 (70 - 86)	83 (78 - 88)	89 (62 - 90)	83 (76 - 93)	29 (24 - 61)
Σ PCBs	1419 (821 - 2809)	507 (162 - 1465)	1531 (965 - 1651)	861 (686 - 2269)	89,0 (64,5 - 124)
Σ DDTs	554 (366 - 1066)	272 (102 - 637)	1113 (881 - 2362)	482 (297 - 738)	83,4 (72,8 - 95,2)
Σ PBDEs	48,5 (24,2 - 90,0)	13,8 (3,57 - 49,3)	42,4 (27,7 - 43,6)	31,2 (20,8 - 83,35)	1,70 (1,08 - 2,06)
Mirex	24,8 (23,5 - 57,6)	13,46 (6,64 - 21,27)	25,0 (21,7 - 34,2)	18,1 (12,8 - 36,33)	2,04 (1,01 - 2,28)
HCB	15,0 (10,87 - 20,0)	9,42 (2,53 - 15,4)	17,7 (15,9 - 20,0)	15,0 (10,3 - 18,4)	3,1 (1,45 - 4,68)
Σ CHLs	<1,45 (<1,45 - 5,30)	<1,45	<1,45 (<1,45 - 17,2)	<1,45 (<1,45 - 4,88)	1,76 (<1,45 - 3,80)
Σ HCHs	<0,870 (<0,870 - 7,16)	<0,870 (<0,870 - 6,56)	<0,870 (<0,870 - 28,2)	<0,870 (<0,870 - 7,24)	<0,870

Tabela 9: Concentrações obtidas (ng g^{-1}) e teor lipídico (%) expressos em mediana, mínimo e máximo nos fígados das toninhas analisadas.

	Macho Adulto	Fêmea Adulta	Macho Jovem	Fêmea Jovem	Feto
n	4	4	3	5	3
Teor lipídico	3 (3 - 3)	6 (4 - 6)	4 (3 - 6)	3 (2 - 4)	3 (1,7 - 3)
ΣPCBs	19,2 (14,2 - 30,6)	14,5 (9,76 - 38,2)	24,2 (23,0 - 53,6)	13,7 (6,94 - 41,1)	0,63 (0,550 - 4,48)
ΣDDTs	13,8 (7,02 - 19,1)	7,43 (4,31 - 19,0)	26,8 (10,2 - 35,9)	8,39 (7,03 - 12,6)	1,023 (1,015 - 1,67)
ΣPBDEs	0,215 (0,180 - 1,03)	<0,095 (<0,095 - 0,750)	0,240 (0,220 - 1,18)	0,240 (0,200 - 0,920)	<0,095
Mirex	0,540 (0,270 - 1,04)	0,422 (0,207 - 0,539)	0,584 (0,368 - 1,25)	0,482 (0,193 - 0,625)	<0,147
HCB	0,186 (<0,360 - 0,676)	<0,360 (<0,360 - 0,630)	0,446 (<0,360 - 1,19)	0,446 (<0,360 - 0,601)	<0,360
ΣCHLs	<0,362 (<0,362 - 1,42)	<0,362	<0,362	<0,362 (<0,362 - 0,581)	<0,362
ΣHCHs	2,77 (1,81 - 8,02)	1,95 (<0,218 - 3,87)	1,77 (<0,218 - 2,56)	2,28 (<0,218 - 6,26)	<0,218

Tabela 10: Concentrações obtidas (ng g^{-1}) e teor lipídico (%) expressos em mediana, mínimo e máximo nos rins das toninhas analisadas.

	Macho Adulto	Fêmea Adulta	Macho Jovem	Fêmea Jovem	Feto
n	4	4	3	5	3
Teor lipídico	2 (1,7 - 2)	2 (1 - 4)	2 (1,7 - 2)	2 (1 - 3)	2 (1,7 - 2)
ΣPCBs	5,29 (4,50 - 17,9)	2,49 (1,21 - 8,24)	5,49 (3,54 - 24,9)	5,02 (2,90 - 18,14)	4,28 (0,240 - 4,91)
ΣDDTs	2,7 (1,57 - 6,99)	1,00 (0,358 - 7,51)	6,01 (3,57 - 7,80)	2,06 (1,51 - 4,53)	1,204 (0,880 - 2,11)
ΣPBDEs	<0,095 (<0,095 - 0,350)	<0,095 (<0,095 - 0,370)	<0,095 (<0,095 - 0,200)	<0,095 (<0,095 - 0,290)	<0,095
Mirex	<0,147 (<0,147 - 0,474)	<0,147 (<0,147 - 0,499)	0,329 (<0,147 - 0,377)	0,158 (<0,147 - 0,469)	<0,147 (<0,147 - 0,180)
HCB	<0,360	<0,360	<0,360 (<0,360 - 0,365)	<0,360 (<0,360 - 0,420)	<0,360
ΣCHLs	<0,362 (<0,362 - 0,394)	<0,362 (<0,362 - 1,210)	<0,362 (<0,362 - 0,446)	<0,362 (<0,362 - 0,516)	<0,362
ΣHCHs	<0,218	<0,218	<0,218	<0,218 (<0,360 - 2,74)	<0,218

Tabela 11: Concentrações obtidas (ng g^{-1}) e teor lipídico (%) expressos em mediana, mínimo e máximo nos músculos das toninhas analisadas.

	Macho Adulto	Fêmea Adulta	Macho Jovem	Fêmea Jovem	Feto
n	4	4	2	5	2
Teor lipídico	1 (0,5 - 1,1)	0,8 (0,6 - 0,9)	0,7 (0,6 - 0,9)	0,8 (0,6 - 1,0)	3 (2 - 4)
ΣPCBs	4,14 (2,43 - 19,0)	3,92 (1,42 - 5,83)	4,4 (2,64 - 6,16)	4,47 (2,19 - 10,66)	2,64 (2,49 - 2,79)
ΣDDTs	1,844 (0,926 - 8,88)	1,30 (0,504 - 3,27)	3,88 (3,63 - 4,14)	2,02 (0,968 - 2,52)	8,08 (4,46 - 11,7)
ΣPBDEs	<0,038 (<0,038 - 0,210)	<0,038 (<0,038 - 0,190)	<0,038 (<0,038 - 0,045)	0,100 (0,050 - 0,180)	<0,038
Mirex	0,261 (<0,059 - 0,484)	0,078 (<0,059 - 0,083)	0,138 (<0,059 - 0,276)	0,095 (0,075 - 0,524)	<0,059 (<0,059 - 0,083)
HCB	<0,144 (<0,144 - 0,217)	<0,144	<0,144	<0,144 (<0,144 - 0,204)	<0,144 (<0,144 - 0,147)
ΣCHLs	<0,145 (<0,145 - 0,273)	<0,145	<0,145	<0,145 (<0,145 - 1,056)	<0,145
ΣHCHs	<0,087	<0,087	<0,087	<0,087	0,316 (<0,087 - 0,631)

Como podemos observar nas tabelas acima, os contaminantes que apresentaram os maiores valores em todos os tecidos de todos os exemplares estudados foram os PCBs e DDTs. Outros estudos também mostram em toninhas a predominância destes dois grupos em relação a outros contaminantes clorados (Yogui et al., 2010, Leonel et al., 2010, Lailson-Brito et al., 2011, entre outros). Em seguida encontram-se os PBDEs, mirex e HCB. As clordanas e os HCHs foram detectados em menores concentrações. As maiores concentrações dos contaminantes foram encontradas nos machos jovens, seguido pelos machos adultos, fêmeas jovens, fêmeas adultas e fetos. Cada tecido apresentou um comportamento de acumulação de organoclorados característico, portanto serão discutidos separadamente.

4.1 ACUMULAÇÃO NOS TECIDOS

A Figura 13 apresenta a acumulação dos organoclorados nos reservatórios estudados. Optou-se pela escala logarítmica devido à grande diferença nas concentrações entre os tecidos.

Figura 13: Gráficos de barras em escala logarítmica com mediana das concentrações (ng g⁻¹) dos organoclorados em todos os tecidos analisados (exceto os fetos).

Figura 14: Gráficos de barras com mediana das concentrações (ng g⁻¹) dos organoclorados em todos os tecidos analisados dos fetos.

Para os gráficos de comparação de acumulação entre os tecidos, os valores abaixo do LDM foram substituídos pelo valor do LDM do composto e para as somas, o isômero ou congênere com menor LDM. Para os testes estatísticos de correlação de Spearman e Kruskal-Wallis adotou-se zero para valores abaixo do LDM a fim de evitar falsas diferenças significativas. Os exemplares de feto por apresentarem uma acumulação por tecidos diferenciada dos demais indivíduos, foram mostrados separadamente (Figura 14).

A gordura apresentou maiores concentrações para todos os organoclorados, seguida pelo fígado, rim e músculo, exceto para os HCHs em que a ordem entre a gordura e o fígado foi invertida. O LDM para fígado e rim é o mesmo, isso explica o fato de alguns organoclorados apresentarem nas Figuras 13 e 14 uma mesma acumulação no fígado e no rim.

Os fetos apresentaram um perfil de acumulação diferenciado. Apesar de a gordura permanecer como o principal reservatório, o músculo apresentou maiores concentrações que o fígado e o rim para os HCHs e DDTs. O fígado foi o reservatório com menor acumulação para todos os organoclorados (Figura 14). Isso provavelmente ocorre pelo fato de que a via de contaminação dos fetos é a transplacentária e seus tecidos ainda estão em desenvolvimento (Weijs et al., 2010, Tilbury et al., 1999, Yang et al., 2007). Devido ao baixo número amostral, não foi realizado nenhum teste estatístico.

Weijs et al. (2010) propõe o modelo fisiológico farmacocinético (PBPK) para a bioacumulação de PCBs em golfinhos (*Phocoena phocoena*). Esse modelo é uma

simplificação matemática da realidade, baseado na fisiologia do organismo e as propriedades químicas do composto, fornecendo informações sobre a cinética dos compostos que inclui entrada, distribuição, metabolismo e excreção (Figura 15).

Figura 15: Diagrama do modelo fisiológico farmacocinético (PBPK) da entrada, distribuição, metabolismo e excreção de PCBs em golfinhos (Fonte: Adaptado de Weijs et al., 2010).

A principal via de contaminação por organoclorados para os cetáceos é pela cadeia alimentar. Por se tratarem de animais topo de cadeia são susceptíveis à biomagnificação de substâncias resistentes a degradação ao se alimentarem de presas contaminadas. As toninhas do litoral sul de São Paulo, FMII, possuem como hábitos alimentares a ingestão de peixes ósseos e cefalópodes, principalmente *Pellona harroweri* e *Doryteuthis plei*, respectivamente (Lopes, 2012). Os indivíduos jovens se alimentam com maior frequência de camarões (Danilewicz et al., 2002). Golan et al. (2009) descreve a farmacocinética de um fármaco no organismo, incluindo absorção, distribuição, metabolização e excreção. Visto que todos os xenobióticos (substâncias estranhas que não são encontradas naturalmente no corpo) desempenham o mesmo comportamento farmacocinético em cetáceos (Weijs

et al., 2010, 2011), utilizou-se o mesmo perfil de comportamento para os exemplares do estudo. Ao serem ingeridos com o alimento, esses contaminantes são absorvidos pela membrana celular do trato gastrointestinal do cetáceo e atingem o sangue circulante. Esse processo é influenciado pelo tamanho e pela hidrofobicidade da molécula, apresentando maior facilidade para substâncias lipossolúveis. Após atingirem a corrente sanguínea, essas substâncias são transportadas pelo sistema porta até o fígado. Nessa etapa o fígado metaboliza uma fração das substâncias antes de alcançarem a circulação sistêmica e, portanto, antes de atingirem seus órgãos-alvo. Assim que alcançam a circulação sistêmica, as substâncias são capazes de atingir qualquer órgão e tecido, o que é determinado pela capacidade destes em captar diferentes substâncias e à proporção de fluxo sanguíneo sistêmico que recebem. Essa etapa é denominada como fase de distribuição e resulta em um conjunto de equilíbrios dinâmicos entre as concentrações nos vários compartimentos do organismo. Os órgãos que recebem maior fluxo sanguíneo são o fígado, os rins e o cérebro. A capacidade do sangue e dos vários órgãos em captar e reter uma substância depende tanto da massa do tecido quanto da densidade de locais de ligação específicos e inespecíficos para a substância nesse tecido particular. Uma substância captada em grandes quantidades por tecidos como o tecido adiposo e o músculo será em grande parte removida da circulação no estado de equilíbrio dinâmico. Na maioria dos casos, esses tecidos precisam estar saturados para que os níveis plasmáticos dessas substâncias possam aumentar o suficiente a ponto de afetar o seu órgão-alvo (*Ibid*).

O tecido altamente vascularizado, como o fígado e os rins, é o primeiro compartimento extravascular onde a concentração da substância aumenta, visto que o elevado fluxo sanguíneo recebido favorece cineticamente a entrada nesse órgão. Entretanto, o tecido muscular e o tecido adiposo frequentemente exibem maior capacidade de captar a substância do que o compartimento altamente vascularizado. Por apresentar um fluxo sanguíneo mais lento, o tecido adiposo é capaz de captar uma maior quantidade de substâncias do que outros tecidos, porém numa taxa mais lenta. Essa característica de captação da substância e da taxa de fluxo sanguíneo também influencia a taxa de saída das substâncias do órgão. As substâncias tendem a sair em primeiro lugar do compartimento altamente vascularizado, seguido do tecido muscular e, por fim, do tecido adiposo. As substâncias são, em sua maioria, captadas em maior ou menor grau por todos esses

tecidos, criando um padrão complexo e dinâmico de mudança das concentrações sanguíneas ao longo do tempo, que é específico para cada substância (*Ibid*).

Após a etapa de distribuição, as substâncias são submetidas à etapa de eliminação que consiste no metabolismo e excreção. Diversos órgãos têm capacidade de metabolizar em certo grau as substâncias através de reações enzimáticas, entretanto, o fígado é que contém a maior diversidade e quantidade de enzimas metabólicas, de modo que a maior parte do metabolismo das substâncias ocorre nesse órgão. A via mais comum das reações de biotransformação (metabolização) é o sistema do citocromo P450 microsomal e essas reações são classicamente divididas em dois tipos: as reações de oxidação/redução (fase I) e de conjugação/hidrólise (fase II). As reações de fase I transformam as substâncias em metabólitos mais hidrofílicos pela adição ou exposição de grupos funcionais polares, como grupos hidroxila (-OH), tiol (-SH) ou amina (-NH₃). As reações de fase II modificam os compostos através da ligação de grupos hidrofílicos, como ácido glicurônico, criando conjugados mais polares. Essas reações aumentam a hidrofiliabilidade das substâncias hidrofóbicas e seus metabólitos, permitindo sua excreção através de uma via comum final, como a renal e biliar. A principal via é a renal. As substâncias que sofrem absorção incompleta pelo trato gastrointestinal são excretadas pela via fecal (Golan et al., 2009).

Com base nos resultados, apesar de o músculo, assim como a gordura, apresentar uma alta capacidade de captar as substâncias, a característica físico-química dos POPs torna a bioacumulação maior nos tecidos lipídicos do que nos tecidos musculares, ou no corpo inteiro dos organismos aquáticos, via transferência trófica (Fernícola, 2002). O fígado é um importante órgão metabolizador, o que acarreta na presença de maiores concentrações de contaminantes quando comparado ao rim, apesar dos dois serem altamente vascularizados.

Uma vez que o comportamento da substância é influenciado pelas propriedades físico-químicas, cada organoclorado será discutido separadamente.

4.1.1 Bifenilos policlorados (PCBs)

Os PCBs foram os compostos presentes em maiores concentrações em todos os tecidos. A gordura apresentou mediana de 987 ng g⁻¹ e, com ordem de grandeza aproximadamente duas vezes menor, o fígado com 19,2 ng g⁻¹. No rim e

no músculo foram encontrados valores com ordens de grandeza três vezes menores que da gordura e uma do fígado, com mediana de 5,08 e 4,41 ng g⁻¹, respectivamente. A correlação entre os tecidos para os PCBs foi de forte a moderada. Não houve diferença significativa apenas entre o rim e o músculo.

No Brasil não se tem registros da produção de PCBs, sendo importado principalmente dos Estados Unidos e Alemanha (Penteado e Vaz, 2001) e as restrições para seu uso foram implementadas na Portaria Interministerial 19 de 29 de janeiro de 1981.

Os PCBs, assim como os demais contaminantes do estudo, podem ser biomagnificados e as toninhas do estudo ao se alimentarem de peixes (com predominância de piabas, *P. harroweri*), cefalópodes (com predominância de lulas, *D. plei*) e camarões contaminados podem apresentar as concentrações elevadas encontradas para a região, devido ao fator de multiplicação entre a presa e o predador. A região costeira do litoral sul paulista, onde as amostras foram coletadas, não apresenta fontes significativas de PCBs para o ambiente. Como essa espécie é considerada de pouca mobilidade, não se locomovendo mais de 100 km de seus locais de origem, como observado por Wells et al. (2013) para toninhas na Argentina, é pouco provável que as toninhas da região de Cananéia migrem até local mais industrializado, como a Baixada Santista, portanto indicando a contaminação do local onde residem. Como o mecanismo mais importante de dispersão global dos PCBs é o transporte atmosférico e os congêneres de um a quatro átomos de cloro migram para latitudes polares enquanto os de quatro a sete cloros para latitudes medianas e de oito a nove permanecem próximos às fontes de contaminação (Fernícola, 2002), se deduz que as toninhas podem ter se contaminado através das presas contaminadas no local devido à capacidade dos PCBs de atingirem longas distâncias.

Os congêneres de PCBs dominantes em ordem decrescente foram o 153 > 138 > 132 > 187 > 99 para a gordura, 153 > 138 > 132 > 28 > 180 para o fígado, 153 > 138 > 132 > 180 > 28 para o rim e 153 > 138 > 180 > 132 > 187 para o músculo, compreendendo, portanto, como moléculas prevalecentes as de cinco a sete cloros para todos os tecidos. Os congêneres predominantes de PCBs encontrados em todos os tecidos estudados foram os hexaclorados (Figura 16). Os heptaclorados e pentaclorados foram também encontrados em maiores concentrações na gordura. Esse perfil foi observado em diversos estudos que relatam esses congêneres como

resistentes a degradação nos organismos e, portanto, apresentam uma acumulação considerável em relação aos demais congêneres (Gonçalves, 2011, Leonel et al., 2010, Weijs et al., 2009, Yogui et al., 2003, entre outros). O músculo apresentou um perfil de distribuição similar à gordura, porém os congêneres triclorados apresentaram uma porcentagem relativa maior nesse tecido.

O fígado apresentou maiores quantidades dos hexaclorados, seguidos pelos pentaclorados, heptaclorados e triclorados. No rim foi encontrado um perfil similar ao do fígado, contudo, para esse tecido os triclorados apareceram em maiores quantidades que os heptaclorados e tetraclorados, como se pode observar na Figura 16.

Figura 16: Padrão de distribuição dos PCBs (%) por cloração dos congêneres em gordura, fígado, rim e músculo de machos e fêmeas do estudo.

Essa distribuição é compatível com as misturas comerciais nas quais predominam os congêneres triclorados até os heptaclorados (Penteado e Vaz, 2001).

No Brasil, o produto comercializado contendo PCBs foi o Ascarel®, produto original Aroclor® produzido pela Monsanto, sendo uma mistura composta de 75% da espécie Aroclor 1254 e 25% de triclorobenzeno (Antonello et al., 2007). O produto Aroclor 1254 consistia predominantemente pelos congêneres pentaclorados, hexaclorados e tetraclorados, em menores proporções os heptaclorados e triclorados (Mayes et al., 1998).

Portanto, a predominância dos congêneres de três, cinco, seis e sete átomos de cloros nos tecidos das toninhas do estudo condizem com a composição principal do produto comercial. Porém, não é apenas esse motivo que torna essas moléculas predominantes no ambiente e nos organismos. Devido às características físico-químicas dos PCBs, os bifenilos com menor número de cloros (um a quatro átomos) são rapidamente captados pelos organismos, metabolizados e eliminados sendo, portanto, não significativamente bioacumulados (Bergen et al., 1993, Lacorte & Eggens, 1993). As propriedades físico-químicas dependem diretamente da posição e do grau de halogenação da molécula. A solubilidade, pressão de vapor e a biodegradabilidade diminuem consideravelmente conforme o número de cloros aumenta (Loganathan & Kannan, 1994). Os tecidos que apresentaram, nas toninhas do estudo, maiores concentrações de congêneres com três cloros são aqueles que recebem um maior fluxo sanguíneo e desempenham o papel de metabolizar e excretar as substâncias (fígado e rim – Figura 16), indicando que esses congêneres seriam metabolizados e eliminados com uma pequena parte bioacumulada nos tecidos menos vascularizados (músculo e gordura). Os congêneres com maior número de átomos de cloro (sete a dez átomos) são encontrados em baixas concentrações no ambiente, e são firmemente ligados ao solo, sedimentos e matéria orgânica sendo, portanto, não significativamente bioacumulados (Bergen et al., 1993, Lacorte & Eggens, 1993).

4.1.2 Éteres difenilos polibromados (PBDEs)

Os PBDEs foram encontrados na gordura com mediana de $32,7 \text{ ng g}^{-1}$ e com ordens de grandeza menores no fígado, rim e músculo com $0,230$, $0,095$ e $0,050 \text{ ng g}^{-1}$, respectivamente (Tabela 12). A correlação entre os tecidos para esse contaminante foi de forte a moderada. Houve diferença significativa somente entre a gordura e os demais tecidos (fígado, rim e músculo).

Tabela 12: Mediana da concentração (ng g^{-1}), mínimo e máximo de cada congênere de PBDE.

PBDE	Gordura (n=16)	Fígado (n=16)	Rim (n=16)	Músculo (n=15)
	Mediana (ng g^{-1})	Mediana (ng g^{-1})	Mediana (ng g^{-1})	Mediana (ng g^{-1})
BDE 28	<0,631	<0,158	<0,158	<0,063
BDE 47	21,7 (2,44 - 48,2)	0,23 (<0,095 - 1,18)	<0,095 (<0,095 - 0,370)	0,05 (<0,038 - 0,410)
BDE 100	5,18 (1,13 - 14,0)	<0,200	<0,200	<0,080 (<0,080 - 0,15)
BDE 99	4,62 (1,71 - 15,2)	<0,428	<0,428	<0,171
BDE154	1,99 (<1,17 - 8,57)	<0,293	<0,293	<0,117
BDE 153	<1,07 (<1,07 - 4,97)	<0,268	<0,268	<0,107 (<0,107 - 1,12)
BDE 183	<1,48	<0,371	<0,371	<0,148
Σ PBDEs	32,7 (3,57 - 90,0)	0,23 (<0,095 - 1,18)	<0,095 (<0,095 - 0,370)	0,05 (<0,038 - 0,210)

O principal PBDE encontrado em todos os tecidos foi o BDE 47, do grupo dos tetrabromados, correspondendo a 66% e 100% dos PBDEs totais presentes na gordura e nos demais tecidos, respectivamente (Tabela 13). Yogui et al. (2011) encontraram também os congêneres BDE 47, 99 e 100 na gordura de toninhas do litoral sul de São Paulo. No rim, a mediana do BDE 47 foi o limite de detecção para o congênere, entretanto, foram obtidos valores que variam até $0,370 \text{ ng g}^{-1}$. O BDE 28 e BDE 183 não foram detectados acima do limite de detecção em nenhum tecido.

Tabela 13: Mediana da concentração (ng g^{-1}) e porcentagem relativa (% rel.) dos PBDEs na gordura, fígado, rim e músculo.

Grupo de Br	Gordura (n=16)		Fígado (n=16)		Rim (n=16)		Músculo (n=15)	
	Σ PBDEs	% rel.	Σ PBDEs	% rel.	Σ PBDEs	% rel.	Σ PBDEs	% rel.
4Br	21,7	66%	0,23	100%	<0,095	100%	0,05	100%
5Br	9,29	28%	<LDM	0%	<LDM	0%	<LDM	0%
6Br	2,06	6%	<LDM	0%	<LDM	0%	<LDM	0%
Σ PBDEs	32,7	100%	0,23	100%	<0,095	100%	0,05	100%

A maior ocorrência dos tetrabromados se deve pelo congênere BDE 47, que pertence ao grupo mencionado, enquanto os BDE 99 e BDE 100 ao grupo dos pentabromados. Os congêneres citados são os predominantes nas amostras de gordura. Os grupos de bromação encontrados nas amostras condizem com a mistura técnica de maior uso comercial, o pentaBDE, composta por tri, tetra, penta e hexabromados (USEPA, 2008).

O congênere BDE 47 é predominante no ambiente, biota e em humanos (*Ibid*). A predominância do congênere tetrabromado se deve também pelo fato de quando metabolizado o BDE 99 perde um átomo de bromo transformando-se em BDE 47, o que favorece às maiores concentrações encontradas do congênere tetrabromado. Tal biotransformação ocorre também com o BDE 153, transformando-se em BDE 154. Nas amostras de gordura analisadas o congênere BDE 153 estava abaixo do LDM.

4.1.3 Pesticidas organoclorados

Entre os pesticidas organoclorados, o DDT foi encontrado em maiores concentrações. A gordura apresentou as maiores concentrações e com uma ordem de grandeza menor, o fígado, seguidos pelo rim e músculo, com uma ordem de grandeza menor que o fígado (Tabela 14). A correlação das concentrações de DDT entre os tecidos foi forte, indicando que a distribuição é parecida de acordo com as características de cada tecido em estocar o composto. Somente não houve diferença significativa entre rim e músculo.

Tabela 14: Mediana da concentração (ng g^{-1}), mínimo e máximo dos DDTs na gordura, fígado, rim e músculo.

DDT	Gordura (n=16) Mediana (ng g^{-1})	Fígado (n=16) Mediana (ng g^{-1})	Rim (n=16) Mediana (ng g^{-1})	Músculo (n=15) Mediana (ng g^{-1})
o,p'-DDD	<1,72	<0,429	<0,429	<0,172
p,p'-DDD	51,2 (6,57 - 226)	1,57 (<0,686 - 5,60)	<0,686 (<0,686 - 1,44)	0,402 (<0,274 - 0,832)
o,p'-DDE	<0,659 (<0,659 - 3,66)	<0,165 (<0,165 - 0,170)	<0,165	<0,066 (<0,066 - 0,079)
p,p'-DDE	410 (73,3 - 1818)	8,18 (2,72 - 28,2)	2,04 (0,358 - 7,26)	1,46 (0,504 - 6,82)
o,p'-DDT	20,5 (<4,17 - 50,8)	<1,04 (<1,04 - 2,04)	<1,04 (<1,04 - 1,21)	<0,417 (<0,417 - 0,537)
p,p'-DDT	64,9 (18,0 - 263)	<0,479 (<0,479 - 7,10)	<0,479 (<0,479 - 0,534)	<0,192 (<0,192 - 0,688)
Σ DDTs	550 (102 - 2362)	10,3 (4,31 - 35,9)	2,67 (0,358 - 7,80)	1,89 (0,504 - 8,88)

A partir da década de 50 até 1998, o DDT foi utilizado na saúde pública, para controle de vetores, com seu uso autorizado pelo Ministério da Saúde. Sua aplicação inclui a região do Vale do Ribeira, que é uma área de transmissão da malária (Almeida, 1995; Yogui, 2002).

O armazenamento do DDT nos tecidos adiposos tem função protetora, diminuindo a quantidade do composto nos locais de ação tóxica – o cérebro (Goodman & Gilman, 2005). Entretanto, em épocas de nutrição deficiente ou de relativa inanição, os depósitos de gordura são mobilizados e o composto pode ser liberado, passando para a corrente sanguínea (ASTDR, 1999). Numa taxa constante de ingestão, a concentração de DDT nos tecidos adiposos atinge um estado de equilíbrio e permanece relativamente constante. Quando a exposição termina, o DDT é eliminado lentamente do organismo. Alguns estudos estimaram que a eliminação por excreção ocorra a uma taxa de cerca de 1% do DDT por dia. Antes da excreção, o composto é lentamente desalogenado e oxidado pelas monoxigenases dependente do citocromo P450, sendo um dos principais produtos da excreção o DDA (ácido diclorofenilacético), Figura 17 (Goodman & Gilman, 2005).

Figura 17: Biotransformação do DDT. (Fonte: Peterson & Robinson [1964] *apud* WHO [1979]).

Como observado na Tabela 13, o principal DDT presente em todos os tecidos foi o metabólito p,p'-DDE, correspondendo a aproximadamente 80% dos DDTs totais para cada tecido. Diversos estudos apresentam o p,p'-DDE, resultante da metabolização do p,p'-DDT e da alimentação rica em p,p'-DDE, como predominante em mamíferos marinhos (Alonso et al., 2010; Fillmann et al., 2007; Lailson-Brito et al., 2011; Leonel et al., 2010; Massé et al., 1986; Weijs et al., 2010; Yogui et al., 2003, entre outros).

Os principais compostos formados na biotransformação do DDT são DDE, DDD e DDA (ATSDR,1999). Ao perder uma molécula de HCl, por degradação biológica ou ambiental, o p,p'-DDT forma o metabólito p,p'-DDE (Figura 16). Esse composto formado é ainda mais resistente a degradações que o DDT (D'Amato et al., 2002). Isso explica o fato de se encontrar mais p,p'-DDE em relação ao p,p'-DDD e p,p'-DDT nas amostras analisadas (Tabela 14).

A razão p,p' -DDE/ Σ DDTs foi de 0,75, 0,79, 0,81 e 0,82 para gordura, fígado, rim e músculo, respectivamente. Essa razão permite avaliar a entrada de DDT no ambiente através da conversão de DDT para DDE e um movimento em direção ao equilíbrio entre DDT e seus metabólitos. Segundo Aguilar (1994) *apud* Tilbury (1999), esse equilíbrio pode ser atingido quando a razão apresenta valor aproximado de 0,6, ou seja, acima desse valor o aporte de DDT é antigo enquanto abaixo de 0,6 o aporte é recente. A razão encontrada nos tecidos de toninhas do presente estudo indica um aporte antigo de DDT, refletindo a proibição de seu uso no Brasil. Estudos com gorduras de toninhas da mesma região apresentaram razão que indicam um resultado similar, com valores de 0,63 e 0,83, Yogui (2002) e Gonçalves (2011), respectivamente.

A razão Σ DDT/ Σ PCB têm sido utilizada para evidenciar a origem da contaminação (agricultura ou industrial) já que o DDT foi usado na agricultura e o PCB na indústria. A razão Σ DDT/ Σ PCB do presente trabalho foi de 0,57, 0,59, 0,46 e 0,46 para gordura, fígado, rim e músculo, respectivamente, indicando uma maior concentração de PCBs em relação aos DDTs. Gonçalves (2011) obteve razão Σ DDT/ Σ PCB de 0,35 em gordura de toninha da mesma região. Entretanto, essa relação era inversa (Σ DDT/ Σ PCB de 1,77) na gordura do exemplar estudado por Yogui (2002). O declínio na razão Σ DDT/ Σ PCB observado nos últimos seis anos pode estar relacionada à contínua redução/restrição de DDT desde 1985. A razão encontrada em gordura de toninhas de região que possui maior foco comercial industrial, como a Praia Grande, litoral sul de São Paulo (Lailson-Brito et al., 2011) foi mais baixa (0,28) que a do presente estudo, evidenciando uma predominância da contaminação industrial, pelos PCBs.

Dentre os demais pesticidas, o mirex apresentou maiores concentrações, seguido pelo HCB (Tabela 15). Na gordura foram encontradas as maiores concentrações. Com duas ordens de grandeza menores que na gordura foram detectados no fígado e rim. No músculo foi encontrada concentração de mirex com uma ordem de grandeza menor que no fígado. A correlação entre os tecidos variou de moderada a fraca para esses contaminantes. Tanto para o HCB quanto para o mirex foi encontrada diferença significativa entre a gordura e os demais tecidos (fígado, rim e músculo). Para o mirex também foi encontrada diferença significativa entre o fígado e o músculo.

Tabela 15: Mediana da concentração (ng g^{-1}), mínimo e máximo do mirex e HCB na gordura, fígado, rim e músculo.

	Gordura (n=16)	Fígado (n=16)	Rim (n=16)	Músculo (n=15)
	Mediana (ng g^{-1})	Mediana (ng g^{-1})	Mediana (ng g^{-1})	Mediana (ng g^{-1})
Mirex	21,5 (6,64 - 57,6)	0,457 (0,193 - 1,25)	0,168 (<0,147 - 0,499)	0,083 (<0,059 - 0,524)
HCB	15,4 (2,53 - 20,0)	<0,360 (<0,360 - 1,19)	<0,360 (<0,360 - 0,492)	<0,144 (<0,144 - 0,217)

No passado, os agricultores da região do Vale do Ribeira utilizaram mirex com o propósito de combater as formigas na lavoura (Ferreira et al., 1980). O fato do Rio Ribeira do Iguape na época ainda desaguar no estuário de Cananéia e da maior persistência do mirex, possivelmente devido ao número maior de cloros ligado a molécula (doze) (Yogui et al., 2003), podem refletir nas concentrações encontradas nas amostras analisadas, sendo o segundo pesticida com maiores concentrações detectado em todos os tecidos das toninhas do estudo.

Geralmente encontrado em baixas concentrações, o HCB está largamente disperso no ambiente, tendo sido detectado no ar, água sedimento, solo, biota e sítios remotos, refletindo a persistência, podendo alcançar longas distâncias (USEPA, 1980, Lailson-Brito et al., 2011). Somente na gordura o composto foi encontrado em todas as amostras acima do LDM, com variação entre 2,53 e 20,0 ng g^{-1} . Devido à alta volatilidade do HCB, esse composto não apresenta grandes concentrações em regiões tropicais (Tanabe et al., 1993).

As medianas das concentrações detectadas das clordanas em todos os tecidos foram abaixo do LDM (Tabela 16), porém o heptacloro apresentou variabilidade dos valores em todos os tecidos, enquanto a γ -clordana apresentou para gordura, rim e músculo. A oxiclordana somente foi encontrada acima do LDM na gordura. Não houve diferença significativa entre nenhum tecido estudado.

Tabela 16: Mediana da concentração (ng g^{-1}), mínimo e máximo das clordanas na gordura, fígado, rim e músculo.

CHLs	Gordura (n=16) Mediana (ng g^{-1})	Fígado (n=16) Mediana (ng g^{-1})	Rim (n=16) Mediana (ng g^{-1})	Músculo (n=15) Mediana (ng g^{-1})
Heptacloro	<1,45 (<1,45 - 9,90)	<0,362 (<0,362 - 1,42)	<0,362 (<0,362 - 1,21)	<0,145 (<0,145 - 0,682)
Oxiclordana	<2,13 (<2,13 - 5,19)	<0,533	<0,533	<0,213
γ -clordana	<1,50 (<1,50 - 2,74)	<0,375	<0,375 (<0,375 - 0,516)	<0,150 (<0,150 - 0,374)
α -clordana	<2,85	<0,712	<0,712	<0,285
Σ CHLs	<1,45 (<1,45 - 17,2)	<0,362 (<0,362 - 1,42)	<0,362 (<0,362 - 1,21)	<0,145 (<0,145 - 1,06)

Baixas concentrações de clordanas são esperadas em consequência da baixa utilização no Brasil (Yogui et al., 2003). Além do mais, em razão das propriedades químicas das clordanas (baixa solubilidade, alta estabilidade e volatilidade) o transporte a longas distâncias é facilitado, justificando o fato de ter sido encontrado na cadeia alimentar de regiões árticas, onde nunca foi utilizado (Ritter et al., 1995).

Os HCHs foram os únicos organoclorados que apresentaram maiores medianas das concentrações no fígado, detectado em baixas concentrações, obtendo para gordura, rim e músculo mediana das concentrações abaixo do LDM (Tabela 17). A presença do β -HCH somente no fígado pode ser devido ao seu potencial como órgão metabolizador e sua alta vascularidade, visto que esse isômero é o produto de degradação dos HCHs e mais persistente e bioacumulativo que os demais (USEPA, 1980, Tanabe et al., 1997).

Somente houve diferença significativa para o fígado entre o rim e o músculo. A correlação entre os tecidos foi moderada.

Tabela 17: Mediana da concentração (ng g^{-1}), mínimo e máximo dos HCHs na gordura, fígado, rim e músculo.

HCHs	Gordura (n=16) Mediana (ng g^{-1})	Fígado (n=16) Mediana (ng g^{-1})	Rim (n=16) Mediana (ng g^{-1})	Músculo (n=15) Mediana (ng g^{-1})
α -HCH	<1,02	<0,254	<0,254	<0,102
β -HCH	<2,08	2,12 (<0,520 - 3,88)	<0,520	<0,208
δ -HCH	<0,870 (<0,870 - 1,29)	<0,218	<0,218	<0,087
γ -HCH	<6,26 (<6,26 - 28,2)	<1,56 (<1,56 - 4,40)	<1,56 (<1,56 - 2,74)	<0,626
Σ HCHs	<0,870 (<0,870 - 28,2)	2,20 (<0,218 - 8,02)	<0,218 (<0,218 - 2,74)	<0,087

Os HCHs foram utilizados no Brasil na agricultura e na saúde pública para controle da transmissão da malária e da doença de Chagas (BRASIL, 1985). Os HCHs são os únicos organoclorados estudados que possuem uma considerável solubilidade em água e, conseqüentemente, uma maior distribuição através de compartimentos aquáticos, como oceanos. As baixas concentrações de HCHs podem estar associadas à posição geográfica do estuário de Cananéia, localizado em uma região tropical. A pressão de vapor relativamente elevada dos HCHs (em comparação com outros organoclorados) favorece a sua volatilização e, conseqüentemente, diminui a sua deposição no ecossistema marinho (Yogui et al., 2003).

Os resultados apresentados indicam a gordura como o principal tecido para acumulação dos POPs nas toninhas sendo, portanto, o mais adequado para a avaliação desses contaminantes. De uma maneira toxicológica, a análise de tecidos como fígado e/ou rim é mais apropriada pelo fato de ser o principal órgão metabolizador e excretor, respectivamente, sendo possível avaliar a importância da contaminação no animal. A correlação de Spearman (vide Apêndice B) demonstrou significativa relação entre a gordura e os demais tecidos para acumulação dos PCBs, DDTs e PBDEs.

De acordo com a Tabela 18 é possível observar a diferença da quantidade de contaminantes entre as localidades, refletindo as atividades realizadas em cada área. No Hemisfério Norte, onde o uso desses contaminantes foi mais intenso, as

concentrações encontradas nos cetáceos analisados por Weijs et al. (2010) apresentou valores máximos com uma ordem de grandeza maior para PCBs, DDTs e HCB do que os cetáceos da Praia Grande, litoral sul de São Paulo (Yogui et al., 2010, Lailson-Brito et al., 2011). Por outro lado, concentrações elevadas (mediana de DDT igual a $1,590 \mu\text{g g}^{-1}$) também foram encontradas no Hemisfério Sul, na espécie golfinho-de-hector que habita a costa da Nova Zelândia, onde houve um amplo uso de organoclorados (Stockin et al., 2010). Essa espécie também possui comportamento costeiro e apresentou valores máximos de duas ordens de grandeza maiores que os encontrados por Weijs et al. (2010). Na China, Wu et al. (2013) encontraram valores máximos de PCBs similares aos de águas brasileiras, porém com mediana da concentração de uma ordem de grandeza maior (2250 ng g^{-1}). Os estudos realizados nos últimos dezessete anos em águas brasileiras (Tabela 17) apresentaram valores similares. As concentrações máximas dos organoclorados obtidos no presente estudo foram menores que os encontrados por Gonçalves (2011) ao analisar a mesma espécie da mesma área de estudo durante os anos de 2005 e 2006.

Com base na Tabela 19, as concentrações máximas encontradas no fígado de cetáceos analisados no Hemisfério Norte apresentaram valores de uma ordem de grandeza maior para os PCBs, HCB e clordanas do que os encontrados no presente estudo, assim como foi observado para os mesmos estudos com gordura. Os PBDEs foram encontrados com mesma ordem de grandeza em ambos os estudos, como também notado nas amostras de gordura de Weijs et al. (2010). Os DDTs e HCHs foram detectados com duas ordens de grandeza maiores para os cetáceos analisados no Hemisfério Norte, como também foi encontrado nas amostras de gordura, exceto para o estudo realizado na Nova Zelândia. Para rim e músculo, os valores máximos obtidos para PCBs e PBDEs foram uma ordem de grandeza maiores para os cetáceos analisados por Weijs et al. (2010) e Gui et al. (2014) em comparação aos deste estudo. Os DDTs, HCB, HCHs para os tecidos supracitados foram detectados com duas ordens de grandeza maior para os exemplares do Hemisfério Norte. Para as clordanas foram encontrados valores máximos com mesma ordem de grandeza.

Tabela 18: Mínimo e máximo das concentrações (ng g⁻¹; peso úmido) de organoclorados na gordura de cetáceos de diversos estudos nos últimos anos (coletados entre 1997 e 2014).

Espécie	n	%Lipídios	Coleta	ΣDDT	ΣPCB	ΣPBDE	Mirex	HCB	ΣHCH	ΣCHL	Área de estudo	Autor
<i>P. blainvillei</i>	16	62 – 93	2012 – 2014	102 – 2362	162 – 2809	3,57 – 83,4	6,64 – 57,6	2,53 – 20,0	<0,87 – 28,2	<1,45 – 17,2	Cananéia/SP	Presente estudo
<i>P. blainvillei</i>	1	81	25/05/1999	1858	1047	-	43	12	<3	<4	Cananéia/SP	Yogui et al., 2010
<i>P. blainvillei</i>	48	67 – 99	2005 – 2006	31,7 – 3063	260 – 9241	3,36 – 257	<LD – 286	2,21 – 42,0	<LD – 69,4	10,2 – 423	Cananéia/SP	Gonçalves, 2011
<i>P. blainvillei</i>	9	62 – 81	2004 – 2007	66 – 2783	540 – 6247	-	<7,40 – 105	<2,00 – 21,8	<LD – 5,44	<LD – 28,0	Litoral Sul/ SP ^c	Alonso, 2008
<i>P. blainvillei</i>	5	78 – 92	1997 – 2003	234 – 2344	3249 – 4980	-	3,88 – 59,1	7,76 – 26,8	<LD – 3,24	<LD – 6,13	Praia Grande/SP	Yogui et al., 2010
<i>P. blainvillei</i>	7	66 – 96	- ^b	174 – 1309	600 – 4639	-	-	6,60 – 49,9	-	-	Praia Grande/SP	Lailson-Brito et al., 2011
<i>S. frontalis</i>	8	40 – 83	2004 – 2007	428 – 2913	1620 – 12266	161 – 782	84 – 269	<2,01 – 26,0	<2,22 – 15,1	<2,15 – 5,96	SP, PR e SC	Leonel et al., 2012
<i>S. guianensis</i>	25	23 – 89	2005 – 2011	1,98 – 1261	<LD – 11418	-	<LD – 118	<LD – 10,4	<LD – 31,2	-	Ceará	Santos-Neto et al., 2014
<i>P. phocoena</i> ^a	20	88 - 97	1998	25196 – 144210	4504 – 22885	39,7 – 78,3	-	274 – 852	-	-	Mar Negro	Weijs et al., 2010
<i>C. hectori</i>	27	59 – 96	1997 – 2007	93700 – 57390000	45500 – 5574000	-	-	2700 – 90000	<LD – 10000	<LD – 170000	Nova Zelândia	Stockin et al., 2010
<i>S. chinensis</i>	15	2,7 – 29	2004 – 2009	845 – 179000	123 – 10200	-	-	<LD – 56,6	15,7 – 2220	22,2 – 4170	China	Wu et al., 2013

^a valores convertidos de peso lipídico para peso úmido utilizando a média de lipídios, ^b data de coleta não informado pelo autor, ^c Peruíbe, Iguape e Cananéia.

Tabela 19: Mínimo e máximo das concentrações (ng g⁻¹; peso úmido) de organoclorados em vários tecidos de cetáceos de diversos estudos nos últimos anos (coletados entre 1998 e 2014).

Espécie	Tecido	n	%Lipídios	Coleta	ΣDDT	ΣPCB	ΣPBDE	HCB	ΣHCH	ΣCHL	Área de estudo	Autor
<i>P. blainvillei</i>	Fígado	16	2,4 – 6,0	2012 – 2014	4,31 – 36	6,94 – 54	<0,095 – 1,18	<0,360 – 1,19	<0,217 – 8,02	<0,362 – 1,42	Cananéia/SP	Presente estudo
<i>P. phocoena</i>	Fígado	18	2,64 – 5,54	1998	606 – 3512	170 – 823	0,818 – 2,71	20,7 – 86,2	-	-	Mar Negro	Weijs et al., 2010
<i>S. chinensis</i>	Fígado	4	- ^b	2007 – 2013	696 – 16100	42,0 – 868	-	1,52 – 5,74	58,6 – 202	1,86 – 10,5	China	Gui et al., 2014
<i>P. blainvillei</i>	Rim	16	1,19 – 3,7	2012 – 2014	0,358 – 7,80	1,21 – 24,9	<0,095 – 0,29	<0,360 – 0,420	<0,217 – 2,74	<0,362 – 1,21	Cananéia/SP	Presente estudo
<i>P. phocoena</i>	Rim	19	1,97 – 4,93	1998	313 – 1232	63,9 – 256	0,366 – 2,18	9,49 – 22,6	-	-	Mar Negro	Weijs et al., 2010
<i>S. chinensis</i>	Rim	4	- ^b	2007 – 2013	559 – 3930	10,2 – 197	-	0,86 – 3,15	98,8 – 191	1,00 – 7,41	China	Gui et al., 2014
<i>P. blainvillei</i>	Músculo	15	0,49 – 1,15	2012 – 2014	0,504 – 8,9	1,42 – 19,0	<0,038 – 0,21	<0,144 – 0,217	<0,087	<0,145 – 1,06	Cananéia/SP	Presente estudo
<i>P. phocoena</i>	Músculo	17	0,22 – 7,33	1998	1196 – 3807	320 – 942	1,81 – 4,34	12,5 – 51,2	-	-	Mar Negro	Weijs et al., 2010
<i>S. chinensis</i>	Músculo	4	- ^b	2007 – 2013	1260 – 7320	5,36 – 75,0	-	0,47 – 2,94	83,2 – 195	1,61 – 9,98	China	Gui et al., 2014

^a valores convertidos de peso lipídico para peso úmido utilizando a média de lipídios, ^b intervalo de valores de lipídios não informado pelo autor.

Segundo a Figura 18, nos últimos 15 anos a concentração de DDTs apresentou um declínio até os anos de 2005 e 2006 (anos de coleta de Gonçalves, 2011). É importante ressaltar que Yogui et al. (2010) analisaram apenas um único exemplar, o que pode não ser representativo da contaminação da época devido o comportamento fisiológico de amostras biológicas. Os DDTs desde então (2005 – 2006) mostram valores de mediana com mesma ordem de grandeza. Já os PCBs e PBDEs são encontrados em mesma ordem de grandeza desde 1999.

Figura 18: Medianas das concentrações de DDTs, PCBs e PBDEs (ng g⁻¹; peso úmido) na gordura de toninhas da região de Cananéia entre 1999 e 2014.

A Figura 19 apresenta os congêneres de PCBs predominantes (153 > 138 > 132 > 187 > 99) nas amostras de gordura do presente estudo e nas amostras coletadas entre 2005 e 2006, por Gonçalves (2011). Os valores máximos foram encontrados por Gonçalves (2011) enquanto a mediana de todos os congêneres predominantes de PCBs apresentou mesma ordem de grandeza para ambos os estudos (50 – 200 ng g⁻¹).

Figura 19: Gráfico Box Plot com intervalo de valores e mediana das concentrações (ng g⁻¹; peso úmido) dos congêneres de PCBs predominantes nas amostras de gordura do presente estudo (2012 a 2014, n=16) e de Gonçalves, 2011 (2005 e 2006, n=48).

Na Figura 20 estão expressas as concentrações do metabólito de DDT (p,p'-DDE) e do congênere de PBDE (BDE 47) encontrados em maiores concentrações nas amostras de gordura do presente estudo e das amostras coletadas entre 2005 e 2006, por Gonçalves (2011). A partir do gráfico Box Plot (Figura 20) é possível observar que, assim como os congêneres de PCBs predominantes, o p,p'-DDE e o BDE 47 apresentaram valores máximos nas coletas de 2005 e 2006. Porém, as medianas apresentam a mesma ordem de grandeza em ambos os estudos, na faixa de 200 a 400 ng g⁻¹ e de 10 a 20 ng g⁻¹ para p,p'-DDE e BDE 47, respectivamente, não refletindo uma significativa diminuição das concentrações dos contaminantes nos últimos seis anos.

Figura 20: Gráfico Box Plot com intervalo de valores e mediana das concentrações (ng g⁻¹; peso úmido) do metabólito de DDT e congênere de PBDE predominantes nas amostras de gordura do presente estudo (2012 a 2014, n=16) e de Gonçalves, 2011 (2005 e 2006, n=48).

4.2 CONCENTRAÇÃO DE CONTAMINANTES ENTRE OS GÊNEROS E MATURIDADES

Em razão de a gordura ser o único tecido do estudo com a maioria dos valores acima do limite de detecção, além das maiores concentrações, e apresentar uma correlação forte com os demais tecidos para a maioria dos organoclorados estudados (Figura 21 e vide Apêndice B), para a comparação entre gênero e maturidade foram usadas as concentrações desse tecido.

Como podemos observar nas tabelas 8, 9, 10 e 11, os machos apresentaram maiores concentrações de organoclorados que as fêmeas, sendo as fêmeas adultas com menores concentrações. Dentre os machos, nos jovens foram encontradas as maiores concentrações, no entanto, para os PCBs os valores das medianas dos dois grupos apresentaram uma mesma ordem de grandeza. Para os DDTs foi encontrado nos machos jovens aproximadamente o dobro de concentrações que nos adultos, para todos os tecidos (Figura 22).

Figura 21: Correlação de Spearman entre a concentração de DDTs na gordura e nos demais tecidos.

Figura 22: Gráfico de barras com mediana das concentrações (ng g⁻¹) de DDTs e PCBs em gorduras de machos adultos e jovens.

Os machos adultos apresentaram mediana da concentração de PCBs na gordura de 1419 ng g⁻¹, com valores entre 821 e 2809 ng g⁻¹, enquanto os machos jovens 1531 ng g⁻¹, variando de 965 a 1651 ng g⁻¹. Com menores valores, para os DDTs os machos adultos apresentaram mediana de 554 ng g⁻¹, com valores entre 366 e 1066 ng g⁻¹ e os machos jovens 1113 ng g⁻¹, variando entre 881 a 2362 ng g⁻¹ (Tabela 8). A Figura 23 representa um gráfico de dispersão dos valores de concentração de DDTs para a gordura dos machos. É possível observar que o exemplar PA362, o menor macho do estudo, com comprimento total de 101,5 cm e pesando 9,5 kg, apresentou a maior concentração (2362 ng g⁻¹). A razão p,p'-DDE/ΣDDT neste exemplar foi de 0,77, o que não indica uma entrada recente e intensa de DDT no organismo. Diversos estudos apontam um decréscimo lento nos níveis de contaminação devido ao efeito de diluição causado pela fase de crescimento do indivíduo (Weijs et al., 2010). Isso pode esclarecer o fato dos machos jovens apresentarem maiores concentrações de contaminantes em relação aos machos adultos, enquanto a via de contaminação nos dois casos é a mesma, ou seja, pela alimentação. Exceto no caso de filhotes, que recebem contaminantes de suas mães através da lactação (Weijs et al., 2010, Leonel et al., 2010).

Figura 23: Gráfico de dispersão das concentrações (ng g⁻¹) de DDTs em gorduras de machos adultos e jovens.

A mediana da concentração de PCBs encontrada na gordura de fêmeas adultas foi de 507 ng g⁻¹, variando entre 162 a 1465 ng g⁻¹ e para os DDTs foi de 272 ng g⁻¹, com valores entre 102 a 637 ng g⁻¹. A Figura 24 representa um gráfico de dispersão das concentrações de PCBs na gordura de machos e fêmeas adultos. O mesmo perfil de acumulação é observado nos demais tecidos e para os demais contaminantes. Existe uma diferença na concentração de organoclorados entre machos e fêmeas adultos devido ao fato das fêmeas transferirem seus contaminantes para seus filhotes durante a gestação e lactação (Leonel et al., 2010; Weijs et al., 2010). Com a Figura 24 é possível observar que as fêmeas que apresentam as menores concentrações (PA331, PA332 e PA369) são os exemplares gestantes do estudo, o que confirma o motivo principal da diferença entre os dois gêneros na fase adulta. A fêmea PA350 (1465 ng g⁻¹) apresenta valores próximos aos exemplares machos PA327 (1309 ng g⁻¹) e PA364 (1529 ng g⁻¹). O exemplar PA321 é o menor macho adulto do estudo, com comprimento total

de 109,5 cm e pesando 12 kg e apresentou as menores concentrações de PCBs dentre os machos (821 ng g⁻¹).

Figura 24: Gráfico de dispersão das concentrações (ng g⁻¹) de PCBs em gorduras de machos e fêmeas adultos.

As fêmeas jovens do estudo apresentaram na gordura concentrações de PCBs que variam entre 686 a 2268 ng g⁻¹. Esse mesmo perfil de acumulação foi também observado para os PBDEs, variando entre 20,8 a 83,4 ng g⁻¹ e para os DDTs entre 297 a 738 ng g⁻¹. A maior concentração refere-se a PA325, exemplar com comprimento total de 126 cm e pesando 16,5 kg, parâmetros que indicam a possibilidade da fêmea estar numa fase de maturação sexual (Da Silva, 2011). O exemplar PA369, fêmea gestante, apresentou valores similares à maioria dos exemplares de fêmeas jovens analisados. O comprimento total e peso do seu feto indicam uma gestação recente e, portanto, uma transferência ainda recente de seus contaminantes (Figura 25).

Figura 25: Gráfico de dispersão das concentrações (ng g⁻¹) de PCBs em gorduras de fêmeas jovens e adultas.

Em relação aos machos jovens (Figura 26), as fêmeas jovens apresentaram aproximadamente a metade das medianas das concentrações de PCBs e DDTs, enquanto para os PBDEs os valores detectados para ambos os gêneros foram similares. Para os PCBs, as fêmeas jovens apresentaram uma maior variação de concentrações em comparação aos machos jovens (Figura 27), enquanto para os DDTs foram observados os maiores valores para os machos jovens (Figura 28).

Os exemplares de machos jovens do estudo são menores (101,5 a 105 cm de comprimento) em relação às fêmeas jovens (107 a 126 cm de comprimento, sendo uma única fêmea dentre as cinco com 94 cm, PA323). Os machos jovens apresentaram as maiores concentrações provavelmente porque ainda não foram afetados pelo fator de diluição que ocorre com o crescimento (Weijs et al., 2010).

Figura 26: Gráfico de barras das medianas das concentrações (ng g⁻¹) de PCBs, DDTs e PBDEs em gorduras de machos e fêmeas jovens.

Figura 27: Gráfico de dispersão das concentrações (ng g⁻¹) de PCBs em gorduras de machos e fêmeas jovens.

Figura 28: Gráfico de dispersão das concentrações (ng g⁻¹) de DDTs em gorduras de machos e fêmeas jovens.

Para os demais contaminantes, que os valores das medianas foram acima do LDM, os gêneros e maturidades apresentaram similaridade (Figura 29). As fêmeas adultas gestantes PA331 e PA332 foram os únicos exemplares que apresentaram concentrações com uma ordem de grandeza menor que os demais indivíduos.

Figura 29: Gráficos de dispersão das concentrações (ng g⁻¹) de HCB, mirex e PBDEs em gorduras machos e fêmeas jovens e adultos.

4.3 TRANSFERÊNCIA TRANSPLACENTÁRIA

A presença de organoclorados nos fetos de *Pontoporia blainvillei* indica uma transferência materna. O principal tecido de acumulação dos contaminantes foi a gordura (Figura 14), na qual foi detectada a presença de todos os contaminantes, exceto os HCHs. Portanto, a Figura 30 representa gráficos de dispersão de gordura das fêmeas gestantes PA331, PA332 e PA369 e de seus respectivos fetos: PA344, PA345 e PA370 para cada contaminante do estudo.

Figura 30: Gráficos de dispersão das concentrações (ng g⁻¹) de organoclorados em gorduras das fêmeas (PA331, PA332 e PA369) e seus respectivos fetos (PA344, PA345 e PA370).

De acordo com a Figura 30 é possível observar que apesar da grande variabilidade nas concentrações das fêmeas gestantes, os fetos apresentaram as concentrações próximas com PCBs variando de 65,5 a 124 ng g⁻¹, DDTs de 72,8 a 95,2 ng g⁻¹, PBDEs de 1,08 a 2,06 ng g⁻¹, mirex de 1,01 a 2,28 ng g⁻¹ e HCB com variação de 1,45 a 4,68 ng g⁻¹. As clordanas foram detectadas nos fetos PA344 e PA345 porém não foram detectadas em suas mães.

É conhecido que o DDT atravessa a placenta e sua concentração no sangue do cordão umbilical varia na mesma faixa detectada no sangue das mães expostas (Goodman & Gilman, 2005). O perfil de distribuição do DDT e seus metabólitos na gordura são semelhantes entre as fêmeas e seus fetos (Figura 31). Os isômeros dominantes em ordem decrescente foram p,p'-DDE > p,p'-DDT > p,p'-DDD.

Figura 31: Padrão de distribuição do DDT e seus metabólitos (%) na gordura das fêmeas e de seus fetos.

Para os PCBs, os congêneres de cinco a sete átomos de cloro representam mais de 93% do total de PCBs para os fetos e as fêmeas gestantes (Figura 32). O grupo de congêneres por cloração dominante nas fêmeas foi o mesmo de seus fetos, os hexaclorados, representando aproximadamente metade do total de PCBs (49 – 62%). Porém, as fêmeas apresentaram na sequência os heptaclorados seguidos pelos pentaclorados enquanto que o contrário foi observado nos fetos. Essa inversão é sutil visto que as porcentagens de pentaclorados e heptaclorados são similares tanto para os fetos e fêmeas gestantes do estudo.

Figura 32: Padrão de distribuição dos PCBs (%) por cloração das moléculas na gordura das fêmeas e de seus fetos.

Para os PBDEs, o principal congênere detectado foi o BDE 47 e o único presente nos fetos (Figura 33). A predominância deste congênere em fêmeas e seus fetos foi observado também por Desforges et al (2012) ao analisarem gordura de cetáceo (*D. leucas*). Como já discutido anteriormente na seção de PBDEs, o congênere BDE 47 é predominante no ambiente e biota, além de ser produto de biotransformação do BDE 99.

Figura 33: Concentração de cada congênere de PBDE (ng g^{-1}) na gordura das fêmeas e de seus fetos.

A transferência ocorre de acordo com a quantidade de contaminantes das fêmeas gestantes e o desenvolvimento dos fetos (baseado no comprimento total), como é possível observar que o exemplar PA370, o menor e mais contaminado feto do estudo, e sua mãe, o exemplar PA369, que apresenta as maiores concentrações de organoclorados dentre as fêmeas gestantes. Esse exemplar representa as menores porcentagens de transferência entre os fetos do estudo (Tabela 20). Podemos, portanto, inferir que essa transferência aumenta conforme o desenvolvimento do feto (Figura 34) sendo, portanto, uma transferência constante até o nascimento.

Tabela 20: Concentração de PCBs e DDTs (ng g^{-1} ; peso úmido) na gordura, porcentagem de transferência dos contaminantes, comprimento total e peso de cada exemplar de fêmea gestante e seus respectivos fetos.

Exemplar	Comprimento total (cm)	Peso (kg)	Lipídios (%)	ΣPCB (ng g^{-1})	ΣDDT (ng g^{-1})	Transferência (%) ^c	
						PCBs	DDTs
PA331 ^a	138	29	78	162	102	-	-
PA344 ^b	59	2,6	61	64,6	83,4	28	45
PA332 ^a	135	26	88	291	136	-	-
PA345 ^b	43	0,92	24	89,0	72,9	23	35
PA369 ^a	143,5	26	87	723	408	-	-
PA370 ^b	37	0,55	29	124	95	14	19

^a exemplar de fêmea gestante, ^b exemplar de feto, ^c A transferência é a porcentagem relativa de contaminantes presentes no feto em relação a sua mãe e ao que ela já transferiu, ou seja, concentração total feto + mãe.

Figura 34: Gráficos de dispersão e correlação de Pearson entre a transferência de PCBs e DDTs (%) e comprimento total (cm) dos fetos.

Existem poucos estudos que relatam a transferência de organoclorados via placenta para cetáceos (Tabela 21). Além do mais, devido à grande dificuldade que existe na coleta de amostras ambientais quando se trata de organismos marinhos vulneráveis a extinção, o número amostral dos estudos costuma ser baixo.

Tabela 21: Espécie, número amostral, autor e área de estudo de alguns trabalhos que relatam a transferência via placenta em cetáceos.

Espécie	n	Autor	Área de estudo
<i>Phocoenoides dalli</i>	1	Yang et al., 2007	Japão
<i>Globicephala melas</i>	1	Weijis et al., 2013	Austrália
<i>Delphinapterus leucas</i>	4	Desforges et al., 2012	Canadá
<i>Globicephala melaena</i>	11	Tilbury et al., 1999	Estados Unidos

A transferência via placenta de compostos de estanabenzeno encontrada por Yang et al. (2007) na gordura de *Phocoenoides dalli* foi de 12% para 6 meses de gestação.

Desforges et al. (2012) encontraram valores de média de PCB 153 e PBDE 47 na gordura de *Delphinapterus leucas* de fêmeas e seus fetos em mesma ordem de grandeza que os valores do presente estudo (Tabela 22). A transferência via placenta também apresentou percentuais similares. Tilbury et al. (1999) ao analisar a gordura de seis fetos e dois, prováveis, recém-nascidos de cetáceos da espécie *Globicephala melaena* obtiveram concentrações de PCBs e DDTs com duas ordens de grandeza maiores para os recém-nascidos. Isso possivelmente indica que a maior carga de transferência dos organoclorados ocorra nos primeiros meses após o nascimento, através da lactação (Leonel et al., 2012; Tilbury et al., 1999).

Tabela 22: Média das concentrações do PCB 153 e do PBDE 47 na gordura de fêmeas e fetos do presente estudo e de Desforges et al. (2012).

Composto	Presente estudo			Desforges et al., 2012		
	Média (ng g ⁻¹ ; peso lipídico)			Média (ng g ⁻¹ ; peso lipídico)		
	Fêmea	Feto	Transferência (%)	Fêmea	Feto	Transferência (%)
PCB 153	81,4	57,9	42	29,4	19,1	39
PBDE 47	7,6	5,3	41	3,4	2,5	42

Apesar da transferência via lactação ser mais expressiva que a transplacentária, devido ao leite materno ser rico em lipídios (Tilbury et al., 1999), no presente estudo e nos citados acima podemos observar que as fêmeas transferem seus contaminantes para os seus filhotes desde a gestação. Essa transferência é

preocupante, principalmente pelo fato da falta ou ainda não desenvolvimento completo da barreira hematoencefálica, possibilitando a acumulação dos contaminantes tóxicos nos tecidos neurais podendo causar efeitos nocivos em fases críticas do desenvolvimento fetal (*Ibid*).

5 CONCLUSÃO

Os POPs foram encontrados em todos os tecidos de toninhas na seguinte ordem decrescente: PCBs > DDTs > PBDEs > mirex > HCB > HCHs > clordanas. Houve diferença significativa nas concentrações de POPs nos tecidos de toninhas predominando o acúmulo na gordura, exceto para os HCHs que apresentaram maiores concentrações no fígado. Os demais tecidos acumularam os POPs na seguinte ordem decrescente: fígado > rim > músculo. A gordura mostrou-se o melhor tecido para avaliar a presença dos POPs nas toninhas apresentando correlação significativa com os demais tecidos estudados para acumulação dos PCBs, DDTs e PBDEs.

As maiores concentrações dos contaminantes foram encontradas nos machos jovens, seguido pelos machos adultos, fêmeas jovens, fêmeas adultas e fetos. As fêmeas adultas gestantes apresentaram menores concentrações de organoclorados na gordura em comparação com a adulta não gestante. O único exemplar de fêmea adulta não gestante apresentou concentrações próximas aos machos adultos e às fêmeas jovens.

A transferência dos contaminantes analisados via placenta foi observada nas toninhas do estudo. A gordura foi o principal tecido de acumulação nos fetos. Os PCBs e DDTs foram os contaminantes predominantes nas toninhas gestantes e nos fetos, sendo maior a transferência de acordo com o tempo de gestação e desenvolvimento do feto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, G.A. 1985. Resíduos de pesticidas organoclorados no complex estaurino-lagunar Iguape-Cananéia e rio Ribeira de Iguape. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico. São Paulo, 92p.
- 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, Instituto Oceanográfico. São Paulo, p.110.
- ALONSO, M.B.; MARIGO, J.; BERTOZZI, C.P.; SANTOS, M.C.O.; TANIGUCHI, S.; MONTONE, R.C. 2010. Occurrence of chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) in Guiana dolphins (*Sotalia guianensis*) from Ubatuba and Baixada Santista, São Paulo, Brazil. *Lajam*, v. 8, p. 123-130.
- ANTONELLO, I.; HUMERES, E.; DE SOUZA, I.G.; DEBACHER, N.A.; MARTINS, A.R. Determinação de ascarel em óleo isolante de transformadores. 2007. *Quím. nova*, v. 30, p. 709-711.
- ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 1999. *Toxicological Profile for 4,4-DDT, 4,4-DDE, and 4,4-DDD*. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
- ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2013. Draft Toxicological Profile for Hexachlorobenzene. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services. Atlanta, GA.
- BERGER, B.J.; NELSON, W.G.; PRUELL, R.J. 1993. Bioaccumulation of PCBs congeners by blue mussels (*Mytilus edulis*) deployed in New Bedford Harbor, Massachusetts. *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 12, p. 1671-1681.
- BERTA, A.; SUMICH, J. L.; KOVACS, K. M. 2006. *Marine Mammals: Evolutionary Biology*. 2. ed. USA: Elsevier.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. 2007. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e consequências. *Quím. Nova*, Rio de Janeiro, v. 30, n. 3, p. 651-666.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Portaria nº 91, de 30 de novembro de 1992. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Poder executivo, 30 de novembro de 1992, Seção I. 1992.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. Decreto 329, de 2 de setembro de 1985. *Diário Oficial da União*, 3 de setembro de 1985, Seção I, p. 12941. 1995.
- CRESPO, E.A.; HARRIS, G.; GONZÁLEZ, R. 1988. Group size and distributional range of the franciscana, *Pontoporia blainvillei*. *Mar Mammal Sci.*, v. 14, n. 4, p. 845-849.

- D'AMATO, C.; TORRES, J.P.M.; MALM, O. 2002. DDT (dicloro difenil tricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental - uma revisão. Quím. Nova, São Paulo, v. 25, n. 6a, p995-1002.
- DANILEWICZ, D.; ROSAS, F.; BASTIDA, R.; MARIGO, J.; MUELBERT, M.; RODRÍGUEZ, D.; LAILSON-BRITO JR., J.; RUOPPOLO, V.; RAMOS, R.; BASSOI, M.; OTT, P.H.; CAON, G.; DA ROCHA, A.M.; CATÃO-DIAS, J.L.; SECCHI, E.R. 2002. Report of the working group on biology and ecology. Lajam. v. 1, p. 25-42.
- DA 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.
- DESFORGES, J.P.W.; ROSS, P.S.; LOSETO, L.L. 2012. Transplacental transfer of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Artic beluga whales (*Delphinapterus leucas*). Environ. Toxicol. Chem., v. 31, n. 2, p. 296-300.
- DORNELES, P. R.; SANZ, P.; EPPE, G.; AZEVEDO, A.F.; BERTOZZI, C.P.; MARTÍNEZ, M.A.; SECCHI, E.R.; BARBOSA, L.A.; CREMER, M.; ALONSO, M.B.; TORRES, J.P.M.; LAILSON-BRITO, J.; MALM, O.; ELJARRAT, E.; BARCELÓ, D.; DAS, K. 2013. High accumulation of PCDD, PCDF, and PCB congeners in marine mammals from Brazil: A serious PCB problem. Sci. Total Environ., v. 463, p. 309-318.
- FERNÍCOLA, N.A.G.G.. 2002. Poluentes Orgânicos Persistentes POPs. Série Caderno de Referências Ambiental. CRA, v.13, 500p.
- FERREIRA, J.R.; PRADO FILHO, L.G.; CASTRO, L.A.B. 1980. Alguns dados sobre a poluição por pesticidas clorados na região lagunar estuarine de Cananéia. Boletim do Instituto de Pesca, v. 7, p. 103-109.
- FILLMANN, G.; HERMANN, L.; FILEMAN, T.W.; READMAN, J.W. 2007. Accumulation patterns of organochlorines in juveniles of *Arctocephalus australis* found stranded along the coast of Southern Brazil. Environ Pollut., v. 145. p. 262-267.
- FOSSI, M. C.; MARSILI, L.; CASINI, S.; BUCALOSSO, D. 2006. Development of new-tools to investigate toxicological hazard due to endocrine disruptor organochlorines and emerging contaminants in Mediterranean cetaceans. Mar Environ Research, v. 62, p. 200-2004.
- GERPE, S. M.; RODRÍGUEZ, D.H.; MORENO, V.J.; BASTIDA, R.O.; MORENO, J.A.E. 2002. Accumulation of heavy metals in the franciscana (*Pontoporia blainvillei*) from Buenos Aires province, Argentina. Lajam, v. 1, p. 95-106.
- GOLAN, D.E. 2009. Princípios de farmacologia: a base fisiopatológica da farmacoterapia. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. 914 p.

GONÇALVES, R. M. 2011. Poluentes orgânicos persistentes (POPs) em toninhas, *Pontoporia blainvillei* (Mammalia: Cetacea), coletadas no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, Sudeste do Brasil. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico. São Paulo, 121 p.

GOODMAN & GILMAN. 2005. As Bases Farmacológicas da Terapêutica. 10. ed. Rio de Janeiro: McGraw-Hill. 1647 p.

GUI, D.; YU, R.; HE, X.; TU, Q.; WU, Y. 2014. Tissue distribution and fate of persistent organic pollutants in Indo-Pacific humpback dolphins from the Pearl River Estuary, China. *Mar Pollut Bull*, n. 86, p. 266-273.

IBGE. 2014. IBGE, Cidades, São Paulo, Cananéia. Disponível em: <http://cod.ibge.gov.br/42L>. Acesso em: 20 dez. 2014.

ICMBIO. 2010. Plano de ação nacional para a conservação do pequeno cetáceo Toninha: *Pontoporia blainvillei*. Brasília: Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. 76 p.

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, p. 574-587.

LACORTE, S.; EGGENS, M.L. 1993. Influence of diet on the bioaccumulation of PCBs. *Sci. Total Environ.*, [S.1.], p. 479-489.

LAILSON-BRITO, J.; DORNELES, P.R.; AZEVEDO-SILVA, C.E.; AZEVEDO, A.F.; VIDAL, L.G.; ZANELATTO, R.C.; LOZINSKI, C.P.C.; AZEREDO, A.; FRAGOSO, A.B.L.; CUNHA, H.A.; TORRES, J.P.M.; MALMB, O. 2010. High organochlorine accumulation in blubber of Guiana dolphin, *Sotalia guianensis*, from Brazilian coast and its use to establish geographical differences among populations. *Environ Pollut.*, v. 158, p. 1800-1808.

LAILSON-BRITO, J.; DORNELES, P.R.; AZEVEDO-SILVA, C.E.; AZEVEDO ADE, F.; VIDAL, L.G.; MARIGO, J.; BERTZZI, C.; ZANELATTO, R.C.; BISI, T.L.; MALM, O.; TORRES, J.P. 2011. Organochlorine concentrations in franciscana dolphins, *Pontoporia blainvillei*, from Brazilian waters. *Chemosphere*, v. 84, n. 7, p. 882-887.

LAILSON-BRITO, J.; DORNELES, P.R.; AZEVEDO-SILVA, C.E.; BISI, T.L.; VIDAL, L.G.; LEGAT, L.N.; AZEVEDO, A.F.; TORRES, J.P.M.; MALM, O. 2012. Organochlorine compound accumulation in delphinids from Rio de Janeiro State, southeastern Brazilian coast. *Sci. Total Environ.*, v. 433, p. 123-131.

LEONEL, J.; SERICANO, J.L.; FILLMAN, G.; SECCHI, R.; 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, p. 412-418.

LEONEL, J.; TANIGUCHI, S.; SASAKI, D.K.; CASCAES, M.J.; DIAS, P.S.; BOTTA, S.; SANTOS, M.C.O.; MONTONE, R.C. 2012. Contamination by chlorinated pesticides, PCBs and PBDEs in Atlantic spotted dolphin (*Stenella frontalis*) in western South Atlantic. *Chemosphere*, v. 86, p. 741-746.

LONGANATHAN B.G.; KANNAN, K. 1994. Global organochlorine contamination trends: An overview. *Ambio*, v. 23, p. 187-191.

LOPES, X.M. 2012. Hábitos alimentares de toninha, *Pontoporia blainvillei* (Gervais & D'Orbigny, 1844) (MAMMALIA, Cetacea), no sul do estado de São Paulo e norte do Paraná, Brasil. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências. Rio Claro, 92p.

MASSÉ, R.; MARTINEAU, D.; TREMBLAY, L.; BÉLAND, P. 1986. Concentrations and chromatographic profile of DDT metabolites and polychlorobiphenyl (PCB) residues in stranded beluga whales (*Delphinapterus leucas*) from the St. Lawrence Estuary, Canada. *Environ. Contam. Toxicol.*, v. 15, p. 567-579.

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 and 1260. *Toxicol. Sci.*, v.41, p. 62-76.

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

MOORE, S.E. 2008. Marine Mammals as Ecosystem Sentinels. *Journal of Mammalogy*, v. 89, p. 534-540.

OLIVEIRA, R.M.; BRILHANTE, O.M.; MOREIRA, J.C.; MIRANDA, A.C. 1995. Contaminação por hexaclorociclohexanos em área urbana da região Sudeste do Brasil. *Rev. Saúde Pública*, v. 29, p. 228-233.

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

PESTANA, R.C.; BORGES, K.B.; FONSECA, P.; OLIVEIRA, D.P. 2008. Risco ambiental da aplicação de éteres de difenilas polibromadas como retardantes de chama. *Rev Bras Toxicol.*, v. 21, n.2, p. 41-48.

QUINETE, N.; LAVANDIER, R.; DIAS, P.; TANIGUCHI, S.; MONTONE, R.; MOREIRA, I. 2011. Specific profiles of polybrominated diphenylethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in fish and tucuxi dolphins from the estuary of Paraíba do Sul River, Southeastern Brazil. *Mar Pollut Bull.*, v. 62, p. 440-446.

REEVES, R., DALEBOUT, M., JEFFERSON, T.A., KARKZMARSKI, L., LAIDRE, K., O'CORRY-CROWE, G., ROJAS-BRACHO, L., SECCHI, E., SLOOTEN, E., SMITH, B.D., WANG, J.Y., ZERBINI, A.N.; ZHOU, K. 2012. *Pontoporia blainvillei*. In: IUCN 2013. IUCN Red List of Threatened Species. Disponível em: www.iucnredlist.org. Acesso em: 06 out. 2013.

REIJNDERS, P.J.H. 2003. Reproductive and developmental effects of environmental organochlorines on marine mammals. *Toxicol Mar Mammals*, [S.I], p. 55-66.

RITTER, L.; SOLOMON, K.R.; FORGET, J.; STEMEROFF, M.; O'LEARY, C. 1995. *Persistente Organic Pollutants. An Assessment Report on: DDT-Aldrin-Endrin-Chlordane-Heptachlor-Hexachlorobenzene-Mirex-Toxaphene, Polychlorinated Biphenyls, Dioxins and Furans*. Disponível em: <http://www.chem.unep.ch/pops/ritter/en/ritteren.pdf>. Acesso: 20 jan. 2015.

SANTOS-NETO, E.B.; AZEVEDO-SILVA, C.E.; BISI, T.L.; SANTOS, J.; MEIRELLES, A.C.O.; CARVALHO, V.L.; AZEVEDO, A.F.; GUIMARÃES, J.E.; LAILSON-BRITO, J. 2014. Organochlorine concentrations (PCBs, DDTs, HCHs, HCB and MIREX) in delphinids stranded at the northeastern Brazil. *Sci Total Environ.*, v. 472, p. 194-203.

SÃO PAULO. Decreto n. 53.527, de 8 de outubro de 2008. Cria a Área de Proteção Ambiental Marinha do Litoral Sul e a Área de Relevante Interesse Ecológico do Guará, e dá providências correlatas. *Diário Oficial do Estado de São Paulo* de 9 de outubro de 2008. Poder executivo. Seção 1, vol. 118 n. 191. 7p. 2008.

SECCHI, E. R.; DANILEWICZ, D. 2003. Effects of fishing by-catch and conservation status of the franciscana dolphin, *Pontoporia blainvillei*. *Marine mammals: fisheries, tourism and management issues*, [S.I], p. 174-191.

SICILIANO, S. 1994. Review of small cetaceans and fishery interactions in coastal waters of Brazil. *Report of International Whaling Commission. Special Issue*, v. 15, p. 241-250.

SICILIANO, S.; DI BENEDITTO, A.P.M.; RAMOS, R.M.A. 2002. A Toninha, *Pontoporia blainvillei* (Gervais & d'Orbigny, 1844) (Mammalia, Cetacea. Pontoporiidae), nos Estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo, costa sudeste do Brasil: caracterização dos habitats e fatores de isolamento das populações. *Bol. Mus. Nac., Zool.*, v. 476, p. 1-15.

STOCKIN, K.A.; LAW, R.J.; ROE, W.D.; MEYNIER, L.; MARTINEZ, E.; DUIGNAN, P.J.; BRIDGEN, P.; JONES, B. 2010. PCBs and organochlorine pesticides in Hector's (*Cephalorhynchus hectori hectori*) and Maui's (*Cephalorhynchus hectori maui*) dolphins. *Mar Pollut Bull.*, v. 60, p. 834-842.

TANABE, S.; SUBRAMANIAN, A.N.; RAMESH, A.; KUMARAN, P.L.; MIYAZAKI, N.; TATSUKAWA, R. 1993. Persistent organochlorine residues in dolphins from the bay of Bengal, South India. *Mar Pollut Bull.*, v. 26, p. 311-316.

TANABE, S.; MADHUSREE, B.; ÖZTÜRK, A.A.; TATSUKAWA, R.; MIYAZAKI, N.; ÖZDAMAR, E.; ARAL, O.; SAMSUN, O.; ÖZTÜRK, B. 1997. Persistent organochlorine residues in harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) from the Black Sea. *Mar Pollut Bull.*, v. 34, n. 5, p. 338-347.

TILBURY, K.L.; ADAMS, N.G.; KRONE, C.A.; MEADOR, J.P.; EARLY, G.; VARANASI, U. 1999. Organochlorines in Stranded Pilot Whales (*Globicephala melaena*) from the Coast of Massachusetts. *Environ. Contam. Toxicol.*, v. 37. p. 125-134.

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 No. 14, Rev. 1, UNEP, 20p.

UNEP – United Nations Environment Programme. 1995. The International Programme on Chemical Safety (IPCS). Persistent Organic Pollutants. Ninth Meeting.

UNEP – United Nations Environment Programme. 2009. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Conference of Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Fourth Meeting, UNEP/POP/COP.4/38. Geneva, 4-8.

UNEP – United Nations Environment Programme. 2011. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Conference of Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Fifth Meeting, UNEP/POP/COP. 5/INF/27. Geneva, 25-29.

UNEP – United Nations Environment Programme. 2013. Persistent Organic Pollutants. Disponível em: <http://www.chem.unep.ch/pops/>. Acesso em: 2 abril 2013.

USEPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1980. Ambient Water Quality Criteria for Hexachlorocyclohexane. Office of Water Regulations and Standards. Criteria and Standards Division, Washington, DC, 440/5-80-05.

USEPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1997. Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis. Risk Assessment Forum, Washington, DC, 630/R-96/012.

USEPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2006. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) Project Plan, Office of Research and Development. 39 p.

USEPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2008. Toxicological Review of 2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl Ether (BDE-47). In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). Disponível em: <http://www.epa.gov/iris/toxreviews/1010tr.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2015.

USEPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2009. Persistent Organic Pollutants: A Global Issue, A Global Response. Disponível em: <http://www.epa.gov/oia/toxics/pop.html#top>. Acesso em: 2 abril 2013.

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.

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, p. 437-444.

WEIJS, L.; DAS, K.; NEELS, H.; BLUST, R.; COVACI, A. 2010. Occurrence of anthropogenic and naturally-produced organohalogenated compounds in tissues of Black Sea harbour porpoises. *Mar Pollut Bull.*, v. 60, p. 725-731.

WEIJS, L.; COVACI, A.; YANG, R.S.; DAS, K.; BLUST, R. 2011. A non-invasive approach to study lifetime exposure and bioaccumulation of PCBs in protected marine mammals: PBPK modeling in harbor porpoises. *Toxicol Appl Pharm.*, v. 256, n. 2, p. 136-145.

WEIJS, L.; COVACI, A.; YANG, R.S.; DAS, K.; BLUST, R. 2012. Computational toxicology: Physiologically based pharmacokinetic models (PBPK) for lifetime exposure and bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine mammals. *Environ Pollut.*, v. 163, [S.1.], p. 134-141.

WEIJS, L.; TIBAX, D.; ROACH, A.C.; MANNING, T.M.; CHAPMAN, J.C.; EDGE, K.; BLUST, R.; COVACI, A. 2013 Assessing levels of halogenated organic compounds in mass-stranded long-finned pilot whales (*Globicephala melas*) from Australia. *Sci Total Environ.*, v. 461-461, p. 117-125.

WELLS, R.S.; BORDINO, P.; DOUGLAS, D.C. 2013. Patterns of social association in the franciscana, *Pontoporia blainvillei*. *Mar Mammal Sci.*, v. 29, p. E520-E528.

WHO – World Health Organization. 1979. DDT and its derivatives – Environmental health criteria. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc009.htm>. Acesso em: 20 jan. 2015.

WHO – World Health Organization. 1989. DDT and its derivatives – Environmental health criteria, 83. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc83.htm>. Acesso em: 20 jan. 2015.

WHO – World Health Organization. 1990. Mirex – Health and safety guide n. 39. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg039.htm>. Acesso em: 20 jan. 2015.

WHO – World Health Organization. 1994. Brominated diphenylethers – Environmental health criteria, 162. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc162.htm#SectionNumber:2.2>. Acesso em: 20 jan. 2015.

WHO – World Health Organization. 2011. Persistent Organic Pollutants (POPs). Disponível em: <http://www.who.int/foodsafety/chem/pops/en/>. Acesso em: 2 abril 2013.

WU, Y.; SHI, J.; ZHENG, G.J.; LI, P.; LIANG, B.; CHEN, T.; WU, Y.; LIU, W. 2013. Evaluation of organochlorine contamination in Indo-Pacific humpback dolphins (*Sousa chinensis*) from the Pearl River Estuary, China. *Sci. Environ.*, v. 444, p. 423-429.

WWF. World Wide Fund Nature. 2013. Marine problems: Pollution. Disponível em: <http://wwf.panda.org/about_our_earth/blue_planet/problems/pollution/>. Acesso em: 15 abril 2013.

YANG, J.; HARINO, H.; MIYAZAKI, N. 2007. Transplacental transfer of phenyltins from a pregnant Dall's porpoise (*Phocoenoides dalli*) to her fetus. *Chemosphere*, v. 67, p. 244-249.

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, 157p.

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, p. 67-78.

YOGUI, G.T.; SANTOS, M.C.O.; BERTOZZI, C.P.; MONTONE, R.C. 2010. Levels of persistent organic pollutants and residual pattern of DDTs in small cetaceans from the coast of São Paulo, Brazil. *Mar Pollut Bull.*, v. 60, n. 10, p. 1862-1867.

YOGUI, G.T.; SANTOS, M.C.O.; BERTOZZI, C.P.; SERICANO, J.L.; MONTONE, R.C. 2011. PBDEs in the blubber of marine mammals from coastal areas of São Paulo, Brazil, southwestern Atlantic. *Mar Pollut Bull.*, v. 62, n. 12, p.:2666–2670.

ZHOU, T.; ROSS, D.G.; DEVITO, M.J.; CROFTON, K.M. 2001. Effects of short-term in vivo exposure to polybrominated diphenyl ethers on thyroid hormones and hepatic enzyme activities in weanling rats. *Toxicol. Sci.*, v. 61, n. 1, p. 76- 82.

APÊNDICE A: CROMATOGRAMAS

Cromatograma 1: Análise de pesticidas em gordura de exemplar macho adulto, amostra 364, obtido em CG-DCE

Cromatograma 2: Análise de pesticidas em fígado de exemplar macho adulto, amostra 364, obtido em CG-DCE

Cromatograma 3: Análise de pesticidas em rim de exemplar macho adulto, amostra 364, obtido em CG-DCE

Cromatograma 4: Análise de pesticidas em músculo de exemplar macho adulto, amostra 364, obtido em CG-DCE

Cromatograma 5: Análise de PCBs em gordura de exemplar macho adulto, amostra 364, obtido em CG-EM

Cromatograma 6: Análise de PCBs em fígado de exemplar macho adulto, amostra 364, obtido em CG-EM

Cromatograma 9: Análise de PBDEs em gordura de exemplar macho adulto, amostra 364, obtido em CG-EM

Cromatograma 10: Análise de PBDEs em fígado de exemplar macho adulto, amostra 364, obtido em CG-EM

Cromatograma 11: Análise de PBDEs em rim de exemplar macho adulto, amostra 364, obtido em CG-EM

Cromatograma 12: Análise de PBDEs em músculo de exemplar macho adulto, amostra 364, obtido em CG-EM

APÊNDICE B: PLANILHAS

Apêndice 1: Concentrações (ng g⁻¹) em peso úmido dos pesticidas organoclorados nas amostras de gordura de *Pontoporia blainvillei*.

Exemplar	a-HCH	HCB	b-HCH	g-HCH	d-HCH	Heptacloro	Oxiclordana	g-Clordana	o,p'-DDE	a-Clordana	p,p'-DDE	o,p'-DDD	p,p'-DDD	o,p'-DDT	p,p'-DDT	Mirex
PA299	<LDM	15,89	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,37	<LDM	708,24	<LDM	48,58	21,54	100,97	21,73
PA321	<LDM	11,77	<LDM	1,03	<LDM	5,30	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	266,00	<LDM	38,20	<LDM	61,75	23,51
PA323	<LDM	10,27	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	222,79	<LDM	29,60	<LDM	44,61	12,80
PA327	<LDM	10,87	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,04	<LDM	338,79	<LDM	54,99	23,22	62,37	24,50
PA331	<LDM	3,45	<LDM	6,56	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	73,26	<LDM	6,57	4,37	18,24	6,64
PA332	<LDM	2,53	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	106,19	<LDM	6,59	5,11	18,03	9,90
PA344	<LDM	3,11	<LDM	<LDM	<LDM	1,76	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	56,99	<LDM	5,26	<LDM	21,15	2,28
PA345	<LDM	1,45	<LDM	<LDM	<LDM	3,80	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	58,21	<LDM	3,63	<LDM	11,01	2,04
PA350	<LDM	15,41	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	488,22	<LDM	53,82	27,90	67,48	21,27
PA351	<LDM	15,03	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	220,90	<LDM	42,10	14,12	39,46	14,08
PA362	<LDM	19,95	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	3,66	<LDM	1818,20	<LDM	225,94	50,83	262,88	25,02
PA364	<LDM	18,31	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,05	<LDM	448,23	<LDM	56,84	28,62	93,51	25,04
PA297	<LDM	17,65	<LDM	28,25	<LDM	9,90	5,19	2,15	1,27	<LDM	816,07	<LDM	117,63	34,23	144,09	34,19
PA324	<LDM	12,78	<LDM	<LDM	1,29	2,14	<LDM	2,74	<LDM	<LDM	370,81	<LDM	48,44	19,56	43,67	18,08
PA325	<LDM	18,38	<LDM	7,24	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	3,66	<LDM	544,06	<LDM	71,41	33,20	85,53	36,33
PA326	<LDM	16,58	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	449,08	<LDM	70,88	17,80	80,16	19,10
PA361	<LDM	20,03	<LDM	7,16	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,77	<LDM	834,53	<LDM	75,03	39,28	116,01	57,64
PA369	<LDM	15,40	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	289,35	<LDM	48,63	8,69	61,33	17,01
PA370	<LDM	4,68	<LDM	8,03	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	69,88	<LDM	13,40	<LDM	11,91	1,01

Apêndice 2: Concentrações (ng g⁻¹) em peso úmido dos pesticidas organoclorados nas amostras de fígado de *Pontoporia blainvillei*.

Exemplar	a-HCH	HCB	b-HCH	g-HCH	d-HCH	Heptacloro	Oxiclordana	g-Clordana	op'-DDE	a-Clordana	pp'-DDE	op'-DDD	pp'-DDD	op'-DDT	pp'-DDT	Mirex
PA299	<LDM	0,45	1,77	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	10,20	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,58
PA321	<LDM	<LDM	2,13	<LDM	<LDM	1,42	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	5,56	<LDM	1,46	<LDM	<LDM	0,76
PA323	<LDM	<LDM	1,77	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	6,05	<LDM	0,97	<LDM	<LDM	0,54
PA327	<LDM	0,37	3,62	4,40	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	8,89	<LDM	1,61	<LDM	<LDM	0,32
PA331	<LDM	<LDM	0,89	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	2,72	<LDM	0,94	<LDM	0,65	0,21
PA332	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	3,73	<LDM	1,15	<LDM	0,53	0,43
PA344	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,02	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA345	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,05	<LDM	0,90	<LDM	0,72	<LDM	<LDM	<LDM
PA350	<LDM	<LDM	2,11	1,77	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	15,92	<LDM	2,40	<LDM	0,67	0,54
PA351	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	5,50	<LDM	1,60	<LDM	<LDM	0,39
PA362	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	22,67	<LDM	3,04	<LDM	1,12	0,37
PA364	<LDM	<LDM	1,80	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	6,41	<LDM	1,55	2,04	7,10	0,27
PA297	<LDM	1,19	2,56	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,17	<LDM	28,25	<LDM	5,60	1,87	<LDM	1,25
PA324	<LDM	0,45	2,88	<LDM	<LDM	0,58	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	9,20	<LDM	1,84	<LDM	<LDM	0,48
PA325	<LDM	0,60	3,88	2,38	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	10,61	<LDM	1,98	<LDM	<LDM	0,63
PA326	<LDM	0,46	2,28	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	6,86	<LDM	1,53	<LDM	<LDM	0,19
PA361	<LDM	0,68	3,42	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	17,13	<LDM	1,97	<LDM	<LDM	1,04
PA369	<LDM	0,63	3,01	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	7,48	<LDM	1,45	<LDM	0,51	0,41
PA370	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,02	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM

Apêndice 3: Concentrações (ng g⁻¹) em peso úmido dos pesticidas organoclorados nas amostras de rim de *Pontoporia blainvillei*.

Exemplar	a-HCH	HCB	b-HCH	g-HCH	d-HCH	Heptacloro	Oxiclordana	g-Clordana	op'-DDE	a-Clordana	pp'-DDE	op'-DDD	pp'-DDD	op'-DDT	pp'-DDT	Mirex
PA299	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	3,57	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,38
PA321	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,39	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,59	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,18
PA323	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,51	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA327	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	2,01	<LDM	1,08	<LDM	<LDM	<LDM
PA331	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,21	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,36	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,20
PA332	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,69	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA344	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,45	<LDM	<LDM	<LDM	0,75	0,18
PA345	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA350	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	5,00	<LDM	1,44	1,07	<LDM	0,50
PA351	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,65	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,16
PA362	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	7,26	<LDM	<LDM	<LDM	0,53	<LDM
PA364	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	2,30	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA297	<LDM	0,37	<LDM	<LDM	<LDM	0,45	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	4,61	<LDM	1,40	<LDM	<LDM	0,33
PA324	<LDM	0,42	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,52	<LDM	<LDM	1,97	<LDM	1,07	<LDM	<LDM	0,31
PA325	<LDM	<LDM	<LDM	2,74	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	3,47	<LDM	1,06	<LDM	<LDM	0,47
PA326	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	2,06	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,16
PA361	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	4,56	<LDM	1,21	1,21	<LDM	0,47
PA369	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,31	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA370	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,84	<LDM	<LDM	<LDM	1,27	<LDM

Apêndice 4: Concentrações (ng g⁻¹) em peso úmido dos pesticidas organoclorados nas amostras de músculo de *Pontoporia blainvillei*.

Exemplar	a-HCH	HCB	b-HCH	g-HCH	d-HCH	Heptacloro	Oxiclordana	g-Clordana	op'-DDE	a-Clordana	pp'-DDE	op'-DDD	pp'-DDD	op'-DDT	pp'-DDT	Mirex
PA299	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	3,63	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,28
PA321	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,93	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,29
PA323	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,08	<LDM	1,46	<LDM	0,51	<LDM	<LDM	0,52
PA327	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,20	<LDM	<LDM	1,22	<LDM	0,60	<LDM	<LDM	0,23
PA331	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,50	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,08
PA332	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,84	<LDM	<LDM	<LDM	0,24	0,08
PA344	<LDM	0,15	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	2,79	<LDM	1,10	<LDM	0,58	<LDM
PA345	<LDM	<LDM	<LDM	0,63	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,14	<LDM	2,34	<LDM	1,97	1,12	6,13	0,08
PA350	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	2,64	<LDM	0,63	<LDM	<LDM	0,08
PA351	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,97	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,09
PA362	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	3,44	<LDM	0,70	<LDM	<LDM	<LDM
PA364	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,44	<LDM	0,43	<LDM	<LDM	<LDM
PA324	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,56	<LDM	0,33	<LDM	<LDM	0,15
PA325	<LDM	0,20	<LDM	<LDM	<LDM	0,34	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,86	<LDM	0,40	<LDM	0,26	0,08
PA326	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,68	<LDM	0,37	0,08	<LDM	1,41	<LDM	0,53	<LDM	<LDM	0,08
PA361	<LDM	0,22	<LDM	<LDM	<LDM	0,27	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	6,82	<LDM	0,83	0,54	0,69	0,48
PA369	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,52	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM

Apêndice 5: Concentrações (ng g⁻¹) em peso úmido dos congêneres de PCBs nas amostras de gordura de *Pontoporia blainvillei*.

Exemplar	PCB08	PCB18	PCB31	PCB28	PCB33	PCB52	PCB49	PCB44	PCB74	PCB70	PCB66	PCB95	PCB56/60	PCB101	PCB99	PCB97	PCB81	PCB87
PA299	<LDM	1,41	<LDM	2,26	<LDM	10,36	4,41	<LDM	2,46	<LDM	5,44	7,78	<LDM	40,24	42,58	4,70	<LDM	5,04
PA321	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	8,39	4,76	<LDM	<LDM	<LDM	3,91	7,58	<LDM	34,63	35,58	3,17	<LDM	2,98
PA323	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	8,55	4,79	<LDM	0,74	<LDM	3,96	7,26	<LDM	33,52	32,46	3,74	<LDM	3,08
PA327	<LDM	<LDM	1,68	1,99	<LDM	20,64	12,87	<LDM	2,85	<LDM	9,32	16,09	<LDM	67,44	69,77	6,52	<LDM	4,66
PA331	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	2,53	2,10	<LDM	<LDM	0,91	<LDM	<LDM	2,39	<LDM	6,38	5,08	<LDM	<LDM	<LDM
PA332	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	3,13	<LDM	<LDM	0,96	<LDM	<LDM	3,21	<LDM	9,88	9,55	1,39	<LDM	<LDM
PA344	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,45	<LDM	4,33	3,26	<LDM	<LDM	<LDM
PA345	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	2,14	<LDM	4,92	4,22	<LDM	<LDM	<LDM
PA350	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	15,13	6,33	<LDM	5,43	<LDM	6,10	13,31	<LDM	70,99	75,72	5,64	<LDM	4,77
PA351	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	7,64	3,71	<LDM	1,08	<LDM	3,04	6,22	<LDM	29,81	29,81	1,74	<LDM	1,38
PA362	<LDM	<LDM	<LDM	2,00	<LDM	20,96	6,87	<LDM	7,41	<LDM	8,42	22,27	<LDM	81,56	70,33	9,40	<LDM	10,03
PA364	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	13,78	7,70	<LDM	2,97	<LDM	6,99	12,80	<LDM	63,20	67,18	5,70	<LDM	5,94
PA297	<LDM	13,52	18,42	19,07	10,49	35,23	12,56	<LDM	11,96	13,54	15,40	23,37	5,29	67,42	63,17	6,96	<LDM	11,01
PA324	<LDM	2,85	2,27	4,38	<LDM	18,13	8,67	<LDM	3,69	1,40	5,38	13,81	<LDM	52,94	56,58	5,00	<LDM	4,43
PA325	<LDM	5,63	4,38	7,90	<LDM	30,12	12,55	<LDM	7,24	<LDM	11,48	23,03	<LDM	103,50	111,25	7,20	<LDM	7,00
PA326	<LDM	5,71	9,28	7,86	<LDM	16,03	4,92	<LDM	4,27	1,42	4,57	8,36	<LDM	36,79	38,10	2,63	<LDM	3,62
PA361	<LDM	<LDM	<LDM	2,29	0,00	25,80	9,89	<LDM	8,55	<LDM	11,14	19,99	<LDM	107,41	117,70	9,34	<LDM	7,46
PA369	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	4,75	1,64	<LDM	2,10	<LDM	3,77	3,95	<LDM	28,26	28,19	2,60	<LDM	2,57
PA370	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	3,16	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	2,34	<LDM	8,28	7,70	<LDM	<LDM	<LDM

Apêndice 5: Concentrações (ng g⁻¹) em peso úmido dos congêneres de PCBs nas amostras de gordura de *Pontoporia blainvillei* (Continuação).

Exemplar	PCB77	PCB110	PCB151	PCB123	PCB149	PCB118	PCB114	PCB153	PCB132	PCB105	PCB141	PCB138	PCB158	PCB126	PCB187	PCB183
PA299	<LDM	7,79	9,70	<LDM	37,37	43,19	<LDM	215,11	57,76	14,36	6,71	175,61	8,79	<LDM	60,80	17,72
PA321	<LDM	6,44	9,95	<LDM	33,65	28,20	<LDM	165,68	37,22	8,73	6,84	133,03	6,10	1,29	65,36	18,54
PA323	<LDM	7,95	9,99	<LDM	31,91	24,71	<LDM	149,71	28,66	8,02	5,50	114,50	5,83	<LDM	46,97	13,54
PA327	<LDM	13,00	18,47	<LDM	65,92	46,13	<LDM	253,92	55,10	11,63	9,60	194,17	9,91	<LDM	94,18	29,73
PA331	<LDM	2,00	1,69	8,18	4,19	6,04	<LDM	29,50	12,20	2,21	1,20	26,35	1,29	<LDM	11,08	3,20
PA332	<LDM	3,24	2,78	12,09	9,60	9,16	<LDM	55,71	23,42	2,94	2,26	45,59	2,14	<LDM	20,26	6,44
PA344	<LDM	1,43	1,18	<LDM	2,92	3,62	<LDM	10,67	6,53	<LDM	<LDM	15,29	0,00	<LDM	3,95	1,21
PA345	<LDM	2,45	1,27	<LDM	4,32	4,07	<LDM	19,44	9,76	1,50	<LDM	18,40	0,00	<LDM	5,15	1,42
PA350	<LDM	8,83	14,75	3,27	69,67	67,98	<LDM	296,56	102,55	15,09	8,96	251,36	13,57	4,73	95,01	27,41
PA351	<LDM	5,60	8,72	<LDM	27,89	22,48	<LDM	134,48	60,76	4,26	4,88	110,12	5,22	<LDM	53,62	14,27
PA362	<LDM	20,06	18,87	<LDM	86,23	72,38	<LDM	333,78	129,82	20,35	15,98	300,46	16,04	3,17	83,29	29,31
PA364	<LDM	11,95	18,18	<LDM	70,93	49,12	<LDM	327,47	105,72	12,41	10,90	241,47	11,57	3,07	115,94	32,68
PA297	<LDM	17,97	13,72	13,10	53,25	64,99	<LDM	206,14	127,36	40,12	9,17	241,47	13,34	4,91	85,15	26,26
PA324	<LDM	9,80	12,89	2,47	59,46	44,41	<LDM	167,24	94,42	6,80	7,65	155,96	8,51	<LDM	56,41	18,23
PA325	<LDM	13,96	22,95	3,72	96,72	88,70	<LDM	464,80	172,75	25,89	13,70	352,46	18,74	6,19	152,77	47,05
PA326	<LDM	4,91	7,99	2,22	31,00	36,85	<LDM	159,28	73,70	20,50	5,38	148,04	7,11	1,46	51,95	14,16
PA361	<LDM	13,87	26,75	6,76	105,95	105,22	2,40	525,53	258,99	29,74	16,87	442,80	23,43	10,75	210,01	61,63
PA369	<LDM	4,31	7,39	<LDM	24,10	28,09	<LDM	124,62	60,03	14,15	4,69	116,73	75,45	2,37	44,29	12,70
PA370	<LDM	2,72	1,38	<LDM	5,50	6,92	<LDM	22,24	13,77	8,64	<LDM	22,00	1,23	<LDM	6,05	1,21

Apêndice 5: Concentrações (ng g⁻¹) em peso úmido dos congêneres de PCBs nas amostras de gordura de *Pontoporia blainvillei* (Continuação).

Exemplar	PCB128	PCB167	PCB174	PCB177	PCB156	PCB157	PCB180	PCB169	PCB170	PCB201	PCB203	PCB189	PCB195	PCB194	PCB206	PCB209
PA299	19,46	5,20	5,32	13,40	9,68	3,93	70,12	<LDM	35,26	5,81	5,67	<LDM	2,26	6,66	0,91	<LDM
PA321	13,94	3,99	6,66	14,00	7,46	2,88	80,39	<LDM	37,78	7,59	8,54	<LDM	2,87	9,96	1,74	1,34
PA323	11,88	3,39	5,44	10,12	5,53	2,29	56,49	<LDM	26,61	5,24	5,53	<LDM	1,65	5,16	0,67	0,62
PA327	18,91	5,40	10,15	19,57	9,53	3,93	110,59	<LDM	56,51	12,89	15,64	<LDM	5,35	17,06	3,38	4,68
PA331	2,72	1,05	<LDM	2,30	<LDM	<LDM	14,95	<LDM	7,22	1,18	1,50	<LDM	<LDM	2,12	<LDM	0,81
PA332	4,71	1,70	1,85	4,37	2,35	<LDM	26,95	<LDM	11,16	2,35	4,04	<LDM	0,93	4,25	0,69	1,66
PA344	1,45	<LDM	0,00	0,00	<LDM	<LDM	5,06	<LDM	1,64	0,57	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA345	1,98	<LDM	0,00	0,83	<LDM	<LDM	4,80	<LDM	2,36	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA350	22,11	6,80	11,76	21,27	12,86	4,96	112,66	<LDM	56,76	10,26	8,76	<LDM	2,95	9,45	<LDM	0,86
PA351	10,91	2,87	5,35	12,01	3,93	1,69	59,67	<LDM	26,93	7,65	6,50	<LDM	1,93	8,83	<LDM	1,62
PA362	27,65	8,59	13,86	19,00	13,54	4,78	111,46	<LDM	55,03	7,91	9,46	<LDM	3,10	7,52	<LDM	<LDM
PA364	23,04	6,53	11,63	23,49	10,07	4,33	133,41	<LDM	66,88	14,07	14,96	<LDM	5,24	12,76	2,92	2,15
PA297	26,91	6,99	8,01	19,29	11,82	5,61	100,79	<LDM	49,98	39,05	<LDM	<LDM	3,04	14,43	<LDM	0,80
PA324	15,49	5,03	9,73	15,17	8,38	3,82	66,63	<LDM	33,60	7,31	8,35	<LDM	2,48	6,02	1,02	1,08
PA325	37,37	9,90	16,76	35,88	20,29	6,73	179,92	<LDM	88,91	14,13	20,16	<LDM	5,47	18,71	<LDM	2,64
PA326	15,46	4,48	5,00	11,16	6,68	2,50	60,86	<LDM	29,80	4,75	6,09	<LDM	1,93	4,28	<LDM	<LDM
PA361	41,86	13,42	21,37	44,98	25,76	10,70	254,69	<LDM	121,76	23,24	34,06	<LDM	9,14	32,22	7,89	7,30
PA369	12,36	2,84	3,89	10,08	5,74	2,01	53,64	<LDM	25,30	5,06	<LDM	<LDM	1,45	4,32	<LDM	<LDM
PA370	2,50	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	6,63	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM

Apêndice 6: Concentrações (ng g⁻¹) em peso úmido dos congêneres de PCBs nas amostras de fígado de *Pontoporia blainvillei*.

Exemplar	PCB08	PCB18	PCB31	PCB28	PCB33	PCB52	PCB49	PCB44	PCB74	PCB70	PCB66	PCB95	PCB56/60	PCB101	PCB99	PCB97	PCB81	PCB87
PA299	<LDM	<LDM	0,50	0,56	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,37	<LDM	0,67	<LDM	0,93	1,01	0,47	<LDM	0,64
PA321	<LDM	<LDM	2,83	2,01	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,55	0,57	<LDM	<LDM	<LDM
PA323	<LDM	<LDM	1,46	2,22	<LDM	0,06	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,47	<LDM	<LDM	<LDM
PA327	<LDM	<LDM	<LDM	0,64	<LDM	0,76	0,39	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,59	<LDM	1,44	1,16	<LDM	<LDM	<LDM
PA331	<LDM	<LDM	1,61	2,46	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,60	<LDM	0,67	0,36	<LDM	<LDM	<LDM
PA332	<LDM	<LDM	5,07	1,87	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,46	<LDM	0,63	0,51	<LDM	<LDM	<LDM
PA344	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA345	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA350	<LDM	<LDM	2,61	3,01	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,53	<LDM	1,73	2,00	<LDM	<LDM	<LDM
PA351	<LDM	<LDM	0,00	0,63	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,50	0,58	<LDM	<LDM	<LDM
PA362	<LDM	<LDM	3,96	3,74	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,49	<LDM	1,14	0,92	<LDM	<LDM	<LDM
PA364	<LDM	<LDM	1,05	1,23	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,46	<LDM	0,86	0,68	<LDM	<LDM	<LDM
PA297	<LDM	<LDM	<LDM	2,38	<LDM	0,88	<LDM	<LDM	0,38	<LDM	0,56	0,69	<LDM	2,32	2,21	<LDM	<LDM	<LDM
PA324	<LDM	1,15	1,22	1,13	0,63	0,94	0,46	0,43	<LDM	<LDM	<LDM	0,53	<LDM	1,11	1,06	<LDM	<LDM	<LDM
PA325	<LDM	1,96	1,77	2,38	<LDM	1,72	0,70	0,87	0,18	<LDM	<LDM	0,70	<LDM	1,94	1,94	<LDM	<LDM	<LDM
PA326	<LDM	<LDM	0,44	0,69	<LDM	<LDM	<LDM	0,50	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,33	0,30	<LDM	<LDM	<LDM
PA361	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	2,62	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,20	<LDM	2,14	2,73	<LDM	<LDM	<LDM
PA369	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,49	0,29	<LDM	0,54	0,63	<LDM	<LDM	<LDM
PA370	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM

Apêndice 6: Concentrações (ng g⁻¹) em peso úmido dos congêneres de PCBs nas amostras de fígado de *Pontoporia blainvillei* (Continuação).

Exemplar	PCB77	PCB110	PCB151	PCB123	PCB149	PCB118	PCB114	PCB153	PCB132	PCB105	PCB141	PCB138	PCB158	PCB126	PCB187	PCB183
PA299	<LDM	0,54	0,31	<LDM	0,78	0,88	<LDM	4,16	0,96	0,47	0,20	3,59	0,24	<LDM	1,31	0,49
PA321	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,58	0,42	<LDM	2,80	1,15	<LDM	<LDM	1,99	<LDM	<LDM	1,02	0,27
PA323	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,49	<LDM	<LDM	2,61	0,76	<LDM	<LDM	1,73	<LDM	<LDM	0,84	<LDM
PA327	<LDM	0,45	0,29	<LDM	1,26	0,99	<LDM	4,26	1,18	<LDM	<LDM	3,39	<LDM	<LDM	1,49	0,28
PA331	<LDM	0,65	<LDM	0,72	0,34	0,51	<LDM	0,98	0,37	0,42	<LDM	1,51	<LDM	<LDM	0,34	<LDM
PA332	<LDM	0,48	<LDM	<LDM	0,51	<LDM	<LDM	1,82	0,80	<LDM	<LDM	1,64	<LDM	<LDM	0,76	<LDM
PA344	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,63	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA345	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,55	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA350	<LDM	0,37	0,30	<LDM	1,91	1,62	<LDM	6,81	2,93	<LDM	<LDM	6,17	<LDM	<LDM	2,21	0,56
PA351	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,64	0,33	<LDM	3,14	1,32	<LDM	<LDM	2,52	<LDM	<LDM	1,40	0,25
PA362	<LDM	0,32	<LDM	<LDM	1,09	1,02	<LDM	2,51	1,42	<LDM	<LDM	3,52	<LDM	<LDM	0,88	<LDM
PA364	<LDM	0,30	<LDM	<LDM	0,64	0,57	<LDM	2,66	0,91	<LDM	<LDM	2,26	<LDM	<LDM	1,05	<LDM
PA297	<LDM	0,50	0,41	<LDM	1,84	2,23	<LDM	10,10	5,10	2,12	0,43	8,77	0,55	<LDM	3,34	1,11
PA324	<LDM	0,28	0,30	<LDM	1,21	0,80	<LDM	3,22	1,47	<LDM	0,20	2,94	0,22	<LDM	1,13	<LDM
PA325	<LDM	0,31	0,24	<LDM	1,72	1,38	<LDM	5,13	2,70	<LDM	<LDM	6,03	0,41	<LDM	2,61	0,48
PA326	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,26	0,34	<LDM	1,47	0,50	<LDM	<LDM	1,30	<LDM	<LDM	0,35	<LDM
PA361	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,46	<LDM	<LDM	8,24	3,42	3,20	<LDM	5,61	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA369	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,56	<LDM	<LDM	2,03	0,98	<LDM	<LDM	2,45	<LDM	<LDM	1,00	0,00
PA370	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,60	0,36	2,92	<LDM	0,34	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM

Apêndice 6: Concentrações (ng g⁻¹) em peso úmido dos congêneres de PCBs nas amostras de fígado de *Pontoporia blainvillei* (Continuação).

Exemplar	PCB128	PCB167	PCB174	PCB177	PCB156	PCB157	PCB180	PCB169	PCB170	PCB201	PCB203	PCB189	PCB195	PCB194	PCB206	PCB209
PA299	0,53	<LDM	0,26	0,46	<LDM	<LDM	1,62	<LDM	0,80	1,01	<LDM	<LDM	<LDM	0,51	<LDM	<LDM
PA321	<LDM	<LDM	<LDM	0,21	<LDM	<LDM	1,35	0,76	0,53	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA323	<LDM	<LDM	<LDM	0,18	<LDM	<LDM	1,03	<LDM	0,35	0,15	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA327	0,21	<LDM	<LDM	0,25	<LDM	<LDM	1,72	<LDM	0,62	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA331	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,50	<LDM	0,36	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA332	0,23	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,07	<LDM	0,37	0,15	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,21
PA344	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA345	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA350	0,41	<LDM	0,25	0,57	<LDM	<LDM	2,50	<LDM	1,30	0,37	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA351	<LDM	<LDM	<LDM	0,21	<LDM	<LDM	1,46	<LDM	0,41	0,27	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA362	0,20	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,29	<LDM	0,47	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA364	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,16	<LDM	0,32	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA297	0,67	0,24	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	4,46	<LDM	1,85	0,45	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA324	0,21	<LDM	0,25	0,22	<LDM	<LDM	1,10	<LDM	0,30	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA325	0,53	<LDM	<LDM	0,26	0,19	<LDM	3,09	<LDM	1,22	0,43	0,22	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA326	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,45	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA361	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA369	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,78	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA370	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM

Apêndice 7: Concentrações (ng g⁻¹) em peso úmido dos congêneres de PCBs nas amostras de rim de *Pontoporia blainvillei*.

Exemplar	PCB08	PCB18	PCB31	PCB28	PCB33	PCB52	PCB49	PCB44	PCB74	PCB70	PCB66	PCB95	PCB56/60	PCB101	PCB99	PCB97	PCB81	PCB87
PA299	0,20	0,19	<LDM	0,52	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,52	<LDM	<LDM	<LDM
PA321	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,34	0,27	<LDM	<LDM	<LDM
PA323	0,44	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,07	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA327	0,40	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,28	<LDM	<LDM	<LDM
PA331	<LDM	<LDM	0,86	0,53	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA332	<LDM	<LDM	0,59	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,41	<LDM	0,45	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA344	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA345	<LDM	0,47	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,35	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA350	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,47	0,54	<LDM	<LDM	<LDM
PA351	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA362	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,26	<LDM	0,39	0,27	<LDM	<LDM	<LDM
PA364	<LDM	<LDM	<LDM	0,49	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,35	0,30	<LDM	<LDM	<LDM
PA297	<LDM	2,48	2,44	2,35	1,55	2,34	0,75	<LDM	0,35	0,63	0,50	0,89	<LDM	0,79	0,55	<LDM	<LDM	<LDM
PA324	<LDM	<LDM	0,49	0,60	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,29	<LDM	0,40	0,35	0,75	<LDM	<LDM
PA325	<LDM	0,63	0,66	0,75	<LDM	0,71	<LDM	0,67	<LDM	<LDM	<LDM	0,32	<LDM	0,88	0,92	<LDM	<LDM	<LDM
PA326	<LDM	0,42	0,74	0,75	<LDM	<LDM	<LDM	0,45	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,59	<LDM	<LDM
PA361	<LDM	0,72	<LDM	1,14	1,79	0,85	<LDM	0,42	<LDM	<LDM	<LDM	0,32	<LDM	0,87	0,77	<LDM	<LDM	<LDM
PA369	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA370	<LDM	0,33	<LDM	<LDM	0,49	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,31	<LDM	<LDM	<LDM

Apêndice 7: Concentrações (ng g⁻¹) em peso úmido dos congêneres de PCBs nas amostras de rim de *Pontoporia blainvillei* (Continuação).

Exemplar	PCB77	PCB110	PCB151	PCB123	PCB149	PCB118	PCB114	PCB153	PCB132	PCB105	PCB141	PCB138	PCB158	PCB126	PCB187	PCB183
PA299	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,32	<LDM	<LDM	1,50	<LDM	<LDM	<LDM	1,25	<LDM	<LDM	0,44	<LDM
PA321	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,24	<LDM	<LDM	1,33	0,53	<LDM	<LDM	1,28	<LDM	<LDM	0,51	<LDM
PA323	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,23	<LDM	<LDM	0,95	<LDM	<LDM	<LDM	0,72	<LDM	<LDM	0,30	<LDM
PA327	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,42	<LDM	<LDM	1,58	0,59	<LDM	<LDM	1,18	<LDM	<LDM	0,39	<LDM
PA331	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,37	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA332	<LDM	0,38	<LDM	<LDM	0,25	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,74	<LDM	<LDM	0,23	<LDM
PA344	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,24	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA345	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	2,98	<LDM	0,49	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA350	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,43	0,47	<LDM	2,37	0,39	<LDM	<LDM	2,23	<LDM	<LDM	0,63	<LDM
PA351	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,93	<LDM	<LDM	<LDM	0,79	<LDM	<LDM	0,40	<LDM
PA362	<LDM	0,26	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,27	<LDM	<LDM	<LDM	1,09	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA364	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,35	0,61	<LDM	<LDM	1,02	<LDM	<LDM	0,42	<LDM
PA297	<LDM	0,27	<LDM	<LDM	0,37	0,46	<LDM	1,54	0,76	3,26	<LDM	1,53	<LDM	<LDM	0,42	<LDM
PA324	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,40	0,31	<LDM	1,13	0,49	<LDM	<LDM	0,92	<LDM	<LDM	0,29	<LDM
PA325	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,80	0,85	<LDM	3,20	1,82	<LDM	<LDM	2,85	<LDM	<LDM	1,19	0,33
PA326	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,71	0,36	<LDM	<LDM	0,70	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA361	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,69	0,61	<LDM	2,65	1,68	<LDM	<LDM	2,59	<LDM	<LDM	1,01	<LDM
PA369	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,69	<LDM	<LDM	<LDM	0,52	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA370	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,50	<LDM	2,95	<LDM	0,33	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM

Apêndice 7: Concentrações (ng g⁻¹) em peso úmido dos congêneres de PCBs nas amostras de rim de *Pontoporia blainvillei* (Continuação).

Exemplar	PCB128	PCB167	PCB174	PCB177	PCB156	PCB157	PCB180	PCB169	PCB170	PCB201	PCB203	PCB189	PCB195	PCB194	PCB206	PCB209
PA299	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,27	<LDM	0,30	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA321	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA323	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,42	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA327	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,61	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA331	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA332	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,17	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA344	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA345	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA350	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,70	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA351	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,51	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA362	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA364	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,35	<LDM	<LDM	0,24	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA297	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,70	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA324	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,41	<LDM	<LDM	0,09	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA325	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,55	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA326	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA361	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,23	<LDM	0,59	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA369	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA370	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM

Apêndice 8: Concentrações (ng g⁻¹) em peso úmido dos congêneres de PCBs nas amostras de músculo de *Pontoporia blainvillei*.

Exemplar	PCB08	PCB18	PCB31	PCB28	PCB33	PCB52	PCB49	PCB44	PCB74	PCB70	PCB66	PCB95	PCB56/60	PCB101	PCB99	PCB97	PCB81	PCB87
PA299	<LDM	<LDM	0,19	0,21	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,27	0,34	<LDM	<LDM	<LDM
PA321	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,13	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA323	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,18	0,14	<LDM	<LDM	<LDM
PA327	0,24	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,22	0,18	<LDM	<LDM	<LDM
PA331	<LDM	<LDM	0,25	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,12	<LDM	0,12	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA332	<LDM	0,23	0,60	0,57	0,28	0,35	<LDM	0,20	0,11	<LDM	<LDM	0,14	<LDM	0,16	0,11	<LDM	<LDM	<LDM
PA344	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,16	0,11	<LDM	<LDM	<LDM
PA345	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,14	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA350	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,10	<LDM	0,38	0,36	<LDM	<LDM	<LDM
PA351	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,14	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA362	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,20	0,18	<LDM	<LDM	<LDM
PA364	<LDM	<LDM	0,20	0,20	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,24	0,22	<LDM	<LDM	<LDM
PA324	<LDM	0,50	0,48	0,66	<LDM	0,59	0,23	0,37	<LDM	<LDM	<LDM	0,21	<LDM	0,31	0,29	<LDM	<LDM	<LDM
PA325	<LDM	0,61	0,76	0,59	0,35	0,56	0,21	0,30	0,08	0,22	<LDM	0,21	<LDM	0,45	0,40	<LDM	<LDM	<LDM
PA326	<LDM	0,33	0,38	0,34	<LDM	0,36	0,15	0,22	<LDM	<LDM	<LDM	0,16	<LDM	0,21	0,14	<LDM	<LDM	<LDM
PA361	<LDM	<LDM	0,21	0,28	<LDM	0,37	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,24	<LDM	0,99	1,01	0,11	<LDM	<LDM
PA369	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,15	0,17	<LDM	<LDM	<LDM

Apêndice 8: Concentrações (ng g⁻¹) em peso úmido dos congêneres de PCBs nas amostras de músculo de *Pontoporia blainvillei* (Continuação).

Exemplar	PCB77	PCB110	PCB151	PCB123	PCB149	PCB118	PCB114	PCB153	PCB132	PCB105	PCB141	PCB138	PCB158	PCB126	PCB187	PCB183
PA299	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,28	0,15	<LDM	1,46	0,31	<LDM	<LDM	1,23	0,10	<LDM	0,39	0,20
PA321	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,14	<LDM	<LDM	0,67	0,23	<LDM	<LDM	0,53	<LDM	<LDM	0,23	<LDM
PA323	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,19	0,15	<LDM	0,96	0,35	<LDM	<LDM	0,81	<LDM	<LDM	0,34	0,13
PA327	<LDM	<LDM	0,10	<LDM	0,31	0,16	<LDM	0,82	0,41	<LDM	<LDM	0,68	<LDM	<LDM	0,35	<LDM
PA331	<LDM	0,11	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,24	<LDM	<LDM	<LDM	0,38	<LDM	<LDM	0,09	<LDM
PA332	<LDM	0,20	<LDM	<LDM	0,14	0,17	<LDM	0,43	0,18	0,29	<LDM	0,51	<LDM	<LDM	0,13	<LDM
PA344	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,12	0,20	<LDM	0,75	0,30	<LDM	<LDM	0,67	<LDM	<LDM	0,23	<LDM
PA345	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,10	0,13	<LDM	0,34	0,20	1,03	<LDM	0,43	<LDM	<LDM	0,12	<LDM
PA350	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,35	0,33	<LDM	1,55	0,32	<LDM	<LDM	1,22	<LDM	<LDM	0,39	<LDM
PA351	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,17	0,00	<LDM	0,51	0,23	<LDM	<LDM	0,55	<LDM	<LDM	0,25	<LDM
PA362	<LDM	0,12	<LDM	<LDM	0,09	0,19	<LDM	0,68	0,22	<LDM	<LDM	0,58	<LDM	<LDM	0,18	<LDM
PA364	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,23	0,22	<LDM	1,08	0,34	<LDM	<LDM	0,89	<LDM	<LDM	0,35	<LDM
PA324	<LDM	0,11	<LDM	<LDM	0,28	0,19	<LDM	0,62	0,25	<LDM	<LDM	0,70	<LDM	<LDM	0,19	<LDM
PA325	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,37	0,29	<LDM	1,54	0,83	<LDM	<LDM	1,42	<LDM	<LDM	0,56	0,14
PA326	<LDM	0,12	<LDM	<LDM	0,16	0,17	<LDM	0,40	0,20	<LDM	<LDM	0,57	<LDM	<LDM	0,21	<LDM
PA361	<LDM	0,20	0,11	<LDM	0,84	0,84	<LDM	4,59	1,82	<LDM	<LDM	2,49	0,19	<LDM	1,61	<LDM
PA369	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,15	0,19	<LDM	0,77	0,29	<LDM	<LDM	0,63	<LDM	<LDM	0,20	<LDM

Apêndice 8: Concentrações (ng g⁻¹) em peso úmido dos congêneres de PCBs nas amostras de músculo de *Pontoporia blainvillei* (Continuação).

Exemplar	PCB128	PCB167	PCB174	PCB177	PCB156	PCB157	PCB180	PCB169	PCB170	PCB201	PCB203	PCB189	PCB195	PCB194	PCB206	PCB209
PA299	0,16	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,53	<LDM	<LDM	0,28	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA321	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,36	<LDM	0,15	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA323	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,42	<LDM	0,14	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA327	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,39	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA331	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,11	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA332	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,18	<LDM	0,06	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA344	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,24	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA345	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA350	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,41	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,42	<LDM
PA351	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,29	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,05
PA362	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,20	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA364	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,44	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA324	<LDM	<LDM	<LDM	0,07	<LDM	<LDM	0,20	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA325	0,15	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,62	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA326	0,11	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,22	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA361	0,28	<LDM	<LDM	<LDM	0,19	<LDM	1,98	<LDM	0,63	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA369	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,24	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM

Apêndice 9: Concentrações (ng g⁻¹) em peso úmido dos congêneres de PBDEs nas amostras de gordura de *Pontoporia blainvillei*.

Exemplar	BDE28	BDE47	BDE100	BDE99	BDE154	BDE153	BDE183
PA299	<LDM	17,28	5,36	3,64	1,39	<LDM	<LDM
PA321	<LDM	14,12	4,98	3,06	2,02	<LDM	<LDM
PA323	<LDM	13,15	4,11	3,54	<LDM	<LDM	<LDM
PA327	<LDM	24,67	6,49	6,69	3,81	1,22	<LDM
PA331	<LDM	2,44	1,13	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA332	<LDM	4,70	1,69	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA344	<LDM	1,08	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA345	<LDM	1,70	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PA350	<LDM	30,90	7,02	7,05	2,43	1,90	<LDM
PA351	<LDM	10,80	4,20	4,50	1,94	2,23	<LDM
PA362	<LDM	26,68	8,76	4,85	2,10	<LDM	<LDM
PA364	<LDM	27,80	10,65	8,88	4,99	1,81	<LDM
PA297	<LDM	28,54	9,71	5,30	<LDM	<LDM	<LDM
PA324	<LDM	23,87	5,01	3,22	2,11	<LDM	<LDM
PA325	<LDM	48,24	13,80	13,17	6,44	1,70	<LDM
PA326	<LDM	19,64	4,84	4,75	1,96	<LDM	<LDM
PA361	<LDM	47,25	13,99	15,22	8,57	4,97	<LDM
PA369	<LDM	12,38	4,43	2,66	1,67	<LDM	<LDM
PA370	<LDM	2,06	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM

Apêndice 13: Teste estatístico de Kruskal-Wallis (teste não paramétrico) para diferença entre os tecidos. Nível de 5% de significância ($p < 0,05$).

Tecidos	PCBs	DDTs	PBDEs	Mirex	HCB	HCHs	Clordanas
H	47,8464	50,0657	43,7298	44,9922	46,4374	26,8807	0,7522
p	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,8609
Gordura vs fígado	0,0266	0,0453	0,0059	0,0122	0,0007	0,3601	1,0000
Gordura vs rim	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,5947	1,0000
Gordura vs músculo	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,3318	1,0000
Fígado vs rim	0,0309	0,0134	0,1116	0,0618	0,7230	0,0024	1,0000
Fígado vs músculo	0,0062	0,0024	0,1092	0,0328	0,7247	0,0009	1,0000
Rim vs músculo	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

Apêndice 14: Correlação de Spearman entre os tecidos. Nível de 5% de significância ($p < 0,05$).

Tecidos	PCBs	PCB 153	DDTs	PBDEs	Mirex	HCB	HCHs	Clordanas
Gordura vs fígado	0,7214	0,7214	0,8964	0,7576	0,3178	0,4745	0,3258	1,0000
Gordura vs rim	0,8000	0,9026	0,9178	0,7600	0,2619	-0,1237	0,5156	0,7077
Gordura vs músculo	0,5928	0,7607	0,8607	0,6424	0,0179	0,5493	-	-0,2324
Fígado vs rim	0,8107	0,8972	0,9071	0,6507	0,5201	0,1342	0,3725	0,7077
Fígado vs músculo	0,6178	0,7907	0,7786	0,7795	0,6595	0,5958	-	-0,2324
Rim vs músculo	0,8464	0,8579	0,8250	0,8231	0,2702	-0,1045	-	-0,2949