

ANTONIO DERLEY DE SOUSA PEREIRA

**Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) em tecidos de lobo-marinho-sul-americano
(*Arctocephalus australis*) coletados nas praias ao longo da Bacia de Santos**

São Paulo

2022

ANTONIO DERLEY DE SOUSA PEREIRA

**Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) em tecidos de lobo-marinho-sul-americano
(*Arctocephalus australis*) coletados nas praias ao longo da Bacia de Santos**

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.

Orientadora: Profa. Dra. Rosalinda Carmela Montone

São Paulo

2022

PEREIRA, Antonio Derley de Sousa. **Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) em tecidos de lobo-marinho-sul-americano (*Arctocephalus australis*) coletados nas praias ao longo da Baía de Santos.** Dissertação (Mestrado) apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química.

Aprovado em: 28/04/2022

Banca Examinadora
Versão Corrigida

Prof(a). Dr(a). _____ Instituição _____

Julgamento: _____ Assinatura _____

Prof(a). Dr(a). _____ Instituição _____

Julgamento: _____ Assinatura _____

Prof(a). Dr(a). _____ Instituição _____

Julgamento: _____ Assinatura _____

À minha família, meus amigos e a quem mais esteve comigo nessa jornada. Em especial, à
minha avó e ao meu irmão.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus.

Em seguida, aos meus pais, Neide e Venâncio, por me assegurar a liberdade de eu ser quem eu quero ser. Pelo apoio em todas as etapas (a do mestrado inclusive). Espero que a cada passo que eu dê eu esteja dando orgulho a vocês. Amo vocês!

A professora Rosalinda Montone, que aceitou me orientar mesmo sem me conhecer. Obrigado pela confiança, pelas risadas, almoços e diversos momentos.

A Satie Taniguchi, por ser a melhor técnica de laboratório que esse mundo conhece! Agradeço por todos os cafés e as conversas, dicas, ajudas, conselhos. Obrigado por também me acolher sem me conhecer e por me fazer sentir querido em um lugar totalmente estranho pra mim.

Falando em acolher, agradecer a todo o LabQOM por ter me recebido e me acolhido! Por todos os *happy hours*, micos, conversas sérias, conversas bobas, almoços, cafés da tarde. Obrigado aos professores Rafael Lourenço e Márcia Bicego, por deixarem o convívio leve. Agradecer a Josi Silva (sem ela esse trabalho não teria acontecido) por ter me aguentado com diversas dúvidas e sempre tentar saná-las. Aproveitar pra não esquecer do Felipe Rodrigues, que além de parceiro de laboratório foi meu parceiro de casa. Por todos os jantares e por todas as conversas sobre as mazelas da vida. Ao Lorival, técnico do laboratório, por toda a dedicação. A Dani Alves, Raphael Jarcovis, Luciana Filippis, Cristian Timoszczuk, Lucas Oliveira, Mari Bee, Basílio Sotão, Júlio Espindola por toda a parceria, conversas, risadas e tempo disponibilizados.

Aos meus amigos de graduação que, caramba!, amizade que vai ser pra sempre. Lorena Sampaio, Victor Nascimento, Marina Silveira, Camila Dourado, Tayanne Pires, Gabrieis, Bruna Oliveira (que a pandemia nos impediu de sermos *roomates*), entre outros. Cada um pro seu lado e a amizade se mantém!

Ao Felipe Conrado pelo apoio e força pra cumprir todos os meus objetivos. Por me ajudar a clarear a mente mesmo quando nem sabia que estava ajudando.

Aos meus amigos Ticos Ticos®, por serem meu aconchego em terras paulistas, principalmente a Debora Moraes que me ajudou antes mesmo de eu chegar em São Paulo. A Bia Leite, a Jamille Rabelo, ao Lucas Oliveira, ao João Pedro Amorim (aka Pet), ao Mattheus Carmo e a Patricia Müller. Como eu sinto saudade das aventuras que a pandemia não nos deixou ter!

A Secretaria da Pós-Graduação em Oceanografia: Ana Paula, Letícia e Daniel. Por sempre estarem prontos pra ajudarem nas dúvidas. Em especial a Ana Paula pelas caronas, conversas na pandemia e companhia nas reuniões da CPG!

Aos meus colegas de trabalho da Secretaria do Meio Ambiente por todo o suporte e incentivo. Em especial ao Lucas Barreira que fez o mapa de localização desse documento.

A prof^ª. Juliana Leonel e ao prof. Adalto Bianchini por aceitarem participar da banca de defesa dessa dissertação e toda contribuição que, com certeza, foi de muita importância e que irá apenas somar nos produtos futuros desse trabalho!

Ao Instituto Oceanográfico.

A Petrobrás pela disponibilização das amostras utilizadas na pesquisa oriundas do Projeto de Monitoramento de Praias da Bacia de Santos (PMP-BS) e ao professor Rafael Lourenço, coordenador do sub-projeto no LabQOm, por me cedê-las.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo uso do cromatógrafo a gás com triplo quadrupolo (GC/MS/MS) (processo 2016/18348-1), que possibilitou a análise das amostras.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos e auxílio financeiro que possibilitou a dedicação ao Programa de Pós-Graduação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“Minha cabeça está pegando fogo, mas minhas pernas estão bem.

Afinal, elas são minhas.”

Carry On - fun.

RESUMO

PEREIRA, Antonio Derley de Sousa. **Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) em tecidos de lobo-marinho-sul-americano (*Arctocephalus australis*) coletados nas praias ao longo da Baía de Santos**. 2022. 118 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

O presente estudo objetivou a avaliação da contaminação por Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) em tecido hepático e adiposo de *Arctocephalus australis*, lobo-marinho-sul-americano, encontrados mortos em praias dos estados do Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Santa Catarina, na região da Baía de Santos, sul-sudeste do Brasil. Os POPs investigados, Bifenilos Policlorados (PCBs), Pesticidas Organoclorados (POCs) e os Éteres Difenílicos Polibromados (PBDEs), apresentam alta lipofilicidade, estabilidade no ambiente, baixa degradabilidade e alta toxicidade que conferem características de serem altamente bioacumuláveis e alcançarem altos níveis na teia trófica por meio da biomagnificação. Mamíferos marinhos são animais com tendência a acumulação de POPs, sendo frequentemente utilizados para avaliar a presença desses contaminantes no ambiente. Para a investigação, foram analisados 51 PCBs, 15 POCs e 7 PBDEs que passaram por etapas de extração em solvente orgânico, purificação dos extratos e quantificação por meio de cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas triplo quádruplo (GC/MS/MS). Os PCBs foram os compostos majoritários dentre os estudados, apresentando os valores medianos de 10,49 e 22,40 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, peso lipídico, para gorduras e fígados, respectivamente. Os congêneres 153 e 138 foram os predominantes dentre os PCBs estudados. Σ DDT apresentou valores medianos de 2,62 e 4,35 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, peso lipídico, para gorduras e fígados, respectivamente, e o p,p'-DDE foi o metabólito majoritário dentre o grupo. Os PBDEs, Mirex, drins, hexaclorocicloexanos e clordanos apresentaram concentração similares em ordem de grandeza e duas vezes menores que os PCBs. Hexaclorobenzeno foi encontrado em apenas uma amostra em tecido adiposo enquanto o Endosulfan não foi detectado acima do limite de quantificação. Diferenças significativas não foram observadas entre machos e fêmeas e entre as idades dos lobos marinhos. Baixos valores de percentual lipídico encontrados no tecido adiposo sugerem uma possível remobilização lipídica e/ou de contaminantes. Os dados obtidos no trabalho auxiliam no entendimento do comportamento de contaminantes banidos, mas que ainda assim são encontrados no ambiente, e podem trazer informações que na conservação da espécie *A. australis*, endêmica da América do Sul.

Palavras-chaves: Bifenilos policlorados, Pesticidas organoclorados, Éteres difenil polibromados, Pinípedes, Gordura subcutânea, Fígado, Tecido adiposo, Tecido hepático.

ABSTRACT

PEREIRA, Antonio Derley de Sousa. **Persistent Organic Pollutants (POPs) in tissues of South American fur seal (*Arctocephalus australis*) found stranded in Santos Basin beaches.** 2022. 118 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

The present study evaluated the contamination by Persistent Organic Pollutants (POPs) in blubber and liver of South American fur seal (*Arctocephalus australis*), found stranded in beaches along Santos Basin, states of Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná and Santa Catarina, Southern Brazil. The investigated POPs were Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Organochlorine pesticides (OCs) and Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs), which are lipophilic, have high stability, toxicity and low degradability in the environment, can bioaccumulate and are found in animals in high trophic levels by biomagnification. Marine mammals are animals very susceptible to POP contamination and are frequently used to evaluate the levels and presence of contaminants in the environment. 51 PCBs, 15 POCs and 7 PBDEs were quantification using a gas chromatography with triple quadrupole mass spectrometry (GC/MS/MS) after extraction in organic solvent and clean-up of the extracts. PCBs were the main compounds found showing median concentrations 10,49 and 22,40 $\mu\text{g.g}^{-1}$, lipid weight, in blubber and liver, respectively. PCBs 153 and 138 were predominant among all PCBs. p,p'-DDE were the majority metabolite of DDT in this study in both tissues. The median values found in the group were 2,62 and 4.35 $\mu\text{g.g}^{-1}$, lipid weight, for blubber and liver, respectively. PBDEs, Mirex, Drins, hexachlorocyclohexanes and chlordanes showed concentrations in the same order of magnitude and two times lower than PCBs. Hexachlorobenzene only was found in one sample and Endosulfan were below quantification limit in the. Significant differences were not found between male and female or pups, juveniles and adults, mostly because of the limitation caused by the low number of animals. Low lipidic content found in blubber suggest a possible remobilization of lipidic and/or contaminants. The dates in this study may help in the understanding of banned contaminants' behavior, but still found in the environmental, and are useful information for South American fur seal conservation, endemic species from South America.

Keywords: Polychlorinated biphenyls, Organochlorine pesticides, Polybrominated diphenyl ethers, pinnipeds, blubber, liver

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do DDT e sua transformação nos seus metabólitos DDE (esquerda) e DDD (direita).....	19
Figura 2 - Estrutura química geral dos PCBs sendo $x+y \leq 10$	25
Figura 3 - Estrutura química geral dos PBDEs sendo $m+n \leq 10$	27
Figura 4 - Cladograma constando as famílias de pinípedes.	29
Figura 5 - Lobo-marinho-sul-americano (<i>Arctocephalus australis</i>).....	30
Figura 6 - Área de ocorrência de LMSA.	30
Figura 7 - Esquema de bioacumulação e biomagnificação.	33
Figura 8 - Estados que compõem o litoral da Baía de Santos com indivíduos amostrados....	35
Figura 9 - Localização das amostragens de carcaças de LMSA.....	36
Figura 10 - LMSA com carcaça em boas condições, coletado na praia do Flamingo, em Pontal do Paraná/PR.	39
Figura 11 - Carcaça código 3, na praia dos Ingleses, em Florianópolis (SC) apresentando lesão na região do olho.	39
Figura 12 - Rampa de temperatura utilizada na separação dos analitos.....	46
Figura 13 - Correlação das concentrações de PCBs e valores lipídicos em gordura (a esquerda) e em fígado (a direita).....	53
Figura 14 - Concentrações medianas de PCBs em tecidos adiposo e hepático em LMSA.....	54
Figura 15 - Concentrações medianas de PCBs em machos e fêmeas em amostras de LMSA.	56
Figura 16 - Concentrações medianas dos congêneres de PCBs ($\mu\text{g g}^{-1}$ lw) nas amostras de gordura e fígado de <i>A. australis</i>	58
Figura 17 - Percentual dos congêneres de PCBs de acordo com a cloração nas amostras de tecidos adiposos de LMSA.....	59
Figura 18 - Percentual dos congêneres de PCBs de acordo com a quantidade de cloro nas amostras de fígado de <i>A. australis</i>	59
Figura 19 - Concentrações medianas de DDTs em tecido adiposo e hepático em LMSA.....	60
Figura 20 - Percentuais dos metabólitos de DDT em tecidos adiposo e hepático em LMSA..	61
Figura 21 - Concentrações medianas de DDTs em machos e fêmeas em amostras de fígado em LMSA.....	61
Figura 22 - Porcentagem relativa dos metabólitos de DDT em fígados de LMSA, de acordo com a sexagem.....	62

Figura 23 - Concentrações medianas de PBDEs em tecido adiposo e hepático da espécie estudada	63
Figura 24 - Percentual dos congêneres de PBDEs de acordo com a quantidade de bromo nas amostras de tecido adiposo e hepático de <i>A. australis</i>	65
Figura 25 - Concentrações medianas de PBDEs em machos e fêmeas em amostras de fígado da espécie estudada.	65
Figura 26 - Concentrações medianas de a) CHLs, b) drins, c) mirex, d) HCHs ($\mu\text{g g}^{-1}$, lw) em tecidos adiposo e hepático da espécie estudada.	66
Figura 27 - Concentrações medianas (ng g^{-1} ww) de PCBs e DDTs para fígados e gorduras.	70
Figura 28 - Concentrações de PCBs (ng g^{-1} , ww) de fígado e gordura subcutânea nas amostras de <i>A. australis</i>	71
Figura 29 - Concentrações medianas (ng g^{-1}) das clorações de PCBs para ambos os tecidos estudados.	72
Figura 30 - Percentuais relativos dos congêneres de PCBs nos tecidos hepático e adiposo.	73
Figura 31 - Concentrações de DDTs (ng g^{-1} , ww) de fígado e gordura nas amostras de <i>A. australis</i>	73
Figura 32 - Percentual relativo dos metabólitos de DDTs encontrados nas amostras.	74
Figura 33 - Concentrações medianas (ng g^{-1} ww) de PBDEs e pesticidas OCs em fígados e gorduras.	74
Figura 34 - Percentual relativo dos congêneres de PBDEs encontrados nas amostras.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Informações físicas e químicas do DDT, DDE e DDD (continua).....	19
Tabela 2 - Informações físicas e químicas do grupo “drins”.....	21
Tabela 3 - Informações físicas e químicas do mirex.	22
Tabela 4 - Informações físicas e químicas dos isômeros de HCHs (continua)	22
Tabela 5 - Informações físicas e químicas do HCB.	23
Tabela 6 - Informações físicas e químicas dos clordanos.	24
Tabela 7 - Informações dos indivíduos amostrados (continua).....	37
Tabela 8 - Informações biométricas das amostras coletadas. n.i = não informado.	38
Tabela 9 - Recuperação (%) do padrão <i>surrogate</i> nos brancos, matrizes e material de referência certificado.	42
Tabela 10 - Concentrações totais obtidas em $\mu\text{g g}^{-1}$ (lw), mediana (M_d) e percentual lipídico (Lip) de tecido adiposo de <i>A. australis</i>	48
Tabela 11 - Concentrações totais obtidas em $\mu\text{g g}^{-1}$ (lw), mediana (M_d) e percentual lipídico (Lip) de tecido hepático de <i>A. australis</i> (continua).	48
Tabela 12 - Compilação de trabalhos contendo estudos de POPs em pinípedes de diversas espécies. As concentrações médias e as variações de resultados obtidos estão descritas em $\mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico (continua).....	50
Tabela 13 - Coeficientes de correlação de Spearman (r_s) entre as concentrações medianas dos compostos estudados para as amostras de gordura. Valores não significativos ($p>0,05$) foram representados por "n.s.".	52
Tabela 14 - Coeficientes de correlação de Spearman (r_s) entre as concentrações medianas dos compostos estudados para as amostras de fígado. Valores não significativos ($p>0,05$) foram representados por "n.s.".	52
Tabela 15 - Concentrações obtidas em ng g^{-1} (ww) e percentual lipídico (Lip) para os tecidos adiposos e hepáticos de <i>A. australis</i> . Tec. = tecido; Ida. = idade; Sex. = sexo; P = filhote; J = juvenil; F = fêmea; M = macho	68
Tabela 16 - Concentrações obtidas em $\mu\text{g g}^{-1}$ (lw) e percentual lipídico (Lip) para os tecidos adiposos e hepáticos de <i>A. australis</i> . Tec. = tecido; Ida. = idade; Sex. = sexo; P = filhote; J = juvenil; F = fêmea; M = macho.	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

α -HCH	alfa-hexaclorociclohexano
β -HCH	beta-hexaclorociclohexano
CHLs	clordanos
δ -HCH	delta-hexaclorociclohexano
DDD	diclorodifenildicloroetano
DDE	diclorodifenildicloroetileno
DDT	diclorodifeniltricloroetano
γ -HCH	gama-hexaclorociclohexano
GC-MS/MS	cromatógrafo a gás triplo quadrupolo acoplado a um espectrômetro de massas com impacto de elétrons
HCB	hexaclorobenzeno
HCHs	hexaclorociclohexanos
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
LMSA	lobo-marinho-sul-americano
LQ	Limite de Quantificação
lw	Peso lipídico
M_d	mediana
o,p'	posição orto,para
p,p'	posição para,para
OBs	organobromados
OCs	organoclorados
PBDEs	Éteres difenílicos polibromados
PCBs	Bifenilos policlorados
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
PR	Paraná
RJ	Rio de Janeiro
SC	Santa Catarina
SP	São Paulo
TCMX	2,3,5,6-tetracloro-m-xileno
ww	Peso úmido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Pesticidas Organoclorados	18
1.2 Bifenilos Policlorados	24
1.3 Éteres Difenílicos Polibromados	26
1.4 Mamíferos Marinhos.....	27
1.4.1 Pinípedes	28
1.4.2 Lobo-marinho-sul-americano.....	29
2 OBJETIVOS	34
3 MATERIAL E MÉTODOS	35
3.1 Área de Estudo.....	35
3.2 Amostragem.....	36
3.3 Limpeza de Vidrarias.....	40
3.4 Controle de Qualidade	40
3.4.1 Soluções	40
3.4.2 Branco do Método.....	41
3.4.3 Amostras replicatas	41
3.4.4 Material de Referência Certificado	41
3.4.5 Recuperação	42
3.4.6 Curva analítica.....	42
3.4.7 Limite de Quantificação	43
3.5 Preparação das amostras para análise de contaminantes	43
3.6 Extração	43
3.7 Purificação dos extratos ou <i>clean up</i>	44
3.8 Análise de lipídios extraíveis	44
3.9 Estimativa do peso seco (umidade).....	45
3.10 Análise cromatográfica	45
3.11 Análise estatística	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 POPs em <i>Arctocephalus australis</i>	47
4.1.1 PCBs.....	54
4.1.2 DDT.....	59
4.1.3 PBDEs	63

4.1.4 Pesticidas Organoclorados	66
4.2 Tecido Adiposo vs Hepático	68
5 CONCLUSÃO.....	77
6 REFERÊNCIAS	78
7 APÊNDICES	90

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento populacional nas últimas décadas, em especial nas adjacências de regiões costeiras, o ambiente marinho vem sofrendo muitos impactos negativos advindos de atividades humanas. Principalmente devido ao desenvolvimento tecnológico que busca melhorar o bem-estar das pessoas, uma grande gama de produtos vêm sendo constantemente desenvolvidos nas últimas décadas. Esse desenvolvimento tecnológico advém da melhoria e produção de novos compostos químicos sintéticos (TANABE et al., 1994).

Uma das consequências da utilização de compostos químicos novos ou melhorados é a entrada destes em ambientes naturais tendo como principal consequência o potencial de desequilibrar sistemas, podendo vir a causar problemas adversos ao meio. Dentre as diversas definições possíveis para poluição marinha, segundo Tomczak (1984) a definição dada pelo Grupo Misto de Peritos sobre os Aspectos Científicos de Proteção Ambiental Marinha (GESAMP) em 1966 é a introdução pelo homem de substâncias no ambiente marinho resultando em efeitos deletérios tais quais danos aos recursos vivos, perigo a saúde humana e comprometimento de atividades marítimas como o caso da pesca. O destino final de quase todo o lixo utilizado no continente são os corpos hídricos, principalmente as águas costeiras e oceânicas.

Algumas dessas substâncias sintéticas com características de contaminantes são conhecidas como Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), um grupo de substâncias químicas criado pela Convenção de Estocolmo em 2001. Estes compostos foram e são utilizados como pesticidas, com fins industriais (como retardantes de chamas ou aditivos de plásticos) e também como resíduo de atividades humanas (BRASIL, 2005).

Elas têm como principais propriedades a alta persistência no ambiente (JONES & VOOGT, 1999), alta hidrofobicidade e lipofilicidade, possibilidade de bioacumulação e biomagnificação (DE WIT, 2002), além de sofrerem longos transportes, sendo encontrados distantes de suas fontes por meio da atmosfera, sistemas hídricos e solo (ASHRAF, 2017), aumentando assim sua preocupação ambiental e toxicológica.

Por conta de suas características, por se associarem a outros compostos, como componentes de plásticos, e por terem sido amplamente usados no passado, hoje são encontrados em diversas áreas do planeta, em áreas onde sequer foram utilizados, sendo alguns POPs quantificados até mesmo em lugares remotos, casos do Ártico, Antártida e ilhas oceânicas (HESKETT et al., 2012; RIOS et al., 2007).

Inicialmente, doze compostos ou grupos de compostos foram incluídos na categoria dos POPs. Esses POPs iniciais incluíam pesticidas, químicos sintéticos e subprodutos e deveriam ser eliminados ou terem seus usos restringidos pelas partes da Convenção de Estocolmo. No entanto, com o avanço de estudos, novos grupos de compostos foram sendo incluídos na listagem.

Os POPs podem ser divididos de acordo com suas estruturas químicas, sendo os principais grupos os organoclorados (OCs) e organobromados (OBs). No grupo dos OCs se destacam o diclorodifeniltricloroetano (DDT) e seus metabólitos, os bifenilos policlorados (PCBs), dibenzodioxinas policloradas (PCDDs) e dibenzofuranos policlorados (PCDFs), enquanto os éteres difenílicos polibromados (PBDEs), bifenilos polibromados (PBBs), tetrabromobisphenol A (TBBP-A) e hexabromociclododecano (HBCDs) representam o grupo dos OBs.

1.1 Pesticidas Organoclorados

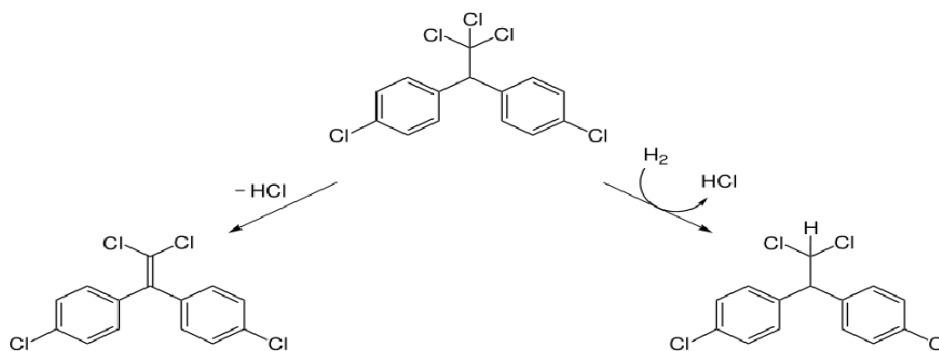
Os organoclorados são compostos que apresentam em sua estrutura química átomos de cloro. Dentro desse grupo se encontram grande parte dos pesticidas classificados como POPs. São diversos compostos que variam pela composição química, pela quantidade de átomos de cloro e pela posição desse átomo na molécula. Por conta de diferenças estruturais nas moléculas, esses compostos têm também diferentes propriedades físicas e químicas. Por exemplo, no geral, o aumento na quantidade de átomos de cloro pode diminuir a pressão de vapor, solubilidade na água e biodegradabilidade, enquanto a lipofilicidade e capacidade de adsorção tendem a aumentar (LOGANATHAN & KANNAN, 1994).

Sintetizado pela primeira vez em 1874, por Othmar Zeidler, o mais popular dentre eles é o diclorodifeniltricloroetano (DDT). Teve suas propriedades inseticidas descobertas apenas 65 anos depois por Paul Müller, quando foi considerado o pesticida ideal por suas características de alta toxicidade para insetos, baixo custo financeiro, entre outros. A partir daí foi largamente utilizado, principalmente, na década de 60 nas atividades agrícolas e também no controle de doenças tropicais causadas por pragas, sendo a mais conhecida a malária (LI & BIDLEMAN, 2003). No entanto, em 1962, Rachel Carson alertou sobre os perigos de pesticidas no seu livro Primavera Silenciosa (*Silent Spring*, em inglês) sendo a principal causa da redução populacional de diversas aves e cerca de 10 anos depois, o uso do DDT foi proibido nos Estados Unidos.

A América do Sul, historicamente, teve o uso mais pesado de DDTs entre os continentes do Hemisfério Sul, com o Brasil no topo (CONNELL et al., 1999). Esse alto uso no continente (e no Brasil) provém principalmente da alta atividade agrícola e da utilização do DDT contra vetores de doenças, como a malária.

O DDT pode ainda ser transformado em dois metabólitos (Figura 1): o DDE (diclorodifenildicloroetileno), ao perder um átomo de cloro e outro de hidrogênio (via oxidativa) e o DDD (diclorodifeniltricloroetano), ao transformar um átomo de cloro em hidrogênio (via redutiva). Os três compostos podem ainda se apresentar na forma de isômeros orto-para' e orto-orto', de acordo com a posição do átomo de cloro ligado ao fenil.

Figura 1 - Estrutura química do DDT e sua transformação nos seus metabólitos DDE (esquerda) e DDD (direita).

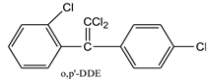
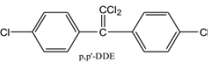
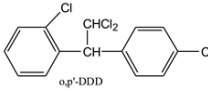
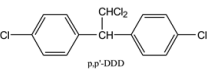


Fonte: Baldursdóttir (2011).

O DDE não é utilizado como pesticida por sua baixa toxicidade para insetos, apesar de ser o mais encontrado em organismo (O'SHEA, 1999). O DDD, que foi usado tanto na composição da mistura técnica de DDT como individualmente, não é tão encontrado no ambiente e apresenta baixa toxicidade para animais (CLARK,1992). Algumas informações físicas e químicas do DDT e seus metabólitos estão contidas na Tabela 1.

Tabela 1 - Informações físicas e químicas do DDT, DDE e DDD (continua).

Composto	Fórmula Molecular	Estrutura	Massa Molecular (g/mol)	LogKow
o,p'-DDT	C ₁₄ H ₉ Cl ₅		354,49	6,79
p,p'-DDT	C ₁₄ H ₉ Cl ₅		354,49	6,91

Composto	Fórmula Molecular	Estrutura	Massa Molecular (g/mol)	LogKow
o,p'-DDE	C ₁₄ H ₈ Cl ₄		318,03	6,00
p,p'-DDE	C ₁₄ H ₈ Cl ₄		318,03	6,51
o,p'-DDD	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₅		320,05	5,87
p,p'-DDD	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₅		320,05	6,02

Fontes: Ntirushize et al. (2019) / ATSDR (2019).

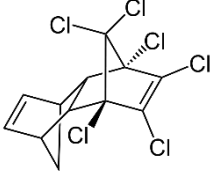
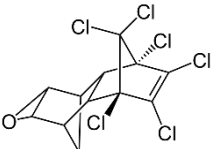
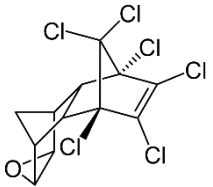
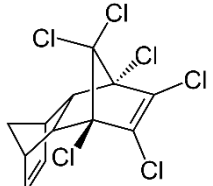
Além do DDT, outros pesticidas organoclorados foram listados na convenção de Estocolmo. É o caso dos Drins (Aldrin, Dieldrin, Endrin e Isodrin), o hexaclorobenzeno (HCB), os clordanos (CHLs), o Mirex, Endosulfan, hexaclorociclohexanos (HCHs), entre outros. O uso desses compostos é restrito em diversos países (JONES & VOOGT, 1999), no entanto, por conta de sua persistência, ainda são encontradas concentrações desses compostos no meio ambiente.

O grupo dos drins é composto por ciclodienos fabricados em laboratório e sem ocorrência natural no ambiente, com pureza de no mínimo 85%. O Aldrin foi utilizado principalmente no controle de formigas, sendo assim um formicida. Esse composto apresenta uma persistência moderada, uma vez que rapidamente pode ser convertido em Dieldrin, com alta tendência à bioacumulação (ALMEIDA et al., 2007).

A conversão em Dieldrin pode ocorrer por ação de luz e de bactérias, tanto no ambiente como em organismos por epoxidação. Por esse fator, aliado à sua alta persistência em solos (ALMEIDA et al., 2007), o Dieldrin pode ser mais encontrado no ambiente que o Aldrin, independentemente de sua produção (ATSDR, 2021a).

O Endrin é um estereoisômero do Dieldrin, utilizado como inseticida, rodenticida e avicida. O Isodrin é um isômero do Aldrin, produzido como subproduto da síntese do Aldrin. O Aldrin, Endrin, Dieldrin e Isodrin tiveram grande importação no Brasil a partir da década de 60, diminuindo até o encerramento de sua produção, antes do fim do século 19 (ATSDR, 2021b). Informações físicas e químicas dos compostos do grupo drins estão contidas na Tabela 2.

Tabela 2 - Informações físicas e químicas do grupo “drins”.

Composto	Fórmula Molecular	Estrutura	Massa Molecular (g/mol)	LogKow
Aldrin	$C_{12}H_8Cl_6$		364,91	6,50
Dieldrin	$C_{12}H_8Cl_6O$		380,91	6,20
Endrin	$C_{12}H_8Cl_6O$		380,91	5,60
Isodrin	$C_{12}H_8Cl_6$		364,91	6,50

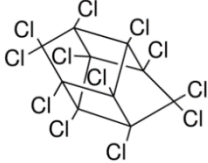
Fonte: ATSDR (2021a) e ATSDR (2021b).

Outro formicida bastante utilizado foi o Mirex (também conhecido como dodecacloro). Junto com o Aldrin, foram alguns dos primeiros produtos utilizados no combate às saúvas (ou formigas-cortadeiras) tanto como composto ativo em iscas, mas também como pó e na forma líquida, entre o final da década de 50 e começo da década de 60 (CASTRO & MARICONI, 1962; BOARETTO & FORTI, 1997). No século 20, ainda há constatação de utilização do Mirex para o controle de formigas em alguns países, com o nome de dodecacloro, caso do Uruguai (MAÑAY et al., 2004). A Tabela 3 apresenta informações acerca da molécula do Mirex.

O HCH é uma mistura técnica contendo diversos isômeros, principalmente os alfa, beta, gama e ômega. O isômero γ -HCH também é comercializado com o nome de Lindano. Ambos foram bastante utilizados como inseticidas e o Lindano usado ainda em tratamento médico humano e animal. Como os outros compostos estudados, o HCH tem alta persistência no

ambiente, além de grande afinidade com lipídios e por esses fatores teve sua produção e uso banidos.

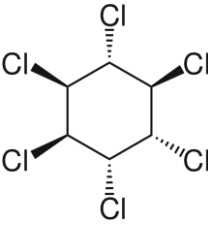
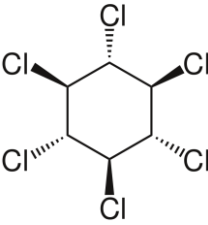
Tabela 3 - Informações físicas e químicas do mirex.

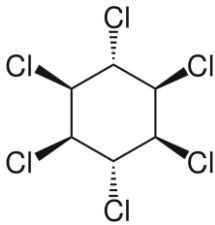
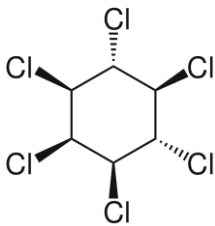
Composto	Fórmula Molecular	Estrutura	Massa Molecular (g/mol)	LogKow
Mirex	C ₁₀ Cl ₁₂		545,59	5,28

Fonte: ATSDR (2020).

Quanto à biomagnificação e bioacumulação, acredita-se que os isômeros beta e alfa são mais suscetíveis a esses processos por terem maior persistência e afinidade, seguidos do isômero gama, apesar do último ter mais capacidade toxicológica (BERNTSSEN et al., 2017). Os quatro isômeros de HCH são apresentados quanto a algumas características físicas e químicas na Tabela 4.

Tabela 4 - Informações físicas e químicas dos isômeros de HCHs (continua)

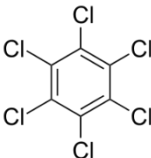
Composto	Fórmula Molecular	Estrutura	Massa Molecular (g/mol)	LogKow
α -HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆		290,83	3,80
β -HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆		290,83	3,78

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

Fonte: ATSDR (2005).

O HCB foi bastante utilizado para proteção de sementes de cebolas e grãos agindo a ação de fungos. Introduzido no ambiente na década de 40, passou a ser banido por volta da década de 80 (ZAMORA, 2014). Além da aplicação como inseticida, foi utilizado em fogos de artifício, munições e borracha sintética. Sua entrada no meio ambiente ocorre principalmente pela combustão de lixo e indústrias metalúrgicas, sendo liberado para a atmosfera (GONÇALVES, 2011). Abaixo, na Tabela 5, algumas propriedades da molécula do HCB.

Tabela 5 - Informações físicas e químicas do HCB.

Composto	Fórmula Molecular	Estrutura	Massa Molecular (g/mol)	LogKow
HCB	C_6Cl_6		284,78	5,73

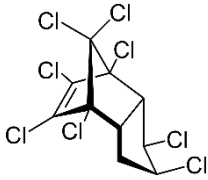
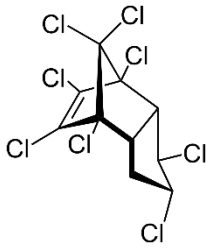
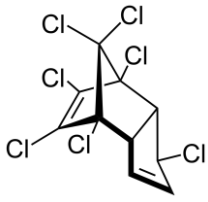
Fonte: ATSDR (2013).

O clordano é uma mistura técnica que consiste em cerca de 140 compostos. Majoritariamente é constituído por seus isômeros *cis*- e *trans* (43%-75%) e, em menor proporção, por heptacloro, isômeros *cis*- e *trans*-nanocloro e clordanas. Foi um pesticida utilizado no controle de cupins e como repelente de diversos outros insetos (THAKUR &

PATHANIA, 2020). Com tempo de meia-vida próximo a 1 ano (MORADAS et al., 2008), pode permanecer no ambiente por muitos anos (CUOZZO et al., 2012). Os compostos que representam o grupo estão listados, com suas informações, na Tabela 6.

A toxicidade aguda dos isômeros *cis*- e *trans*- é considerada moderada, no entanto *cis*- e *trans*-nanocloro tendem a ser mais tóxicas (BERNTSSEN et al., 2017). Além disso, o principal metabólito de *cis*- e *trans*-clordano, o oxiclordano, também apresenta maior toxicidade aguda e alta persistência em mamíferos marinhos, sendo o principal resíduo do grupo encontrado em tecidos de animais (DEARTH & HITES, 1991).

Tabela 6 - Informações físicas e químicas dos clordanos.

Composto	Fórmula Molecular	Estrutura	Massa Molecular (g/mol)	LogKow
<i>cis</i> -clordano	C ₁₀ H ₆ Cl ₈		409,76	5,54
<i>trans</i> -clordano	C ₁₀ H ₆ Cl ₈		409,76	5,54
Heptacloro	C ₁₀ H ₅ Cl ₇		373,32	6,10

Fonte: ATSDR (2018).

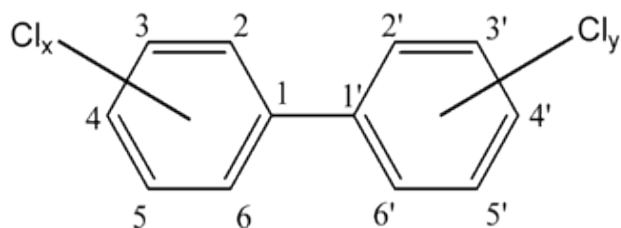
1.2 Bifenilos Policlorados

Outro grupo de compostos que faz parte do grupo dos OCs são os Bifenilos Policloradas (PCBs, do inglês *polychlorinated biphenyl*), amplamente utilizadas por conta de suas propriedades físico-químicas como a alta constante dielétrica e elevada estabilidade térmica (PENTEADO & VAZ, 2001). Foram sintetizados pela primeira vez em 1881 na Alemanha,

sendo comercializados a partir de 1929 (HANH, 2019). A fórmula geral dos PCBs é $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$.

São utilizados como isolantes em transformadores e capacitores, plastificantes e ainda como óleo lubrificante. O Brasil não apresenta registro de produção de PCBs, apenas importação, sendo as principais advindas da Alemanha, Clophen®, e dos Estados Unidos, o Aroclor®, comercializado como Ascarel®. Apresentam 209 congêneres, definidos de acordo com a quantidade de átomos de cloro (variando de 1 a 10; Figura 2) e também da posição desse átomo, no entanto apenas 130 desses congêneres são encontradas em misturas de produtos comerciais (WHO, 1990).

Figura 2 - Estrutura química geral dos PCBs sendo $x+y \leq 10$



Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira

Os PCBs podem ser classificados conforme a quantidade de átomos de cloro nos congêneres, variando de 1 (mono) a 10 (deca). Quanto maior a cloração, maior a massa molecular. Os bifenilos penta-, tetra- e hexaclorados compõem mais da metade dos isômeros possíveis. O aumento da cloração também aumenta a capacidade lipofílica desses PCBs e diminui a volatilidade (WHO, 2000).

Comercialmente, devido ao grande número de congêneres, a mistura técnica de PCBs é conhecida por Aroclor e quatro dígitos: os dois primeiros corresponde a quantidade de carbonos presentes no anel fenólico (em geral, para PCBs esse número é 12) e os dois últimos a porcentagem de átomos de massa de cloro na mistura. Por exemplo, o Aroclor 1254 indica que a mistura contém, aproximadamente, 54% de cloro em massa.

Penteado e Vaz (2001) detalharam as utilizações de diversos tipos de Aroclor. As diferentes misturas que resultam num Aroclor específico têm diferentes usos, por exemplo, o 1221 pode ser utilizado na composição de capacitores elétricos, turbinas de transmissão de gás, adesivos e plastificantes para borracha, enquanto o 1254 pode ser encontrado também em

capacitores elétricos, adesivos e plastificantes para borrachas, mas também em óleos, lubrificantes, resinas plastificantes, bombas de vácuo, etc.

Em geral, PCBs apresentam altos valores de K_{ow} e quanto mais alta sua cloração, mais alto é esse valor. Dessa forma, na biota espera-se encontrar mais congêneres de pesos médios a altos, uma vez que um pequeno número de cloro permite a excreção mais facilitada. A toxicidade de PCBs, no entanto, está relacionada a conformação espacial da molécula, podendo ser planar ou coplanar, de acordo com o número e posição dos átomos de cloro na molécula: átomos de cloro na posição orto (2,2') estão na conformação planar e qualquer outro posicionamento configura a conformação coplanar.

PCBs que apresentam a conformação coplanar podem ser considerados mais tóxicos por conta da semelhança com o TCDD (tetraclorodibenzodioxina) e alguns exemplos desses congêneres coplanares são os PCBs 126, 169 e 77 (PENTEADO & VAZ, 2001), que apresentam alta toxicidade em relação à congêneres planares.

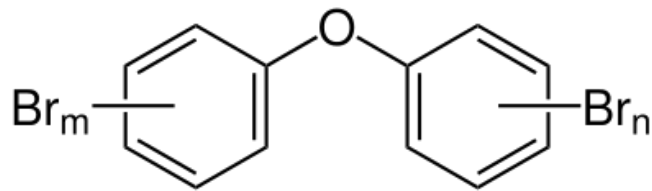
1.3 Éteres Difenílicos Polibromados

Após a proibição dos PCBs e dos PBBs (bifenilos polibromados), outros compostos começaram a ser utilizados na década de 70 para sua substituição. É o caso dos PBDEs, os Éteres Difenílicos Polibromados (do inglês *PolyBrominated Diphenyl Ethers*). Esses compostos são moléculas orgânicas com átomos de bromo em sua estrutura química. Em analogia aos organoclorados, podem ser chamados de organobromados.

Os PBDEs são produtos químicos sintéticos importantes, tendo sua utilização principalmente como Retardantes de Chamas Bromados (BFRs, inglês *Brominated Flame Retardant*) contidos em diversos materiais como plásticos, eletrônicos, entre outros, com o objetivo de prevenir chamas, podendo facilmente ser lançados no ambiente devido ao fato de não estar quimicamente ligados a esses materiais (DE WIT, 2002).

Assim como os PCBs, esse grupo também é formado por 209 congêneres divididos em 10 grupos que variam de acordo com a quantidade de bromos na molécula (DARNERUD et al., 2001). A fórmula química geral desses compostos é $C_{12}H_{(10-x)}Br_xO$ e sua estrutura química está representada na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura química geral dos PBDEs sendo $m+n \leq 10$



Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira

As misturas comerciais mais comercializadas de PBDEs foram os éteres difenílicos pentabromados (PentaBDE), constituído por moléculas de 4, 5 e 6 bromos (BDEs 47, 99 e 100), octabromados (OctaBDE), moléculas contendo 7, 8 e 9 bromos (BDEs 183, 196, 197 e 207), e os decabromados (DecaBDE), com 10 bromos em sua composição química (BDE-209), sendo o último grupo o mais utilizado pela indústria antes da sua proibição (ARIAS, 1992; DE WIT, 2002; HITES, 2004; BIRNBAUM & STASKAL, 2004).

PBDEs com menores bromações tendem a ter alta afinidade com lipídios e, conseqüentemente, podem se acumular mais em tecidos humanos/animais. A mistura PentaBDE, por conta de sua composição, teve sua produção e uso banido por se acreditar ser mais tóxica que as demais (SIDDIQI et al., 2003). Posteriormente, a mistura OctaBDE também foi banida e mais recentemente também houve o banimento da mistura DecaBDE.

Os níveis de PBDEs encontrados no ambiente são normalmente menores que os de OCs, principalmente DDT e PCBs, contudo, como esses compostos foram utilizados em períodos mais recentes e banidos nos últimos anos, seus níveis vêm crescendo com o tempo (DARNERUD et al., 2001) e estima-se que suas concentrações persistam até depois dos anos 2080 (DANON-SCHAFFER et al., 2013).

Concentrações cada vez mais altas são encontradas em amostras tanto de água, quanto de animais marinhos e atmosfera, além de tecidos humanos (BOER & COFINO, 2002; HITES, 2004). No entanto, apesar de ser encontrado em concentrações menores, alguns PBDEs como 47 e 99 apresentam fator de bioacumulação bem maior que PCBs com hidrofobicidade similar (GUSTAFSSON et al., 1999). Quanto a toxicidade, em estudo de Darnerud et al. (2001), o DecaBDE apresentou baixa toxicidade em relação aos mais leves, como os PentaBDEs.

1.4 Mamíferos Marinhos

Os mamíferos marinhos são um grupo de animais dependente da região costeira ou oceânica, tanto por alimentação quanto por habitat, em alguma fase da vida. Aproximadamente

120 espécies estão divididas em três grandes grupos: os cetáceos, que incluem os botos, golfinhos e baleias; os sirênios, representados por peixes-boi e dugongos; e os carnívoros, divididos nas famílias Focidae (focas e elefantes-marinhos), Otariidae (lobos e leões marinhos), Odobenidae (morsas), Mustelidae (lontras e ariranhas) e Ursidae (ursos polares).

Possuem algumas adaptações fisiológicas para a natação e no caso de cetáceos e pinípedes, também para variações de temperatura ou para utilizar como reserva energética, como a presença de grandes camadas de gordura subcutânea no corpo (conhecido como *blubber*). Essa camada gordurosa é um importante retentor de contaminantes orgânicos com propriedades lipofílicas (TANABE et al., 1994). Os efeitos da exposição de POPs em mamíferos marinhos são vistos principalmente nos sistemas endócrinos, reprodutivos e imunológicos (MURPHY et al., 2018).

Muitos desses animais são considerados predadores, ocupando altos níveis na teia trófica. Por conta disso, tendem também a biomagnificar e bioacumular alguns poluentes contidos em presas contaminadas em níveis tróficos menores (TANABE et al., 1983; ROSS, 2000). Por isso, algumas espécies podem ser consideradas indicadores de níveis de contaminação, dando também possibilidades de avaliação de contaminação histórica devido à expectativa de vida e temporal por conta de suas migrações (FOSSI et al., 1997; BERTA et al., 2006).

1.4.1 Pinípedes

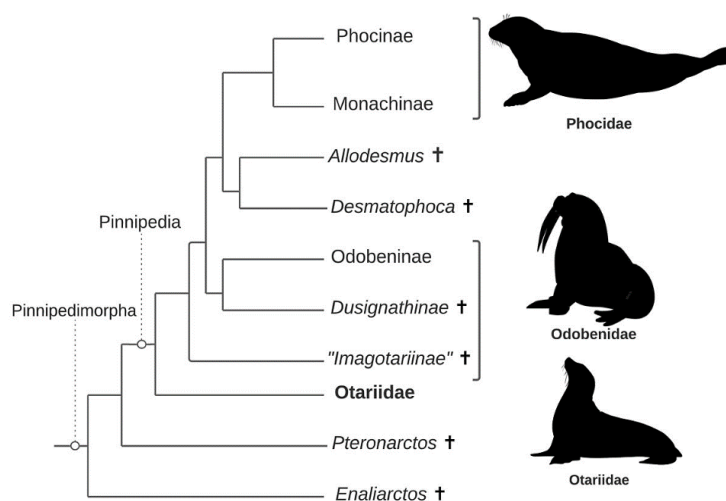
Dentro do grupo dos mamíferos marinhos carnívoros existem os pinípedes, constituído pelas focas, morsas e otárias, os leões-marinhos e lobos-marinhos (Figura 4). O termo pinípede deriva do latim *pinna* e *pedis*, “pé em forma de pena”, por conta dos membros desses animais, que apresentam extensas membranas interdigitais (BERTA, 2012). Compreendem cerca de 28% da diversidade de espécies entre os mamíferos marinhos.

Os pinípedes, diferentemente de outros mamíferos marinhos, como os cetáceos e os sirênios, não necessitam do ambiente aquático em todo o seu período de vida, possuindo adaptações específicas para a vida na água e na terra ou no gelo, onde descansam e se reproduzem, utilizando o mar apenas para alimentação (UHEN, 2007).

Pertencente à ordem dos carnívoros, são predadores de elevado nível trófico, muitas vezes até mesmo de topo, o que juntando ao fato de apresentarem baixo potencial de desintoxicação os colocam como organismos com alto risco de exposição a contaminantes antrópicos (FOSSI et al., 1997). Miranda-Filho et al. (2007) verificaram a contaminação de

POPs em *Mirounga leonina* na Antártica e Miranda-Filho et al. (2009) verificaram a transferência de PCBs e OCs durante a lactação em elefantes marinhos da mesma espécie. No mesmo ambiente, Cipro et al. (2012) verificaram a ocorrência de POPs em diversos tecidos dos pinípedes *Leptonychotes weddellii*, *Lobodon carcinophagus*, *Arctocephalus gazella* e *M. leonina*.

Figura 4 - Cladograma constando as famílias de pinípedes.



Fonte: Perrin et. al (2009)

1.4.2 Lobo-marinho-sul-americano

O lobo-marinho-sul-americano (*Arctocephalus australis*; LMSA; Figura 5) é uma espécie do grupo dos pinípedes que agrupa os animais que, no seu ciclo de vida, ocorrem tanto no mar quanto em terra (BERTA et al., 2006). É a única espécie de lobos marinhos que reside na costa leste da América do Sul (CRESPO et al., 2015).

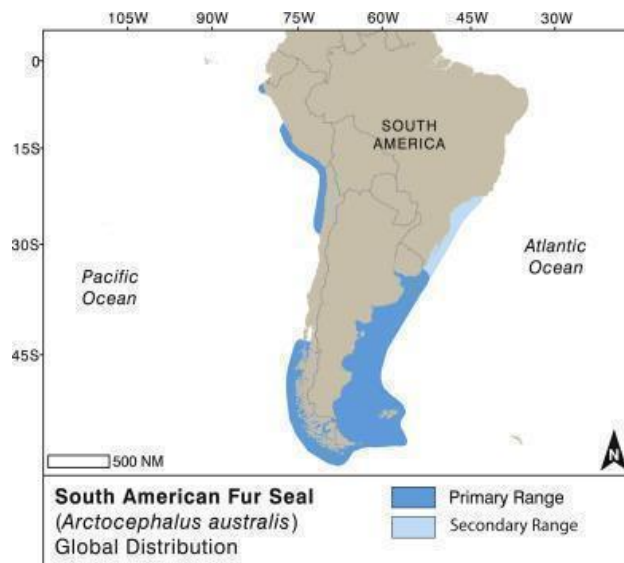
Dentro da família Otariidae, tem uma distribuição das mais extensas no Hemisfério Sul (BONNER, 1981; Figura 6). Apresenta ocorrência em ambas as costas da América do Sul, sendo que na costa leste se distribui do sul do Brasil a Cape Horn, na Argentina e, na costa oeste, do sul do Chile a região central do Peru, ocorrendo um hiato no centro do Chile (PAVÉS, et al., 2016; KING, 1983; VAZ-FERREIRA, 1982).

Figura 5 - Lobo-marinho-sul-americano (*Arctocephalus australis*).



Foto: Guillermo Menéndez.

Figura 6 - Área de ocorrência de LMSA.



Fonte: Cárdenas-Alayza (2014).

A presença desses animais no sul brasileiro ocorre por conta do encontro das correntes do Brasil e das Malvinas/Falkland e do deságue do rio da Prata e da Lagoa dos Patos, sendo uma área caracterizada pela alta produtividade (GARCIA & GARCIA, 2008) e, conseqüentemente, por abundância de presas da espécie (HAIMOVICI et al., 1998; SANTOS & HAIMOVICI, 2001). A população encontrada no Brasil e Uruguai é considerada diferenciada da encontrada na Costa Oeste, tanto em sua genética, quanto na morfologia (OLIVEIRA et al.,

2008) sendo chamada às vezes de *Arctocephalus australis gracilis* (BERTA & CHURCILL, 2012).

Assim como outros mamíferos marinhos, esses animais apresentam uma camada de gordura no seu corpo, o *blubber*, que serve como isolante térmico, uma vez que ocupam altas latitudes e, conseqüentemente, águas frias (BONESS, 1981) e, também como reserva energética por conta dos períodos de jejum voluntário (LIWANAG et al., 2012). Por conta dessa camada de gordura, esta espécie sofreu severa exploração na costa leste desde o princípio da colonização destes territórios para utilização do óleo obtido a partir do tecido adiposo (VAZ-FERREIRA & PONCE DE LEON, 1987). A exploração ocorreu até o início da década de 90, no Uruguai (XIMENEZ & LANGGUTH, 2002).

O tamanho da população é estimado em 300.000 indivíduos em tendência de aumento da população (PÁEZ, 2006) e atualmente integra a categoria pouco preocupante na lista vermelha da União Internacional para a Conservação da Natureza (CARDENAS-ALAYZA et al., 2016).

Esses animais possuem um corpo robusto com focinho afilado e longas vibrissas, apresentando dimorfismo sexual bastante acentuado onde os machos apresentam pescoços mais desenvolvidos que as fêmeas e uma juba densa. Machos adultos também são cerca de 1,3 vezes mais compridos e 3,3 vezes mais pesados que as fêmeas adultas (JEFFERSON et al., 1993; BASTIDA et al., 2007). A estimativa de vida entre 25 e 30 anos para fêmeas e de 15 a 20 anos para machos (LIMA & PÁEZ, 1997).

A dieta destes animais é carnívora e a alimentação ocorre, principalmente, longe da costa (VAZ-FERREIRA & PONCE DE LEON, 1987). Estudos utilizando isótopos estáveis sugerem que a alimentação ocorra na quebra da plataforma (DRAGO et al., 2020), podendo ainda ser observados exemplares próximos ao talude (BASTIDA et al., 2007), variando durante o ano de acordo com a disponibilidade de alimento (MAJLUF, 1987).

No entanto, estudos de conteúdo alimentar encontraram exemplares de animais com ocorrência mais próxima a costa, associados a pluma do Rio da Prata, demonstrando que esses animais também utilizam de presas costeiras para alimentação, caso do *Menticirrhus americanus* (NAYA et al., 2002), ainda que em menor proporção.

Os itens mais evidenciados na alimentação da espécie são: cefalópodes (SANTOS & HAIMOVICI, 2001; NAYA et al., 2002; SZTEREN et al., 2004), peixes ósseos (VAZ-FERREIRA, 1982; NAYA et al., 2002; SZTEREN et al., 2004), elasmobrânquios e crustáceos (PINEDO & BARROS, 1983) e moluscos (VAZ-FERREIRA & PONCE DE LEON, 1987).

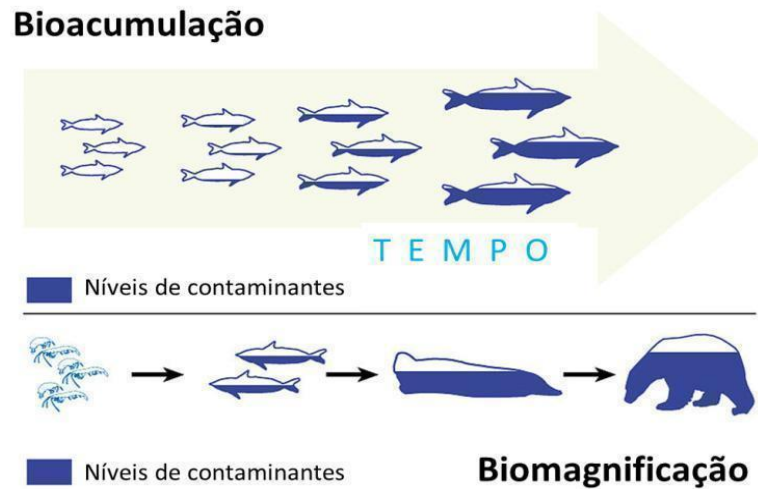
O período reprodutivo da espécie está associado à estação de alta produtividade primária que ocorre durante primavera entre outubro e dezembro (MAJLUF, 1987). O nascimento dos filhotes ocorre principalmente no fim de novembro e a amamentação dura entre 8 e 12 meses (VAZ-FERREIRA & PONCE DE LEON, 1987). O teor de lipídios contidos no leite de amamentação varia de 28,3%, no início da amamentação, a 57,1% em setembro.

Crespo et al. (2015) verificaram que esses animais realizam movimentações durante o ano, comportamento comum entre os mamíferos marinhos, viajando por mais de 1000 km, principalmente após o período de desmame, sempre voltando ao seu lugar de nascimento. Essa migração pode ser um fator que favoreça a acumulação de POPs, uma vez que esses animais podem migrar para áreas poluídas no decorrer do ano.

Por conta da extensa camada de gordura, do extenso tempo de amamentação e de sua alimentação, esses animais são propensos a reter POPs, como já foi documentado por Fillmann et al. (2007) em lobos-marinhos-sul-americanos juvenis. Além disso, também já foi evidenciada contaminação por outras substâncias químicas como os metais ferro, alumínio, níquel, mercúrio, zinco, cádmio, entre outros (GERPE et al., 1990; DE MARÍA et al., 2021), o que evidencia a exposição desse animal à liberação de material majoritariamente antrópico e também a biomagnificação ecológica.

Bioacumulação e biomagnificação (Figura 7) são conceitos muito comuns em contaminação, tanto orgânica quanto inorgânica, de mamíferos. O primeiro consiste na capacidade de um poluente ou contaminante, disponível no ambiente, entrar na teia trófica, se acumular em um tecido animal e aumentar sua concentração nesse organismo ao passar do tempo (WANG & FISHER, 1999). A biomagnificação, por sua vez, consiste na tendência de um composto se concentrar ao ser transferido de um nível trófico para um superior, por meio da alimentação (BLOWES et al., 2003).

Figura 7 - Esquema de bioacumulação e biomagnificação.



Fonte: World Wide Fund for Nature (WWF) adaptada.

A maioria dos trabalhos com mamíferos na América do Sul são feitos em tecidos de cetáceos, principalmente no tecido adiposo. Trabalhos com pinípedes e, principalmente, com lobos marinhos são escassos (JUNIN et al., 1994; FOSSI et al., 1997; FILLMANN et al., 2007) sobretudo pela dificuldade de amostragem e pela localização específica de ocorrência. Além disso, os trabalhos com a espécie são em sua maioria trabalhos antigos. Não existem dados de PBDEs em tecidos de LMSA, por exemplo.

No entanto, pelo fato desses organismos serem os principais pinípedes na costa brasileira, alto nível ocupado por estes organismos na teia trófica, de acordo com sua alimentação, pelo seu ciclo de vida e pela ampla distribuição geográfica, esses animais podem se apresentar como bons indicadores ambientais.

2 OBJETIVOS

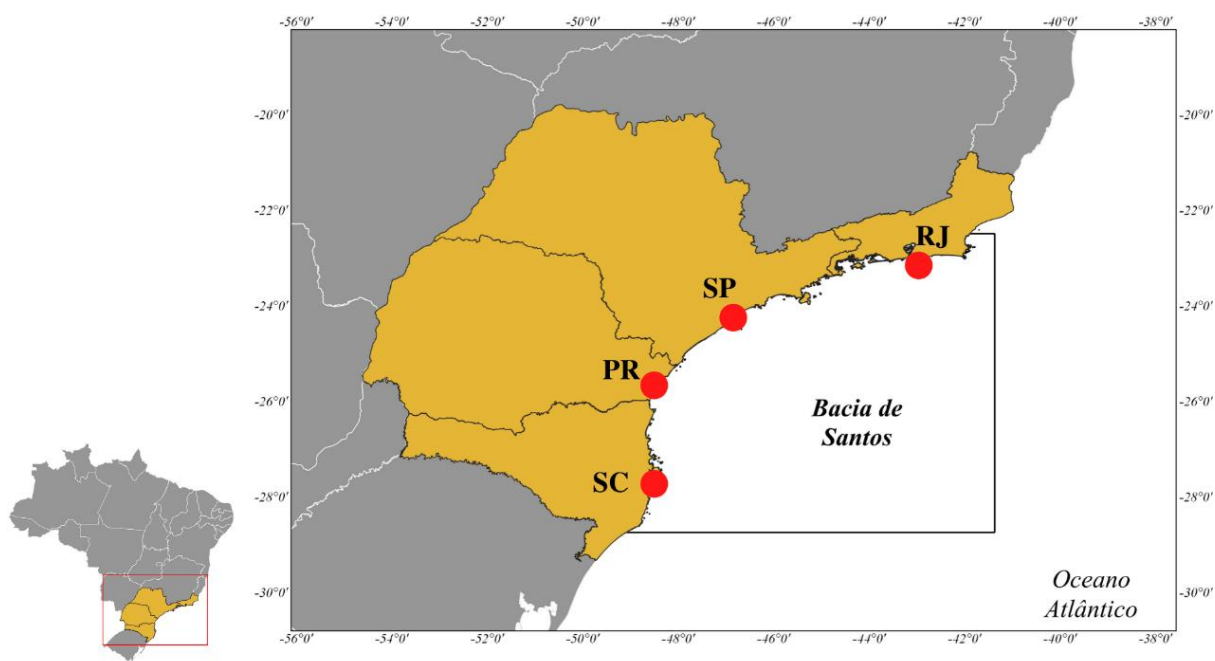
Avaliar a presença de POPs, com ênfase no DDT, PCBs e PBDEs, e a influência de fatores ecológicos (como sexo e maturidade) em tecido adiposo e hepático de indivíduos da espécie *Arctocephalus australis* (Lobo-marinho-sul-americano) coletados em praias ao longo da Baía de Santos.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Área de Estudo

A área de estudo compreende praias situadas nos litorais de quatro estados: Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Santa Catarina e equivale a mais de 1.500 km de costa (Figura 8). A área em questão representa o trecho do litoral brasileiro em que ocorrem as atividades do "Projeto de Monitoramento de Praias da Bacia de Santos".

Figura 8 - Estados que compõem o litoral da Bacia de Santos com indivíduos amostrados



Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira

O projeto tem o objetivo de avaliar a interferência das atividades de produção e escoamento de petróleo realizadas na Bacia de Santos sobre as aves, tartarugas e mamíferos marinhos, através do monitoramento das praias e do atendimento veterinário a animais vivos e mortos e é uma condicionante nos processos de licenciamento ambiental da Petrobras na Bacia de Santos.

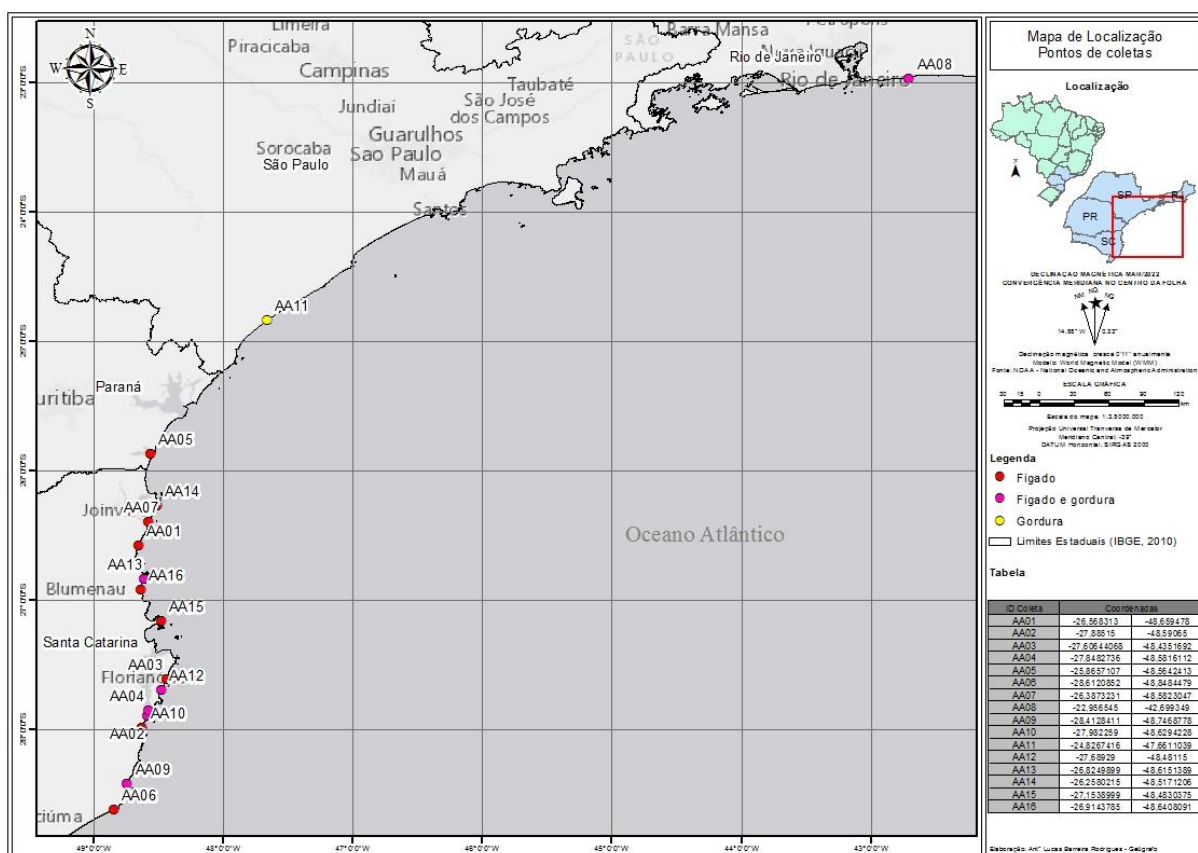
Santa Catarina é o segundo estado brasileiro com a maior ocorrência de espécimes de pinípedes, perdendo apenas para o Rio Grande do Sul (SILVA, 2004). *A. australis* é a espécie que mais frequenta o litoral catarinense (OLIVEIRA & BROWNELL JR, 2014), podendo ser vistos espécimes solitários nas praias durante o inverno e a primavera, principalmente no mês

de agosto, por conta do esfriamento das águas adjacentes (SIMÕES-LOPES et al., 1995). No outono e inverno, os animais podem também ser avistados nos estados do Paraná, São Paulo e Rio de Janeiro (MACHADO, 2006), apesar de serem encontrados menos frequentemente nesses estados.

3.2 Amostragem

As amostras de tecidos de lobo-marinho-sul-americano foram coletadas de animais mortos, ao longo da bacia de Santos (entre o estado do Rio de Janeiro e de Santa Catarina; Figura 9) pela equipe do Projeto de Monitoramento de Praias da Bacia de Santos (PMP-BS) da Petrobrás. As amostras foram cedidas pelo Prof. Dr. Rafael André Lourenço do Instituto Oceanográfico da USP, responsável pelo subprojeto “Avaliação e Interpretação de Resultados de Hidrocarbonetos de Petróleo, Organoclorados e Organobromados em Amostras Biológicas de Tetrápodes”.

Figura 9 - Localização das amostragens de carcaças de LMSA.



Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

16 indivíduos (Tabela 7) foram amostrados entre fêmeas (n=7) e machos (n=9) com representação de todas as fases do desenvolvimento (adultos, juvenis ou filhotes). No momento da coleta das amostras foi realizada biometria dos animais na praia onde foram encontrados, com verificação do comprimento total dos animais e peso (Tabela 8). Outras informações também foram levantadas, como possíveis interações antrópicas que viessem a causar o óbito dos animais ou a causa da morte, quando possível identificar.

Tabela 7 - Informações dos indivíduos amostrados (continua).

Amostra	Estágio de Maturação	Sexo	Local de Coleta (UF)	Data de amostragem	Tecidos amostrados
AA01	Filhote	Fêmea	Praia Barra do Sul (SC)	22/09/2016	Fígado
AA02	Juvenil	Fêmea	Praia da Pinheira (SC)	18/08/2017	Fígado e Gordura
AA03	Juvenil	Fêmea	Praia Mole (SC)	03/09/2017	Fígado
AA04	Juvenil	Fêmea	Praia da Pinheira (SC)	26/07/2018	Fígado e Gordura
AA05	Juvenil	Fêmea	Praia de Caieiras (PR)	14/08/2018	Fígado
AA06	Juvenil	Fêmea	Praia da Cigana (SC)	18/08/2019	Fígado
AA07	Juvenil	Fêmea	Praia do Ervino (SC)	11/09/2020	Fígado
AA08	Filhote	Macho	Praia de Guaratiba (RJ)	06/08/2018	Fígado e Gordura
AA09	Juvenil	Macho	Praia do Sol (SC)	21/06/2017	Fígado e Gordura
AA10	Juvenil	Macho	Praia do Siriú (SC)	29/08/2017	Fígado
AA11	Juvenil	Macho	Ilha Comprida (SP)	09/08/2018	Gordura
AA12	Juvenil	Macho	Praia do Campeche (SC)	02/10/2018	Fígado e Gordura
AA13	Juvenil	Macho	Praia de São Miguel (SC)	06/11/2020	Fígado e Gordura
AA14	Juvenil	Macho	Praia Grande (SC)	06/11/2020	Fígado
AA15	Adulto	Macho	Quatro Ilhas (SC)	08/06/2017	Fígado

Amostra	Estágio de Maturação	Sexo	Local de Coleta (UF)	Data de amostragem	Tecidos amostrados
AA16	Adulto	Macho	Praia do Atalaia (SC)	23/08/2017	Fígado

Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira

Tabela 8 - Informações biométricas das amostras coletadas. n.i = não informado.

Amostra	Comprimento total (cm)	Peso (kg)	Observações
AA01	104,0	não informado	-
AA02	91,0	não informado	Condição corpórea ruim Fraturas
AA03	91,9	8,8	-
AA04	83,8	não informado	-
AA05	126,4	21,4	-
AA06	76,0	9,2	Condição corpórea ruim
AA07	85,6	não informado	-
AA08	89,0	13,9	-
AA09	92,5	10,3	Condição corpórea ruim Fraturas
AA10	95,4	não informado	-
AA11	100,0	não informado	-
AA12	97,0	não informado	Condição corpórea ruim
AA13	107,0	13,0	-
AA14	97,0	não informado	-
AA15	155,0	46	-
AA16	149,0	48,5	-

Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira

As carcaças coletadas estavam em *rigor mortis* e foram divididas de acordo com a sua condição, seguindo a descrição adaptada por Geraci & Lounsbury (2005). As carcaças

utilizadas no trabalho estavam em boas condições (código 2) ou decomposição moderada (código 3). Carcaças de código 2 em mamíferos são caracterizadas por ter a aparência normal, pouca perda de pele, músculo firme, órgãos íntegros, entre outros (Figura 10), enquanto as de código 3, apesar de intacta, podem apresentar, entre outras características, olhos ressecados ou falta destes, perda de pele, músculos friáveis (Figura 11).

Figura 10 - LMSA com carcaça em boas condições, coletado na praia do Flamingo, em Pontal do Paraná/PR.



Fonte: Pedro Cosme Junior.

Figura 11 - Carcaça código 3, na praia dos Ingleses, em Florianópolis (SC) apresentando lesão na região do olho.



Fonte: Thaís Vianna.

3.3 Limpeza de Vidrarias

Todas as vidrarias utilizadas na análise foram submetidas a um processo de limpeza que consistiu em diversas etapas: inicialmente as vidrarias foram imersas em banho de Extran alcalino por algumas horas, passando posteriormente por uma lavagem com água corrente. As vidrarias não volumétricas foram então submetidas à secagem em estufa a 150 °C e então aquecidas em mufla a 400 °C por cerca de 4 horas para a eliminação de substâncias orgânicas. O material volumétrico foi seco à temperatura ambiente e submetido a limpeza com solventes orgânicos.

3.4 Controle de Qualidade

O controle de qualidade analítica é essencial para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos. Para isso, foram feitos brancos para a verificação de contaminação dos solventes e das vidrarias; duplicatas de cada tecido para demonstrar a homogeneidade e precisão dos resultados obtidos; fortificação das matrizes e do branco para verificar a exatidão e precisão dos resultados na presença e ausência de uma matriz ambiental, respectivamente; material de referência para demonstrar a exatidão relativa do processo analítico e do método utilizado na presença de uma matriz representativa e com valores conhecidos; e adição de padrão *surrogate* para calcular a recuperação dos compostos durante todo o processo analítico.

3.4.1 Soluções

As soluções de POPs utilizadas foram adquiridas do laboratório internacional AccuStandard (USA). A partir desses padrões certificados, três tipos de soluções foram preparados: as misturas com os padrões externos, sendo uma para PCBs e PBDEs e uma para pesticidas, os *surrogates* e o padrão interno:

- **Mistura de analitos**

A mistura de PCBs continha 51 congêneres, com compostos contendo de 2 a 10 átomos de cloro (numeração IUPAC: 8, 18, 28, 31, 33, 44, 49, 52, 56, 60, 66, 70, 74, 77, 81, 87, 95, 97, 99, 101, 105, 110, 114, 118, 123, 126, 128, 132, 138, 141, 149, 151, 153, 156, 157, 158, 167, 169, 170, 174, 177, 180, 183, 187, 189, 194, 195, 199, 203, 206 e 209). A mistura de pesticidas continha os DDTs e seus metabólitos (o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDT,

p,p'-DDT), HCHs (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH), clordanas (γ -clordana, α -clordana), drins (aldrin, dieldrin, isodrin e endrin), heptacloro, heptacloro epóxido A e B, endosulfan I, endosulfan II, metoxicloro, HCB e mirex. Ambas as misturas dos organoclorados possuíam concentração de $1,0 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$.

- **Solução *surrogate* e padrão interno**

A solução *surrogate* foi utilizada para representar empiricamente a variação da concentração dos compostos-alvo durante o processo analítico. Essa solução consiste em uma concentração conhecida ($1,0 \text{ ng} \cdot \mu\text{l}^{-1}$) de dois compostos, os PCBs 103 e 198, que não são encontrados na natureza e, dessa forma, não devem estar presentes em amostras ambientais. Para validação do método analítico, o percentual de recuperação do padrão *surrogate* é definido entre 50% e 150%, por conta das baixas concentrações dos analitos em questão. O cálculo da recuperação se baseia na relação entre a área do *surrogate* e o padrão interno.

O padrão interno consiste no composto TCMX (2,3,5,6-tetracloro-m-xileno), que é adicionado antes da injeção cromatográfica. Sua concentração também é de $1,0 \text{ ng} \cdot \mu\text{l}^{-1}$.

3.4.2 Branco do Método

Para o branco do método, substância que deve ser isenta dos compostos de interesse para avaliar a presença de interferências, foi utilizado aproximadamente 10 g de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4). O branco fortificado seguiu a mesma preparação, exceto pela adição de 25 μl de uma mistura dos compostos analisados em concentração de $0,1 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$. Ambos foram submetidos a todas as etapas do processo analítico.

3.4.3 Amostras replicatas

Para a análise das replicatas, foi utilizado 0,25 g de ambos os tecidos analisados nesse trabalho (hepático e adiposo) e submetidos ao procedimento analítico.

3.4.4 Material de Referência Certificado

O material de referência certificado utilizado no presente trabalho foi o SRM 1945 (Standard Reference Material 1945 – Organics in Whale Blubber), que consiste no tecido adiposo "*blubber*" de uma fêmea adulta de baleia piloto proveniente de encalhe em Cape Cod,

Massachusetts (EUA) em setembro de 1991. O SRM 1945 foi obtido do NIST (National Institute of Standards and Technology) dos Estados Unidos. A quantidade de SRM utilizado nesta análise foi de 0,25 g.

Os resultados obtidos na análise do material de referência são considerados satisfatórios em caso de, no mínimo, 80% dos compostos analisados estiverem dentro da faixa de desvio acrescido de $\pm 35\%$ indicado no certificado (WADE & CANTILLO, 1994). O material analisado apresentou 89% dos compostos na faixa estabelecida, sendo assim considerado confiável.

3.4.5 Recuperação

A recuperação média das amostras analisadas nesse estudo variou de 55,3 a 75,7%, conforme a Tabela 9. Todas as recuperações estão dentro da margem aceita para as análises.

Tabela 9 - Recuperação (%) do padrão *surrogate* nos brancos, matrizes e material de referência certificado.

Matriz	Recuperação (%)
Branco	75,7
Branco fortificado	68,3
Fígado I	71,6
Fígado II	72,6
Gordura I	55,3
Gordura II	68,4
Material de Referência	75,5

Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

3.4.6 Curva analítica

Foram construídas curvas analíticas para as análises dos compostos desse estudo, utilizando-se regressão linear com pontos de diferentes concentrações (1, 5, 10, 50, 80, 100,

150 e 200 $\text{pg}\cdot\mu\text{l}^{-1}$). Para ser considerada adequada, foi utilizado o coeficiente de correlação linear (r^2) no mínimo igual a 0,995, uma vez que valores mais próximos a 1,000 refletem a menor a dispersão do conjunto de pontos analisados e dão maior certeza dos coeficientes de regressão (RIBANI et al., 2004).

Os analitos foram identificados de acordo com seus tempos de retenção no cromatógrafo e foram quantificados pela área do pico da razão obtida. Ainda na quantificação, houve a etapa de padronização em relação ao padrão interno adicionado no início da análise e a recuperação em relação ao padrão adicionado antes da injeção cromatográfica.

3.4.7 Limite de Quantificação

O limite de quantificação (LQ) determina, por meio de experimentos, a menor concentração de um analito que pode ser medida no processo (INMETRO, 2016). Seu cálculo é feito utilizando como base os parâmetros da curva analítica, que estatisticamente é mais confiável (RIBANI et al., 2004). Para esse estudo, foram definidos os LQs como 0,05 $\text{pg}\ \mu\text{l}^{-1}$ para PCBs, e 0,1 $\text{pg}\ \mu\text{l}^{-1}$ para pesticidas e PBDEs.

3.5 Preparação das amostras para análise de contaminantes

As amostras de fígado e de tecido adiposo foram coletadas em laboratório, após a realização da necrópsia dos animais, de acordo com o estado corporal do animal, armazenadas em papel alumínio, identificadas e congeladas a $-80\ ^\circ\text{C}$ até o momento da análise. O procedimento para análise dos POPs foi adaptado de Macleod et al. (1986).

Para a análise dos poluentes, 0,25 g de cada tecido foi macerado juntamente com Na_2SO_4 para a retirada de resquício de água das amostras, uma vez que as amostras não passaram por liofilização. Após a secagem, adicionou-se 100 μl dos padrões *surrogate*.

3.6 Extração

A extração das amostras foi feita em Soxhlet por 8 horas (aproximadamente 40 ciclos) com a utilização de 80 ml dos solventes orgânicos n-hexano e diclorometano, na proporção de 1:1 (v:v). Após o processo de extração as amostras foram concentradas a cerca de 1,0 ml e 10% desse volume foi retirado para a determinação dos lipídios.

3.7 Purificação dos extratos ou *clean up*

O processo de purificação das amostras foi realizado em duas etapas: a primeira teve como objetivo a retirada de substâncias interferentes e foi realizada por meio de cromatografia de adsorção em uma coluna de vidro contendo 16 g de alumina e 8 g de sílica, ambas 5% desativadas com água pré-extraída 5 vezes com n-hexano. Utilizou-se 80 ml de diclorometano/n-hexano 50% (v/v) como eluente.

Na segunda etapa, com o objetivo de retirar lipídios, consistiu na concentração da amostra a 0,9 ml em n-hexano e submetidas à cromatografia a líquido de alta eficiência (HPLC) com a utilização do diclorometano como eluente do processo. Foram utilizadas uma pré-coluna com dimensões de 7,8 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento (Phenogel 100 A) e duas colunas com 22,5 mm de diâmetro e 250 mm de comprimento de dimensão.

Por conta do tamanho, as partículas de gordura não interagem com a fase estacionária do HPLC e passam pela coluna em um tempo menor quando comparadas com os compostos de interesse. Dessa forma, foram coletadas duas frações de cada amostras: a primeira, contendo as moléculas de gordura, foi coletada do início da corrida até aproximadamente 29,5 minutos e descartada; já a segunda fração, coletada de 29,5 a 43 minutos, contendo os compostos de interesse para a análise foi concentrada e recuperada em n-hexano.

Após a etapa de HPLC foi adicionado 90 µl do padrão interno TCMX (2,3,5,6- tetracloro-m-xileno; 1 ng.µl⁻¹), para obter a eficiência da corrida cromatográfica, no extrato concentrado completado a 900 µl.

3.8 Análise de lipídios extraíveis

A análise de lipídios extraíveis (LipExt) do tecido adiposo e do fígado foi feita pelo método gravimétrico utilizando 10% do volume de uma alíquota retirada após o processo de extração e concentração. Esse volume foi colocado em recipientes de alumínio pesados previamente (P1). Após a evaporação foi realizada uma nova pesagem (P2) para verificar a diferença de peso entre os dois estágios. A diferença é dividida pela massa (m) de acordo com a seguinte equação:

$$\%LipExt = \frac{P2 - P1 * 10}{m}$$

3.9 Estimativa do peso seco (umidade)

Para a análise do peso seco das amostras foi utilizado aproximadamente 1 g de amostra (P1). Esta alíquota foi levada à estufa para secagem à temperatura de 50 °C, logo após foi novamente pesada (P2). O cálculo foi feito de acordo com a seguinte equação:

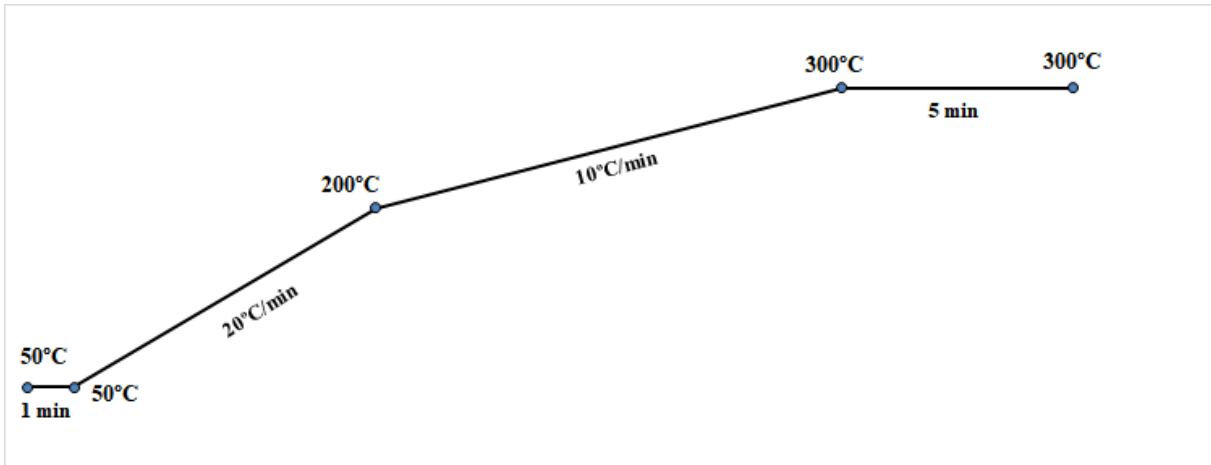
$$\%Água = \frac{P1 - P2}{P1}$$

3.10 Análise cromatográfica

A análise cromatográfica de pesticidas, PCBs e PBDEs foi realizada com a injeção de uma alíquota do extrato obtido após toda a etapa de purificação em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas triplo quadrupolo com impacto de elétrons (GC-MS/MS) 7010B da Agilent Technologies, com aquisição feita em modo de monitoramento dinâmico de reações múltiplas (dMRM). Nesse sistema as análises são feitas em modo tandem (MS/MS), ocorrendo a fragmentação das moléculas de interesse duas vezes: a primeira fragmentação ocorre a 70eV, onde um fragmento é isolado pelo sistema e então é refragmentado (CRISTALE et al., 2008). A utilização desse sistema garante maior sensibilidade e seletividade na análise.

A coluna cromatográfica utilizada foi do tipo ultra inerte da Agilent J&W com as seguintes propriedades: 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme de 5% fenilmetilsiloxana. A rampa de temperaturas (Figura 12) utilizada para separação dos compostos analisados tem início a 50°C e permanece nessa temperatura durante 1 minuto, após esse minuto aumenta a uma taxa de 20°C/min até 200°C e, logo depois, a 10°C/min até 300°C, onde permanece constante por 5 minutos. O gás hélio foi utilizado como gás de arraste, com fluxo constante de 1,2 mL.min⁻¹, com temperaturas de injetor, interface e fonte a 300°C e de quadrupolos (Q1 e Q2) a 150°C. O volume injetado foi de 1,0 µL no modo de injeção pulsado sem divisão de fluxo (*pulsed splitless*).

Figura 12 - Rampa de temperatura utilizada na separação dos analitos.



Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

3.11 Análise estatística

Para a realização dos testes estatísticos, utilizou-se os softwares Past 3.21 e Microsoft Excel®, com nível de significância de 5%. A normalidade (teste de Shapiro-Wilk) foi verificada antes. Para os dados que não atenderam a premissa foram utilizados testes não-paramétricos de Mann-Whitney, para realização das comparações das concentrações encontradas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos compostos organoclorados e organobromados encontrados em tecidos de *Arctocephalus australis* foram expressos com base no peso lipídico (lw), uma vez que a utilização de peso úmido como base pode ser inapropriada, pois impede a comparação entre as amostras dos mesmos tecidos do indivíduo (AGUILAR, 1987). Já na comparação entre tecidos, foi utilizado o peso úmido (ww), uma vez que a normalização de concentrações com base no percentual lipídico pode superestimar concentrações de tecidos com baixo teor lipídico. Os resultados em peso úmido e peso lipídico de todos os compostos para todas as amostras estão detalhados nos apêndices.

Cada grupo será representado pela soma dos isômeros ou metabólitos analisados. Sendo assim, serão apresentados da seguinte forma: Σ PCBs e Σ PBDEs referente ao somatório dos congêneres de PCBs e PBDEs, respectivamente; Σ DDTs referente ao somatório das concentrações encontradas de p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDT, o,p'-DDE e o,p'-DDD. Σ CHLs equivale a soma de heptacloro, γ -clordana, α -clordana e oxiclordana. Σ drins a concentração dos compostos Aldrin, Endrin, Dieldrin e Isodrin. Σ HCHs compreende a soma dos isômeros α -HCH, β -HCH, γ -HCH e δ -HCH. Mirex e HCB são compostos individuais.

4.1 POPs em *Arctocephalus australis*

Os resultados obtidos para os contaminantes analisados nos tecidos adiposo e hepático da espécie *A. australis* estão contidos na Tabela 10 e Tabela 11, respectivamente. Estudos utilizando espécimes de LMSA são escassos, até mesmo a nível de gênero. Assim, resultados de outros estudos de contaminantes envolvendo pinípedes podem ser utilizados nas comparações de valores. A Tabela 12 lista alguns estudos utilizando pinípedes para avaliar concentrações de POPs.

Por esse motivo, também, os comparativos poderão ser realizados a nível de família (otarídeos) e/ou superfamília (pinípedes) e, por vezes, podem ser considerados valores encontrados para mamíferos em geral como referência. Os resultados expressos na tabela estão expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico, sendo estes retirados direto do estudo de referência ou convertidos de acordo com o percentual lipídico informado.

Tabela 10 - Concentrações totais obtidas em $\mu\text{g g}^{-1}$ (lw), mediana (M_d) e percentual lipídico (Lip) de tecido adiposo de *A. australis*.

Amostra	Idade	Sexo	ΣPCBs	ΣDDTs	ΣPBDEs	ΣCHLs	Σdrins	Mirex	ΣHCHs	Lip (%)
AA02	Juvenil	Fêmea	10,49	1,65	0,07	0,04	0,09	0,08	0,01	46,0
AA04	Juvenil	Fêmea	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	70,4
AA08	Filhote	Macho	3,59	0,44	0,03	0,01	0,03	0,05	0,00	61,0
AA09	Juvenil	Macho	347,87	95,75	8,71	2,39	5,39	5,59	1,59	0,4
AA11	Juvenil	Macho	0,80	0,17	0,02	0,01	0,02	0,03	0,00	62,4
AA12	Juvenil	Macho	184,44	21,25	0,91	0,31	0,96	2,91	0,28	0,6
AA13	Juvenil	Macho	74,49	7,04	0,87	<LQ	0,18	0,49	0,03	1,6
	M_d		10,49	4,35	0,47	0,04	0,09	0,29	0,02	46

Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira

Tabela 11 - Concentrações totais obtidas em $\mu\text{g g}^{-1}$ (lw), mediana (M_d) e percentual lipídico (Lip) de tecido hepático de *A. australis* (continua).

Amostra	Idade	Sexo	ΣPCBs	ΣDDTs	ΣPBDEs	ΣCHLs	Σdrins	Mirex	ΣHCHs	Lip (%)
AA01	Filhote	Fêmea	168,97	29,07	3,51	1,19	2,87	1,15	0,27	2
AA02	Juvenil	Fêmea	22,40	2,50	0,45	0,39	0,26	0,41	0,27	1
AA03	Juvenil	Fêmea	63,37	12,60	0,99	0,57	0,60	0,63	0,15	3
AA04	Juvenil	Fêmea	0,52	0,51	0,09	0,49	1,14	<LQ	0,10	4
AA05	Juvenil	Fêmea	0,42	0,65	0,04	0,00	0,00	<LQ	0,06	3
AA06	Juvenil	Fêmea	2,89	0,92	0,06	0,04	0,11	<LQ	0,23	2
AA07	Juvenil	Fêmea	13,60	2,18	0,05	0,09	0,37	<LQ	0,19	2
AA08	Filhote	Macho	2,18	0,17	0,06	0,00	0,03	0,03	0,12	2
AA09	Juvenil	Macho	7,52	2,14	0,31	0,14	0,18	0,11	0,01	8

Amostra	Idade	Sexo	Σ PCBs	Σ DDTs	Σ PBDEs	Σ CHLs	Σ drins	Mirex	Σ HCHs	Lip (%)
AA10	Juvenil	Macho	57,23	17,40	2,25	1,40	1,65	1,79	<LQ	1
AA12	Juvenil	Macho	128,66	12,64	0,94	0,42	0,79	1,64	0,16	1
AA13	Juvenil	Macho	230,77	18,01	3,73	0,22	0,70	1,36	0,12	3
AA14	Juvenil	Macho	15,11	2,62	0,71	0,59	0,23	0,27	0,07	2
AA15	Adulto	Macho	128,73	13,71	2,13	0,34	0,33	1,28	0,42	1
AA16	Adulto	Macho	37,60	4,66	0,87	0,11	0,18	0,36	0,32	3
	Ma		22,40	2,62	0,71	0,34	0,33	0,63	0,15	2,3

Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

Os contaminantes encontrados em tecido adiposo da espécie estudada neste trabalho tiveram em ordem decrescente e por valores de mediana, o padrão PCBs > DDTs > PBDEs > Mirex > Drins > CHLs > HCHs. Para fígados o padrão foi bem parecido: PCBs > DDTs > PBDEs > Mirex > CHLs > Drins > HCHs. HCB foi encontrado em apenas uma amostra em tecido adiposo.

Todos os contaminantes apresentaram correlação forte e positiva (Tabela 13) em gordura, com nível de significância. Para fígados, não foi possível obter correlação para todos os compostos, no entanto, onde houve significância ($p < 0,05$) obteve-se correlações positivas e fortes (Tabela 14), mas ainda mais fracas, em geral, que para as encontradas em tecido adiposo. Isso demonstra que, em geral, a presença de contaminante nos indivíduos apresenta dependência do comportamento ecológico de cada indivíduo, além de suas características individuais e metabólicas.

Os PCBs foram os contaminantes com maior presença dentre os demais em ambos os tecidos, encontrados em todas as amostras, com concentrações encontradas variando de 0,01 a 347,87 e 0,42 a 230,77 $\mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico em gordura subcutânea e fígado, respectivamente. A concentração mediana foi uma ordem de grandeza maior que a de DDTs e duas ordens de grandeza maior que a dos demais compostos, em ambos os tecidos.

Tabela 12 - Compilação de trabalhos contendo estudos de POPs em pinípedes de diversas espécies. As concentrações médias e as variações de resultados obtidos estão descritas em $\mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico (continua).

Espécie	Local	Tecido	Ano	Mat.	ΣPCBs	ΣDDTs	ΣPBDEs	ΣCHLs	Σdrins	Mirex	ΣHCHs	Lip (%)	Ref.
LMSA	Litoral Sul-Sudeste do Brasil	Gordura	2016-2020	Maduros e imaturos	88,8 (0,01-347,9)	21,1 (<LQ-95,8)	1,8 (<LQ-8,7)	0,6 (<LQ-2,4)	0,9 (0,01-5,4)	1,5 (<LQ-5,6)	0,3 (<LQ-1,6)	34,6 (0,4-70,4)	Esse estudo
LMSA	Litoral Sul-Sudeste do Brasil	Fígado	2016-2020	Maduros e imaturos	58,7 (0,42-230,8)	8,0 (0,2-29,1)	1,1 (<LQ-3,7)	0,4 (<LQ-1,4)	0,6 (<LQ-2,9)	0,8 (<LQ-1,8)	0,5 (<LQ-2,9)	2,0 (0,8-7,6)	Esse estudo
LMSA	Rio Grande do Sul	Gordura	1999	Imaturos	7,9	2,1	-	0,6	-	-	0,0	31,6	Fillmann et al. (2007)
LMSA	Rio Grande do Sul	Fígado	1999	Imaturos	27,9	2,3	-	0,2	-	-	0,0	8,6	Fillmann et al. (2007)
LMSA	Sul do Brasil	Gordura	1991	Imaturos	8,2	2,6	-	-	-	-	-	n.i.	Junin et al. apud Fillmann et al. (2007)
LMSA	Rio Grande (BR) / San Clement (AR)	Fígado	n.i.	-	2061,57 ^d	1577,25 ^d	-	-	-	-	-	-	Fossi (1997)
LMA	Ilha do Rei George	Gordura	2004-2006	-	0,5	0,2	<LQ ^a	0,8	0,8	0,2	-	n.i.	Cipro et al. (2012)

Espécie	Local	Tecido	Ano	Mat.	∑PCBs	∑DDTs	∑PBDEs	∑CHLs	∑drins	Mirex	∑HCHs	Lip (%)	Ref.
FC	Litoral Nordeste dos EUA	Gordura	2001-2022	Maduros e imaturos	26,2 (5,7-151)	1,4-57,5	-	0,3-17,6	0,003-1,06 ^b	0,03-0,61	-	63,4 (16-93)	Shaw et al. (2005)
LMC	Costa da Califórnia (EUA)	Gordura	1991-1997	Maduros	428,2 (7,2-1300)	671,0 (13-2900)	-	26,03 (0,51-86)	-	-	2,29 (0,15-4,7)	41,5 (0,58-84)	Kajiwara et al. (2001)
EMN	Costa da Califórnia (EUA)	Gordura	1991-1992	Imaturos	19,23 (5-58)	35,58 (8,3-110)	-	2,94 (0,83-8,6)	-	-	0,38 (0,12-0,9)	73,6 (18-93)	Kajiwara et al. (2001)
LMC	Costa da Califórnia (EUA)	Fígado	1991-1997	Maduros	165,56 (11-410)	337,89 (12-970)	-	11,12 (0,44-23)	-	-	1,40 (0,17-4,5)	4,16 (2,2-6,3)	Kajiwara et al. (2001)
EMN	Costa da Califórnia (EUA)	Fígado	1991-1994	Imaturos	33,23 (5,9-86)	23,13 (4,3-59)	-	1,95 (0,27-5,1)	-	-	0,19 (0,05-0,4)	3,27 (2,7-4,1)	Kajiwara et al. (2001)
FC	Costa da Califórnia (EUA)	Fígado	1991-1997	Maduros e imaturos	86,38 (5,0-350)	20,00 (4,3-85)	-	1,3 (0,11-4)	-	-	0,14 (<LQ ^c -0,33)	6,91 (1,5-22)	Kajiwara et al. (2001)

^aLQ = 2.04 ng g⁻¹; ^bResultados para dieldrin; ^cLQ = 2,0 ng g⁻¹; ^dValores em pmol g⁻¹. Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

n.i. = não informado; LSMA = lobo-marinho-sul-americano (*A. australis*); LMA = lobo-marinho-antártico (*A. gazella*); FC = foca-comum (*Phoca vitulina*); LMC = leão-marinho-da-Califórnia (*Zalophus californianus*); EMN = elefante-marinho-do-Norte (*Mirounga angustirostris*).

Tabela 13 - Coeficientes de correlação de Spearman (r_s) entre as concentrações medianas dos compostos estudados para as amostras de gordura. Valores não significativos ($p>0,05$) foram representados por "n.s.".

	Σ PCBs	Σ DDTs	Σ PBDEs	Σ CHLs	Σ drins	Mirex	Σ HCHs
Σ PCBs	-	0,95	0,91	0,92	0,93	0,99	0,93
Σ DDTs		-	0,99	1,00	1,00	0,96	1,00
Σ PBDEs			-	1,00	0,99	0,91	0,99
Σ CHLs				-	1,00	0,92	1,00
Σ drins					-	0,94	1,00
Mirex						-	0,94

Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

Tabela 14 - Coeficientes de correlação de Spearman (r_s) entre as concentrações medianas dos compostos estudados para as amostras de fígado. Valores não significativos ($p>0,05$) foram representados por "n.s.".

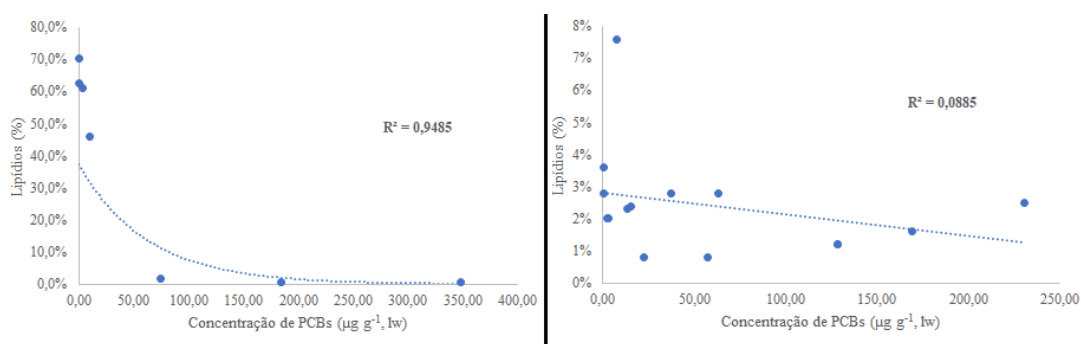
	Σ PCBs	Σ DDTs	Σ PBDEs	Σ CHLs	Σ drins	Mirex	Σ HCHs
Σ PCBs	-	0,85	0,91	n.s	n.s	0,72	n.s
Σ DDTs		-	0,92	0,71	0,80	0,77	n.s
Σ PBDEs			-	0,57	0,66	0,70	n.s
Σ CHLs				-	0,84	n.s	n.s
Σ drins					-	n.s	n.s
Mirex						-	n.s

Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

O padrão encontrado corrobora com o visto por Barra et al. (2006), que ao estudar POPs em organismos na América do Sul, encontraram valores de PCBs como os componentes majoritários na biota sul-americana, seguido de DDTs. Deve-se levar em consideração que alguns compostos analisados neste trabalho não foram analisados por Barra et al. (2006). Os mesmos autores encontraram, ainda, valores de POPs maiores em mamíferos em relação a organismos bentônicos, o que corrobora a ideia de animais de maior teia trófica estarem mais suscetíveis a maiores concentrações de POPs. Esse padrão pode ser diferente dependendo do animal, do local onde foi feita a coleta, entre outros fatores.

Os resultados do percentual lipídico encontrados em gordura subcutânea variaram significativamente (0,4-70,4%) e apresentaram média de $35\% \pm 32\%$. O valor médio de conteúdo lipídico encontrado em tecido adiposo de otarídeos é de 52%, de acordo com Liwanag et al. (2012). Já para o tecido hepático obteve-se média de $2\% \pm 2\%$ para o valor lipídico e apresentaram-se, em geral, uniformes. Não se encontrou valores de referência para o percentual lipídico em tecido hepático. Houve forte correlação negativa entre o teor lipídico e as concentrações de PCBs para gordura subcutânea ($p < 0,05$; Figura 13) e baixa correlação para fígados.

Figura 13 - Correlação das concentrações de PCBs e valores lipídicos em gordura (a esquerda) e em fígado (a direita).



Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira

Fillmann et al. (2007), ao estudar exemplares de juvenis da espécie, encontraram média do percentual lipídico de $31,6\% \pm 27,3\%$ em tecido adiposo e $8,6\% \pm 3,3\%$ em tecido hepático. Os baixos valores de lipídios no tecido adiposo, encontrados em indivíduos juvenis, podem ser explicados devido ao deslocamento desses animais. Pinedo (1983) relatou que os exemplares que ocorrem no litoral brasileiro são principalmente provenientes das colônias reprodutivas localizadas no Uruguai e, dessa forma, vêm ao Brasil à procura de alimento.

Por conta desses deslocamentos, principalmente no inverno por influência da Corrente das Malvinas, indivíduos, em geral juvenis, são propensos a morrer por desnutrição, cansaço ou afogamento (SILVA, 2004). Por conta disso, há a utilização do tecido adiposo como fonte de energia e, por isso, uma tendência de remobilização de contaminantes lipofílicos, podendo entrar na corrente sanguínea (DEBIER et al., 2006). Kajiwara et al. (2001), em um estudo com duas espécies de pinípedes na costa da Califórnia, encontrou também uma grande amplitude nos valores de lipídios em tecido adiposo dos animais amostrados.

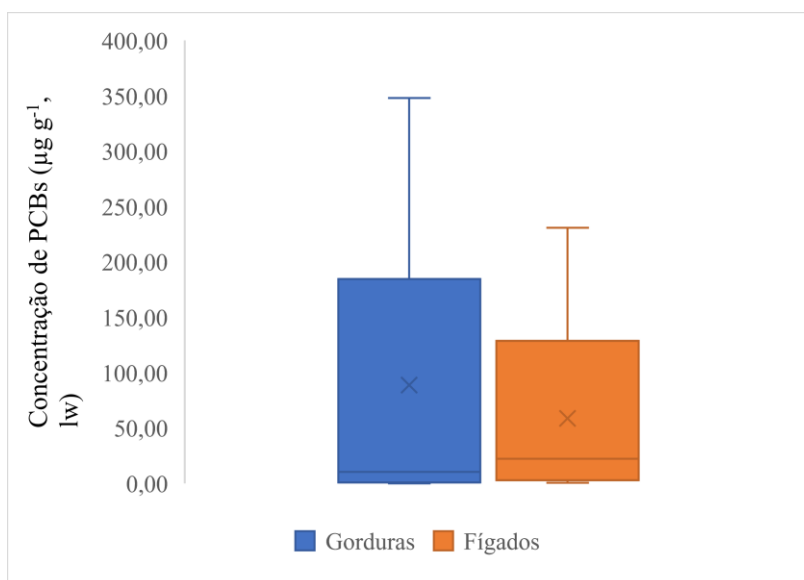
Os mesmos autores encontraram valores médios de percentual lipídico em fígado de 3 espécies de pinípedes na com média próxima a 5%, ligeiramente mais altos em relação aos encontrados neste estudo. Pode-se verificar no estudo que os valores não foram uniformes: por exemplo, nas amostras de *P. vitulina*, a variação de percentuais foi de 1,5 a 22%.

4.1.1 PCBs

A gordura subcutânea apresentou maiores concentrações em valor absoluto e também maior variação de concentração em relação aos fígados, apesar de apresentar menor mediana como mostra a

Figura 14. No entanto, as concentrações obtidas não diferenciam significativamente entre as concentrações medianas ($p < 0,05$). Não foi possível obter a correlação uma vez que o coeficiente de *Spearman* (r_s) não foi significativo ($p > 0,05$).

Figura 14 - Concentrações medianas de PCBs em tecidos adiposo e hepático em LMSA.



Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira

Com variação de três ordens de grandeza entre os maiores e menores valores, a concentração mediana para os valores encontrados em gordura subcutânea foi de 10,48 µg g⁻¹ peso lipídico. Os maiores valores encontrados para a concentração total de PCBs foram em

indivíduos machos (347,87, 184,44 e 74,79 $\mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico) com um conteúdo lipídico muito baixo (0,4%, 0,6% e 1,6%) nas amostras AA09, AA12 e AA13, respectivamente.

As concentrações de PCBs encontradas na gordura subcutânea apresentaram forte correlação negativa exponencial com os percentuais lipídicos ($p < 0,05$) como demonstrado na Figura 13. Kajiwara et al. (2001) também obtiveram correlação negativa para PCBs em relação ao percentual lipídico e associou esse resultado ao fato de que, apesar de haver remobilização de lipídios, em casos de animais debilitados, a remobilização espacial dos contaminantes pode não ocorrer ou ocorrer em menor escala. A não remobilização de contaminantes, apesar da remobilização de lipídios, foi uma hipótese também levantada por Aguilar (1987).

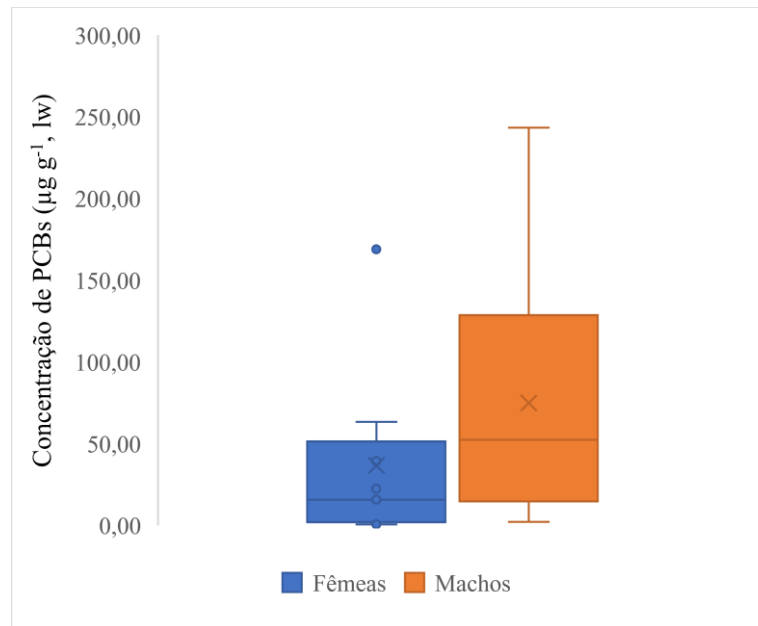
Valores de PCBs em fêmeas foram, em relação a ordem de grandeza, menores que os valores dos machos. Entre si, as fêmeas ($n=2$) apresentaram valores de 0,01 e 10,49 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso lipídico). Em relação aos machos ($n=5$), as concentrações variaram de 0,80-347,87 $\mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico. Indivíduos juvenis tendem a não apresentar variação de concentrações de contaminantes em relação a sexagem (FILLMANN et al., 2007).

Em relação aos fígados, não foi obtida significância suficiente para calcular a correlação das concentrações de PCBs e percentual lipídico, o que pode significar que este tecido tende a seguir diferentes padrões do encontrado na gordura subcutânea. A concentração mediana nesse tecido foi de 22,40 $\mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico, e provavelmente os valores estão ligados mais à alimentação dos animais que causaria tamanha variação.

O valor mediano dos machos foi maior que o das fêmeas também em fígados, no entanto os valores encontrados estiveram, em geral, na mesma ordem de grandeza, conforme o *boxplot* na Figura 15. Não houve diferença significativa entre os sexos.

Os dois filhotes amostrados apresentaram valores bem distintos: as concentrações encontradas na fêmea filhote foi de quase cem vezes maiores que no macho. Devido a transferência de contaminantes na lactação, filhotes tendem a apresentar altos valores de contaminantes. Não foi possível verificar diferenças significativas.

Figura 15 - Concentrações medianas de PCBs em machos e fêmeas em amostras de LMSA.



Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira

Os juvenis apresentaram diferenças consideráveis entre machos e fêmeas na variação das concentrações. A concentração mediana dos machos obtida foi maior que a das fêmeas ($57,23$ vs $9,48 \mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico), no entanto, não foi apresentada diferença significativa entre elas. Apesar disso, a diferença entre medianas dos sexos é bem visível. Jepson et al. (2016), utilizando cetáceos, verificaram diferenças entre os valores de machos e fêmeas juvenis em pontos amostrais distintos, mas que não havia tendência de um sexo apresentar maiores valores de concentração que o outro. Fillmann et al. (2007) também não encontraram tendências na concentração de PCBs para juvenis.

Os machos adultos ($n=2$) apresentaram valores de $37,60$ e $128,73 \mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico. Não houve amostragens de fêmeas adultas para a comparação. Machos juvenis apresentaram maior variação, o que é de se esperar devido ao maior número amostral, no entanto, apesar da diferença na variação de concentração encontrada, apresentaram valores próximos, na mesma ordem de grandeza. Isso ocorre pelo fato de que adultos tendem a reter mais contaminantes por estarem mais expostos a contaminação (AGUILAR et al., 1999), por conta do tempo de vida, porém esses indivíduos são mais ágeis na metabolização de compostos em relação aos juvenis. Por esse motivo, os juvenis também tendem a ter altas acumulações.

No geral, todos os congêneres foram encontrados em, pelo menos, uma amostra de fígado e de gordura subcutânea, com exceção do PCB-169 para fígados e gorduras subcutânea, do PCB-81 para fígados e dos PCBs 44, 70 e 123 em tecido adiposo (Figura 16). Os congêneres dominantes de PCBs em ambos os tecidos foram os 138 e 153. Para as amostras de ambos os tecidos a ordem decrescente de congêneres mais representativos foi $138 > 153 > 180 > 170$. Apesar das pequenas diferenças no padrão, todos esses PCBs apresentam entre 6 e 7 átomos de cloro em suas estruturas químicas.

O predomínio de um congêneres é explicado tanto pela sua persistência quanto pela incapacidade (ou capacidade) do organismo metaboliza-lo (PUGH & BECKER, 2001). Vetter et al. (1996) também encontraram os PCBs 138 e 153 como majoritários em gordura subcutânea de focas marinhas (*Phoca vitulina*) do Mar do Norte e Mar Báltico, assim como Khairy et al. (2021) em focas-de-weddell (*Leptonychotes weddellii*), focas-de-Ross (*Ommatophoca rossii*) e focas-caranguejeira (*Lobodon carcinophagus*) coletadas no oeste da Antártica.

Kannan et al. (1995) propuseram uma classificação para os congêneres de PCBs onde foi possível avaliar a capacidade de transformação desses congêneres em amostras biológicas, ou seja, a capacidade de alguns animais metabolizar esses PCBs. Utilizando organismos marinhos em diferentes posições tróficas. Os PCBs 153 e 180 fazem parte do grupo de PCBs que não são metabolizados nos animais estudados pelos autores.

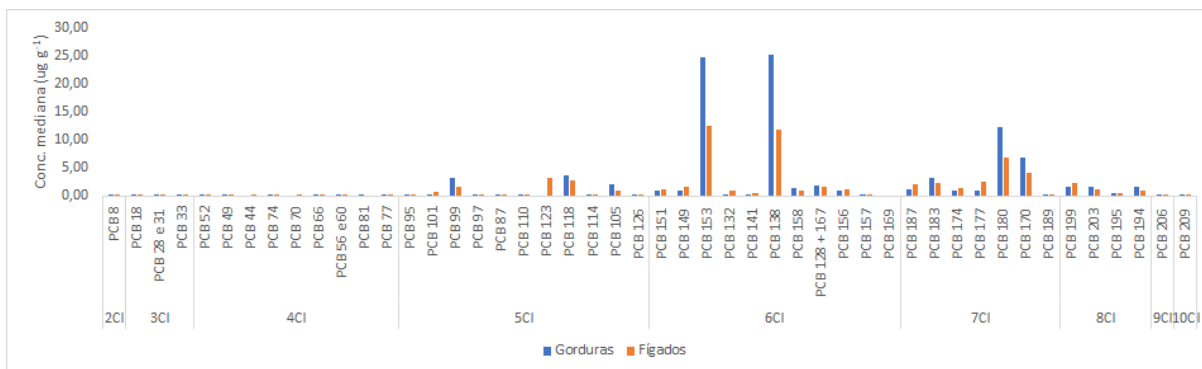
Já os PCBs 138, 170 e 118, que também foram predominantes em amostras no estudo foram considerados por Kannan et al. (1995) como PCBs que são metabolizados quando há forte atividade do sistema enzimático P4501 A. Essa ação enzimática pode ser afetada por vários fatores, que incluem tanto sexo e idade do animal, como também condições genéticas e saúde (BARRON et al., 2003). Pela grande presença desses compostos, pode-se estimar que ou a atividade enzimática nesses indivíduos é baixa ou ainda fatores ambientais podem estar impedindo essa atividade. Os indivíduos juvenis analisados por Fillmann et al. (2007) indicaram a predominância do congêneres 138, seguido dos PCBs 180, 170, 153, 128, 118 e 183.

Os grupos hepta, hexa, penta apresentaram os maiores valores dentre os demais tanto para gordura subcutânea (Figura 17) como para fígados (Figura 18). Os congêneres com 6 átomos de cloro apresentaram 59,6% e 49,5%, respectivamente, para gordura subcutânea e fígado. Junto com os outros dois grupos correspondem a mais de 90% do total de PCBs encontrados.

Outros estudos com pinípedes encontraram o mesmo predomínio em gordura (FOCARDI et al., 1995; MIRANDA-FILHO et al., 2007; KHAIRY et al., 2021). Cipro et al. (2012), no entanto, encontraram valores diferentes para três espécies de pinípedes encontradas na Antártica (*Arctocephalus gazella*, *L. weddelli* e *L. carcinophagus*), onde os bifenilos tetraclorados aparecem como predominante junto com os heptaclorados e pentaclorados. Cipro et al. (2012) também encontraram prevalência de congêneres do grupo hexa, seguidos de penta e hepta, em amostras de fígado de *M. leonina*.

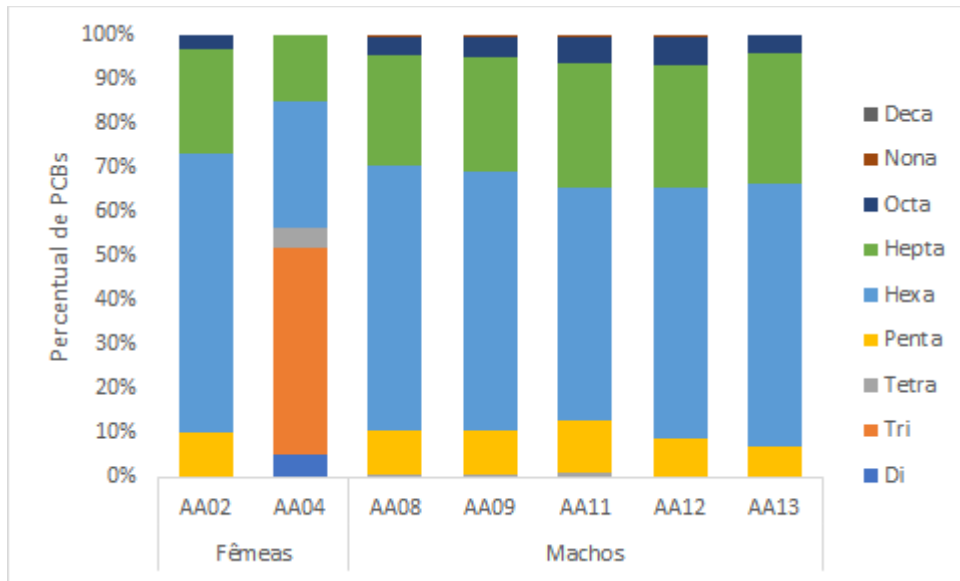
Schiavone et al. (2009), no entanto, encontrou valores de octa-CBs como predominantes estudando a espécie *A. gazella* coletadas na Antártica. A discrepância desses valores pode ser explicada pela diferença no nível trófico das espécies, uma vez que a alimentação é a principal rota de entrada dos contaminantes. Assim, espera-se encontrar congêneres mais pesados por serem mais dificilmente degradados por presas de níveis tróficos mais baixos (FOCARDI et al., 1995).

Figura 16 - Concentrações medianas dos congêneres de PCBs ($\mu\text{g g}^{-1}$ lw) nas amostras de gordura e fígado de *A. australis*.



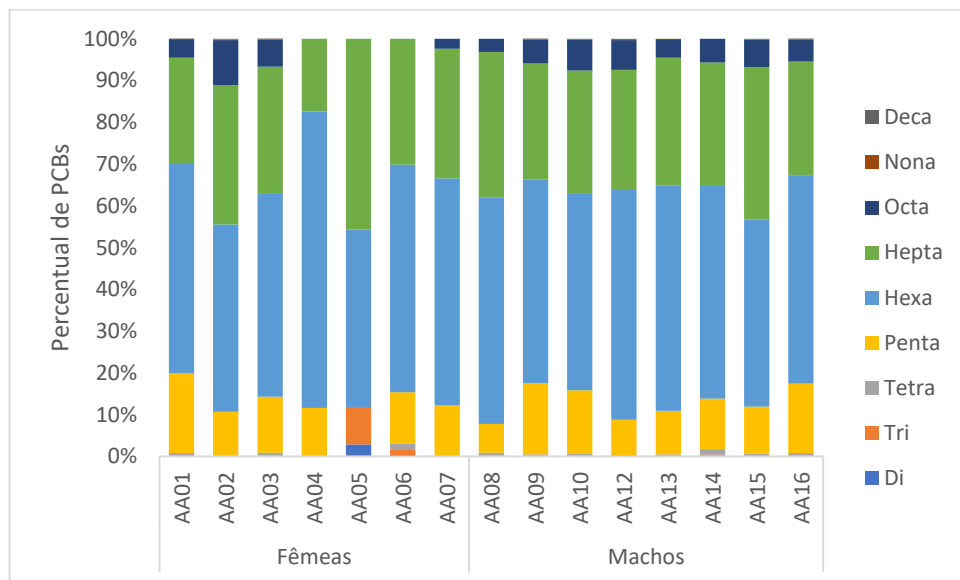
Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira

Figura 17 - Percentual dos congêneres de PCBs de acordo com a cloração nas amostras de tecidos adiposos de LMSA.



Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

Figura 18 - Percentual dos congêneres de PCBs de acordo com a quantidade de cloro nas amostras de fígado de *A. australis*.



Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

4.1.2 DDT

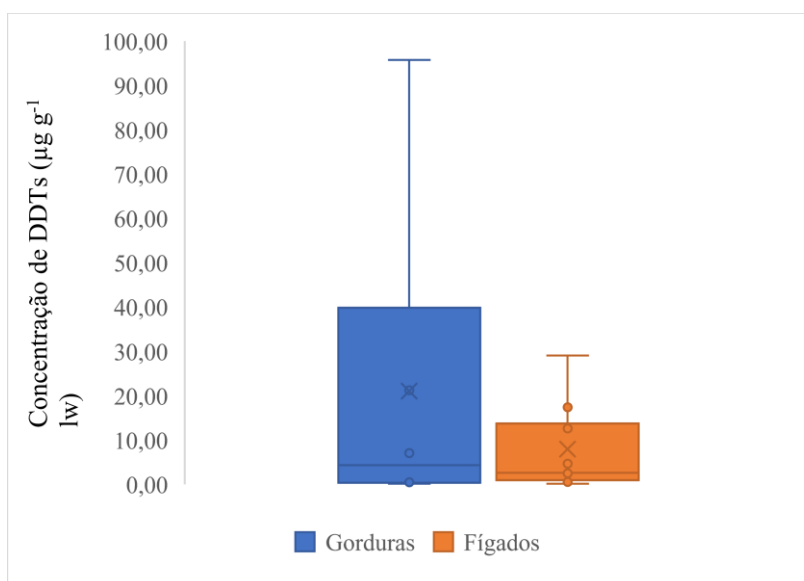
O DDT e seus congêneres foram o segundo grupo dominante nesse estudo em ambos os tecidos. As concentrações encontradas variaram de <LQ a 95,75 e 0,17 a 29,07 $\mu\text{g g}^{-1}$, peso

lipídico, em gorduras subcutâneas e fígados, respectivamente (Figura 19). O padrão de distribuição, em geral, foi p,p' -DDE > p,p' -DDD > p,p' -DDT (Figura 20).

Os metabólitos o,p' -DDD, o,p' -DDE e o,p' -DDT estiveram em concentrações normalmente muito baixas ou abaixo do limite de quantificação. Também ficaram abaixo do limite de quantificação todos os resultados das amostras AA04 (gordura). Os valores de DDTs não apresentaram diferença significativa entre os tecidos ($p < 0,05$).

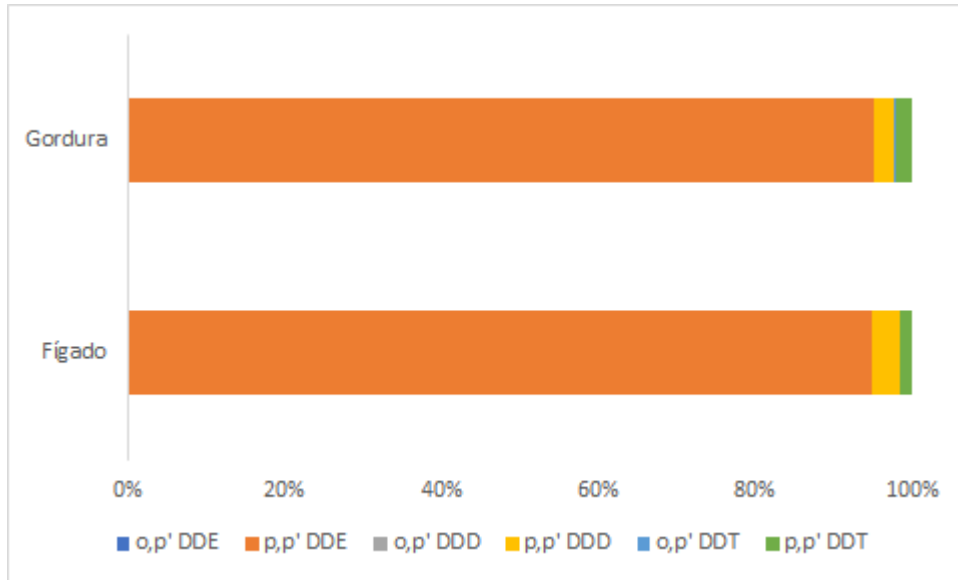
Assim como observado para os PCBs, os valores encontrados no somatório de DDTs em gordura subcutânea das fêmeas foram relativamente baixos ($1,65$ e $<LQ \mu g g^{-1}$, peso lipídico), enquanto os machos apresentaram concentrações em duas ordens de grandeza acima. Também como os PCBs, as amostras de gordura apresentaram correlação negativa com os valores de lipídios, demonstrando a mesma situação de não remobilização dos contaminantes apesar da remobilização lipídica. Para as amostras de fígado, as concentrações medianas de fêmeas e machos apresentaram valores bem semelhantes (Figura 21): $2,18$ e $8,65 \mu g g^{-1}$, peso lipídico, respectivamente, não apresentando diferença significativa.

Figura 19 - Concentrações medianas de DDTs em tecido adiposo e hepático em LMSA.



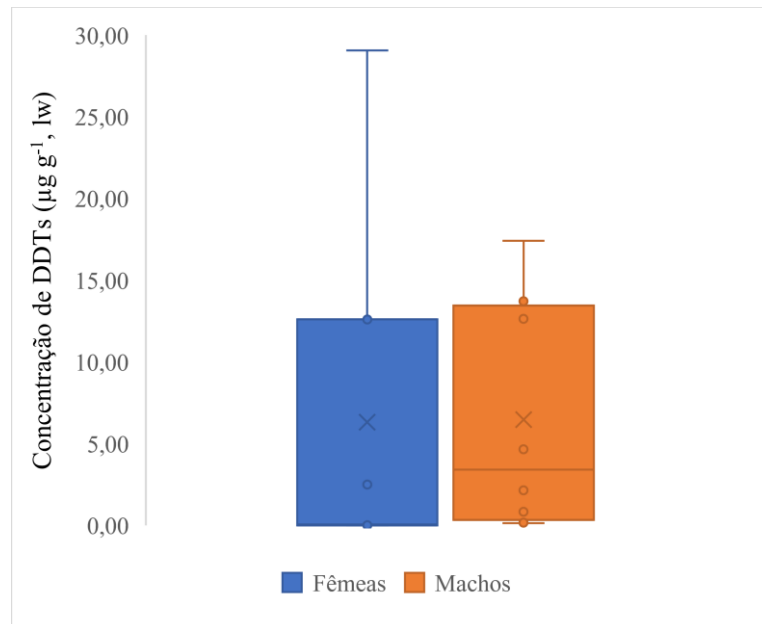
Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

Figura 20 - Percentuais dos metabólitos de DDT em tecidos adiposo e hepático em LMSA.



Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

Figura 21 - Concentrações medianas de DDTs em machos e fêmeas em amostras de fígado em LMSA.



Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

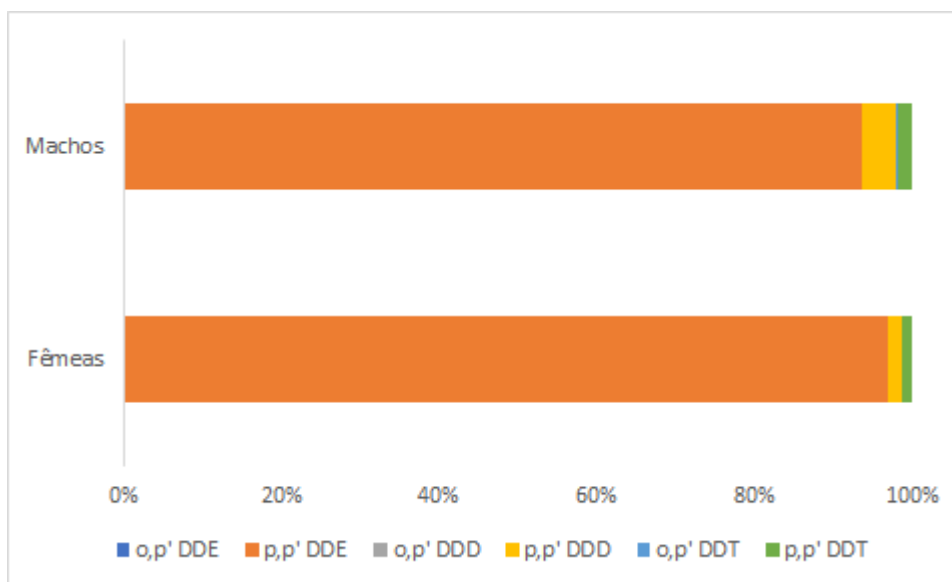
Os percentuais dos metabólitos em relação a Σ DDTs seguiram o mesmo padrão, com os valores de p,p'-DDE alcançando 95% para fígados e gordura, seguido de p,p'-DDD e p,p'-DDT, esses últimos com concentrações cerca de 2 a 4% para ambos os tecidos (Figura 20). Esses valores são esperados uma vez que em animais marinhos o p,p'-DDT (composto de maior

percentual na mistura técnica do DDT) é transformado em p,p'-DDE. Além disso, DDE tende a acumular em organismos por sua estabilidade, enquanto DDD é mais facilmente degradado (PUGH; BECKER, 2001).

A cronologia do DDT no ambiente pode ser traçada por meio da razão $p,p'\text{-DDE}/\sum\text{DDT}$, sendo que valores acima de 0,60 são atribuídos a contaminação antiga e, conseqüentemente, valores abaixo atribuem contaminação recente (BORRELL & AGUILAR, 1987; AGUILAR 1984). Os altos valores da razão obtidos (0,87 - 1,0) para ambos os tecidos demonstram, no geral, uma contaminação antiga. O DDT foi proibido no Brasil no fim da década de 90 e espera-se que os valores da razão sejam altos. No entanto, este composto ainda pode ser lançado no ambiente como impureza do dicofol, um acaricida usado em árvores frutíferas, vegetais, plantas ornamentais, entre outros (CETESB, 2013).

Comparando-se machos e fêmeas em relação aos metabólitos (Figura 22), nas amostras de fígados, o padrão foi o mesmo do visto no geral para ambos e em proporções bem parecidas, sendo o p,p'-DDE responsável por mais de 90% da concentração do total de DDTs. As fêmeas apresentaram percentuais levemente mais altos (97% vs 90%). Os metabólitos p,p'-DDD e p,p'-DDT também estiveram bem próximos para ambos (abaixo de 10%). Os valores do somatório de DDTs não apresentaram diferença significativa.

Figura 22 - Porcentagem relativa dos metabólitos de DDT em fígados de LMSA, de acordo com a sexagem.



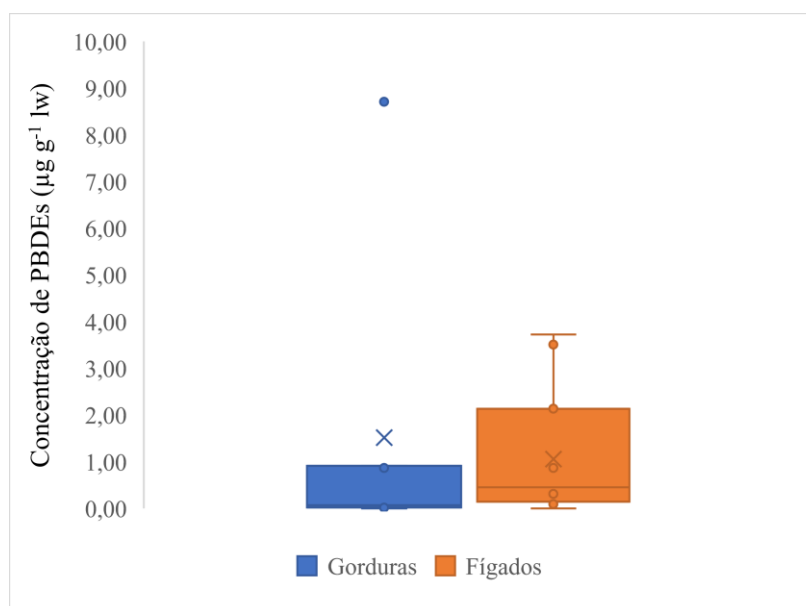
Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

4.1.3 PBDEs

Os PBDEs foram o terceiro grupo mais significativo em questão de valores para os tecidos amostrados. No geral, os valores encontrados foram cerca de cem vezes menores que os de DDT e PCBs. Por serem compostos usados mais recentemente em relação a outros POPs, os níveis de PBDEs em mamíferos marinhos vem mostrando aumento, principalmente em predadores de topo como verificado por Markham et al. (2018), que analisaram amostras de *A. gazella* entre 2000 e 2014 e encontraram um aumento gradual na soma dos valores médios nos anos mais recentes.

Os valores de fígados variaram de <LQ a $3,73 \mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico, enquanto os valores para o tecido gorduroso variaram de <LQ a $8,71 \mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico (Figura 23). Cipro et al. (2012) encontraram valores médios de $0,002 \mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico, para PBDEs em gordura subcutânea de foca-de-weddell, enquanto Trumble et al. (2012) encontraram valores próximos a $0,0015 \mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico, para o mesmo animal no ambiente antártico.

Figura 23 - Concentrações medianas de PBDEs em tecido adiposo e hepático da espécie estudada



Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

Quakenbush (2007) estudou PBDEs em amostras de gordura subcutânea de 20 espécimes dentre quatro espécies de focas (*Phoca hispida*, *Phoca largha*, *Phoca fasciata* e *Erignathus barbatus*) coletadas no Mar de Bering (Alasca, EUA) e o autor encontrou valores que variaram de $0,003$ a $0,016 \mu\text{g g}^{-1}$, peso úmido. Não foi possível haver a conversão de valores

no estudo, no entanto o autor destaca que os valores encontrados são baixos, o que condiz com o esperado.

Em fígado, Shaw et al. (2012) encontraram uma variação de 0,035 a 19,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ lw e média de $2,67 \pm 3,57 \mu\text{g g}^{-1}$ lw ao analisar 56 espécies da foca *Phoca vitulina concolor*. Os valores máximos são bem superiores aos encontrados neste estudo e pertencem a um indivíduo macho e filhote, que pode ser atribuído a contaminação durante a lactação, com os contaminantes da mãe sendo repassados para o filhote na amamentação.

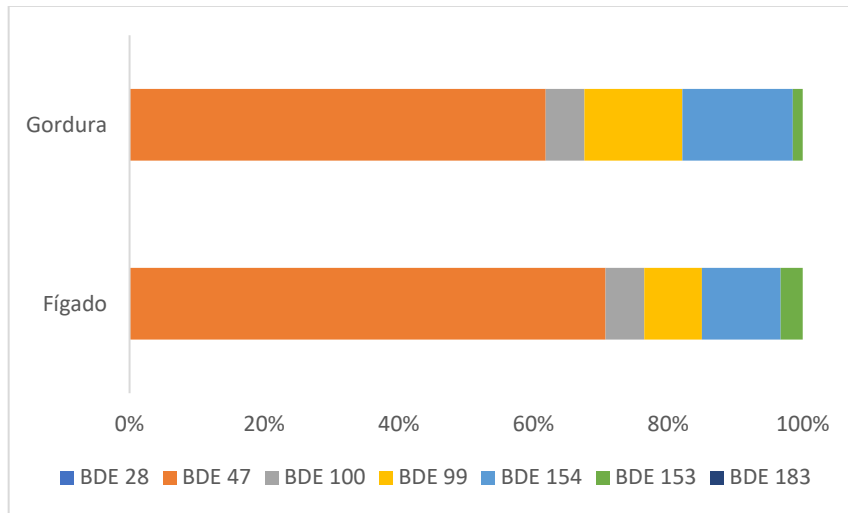
A amostra AA01, que trata de uma fêmea filhote, apresentou o segundo maior valor de concentração de PBDEs dentre os demais em fígado: 3,51 $\mu\text{g g}^{-1}$ lw. A hipótese da transferência durante a lactação pode ser uma das razões pelas quais essa amostra apresentou os maiores valores no estudo. No entanto, é complexo fazer essa afirmação devido a falta de mais amostras para as devidas comparações.

O padrão para ambos os tecidos, de acordo com o percentual dos congêneres, em ordem decrescente foi: 47 > 99 > 154 > 100 > 153, com variação apenas na posição dos congêneres 99 e 154 em amostras de fígado (Figura 24). Esses congêneres são comumente encontrados como dominantes em mamíferos marinhos (WATANABE & SAKAI, 2003). O congêner 47 faz parte do grupo dos BDEs com quatro átomos de bromo, sendo assim chamado de tetrapolibromado. Os BDEs 99 e 100 pertencem ao grupo dos pentapolibromados e os 154 e 153 aos hexapolibromados. Os BDEs 28 e 183 (tri e octa) não foram quantificados acima do LQ.

O BDE 47 é comumente o mais encontrado em mamíferos marinhos (JANSSON et al., 1993; SHE et al., 2002; BOON et al., 2002; KHAIRY et al., 2021) e a presença desse BDE pode estar vinculada ao nível trófico, sendo que animais de topo na teia trófica tendem a acumular maiores valores desse isômero (QUAKENBUSH, 2007). Junto com os BDEs 99 e 100 são os mais comumente encontrados em amostras ambientais no geral, sendo assim mais abundantes por bioacumularem mais, além disso também os mais tóxicos (LEE et al. 2011).

Em geral, esses compostos ocorrem mais por terem menor bromações (menos Br na molécula), que demonstram mais afinidade por lipídios e pelo fato de moléculas pesadas de bromos serem degradadas em amostras menores (SIDDIQI et al. 2003). Boon et al. (2002) encontraram valores para fígado e gordura de focas marinhas em uma ordem de magnitude acima de outros indivíduos, corroborando os indícios de biomagnificação em animais de maior nível trófico. O BDE 183 não é comumente encontrado em mamíferos devido a baixa usagem da mistura técnica octaBDE no Brasil (DORNELES et al., 2010).

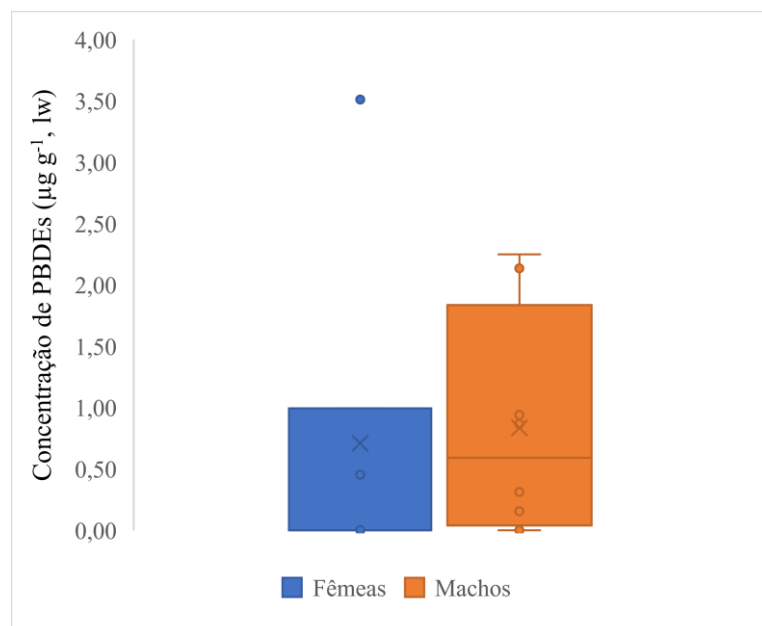
Figura 24 - Percentual dos congêneres de PBDEs de acordo com a quantidade de bromo nas amostras de tecido adiposo e hepático de *A. australis*.



Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

As fêmeas, em relação ao tecido hepático, apresentaram menor variação nas concentrações em comparação com os machos (Figura 25), no entanto os valores não apresentaram diferença significativa. No entanto, os PBDEs parecem seguir as mesmas tendências de outros OCs em geral, e assim acredita-se não haver tendências de contaminação entre machos e fêmeas juvenis, maioria das amostras estudadas. Entre adultos e juvenis também não houve diferenças significativas.

Figura 25 - Concentrações medianas de PBDEs em machos e fêmeas em amostras de fígado da espécie estudada.



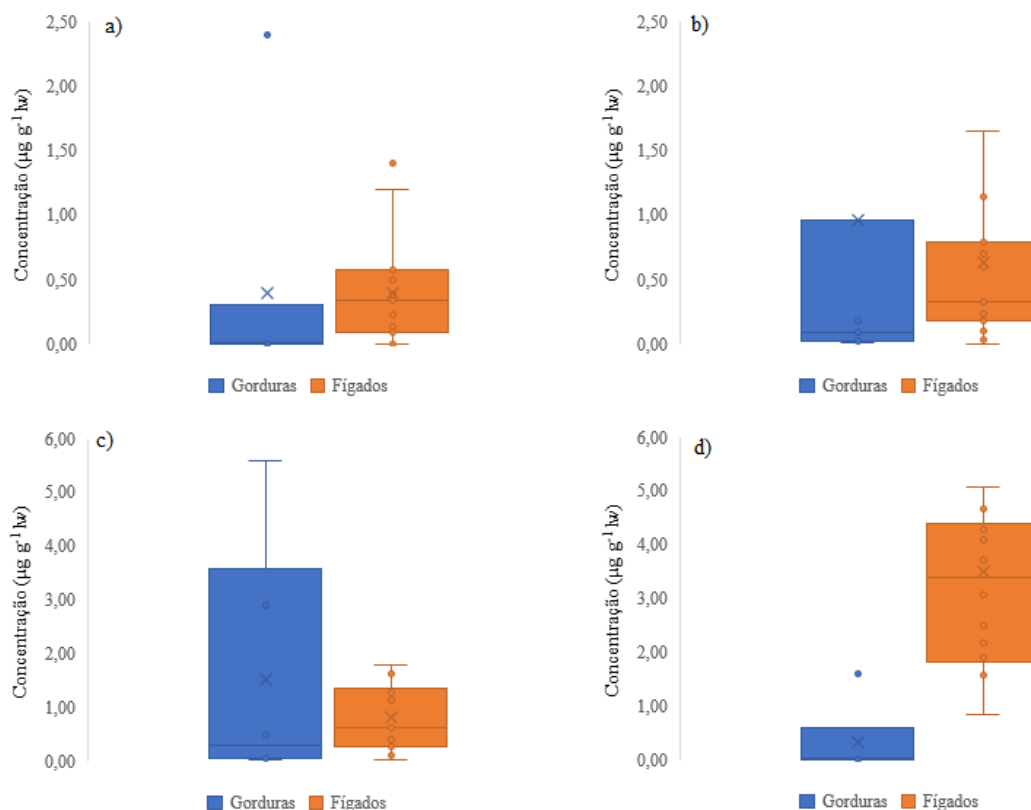
Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

4.1.4 Pesticidas Organoclorados

Os demais compostos apresentaram concentrações não muito significativas, principalmente quando comparados aos PCBs e DDTs. No geral, não houve diferença significativa entre os tecidos estudados. Abaixo segue *boxplot* das concentrações medianas obtidas para os tecidos (Figura 26).

As concentrações de mirex variaram de <LQ a 5,39 e <LQ a 4,01 $\mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico, para gordura subcutânea e fígado, respectivamente. Os valores de mirex em gordura subcutânea, desconsiderando *outliers*, apresentaram concentrações próximas às de outros estudos com pinípedes, na faixa de 0,03 a 1,0 $\mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico (CIPRO et al., 2012; SHAW et al., 2005). Como aconteceu com os determinados contaminantes, as maiores concentrações de mirex foram encontradas em amostras com baixo teor lipídico, o que pode corroborar que, apesar de haver remobilização lipídica, nessas amostras os contaminantes não tendem a se mobilizar para outros tecidos.

Figura 26 - Concentrações medianas de a) CHLs, b) drins, c) mirex, d) HCHs em tecidos adiposo e hepático.



Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

Shaw et al. (2005), estudando amostras de gorduras subcutâneas, encontraram valores de 0,003-0,6 $\mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico, para a foca-comum (*Phoca vitulina concolor*) no Hemisfério Norte. Cipro et al. (2012) encontraram valores médios de 0,005, 0,017 e 0,014 $\mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico, para foca-de-weddell (*L. weddellii*), lobo-marinho-antártico (*Arctocephalus gazella*) e foca-caranguejeira (*L. carcinophagus*), respectivamente, coletados na Antártica e 0,02 $\mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico, em amostra de fígado de 1 espécime de *Mirounga leonina*. Esse último trabalho, no entanto, apresentou um *n* baixo. Cabe destacar que se espera baixas concentrações por serem amostrados em um ambiente remoto.

O total de drins variou de 0,01 a 5,39 $\mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico, para gordura subcutânea e <LQ a 2,87 $\mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico, para fígados. O Dieldrin foi o composto mais encontrado com ordem de grandeza duas vezes maior que os demais ($1,09 \pm 2,07 \mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico) e equivalente a 96% do total dos drins. O Isodrin não foi quantificado em nenhuma das amostras. Endrin e Aldrin tiveram concentrações extremamente baixas. Shaw et al. (2005) encontraram concentração média de $0,053 \pm 0,053 \mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico, para indivíduos juvenis. Valores de drins estiveram abaixo do limite de quantificação (0.1 ng/g, peso úmido) no trabalho de Jenssen et al. (1996), que verificaram organoclorados em tecidos de focas neonatais.

Vergara et al. (2019) encontraram valores médios para o somatório de drins ($0,015 \pm 0,016 - 0,062 \pm 0,047 \mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico) com ordem de magnitude uma vez menor que as obtidas neste trabalho ($0,95 \pm 1,99 \mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico) para espécies antárticas de *M. leonina*, *A. gazella*, *L. weddellii*, *L. carcinophagus* e *Hydrurga leptonyx* (valores podem ser consultados na Tabela 12).

Já o ΣCHLs variaram de <LQ a 2,39 e <LQ a 1,40 $\mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico, para gordura subcutânea e fígados, respectivamente. Os compostos *cis*- e *trans*-clordano não foram quantificados em nenhuma das amostras de gordura. Para esse mesmo tecido, os valores de heptacloro representaram cerca de 4% do total de clordanos. Oxi-clordano foi o composto majoritário no grupo ($0,51 \pm 0,94 \mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico). A maior presença de oxi-clordano no somatório de CHLs pode indicar o sucesso na metabolização de clordano (KAJIWARA et al., 2001). Khairy et al. (2021) encontraram o oxi-clordano em maiores quantidades em gordura subcutânea de *L. weddellii*, *L. carcinophagus* e *O. rossii*.

Já em fígados, os metabólitos de clordano não foram quantificados apenas em duas amostras. Diferente do padrão encontrado em amostras de gordura, o composto *cis*-clordano foi o majoritário, seguido do *trans*-clordano. Os valores de heptacloro e oxi-clordano encontrados

foram bem próximos. Cipro et al. (2012) acharam valores de 0,038 ug para o Σ CHLs em fígado de *M. leonina* na Antártida. No estudo de Kajiwara et al. (2001), os CHLs representaram a terceira maior classe de contaminantes encontrados, sendo os valores ainda bem menores que os encontrados nos PCBs. Os mesmos autores identificaram que focas apresentaram maiores concentrações de oxi-clordano que integrantes do grupo das otárias.

O isômero β -HCH foi o principal composto encontrado no grupo dos HCHs em gordura subcutânea, equivalente a 73% da soma total de HCHs e o lindano (γ -HCH) foi responsável pelo restante do somatório. Já em fígados, o lindano foi o principal, com soma das concentrações ligeiramente maiores que os do isômero beta equivalente a cerca de 56% e 40%, respectivamente. A variação total do grupo foi de <LQ a 3,89 (gorduras) e <LQ a 0,42 (fígados) $\mu\text{g g}^{-1}$, peso lipídico. O isômero α -HCH ficou abaixo do limite de quantificação em ambos os tecidos e δ -HCH foi encontrado em duas amostras de fígados, mas ficando também abaixo do LQ para as amostras de gordura.

4.2 Tecido Adiposo vs Hepático

Seis amostras dentre as 14 estudadas puderam ser analisadas para ambos os tecidos. Ao utilizar os valores em peso lipídico, a comparação entre os tecidos deve ser feita com cautela, uma vez que tecidos com menores teores de lipídios podem ser superestimados (AGUILAR, 1987). Por conta disso, os dados desse tópico serão analisados em ng g^{-1} e em peso úmido (ww) conforme Tabela 15. Para fins de melhor comparação e visualização, a Tabela 16 apresenta os dados em peso lipídico, em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Tabela 15 - Concentrações obtidas em ng g^{-1} (ww) e percentual lipídico (Lip) para os tecidos adiposos e hepáticos de *A. australis*. Tec. = tecido; Ida. = idade; Sex. = sexo; P = filhote; J = juvenil; F = fêmea; M = macho

Amostra	Tec.	Ida.	Sex.	Σ PCBs	Σ DDTs	Σ PBDEs	Σ CHLs	Σ drins	Mirex	Σ HCHs	Lip
AA02	G			4822,99	760,55	31,09	17,57	39,87	37,87	3,41	46%
	F	J	F	179,21	19,96	3,62	3,11	2,07	3,28	2,16	2%
AA04	G			5,60	0,00	0,00	1,56	5,18	<LQ	0,45	70%
	F	J	F	18,59	18,34	3,28	17,76	1,14	1,14	3,72	4%

Amostra	Tec.	Ida.	Sex.	∑PCBs	∑DDTs	∑PBDEs	∑CHLs	∑drins	Mirex	∑HCHs	Lip
AA08	G	P	M	2191,51	266,65	20,03	4,34	18,86	29,94	2,51	61%
	F			43,59	3,30	3,28	0,00	0,66	0,60	2,49	2%
AA09	G	J	M	1391,50	383,01	34,84	9,57	21,58	22,35	6,38	0%
	F			571,48	162,80	23,73	10,62	13,74	8,50	0,83	8%
AA12	G	J	M	1106,65	127,50	5,46	1,86	5,78	17,44	1,66	62%
	F			1543,87	151,67	11,28	4,98	9,47	19,66	1,89	1%
AA13	G	J	M	1191,82	112,63	13,85	0,54	2,82	7,88	0,40	1%
	F			5769,21	450,26	93,14	5,61	17,50	34,01	3,07	2%

Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

Tabela 16 - Concentrações obtidas em $\mu\text{g g}^{-1}$ (lw) e percentual lipídico (Lip) para os tecidos adiposos e hepáticos de *A. australis*. Tec. = tecido; Ida. = idade; Sex. = sexo; P = filhote; J = juvenil; F = fêmea; M = macho.

Amostra	Tec.	Ida.	Sex.	∑PCBs	∑DDTs	∑PBDEs	∑CHLs	∑drins	Mirex	∑HCHs	Lip
AA02	G	J	F	10,49	1,65	0,07	0,04	0,09	0,08	0,01	46%
	F			22,40	2,50	0,45	0,39	0,26	0,41	0,26	2%
AA04	G	J	F	0,01	<LQ	<LQ	<LQ	0,01	<LQ	<LQ	70%
	F			0,52	0,51	0,09	0,49	1,14	<LQ	0,03	4%
AA08	G	P	M	3,59	0,44	0,03	0,01	0,03	0,05	0,00	61%
	F			2,18	0,17	0,16	0,00	0,03	0,03	0,03	2%
AA09	G	J	M	347,87	95,75	8,71	2,39	5,39	5,59	1,59	0%
	F			7,52	2,14	0,31	0,14	0,18	0,11	0,18	8%
AA12	G	J	M	184,44	21,25	0,91	0,31	0,96	2,91	0,28	62%
	F			128,66	12,64	0,94	0,42	0,79	1,64	0,79	1%
AA13	G	J	M	74,49	7,04	0,87	<LQ	0,18	0,49	0,03	1%

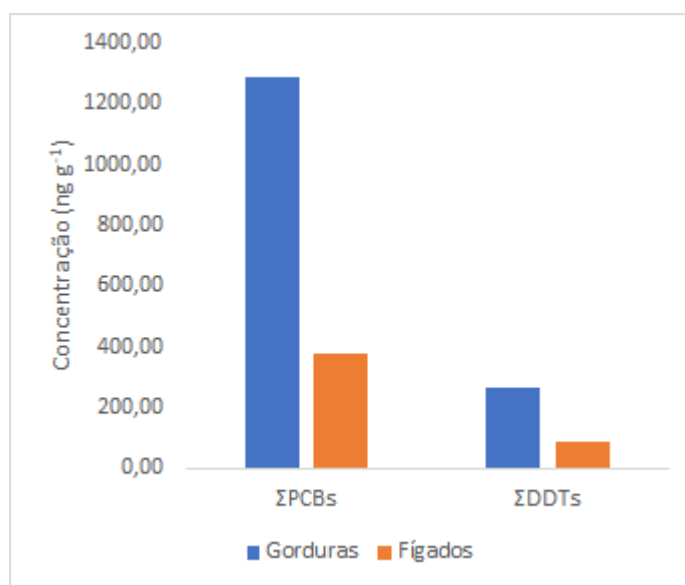
Amostra	Tec.	Ida.	Sex.	Σ PCBs	Σ DDTs	Σ PBDEs	Σ CHLs	Σ drins	Mirex	Σ HCHs	Lip
	F			230,77	18,01	3,73	0,22	0,70	1,36	0,70	2%

Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

Em geral, PCBs foram os compostos dominantes em ambos os tecidos apresentando mediana em uma ordem de grandeza maior que DDTs e, pelo menos, duas ordens de grandeza maior que os outros contaminantes estudados. PBDEs apresentaram valores maiores em fígados em relação ao mirex e o inverso aconteceu em amostras de gordura. Em seguida, obteve-se, em ordem decrescente, drins > CHLs > HCHs.

Em PCBs, as medianas encontradas foram 1291,66 e 375,35 ng g⁻¹ ww para tecido adiposo e hepático, respectivamente. A variação encontrada foi de 5,60 – 4822,99 ng g⁻¹ ww para tecido adiposo e 18,59 – 5769,21 ng g⁻¹ ww. DDTs variaram de <LQ – 760,55 ng g⁻¹ ww em gordura e 3,30 – 450,26 ng g⁻¹ ww em fígados, com medianas para os tecidos de 266,65 e 85,82 ng g⁻¹ ww, respectivamente. As concentrações em mediana de PCBs e DDTs estão demonstradas na Figura 27.

Figura 27 - Concentrações medianas (ng g⁻¹ ww) de PCBs e DDTs para fígados e gorduras.



Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

Por ser um tecido com maior concentração natural de lipídios, as concentrações de POPs em gorduras tendem a ser consideráveis em animais contaminados, enquanto o fígado tende a apresentar valores menores em comparação (AGUILAR, 1985). Esse padrão pode ser

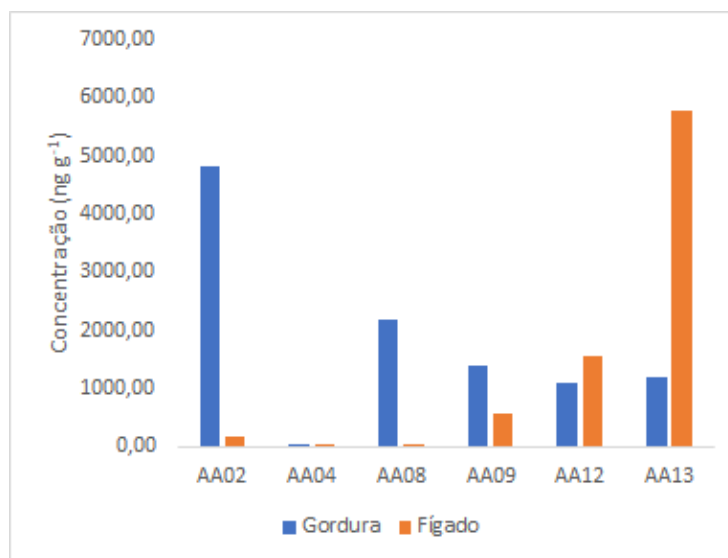
modificado por conta da remobilização lipídica, como já abordado em outros tópicos, o que pode explicar, por exemplo, as altas concentrações de POPs no fígado da AA13 (Figura 28).

Recorrendo aos valores lipídicos (Tabela 16), para efeito de comparação, verifica-se que o padrão das concentrações de fígados > gordura se mantém. O fígado, após o tecido adiposo, parece ser o principal destino de contaminantes em organismos (WAF0 et al., 2005).

A amostra de fêmea AA02 apresentou os maiores valores dentre as demais (4822,99 ng g⁻¹ ww), no entanto na mesma ordem de grandeza dos machos (M_d = 1291,66 ng g⁻¹ ww). Apesar da grande diferença do valor, é necessário cautela. As fêmeas apresentaram o maior e o menor valor. A fêmea AA04, valor mais baixo dentre os demais, em até três ordens de grandeza abaixo da fêmea AA02, no entanto esses valores não significam tendência ou padrão, devido ao pequeno valor amostral.

Fillmann et al. (2007) atribuíram os altos valores de PCBs encontrados (Tabela 12) a possibilidade de que a zona costeira sul-americana seja fonte de PCBs devido ao grande uso desses compostos nos recursos hídricos que drenam a região de ocorrência dos animais: o Rio da Prata e a Lagoa dos Patos, de acordo com Menone et al. (2001).

Figura 28 - Concentrações de PCBs (ng g⁻¹, ww) de fígado e gordura subcutânea nas amostras de *A. australis*.



Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

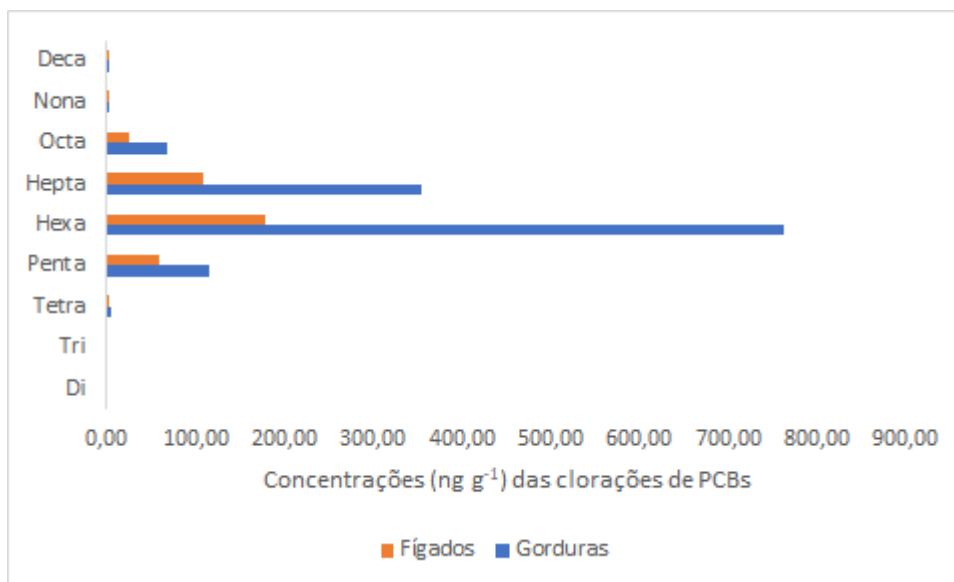
As concentrações encontradas por Fillmann et al. (2007), utilizando a média, foram maiores que as encontradas nesse estudo. Os autores encontraram 2500 ± 1300 e 2400 ± 4500 ng g⁻¹ ww para as médias de gordura e fígado, respectivamente, enquanto nesse estudo as médias obtidas foram $1785,01 \pm 1644,86$ para gordura e $1354,33 \pm 2237,10$ ng g⁻¹ ww para

fígado. No entanto, esses valores não destoam muito se comparados em relação a ordem de grandeza. Essa redução dos valores pode estar associada a tendência natural dos contaminantes a terem um declínio de suas concentrações na natureza, levando em consideração a proibição na produção e utilização dos compostos (JEPSON & LAW, 2016).

Em relação a mediana das clorações dos bifenilos, o padrão foi o mesmo para os dois tecidos, com o tecido adiposo apresentando maiores medianas em relação ao tecido hepático. Os compostos hexabromados predominaram em relação aos demais, seguindo pelos bifenilos heptabromados e os pentabromados (Figura 29).

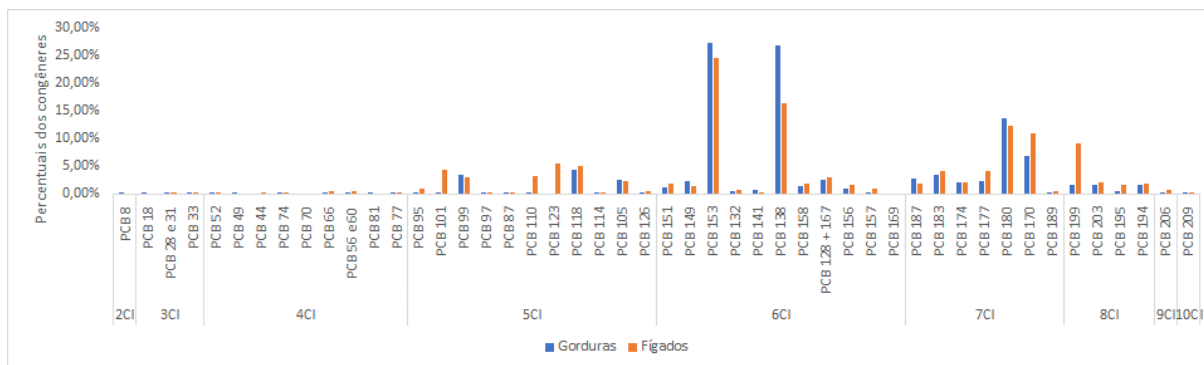
Os congêneres dos bifenilos policlorados também seguiram um padrão em relação aos dois tecidos. As medianas dos PCB-153 e 138 foram os predominantes em relação ao total para ambos os tecidos (Figura 30). Fillmann et al. (2007) obtiveram o PCB-138 como o mais abundante em seus estudos e o PCB-153 foi apenas o quarto na lista de abundâncias do estudo. Os PCBs 153 e 180 não são normalmente metabolizados em mamíferos marinhos, o que explica a abundância deles em tecidos desses animais (KANNAN et al., 1995). Fillmann et al. (2007) obtiveram ainda os congêneres 180 e 170 como majoritários. Nesse estudo, para as amostras com ambos os tecidos analisados, verificou-se o predomínio dos mesmos congêneres.

Figura 29 - Concentrações medianas (ng g^{-1}) das clorações de PCBs para ambos os tecidos estudados.



Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

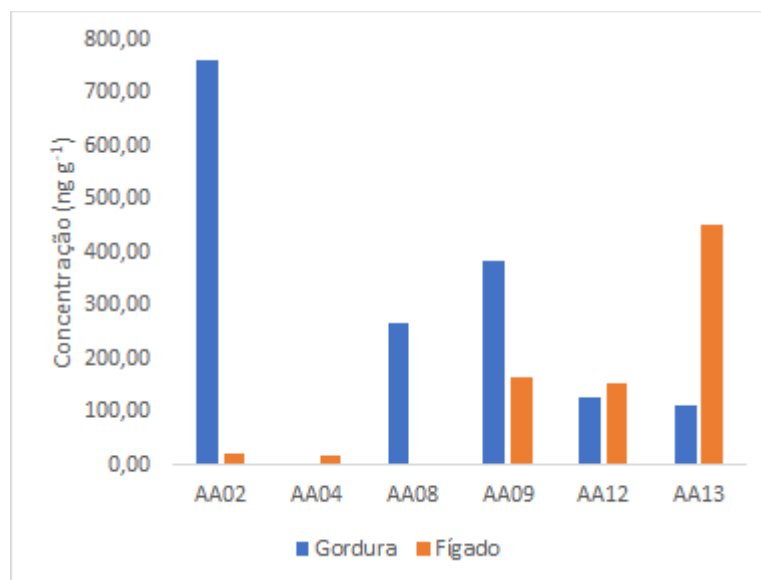
Figura 30 - Percentuais relativos dos congêneres de PCBs nos tecidos hepático e adiposo.



Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

Os DDTs em gordura, assim como PCBs, foram predominantes nas amostras de gordura (Figura 31). Em termos de média, os valores obtidos nesse trabalho foi de $330,07 \pm 264,79$ e $134,39 \pm 170,07 \text{ ng g}^{-1} \text{ ww}$ para gorduras e fígados, respectivamente, menores, em valor absoluto, se comparados com os 660 ± 2000 e $200 \pm 420 \text{ ng g}^{-1} \text{ ww}$ do trabalho de Fillmann et al. (2007), mas na mesma ordem de grandeza.

Figura 31 - Concentrações de DDTs (ng g^{-1} , ww) de fígado e gordura nas amostras de *A. australis*.

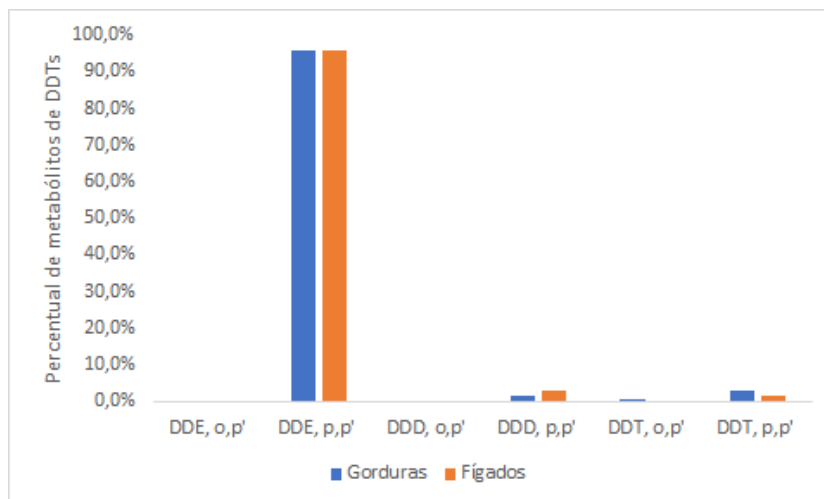


Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

O metabólito p,p'-DDE encontrado nas amostras foi $> 90\%$ para ambos os tecidos, com proporções bastante parecidas (Figura 32). A partir desse valor, de acordo com Aguilar (1984), podemos a contaminação antiga por esse contaminante. O DDE é esperado para ser o composto mais encontrado e só não foi encontrado em uma amostra, que apresentou resultados abaixo do

limite de quantificação para todos os metabólitos. Fillmann et al. (2007) encontraram o mesmo predomínio em estudo com a espécie, no entanto a razão p,p'-DDE/DDTs foi menor do que a encontrada nesse estudo em questão.

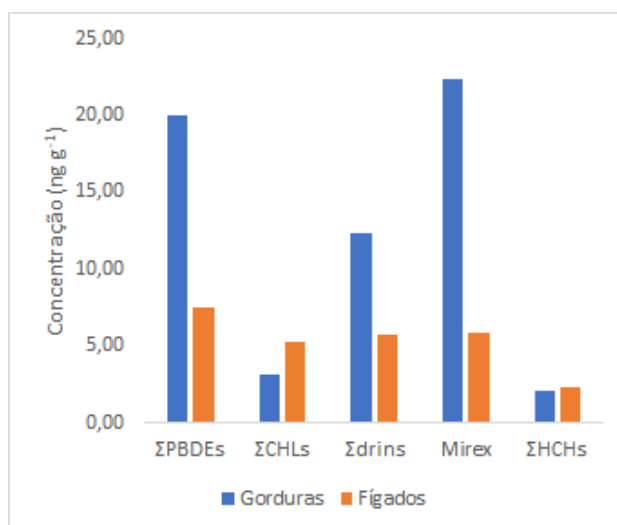
Figura 32 - Percentual relativo dos metabólitos de DDTs encontrados nas amostras.



Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

Os resultados de PBDEs obtidos, em mediana, foram de 20,03 (<LQ - 34,84) e 7,45 (3,28 - 93,14) ng g⁻¹ ww para gorduras e fígados, respectivamente (Figura 33). Novamente, as concentrações encontradas em fígado foram menores que as encontradas em gordura e essa variação ocorreu em valores absolutos bastante próximos.

Figura 33 - Concentrações medianas (ng g⁻¹ ww) de PBDEs e pesticidas OCs em fígados e gorduras.

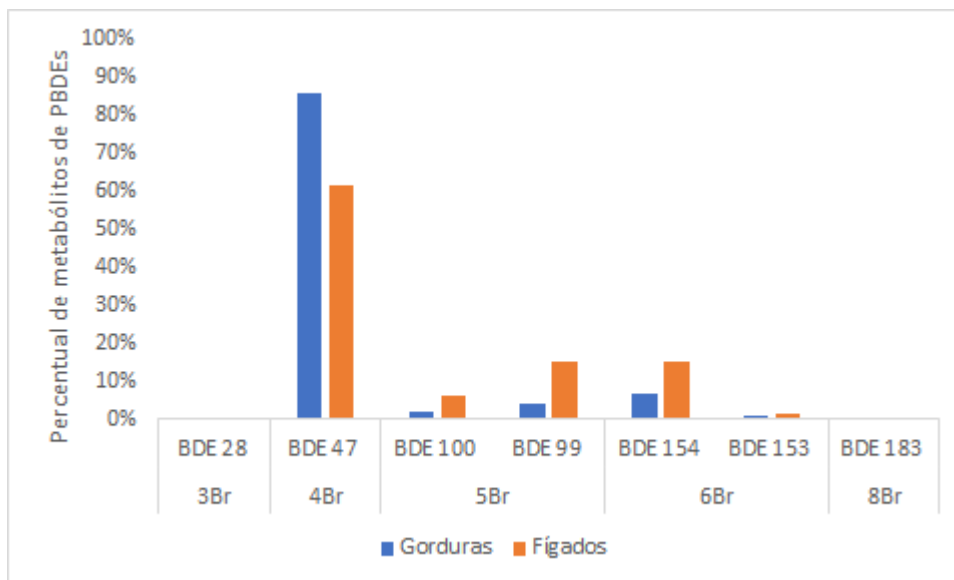


Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

Os éteres de difenila tetrabromados foram os predominantes dentre os demais estudados, seguido por pentabromados e hexabromados. O padrão de congêneres encontrado nas amostras apresentou uma variação: O BDE-47, como esperado, foi o congêneres majoritário nas amostras, em ambos os tecidos. Foi responsável por > 60% dos valores encontrados no grupo dos PBDEs (Figura 34). O padrão, no entanto, encontrado em outros congêneres foi diferente, com os fígados apresentando maior percentual em relação às gorduras, apesar de que estes seguem o mesmo padrão de percentuais relativos, sendo este, em ordem decrescente, 154 > 99 > 100 > 153.

Diferente dos demais compostos, no fígado foi encontrado a predominância de PBDEs: $23,05 \pm 35,24 \text{ ng g}^{-1} \text{ ww}$. A gordura apresentou valores medianos de $21,05 \pm 12,11 \text{ ng g}^{-1} \text{ ww}$. Raach et al. (2011) sugeririam que o tecido hepático pode ser um melhor indicador de recente exposição a contaminantes do que tecido gorduroso, este sendo um melhor indicador da acumulação histórica. Essa hipótese pode ser válida ao passo que os PBDEs, como já observado anteriormente, são compostos com utilização mais recente que os demais.

Figura 34 - Percentual relativo dos congêneres de PBDEs encontrados nas amostras.



Fonte: Antonio Derley de Sousa Pereira.

Em relação a outros compostos (Figura 33), os clordanos foram os únicos que apresentaram as maiores concentrações em fígado, de $5,30 \text{ ng g}^{-1} \text{ ww}$. Em gordura, a concentração do grupo foi de $3,10 \text{ ng g}^{-1} \text{ ww}$. HCHs apresentaram $2,32 \text{ ng g}^{-1} \text{ ww}$ para fígados

e 2,08 ng g⁻¹ ww para gorduras. Os demais compostos, mirex e drins, apresentaram concentrações medianas, respectivamente, de 22,35 e 12,32 ng g⁻¹ ww em gorduras e 5,89 e 5,77 ng g⁻¹ ww.

No geral, os compostos foram majoritariamente encontrados em gordura, seguindo a hipótese de que tecidos com mais teor lipídico também concentra maior número de poluentes devido as propriedades químicas destes (AGUILAR, 1985). No entanto, por conta da grande variação em valores lipídicos, verifica-se que algumas amostras podem estar remobilizando seus contaminantes para outros tecidos ao passo que ocorre remobilização lipídica por necessidade de reposição energética (AGUILAR, 1987). Nessa situação, as concentrações encontradas em fígados tendem a ser as principais.

Conforme os resultados anteriormente descritos, as amostras também apresentaram correlação forte e positiva de acordo com os coeficientes de correlação de Spearman (r_s) quando houve significância ($p < 0,05$). Isso demonstra que os teores de POPs nos tecidos podem estar mais associados com a alimentação e afinidade da molécula com camadas lipídicas.

5 CONCLUSÃO

Apesar do banimento dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), verificou-se que a espécie *Arctocephalus australis* ainda é suscetível à exposição a esses compostos. No geral as concentrações são baixas e similares às encontradas em outras espécies de pinípedes, grupo das focas, leões marinhos e lobos marinhos.

Os PCBs foram os compostos dominantes, seguidos de DDTs e PBDEs em ambos os tecidos adiposo e hepático, padrão similar ao encontrado em estudos de outras espécies de mamíferos marinhos. As concentrações de PCBs e DDTs foram levemente menores em relação à indivíduos da espécie coletados em 1999. Os valores de PBDEs são inéditos para a espécie e as concentrações foram similares em ambos os tecidos adiposo e hepático. A predominância do metabólito p,p,-DDE indica introdução antiga do pesticida DDT. O HCB foi encontrado em apenas uma amostra em tecido adiposo enquanto o Endosulfan não foi detectado acima do limite de quantificação.

Diferenças significativas não foram observadas entre machos e fêmeas ou entre indivíduos de diferentes idades, apesar do baixo n amostral, para nenhum dos contaminantes estudados. Baixos valores de percentual lipídico no tecido adiposo sugerem uma possível remobilização lipídica e/ou de contaminantes.

Este estudo contribuiu para o melhor conhecimento da contaminação por poluentes orgânicos na espécie *A. australis* e, de maneira geral, em pinípedes sul-americanos. Também pôde contribuir como subsídios para programas que envolvem o monitoramento e a conservação da espécie, endêmica da América do Sul.

6 REFERÊNCIAS

- ACADEMIA DE CIÊNCIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (ACIESP). *Glossário de Ecologia*. São Paulo, Brasil. Academia de Ciências do Estado de São Paulo, 1987.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). *Toxicological profile for Hexachlorocyclohexane*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2005.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). *Toxicological profile for Hexachlorobenzene*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2013.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). *Toxicological profile for chlordane*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2018.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). *Toxicological profile for DDT, DDE, DDD*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2019.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). *Toxicological profile for Mirex and Chlordecone*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2020.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). *Toxicological Profile for Aldrin/Dieldrin*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2021a.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). *Toxicological Profile for Endrin*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2021b.
- AGUILAR, A. *Relationship of DDE/ΣDDT in Marine Mammals to the Chronology of DDT Input into the Ecosystem*. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, v. 41, p. 840-844, 1984.

- AGUILAR, A. *Using organochlorine pollutants to discriminate marine mammal populations: A review and critique of the methods*. Marine Mammal Science, v. 3, n. 3, p. 242-262, 1987.
- AGUILAR, A. et al. *Biological factors affecting variability of persistent pollutant levels in cetaceans*. Journal of Cetacean Research and Management, volume especial, 1999.
- ALMEIDA, F. V. et al. *Substâncias tóxicas persistentes (STP) no Brasil*. Química Nova, v. 30, n. 8, p. 1976-1985, 2007.
- ARIAS, P. *Brominated Diphenyloxides as Flame Retardants: Bromine Based Chemicals*. Consultant report to the Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris, France, 1992.
- ASHRAF, M. A. *Persistent organic pollutants (POPs): a global issue, a global challenge*. Environmental Science and Pollution Research International, v. 24, n. 5, p. 4223-4227, 2017.
- BALDURSDÓTTIR, V. *Occurrence of different persistent organic pollutants in Atlantic cod (Gadus morhua L.) in Icelandic waters*. 67 f. Thesis (Master of Science Degree in Natural Resource Sciences) - University of Akureyri, Akureyri, 2011.
- BARRA, R. et al. *Persistent Organic Pollutants (POPs) in Eastern and Western South American Countries*. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, v. 185, p. 1-33, 2006.
- BARRON, M. G. et al. *Contaminant exposure and effects in pinnipeds: implications for Steller sea lion declines in Alaska*. The Science of the Total Environment, v. 311, p. 111-133, 2003.
- BASTIDA, R. et al. *Mamíferos Acuáticos de Sudamérica y Antártida*. 1ª ed. Buenos Aires: Vázquez Mazzini Editores, 2007.
- BERNTSSEN, M. H. G. et al. *Chemical Contamination of Finfish With Organic Pollutants and Metals*. In: SCHRENK, D.; CARTUS, A. *Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition: Chemical Contaminants and Residues in Food*. 2ª ed, Woodhead Publishing, cap. 20, p. 517-551, 2017.
- BERTA, A. et al. *Marine Mammals: Evolutionary biology*. 2nd ed. Elsevier, California. 494p, 2006.
- BERTA, A. *Return to the Sea: The Life and Evolutionary Times of Marine Mammals*. University of California Press, Berkeley, CA, 2012.

- BERTA, A.; CHURCHILL, M. *Pinniped taxonomy: review of currently recognized species and subspecies, and evidence used for their description*. *Mammal Review*, v. 42, n. 3, p. 207-234, 2012.
- BIRNBAUM, L. S.; STASKAL, D. F. *Brominated Flame Retardants: Cause for Concern?* *Environmental Health Perspectives*, v. 112, n. 1, p. 9-17, 2004.
- BLOWES, D. W. et al. *The Geochemistry of Acid Mine Drainage*. In: HOLLAND, H. D.; TUREKIAN, K. K. *Treatise on Geochemistry*. Elsevier Science, 2003.
- BOARETTO, M. A. C.; FORTI, L. C. *Perspectivas no controle de formigas cortadeiras*. Série Técnica IPEF, v. 11, n. 30, p. 31-46, 1997.
- BOER, J.; COFINO, W. P. *First world-wide interlaboratory study on polybrominated diphenylethers (PBDEs)*. *Chemosphere*, v. 46, p. 625-633, 2002.
- BONESS, D. J. *Determinants of mating systems in the Otariidae (Pinnipedia)*. In: RENOUF, D. *The Behaviour of Pinnipeds*. London; New York: Chapman and Hall, cap. 1, p. 1-44, 1981.
- BONNER, W. N. *Southern fur seals, Arctocephalus*. In: *Handbook of marine mammals*. Edited by S.H. Ridgway and R.J. Harrison. New York, Academic Press, v. 1, p. 161-208, 1981.
- BOON, J. P. et al. *Levels of Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Flame Retardants in Animals Representing Different Trophic Levels of the North Sea Food Web*. *Environmental Science & Technology*, v. 36, p. 4025-4032, 2002.
- BORRELL, A.; AGUILAR, A. *Variations in DDE percentage correlated with total DDT burden in the blubber of fin 16 and sei whales*. *Marine Pollution Bulletin*, v. 18, p. 70-74, 1987.
- BRASIL. Decreto nº 5472, de 20 de junho de 2005. *Promulga o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada, naquela cidade, em 22 de maio de 2001*. Brasília, DF, 2005.
- CÁRDENAS-ALAYZA et al. *Arctocephalus australis*. The IUCN Red List of Threatened Species, 2016.
- CASTRO, U. P.; MARICONI, F. A. M. *Combate à saúva pelo Aldrim em pó, em solo arenoso*. *Revista de Agricultura*, v. 37, n. 2, 1962.

- CIPRO, C. V. Z. et al. *Persistent organic pollutants and stable isotopes in pinnipeds from King George Island, Antarctica*. Marine Pollution Bulletin, v. 64, p. 2650-2655, 2012.
- CLARK, R. B. *Marine Pollution*. 5ed, Clarendon Press, Oxford, 172p, 1992.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). *Histórico e Legislação de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) no Brasil*. 2013.
- CONNELL, D. W. et al. *Persistent Lipophilic Contaminants and Other Chemical Residues in the Southern Hemisphere*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 29, n. 1, 1999.
- CRESPO, E. A. et al. *Status, population trend and genetic structure of South American fur seals, Arctocephalus australis, in southwestern Atlantic waters*. Marine Mammal Science, v. 31, n. 3, p. 866-890, 2015.
- CRISTALE, J. et al. *Desenvolvimento e aplicação de método GC-MS/MS para análise simultânea de 17 HPAs em material particulado atmosférico*. Eclética Química, v. 33, n. 4, 2008.
- CUOZZO, S. A. et al. *Chlordane biodegradation under aerobic conditions by indigenous Streptomyces strains*. International Biodeterioration and Biodegradation, v. 66, n. 1, p. 19-24, 2012.
- DANON-SCHAFFER, M. N. et al. *Transfer of PBDEs from e-waste to aqueous media*. Science of The Total Environment, v. 447, p. 458-471, 2013.
- DARNERUD, O. et al. *Polybrominated Diphenyl Ethers: Occurrence, Dietary Exposure, and Toxicology*. Environmental Health Perspectives, v. 109, p. 49-68, 2001.
- DEARTH, M. A.; HITES, R. A. *Chlordane accumulation in people*. Environmental Science & Technology, v. 25, p. 1279-1285, 1991.
- DORNELES, P. R. et al. *Anthropogenic and naturally-produced organobrominated compounds in marine mammals from Brazil*. Environment International, v. 36, n. 1, 60-61, 2010.
- DRAGO, M. et al. *Stable oxygen isotopes reveal habitat use by marine mammals in the Río de la Plata estuary and adjoining Atlantic Ocean*. Estuarine, Coastal and Shelf Science, v. 238, 2020.

- FILLMAN, G. et al. *Accumulation patterns of organochlorines in juveniles of Arctocephalus australis found stranded along the coast of Southern Brazil*. Environmental Pollution, v. 146, n. 1, p. 262-267, 2007.
- FOCARDI, S. et al. *Isomer-specific analysis and toxic potential evaluation of polychlorinated biphenyls in Antarctic fish, seabirds and Weddell seals from Terra Nova Bay (Ross Sea)*. Antarctic Science, v. 7, n. 1, p. 31-35, 1995.
- FOSSI, M. C. *Use of nondestructive biomarkers and residue analysis to assess the health status of endangered species of pinnipeds in the south-west Atlantic*. Marine Pollution Bulletin, v. 34, n. 3, p. 157-162, 1997.
- GARCIA C. A. E.; GARCIA, V. M. T. *Variability of chlorophyll-a from ocean color images in the La Plata continental shelf region*. Continental Shelf Research, v. 28, p. 1568–1578, 2008.
- GERACI, J. R.; LOUNSBURY, V. J. *Marine Mammals Ashore: A Field Guide for Strandings*. Second ed. National Aquarium in Baltimore, MD, Baltimore, 2005.
- GERPE, M. et al. *Trace metals in the South American fur seal, Arctocephalus australis (Zimmerman, 1783)*. Journal Barcelona, Environmental Contamination, p. 591-593, 1990.
- GONÇALVES, R. M. *Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) em toninhas, Pontoporia Blainvillei (Mammalia: Cetacea), coletadas no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, Sudeste do Brasil*. 123 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica) - Universidade de São Paulo. 2011.
- GUSTAFSSON et al. *Bioaccumulation kinetics of brominated flame retardants (polybrominated diphenyl ethers) in blue mussels (Mytilus edulis)*. Environmental Toxicology and Chemistry, v. 18, n. 6, p. 1218-1224, 1999.
- HAIMOVICI, M. et al. *Pescarias*. In: SEELIGER, U.; ODEBRECHT, C.; CASTELLO, J. P. (Eds) *Os Ecossistemas Costeiro e Marinho do Extremo Sul do Brasil*. Ecoscientia: Rio Grande, p. 205–218, 1998.
- HANH, P. T. M. et al. *The status and distribution of PCBs along the coast of Vietnam*. Environmental Geochemistry and Health, v. 41, n. 1, p. 381-390, 2019.

- HESKETT, M. et al. *Measurement of persistent organic pollutants (POPs) in plastic resin pellets from remote islands: toward establishment of background concentrations for International Pellet Watch*. Marine Pollution Bulletin, v. 64, n. 2, p. 445-448, 2012.
- HITES, R. A. *Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environment and in People: A Meta-Analysis of Concentrations*. Environmental Science & Technology, v. 38, n. 4, p. 945-956, 2004.
- Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO). *Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos*. 2019.
- JANSSON, B. et al. *Chlorinated and brominated persistent organic compounds in biological samples from the environment*. Environmental Toxicology and Chemistry, v. 12, p. 1163-1174, 1993.
- JEFERSON, T. A. et al. *Arctocephalus australis* (ZIMMERMAN, 1783). In: _____. *Marine mammals of the world*. Rome: FAO, p. 246 – 247, 1993.
- JENSSEN, B. M. et al. *Organochlorine compounds in blubber, liver and brain in neonatal grey seal pups*. Chemosphere, v. 32, n. 11, p. 2115-2125, 1996.
- JEPSON, P. D. et al. *PCB pollution continues to impact populations of orcas and other dolphins in European waters*. Scientific Reports, v. 6, n. 18573, 2016.
- JEPSON, P. D., LAW, R. J. *Persistent pollutants, persistent threats*. Science, v. 352, n. 6292, 1388-1389, 2016.
- JONES, K. C.; VOOGT, P. *Persistent organic pollutants (POPs): state of the science*. Environmental Pollution, v. 100, p. 209-221, 1999.
- JUNIN, M. et al. *Análisis cuali y cuantitativo de organoclorados y metales pesados en mamíferos marinos del Atlántico S.O.*. 2º Encontro de Trabalho sobre a Coordenação de Pesquisa em Conservação da Franciscana, Florianópolis, Santa Catarina, p. 22–23, 1994.
- KAJIWARA, N. *Organochlorine Pesticides, Polychlorinated Biphenyls, and Butyltin Compounds in Blubber and Livers of Stranded California Sea Lions, Elephant Seals, and Harbor Seals from Coastal California, USA*. Environmental Contamination and Toxicology, v. 41, p. 90-99, 2001.

- KANNAN, N. et al. *Chlorobiphenyls: Model Compounds for Metabolism in Food Chain Organisms and Their Potential Use as Ecotoxicological Stress Indicators by Application of the Metabolic Slope Concept*. Environmental Science & Technology, v. 29, n. 7, p. 1851-1859, 1995.
- KHAIRY, M. et al. *Bioaccumulation of PCBs, OCPs and PBDEs in Marine Mammals From West Antarctica*. Frontiers in Marine Science, v. 8, 2021.
- KING, J. E. *Seals of the world*. British Museum (Natural History), 240 p, 1983.
- LI, Y. F.; BIDDLEMAN, T. F. *Correlation between global emissions of alpha-HCH and its concentrations in arctic air*. Journal of Environmental Informatics, v. 1, n. 1, p. 52-57, 2003.
- LIMA, M.; PAEZ, E. *Demography and population dynamics of South American fur seals*. J. Mammal., v. 78, n. 3, p. 914-920, 1997.
- LIWANAG, H. E. M. et al. *Morphological and thermal properties of mammalian insulation: the evolutionary transition to blubber in pinnipeds*. Biological Journal of the Linnean Society, v. 107, p. 774-787, 2012.
- LOGANATHAN, B. G.; KANNAN, K. *Global Organochlorine Contamination Trends: An Overview*. Ambio, v. 23, n. 3, p. 187-191, 1994.
- MAJLUF, P. *Reproductive ecology of female South American fur seals at Punta San Juan, Peru*. PhD Thesis, University of Cambridge, Cambridge, 1987.
- DE MARIA, M. et al. *Historic variation of trace elements in pinnipeds with spatially segregated trophic habits reveals differences in exposure to pollution*. Science of the Total Environment, v. 750, 2021.
- MACHADO, A. S. D. *Estudo do sistema reprodutor masculino do Lobo-Marinheiro-do-Sul (*Arctocephalus australis*)*. 135 f. Dissertação (Mestrado em Anatomia dos Animais Domésticos e Silvestres) - Universidade de São Paulo, 2006.
- MAÑAY, N. et al. *Pesticides in Uruguay*. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, v. 181, p. 111-138, 2004.
- MARKHAM, E. et al. *Time Trends of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Antarctic Biota*. ACS Omega, v. 3, n. 6, p. 6595-6604, 2018.

- MENONE, M. L. et al. *Organochlorine pesticides and PCBs in a southern Atlantic coastal lagoon watershed, Argentina*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, v. 40, p. 355-362, 2001.
- MIRANDA-FILHO, K. C. et al. *Residues of Persistent Organochlorine Contaminants in Southern Elephant Seals (*Mirounga leonina*) from Elephant Island, Antarctica*. Environmental Science & Technology, v. 41, p. 3829-3835, 2007.
- MIRANDA-FILHO, K. C. et al. *Lactational transfer of PCBs and chlorinated pesticides in pups of southern elephant seals (*Mirounga leonina*) from Antarctica*. Chemosphere, v. 75, n. 5, p. 610-616, 2009.
- MORADAS, G. et al. *Biodegradability and toxicity assessment of trans-chlordane photochemical treatment*. Chemosphere, v. 73, n. 9, p. 1512-1517, 2008.
- MURPHY, S. et al. *Organochlorine Contaminants and Reproductive Implication in Cetaceans: A Case Study of the Common Dolphin*. In: FOSSI, M. C.; PANTI, C. *Marine Mammal Ecotoxicology: Impacts of Multiple Stressors on Population Health*. 1. ed, Academic Press, 512p, 2018.
- NAYA, D. E. et al. *Diet of South American fur seals (*Arctocephalus australis*) in Isla de Lobos, Uruguay*. Marine Mammal Science, v. 18, n. 3, p. 734-745, 2002.
- NTIRUSHIZE, B. et al. *Analysis for Organochlorine Pesticide Residues in Honey from Kabale District, South-Western Uganda*. American Journal of Analytical Chemistry, v. 10, n. 10, p. 476-487, 2019.
- OLIVEIRA, A. et al. *Occurrence of pinnipeds in Santa Catarina between 2000 and 2010*. Latin American Journal of Aquatic Mammals, v. 9, n. 2, p. 145-149, 2011.
- OLIVEIRA, L. R.; BROWNELL JR., R. L. *Taxonomic status of two subspecies of South American fur seals: *Arctocephalus australis australis* vs. *A. a. gracilis**. Marine Mammal Science, v. 30, n. 3, p. 1258-1263, 2014.
- O'SHEA, T. J. et al. *Environmental Contaminants and Marine Mammals*, in: REYNOLDS III, J. E.; ROMMEL, S.A. (Eds.), *Biology of Marine Mammals*. Smithsonian Institution, Washington and London, pp. 485-564, 1999.

- PAÉZ, E. Situación de la administración del recurso lobos y leones marinos en Uruguay. In: MENAFRA, R. et al. (Eds.), *Bases Para La Conservación y El Manejo de La Costa Uruguaya*. Vida Silvestre Uruguay, p. 577–583, 2006.
- PAVÉS, H. J. et al. *Breeding season of the South American fur seal (Arctocephalus australis, Otariidae: Carnivora): New data for establishing independent evolutionary histories?*. Revista de biología marina y oceanografía, v. 51, n. 2, 2016.
- PENTEADO, J. C. P.; VAZ, J. M. *O legado das bifenilas policloradas (PCBs)*. Química Nova, v. 24, n. 3, p. 390-398, 2001.
- PINEDO, M. C.; BARROS, N. Análise dos conteúdos estomacais do leão marinho *Otaria flavescens* e do lobo marinho *Arctocephalus australis* na costa do Rio Grande do Sul, Brasil. In: *SIMPÓSIO LATINOAMERICANO SOBRE OCEANOGRAFIA BIOLÓGICA*, 8, Montevideo. Resumos... Montevideo, p.25, 1983.
- PUGH, R.; BECKER, P. *Sea Turtle Contaminants: A Review with Annotated Bibliography*, National Institute of Standards and Technology (NIST), p. 154, 2001.
- QUAKENBUSH, L. T. *Polybrominated diphenyl ether compounds in ringed, bearded, spotted, and ribbon seals from the Alaskan Bering Sea*. Marine Pollution Bulletin, v. 54, n. 2, p. 232-236, 2007.
- RAACH, M. et al. *PBDEs and PCBs in the liver of the St Lawrence Estuary beluga (Delphinapterus leucas): a comparison of levels and temporal trends with the blubber*. Journal of Environmental Monitoring, v. 13, p. 649-656, 2011.
- RIBANI, M. et al. *Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos*. Química Nova, v. 27, n. 0, 2004.
- RIOS, L. M. et al. *Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment*. Marine Pollution Bulletin, v. 54, n. 8, p. 1230-1237, 2007.
- ROSS, P. S. *Marine Mammals as Sentinels in Ecological Risk Assessment*. Human and Ecological Risk Assessment, v. 6, n. 1, p. 29-46, 2000.

- SANTOS, R. A.; HAIMOVICI, M. *Cephalopods in the diet of marine mammals stranded or incidentally caught along southeastern and southern Brazil (21–34°S)*. Fisheries Research, v. 52, n. 1-2, p. 99-112, 2001.
- SCHIAVONE, A. et al. *Occurrence of brominated flame retardants, polycyclic musks, and chlorinated naphthalenes in seal blubber from Antarctica: Comparison to organochlorines*. Marine Pollution Bulletin, v. 58, p. 1406-1419, 2009.
- SHAW, S. D. et al. *Polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in harbor seals (*Phoca vitulina concolor*) from the northwestern Atlantic coast*. Marine Pollution Bulletin, v. 50, p. 1069-1084, 2005.
- SHAW, S. D. et al. *Tissue-specific accumulation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) including Deca-BDE and hexabromocyclododecanes (HBCDs) in harbor seals from the northwest Atlantic*. Environment International, v. 44, p. 1-6, 2012.
- SHE, J. et al. *PBDEs in the San Francisco Bay Area: measurements in harbor seal blubber and human breast adipose tissue*. Chemosphere, v. 46, n. 5, p. 697-707, 2002.
- SIDDIQI, M. A. et al. *Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): new pollutants-old diseases*. Clinical Medicine & Research, v. 1, n. 4, p. 281–290, 2003.
- SILVA, Kleber Grübel. *Os pinípedes no Brasil: ocorrências, estimativas populacionais e conservação*. 249 f. Tese (Doutorado em Oceanografia Biológica) - Fundação Universidade do Rio Grande, Rio Grande. 2004.
- SIMÕES-LOPES, P. C. et al. *Nota sobre os Otariidae e Phocidae (Mammalia: Carnivora) da Costa norte do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, Brasil*. Biociências, v. 3, n. 1, p. 173-181, 1995.
- SZTEREN, D. et al. *Overlap between pinniped summer diet and artisanal fishery catches in Uruguay*. Latin American Journal of Aquatic Mammals, v. 3, n. 2, 2004.
- TANABE, S. et al. *Global pollution of marine mammals by PCBs, DDTs and HCHs (BHCs)*. Chemosphere, v. 12, n. 9-10, p. 1269-1275, 1983.
- TANABE, S. et al. *Global contamination by persistent organochlorines and their ecotoxicological impact on marine mammals*. Science of the Total Environment, v. 154, n. 2-3, p. 163-177, 1994.

- THAKUR, M.; PATHANIA, D. Environmental fate of organic pollutants and effect on human health. In: SINGH, P.; KUMAR, A.; BORTHAKUR, A. (Eds). *Abatement of Environmental Pollutants*. Elsevier, 2020.
- TOMCZAK, M. *Defining marine pollution*. Marine Policy, v. 8, n. 4, 311-322.
- TRUMBLE, S. J. et al. *Assessment of legacy and emerging persistent organic pollutants in Weddell seal tissue (Leptonychotes weddellii) near McMurdo Sound, Antarctica*. Science of the Total Environment, v. 439, p. 275-283, 2012.
- UHEN, M. D. *Evolution of marine mammals: Back to the sea after 300 million years*. The Anatomical Record, v. 290, n. 6, p. 514-522, 2007.
- VAZ-FERREIRA, R. *Arctocephalus australis*, Zimmerman, South American fur seal. In: ____ *Mammals in the seas*, v. 4. FAO Fish. Ser., p. 497-508, 1982.
- VAZ-FERREIRA, R.; PONCE DE LEON, A. South American Fur Seal, *Arctocephalus australis*, in Uruguay. In: CROXALL, J. P., GENTRY, R. L. *Status, Biology, and Ecology of Fur Seals*. Cambridge: NOAA Technical Report NMFS 51, cap. 5, p. 29-32, 1987.
- VETTER, M. et al. *Organochlorine residues in marine mammals from the Northern hemisphere- A consideration of the composition of organochlorine residues in the blubber of marine mammals*. The Science of the Total Environment, v. 186, p. 29-39, 1996.
- VERGARA, E. G. et al. *Presence of organochlorine pollutants in fat and scats of pinnipeds from the Antarctic Peninsula and South Shetland Islands, and their relationship to trophic position*. Science of the Total Environment, v. 685, p. 1276-1283, 2019.
- WAFO, E. et al. *Accumulation and distribution of organochlorines (PCBs and DDTs) in various organs of Stenella coeruleoalba and a Tursiops truncatus from Mediterranean littoral environment (France)*. Science of the Total Environment, v. 348, p. 115-127, 2005.
- WANG, W. X.; FISHER, N. S. *Assimilation efficiencies of chemical contaminants in aquatic invertebrates: A synthesis*. Environmental Toxicology and Chemistry, v. 18, n. 9, p. 2034-2045, 1999.
- WATANABE, I.; SAKAI, S. *Environmental release and behavior of brominated flame retardants*. Environment International, v. 29, n. 6, p. 665-682, 2003.

DE WIT, C. A. *An overview of brominated flame retardants in the environment*. Chemosphere, v. 46, p. 583-624, 2002.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *Environmental Health Criteria for PCBs and PCTs*. International Register of Toxic Chemicals, Switzerland, p 2, 1990.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *Air quality guidelines for Europe*, 2nd ed., World Health Organization. Regional Office for Europe, 2000.

XIMENEZ, I.; LANGGUTH, E. *Isla de Lobos*. Ed. Graphis, Uruguay, 2002.

ZAMORA, E. M. U. Hexachlorobenzene. In: WEXLER, P. *Encyclopedia of Toxicology*. 3rd ed., Bethesda, MD, USA, US National Library of Medicine, 2014.

7 APÊNDICES

APÊNDICE A - Concentrações de PCBs (ng g⁻¹) em massa úmida obtidas em tecido hepático de *A. australis*. <LQ = abaixo do limite de quantificação.

Compostos	AA01	AA02	AA03	AA04	AA05	AA06	AA07	AA08	AA09	AA10	AA12	AA13	AA14	AA15	AA16
PCB 8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,34	0,20	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 18	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,21	<LQ
PCB 28 e 31	0,80	<LQ	0,62	<LQ	0,84	0,80	0,49	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,24	1,00	0,33	<LQ
PCB 33	0,33	<LQ	0,60	<LQ	0,22	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,21	0,44	0,21	<LQ
PCB 52	3,06	<LQ	3,13	<LQ	<LQ	0,47	<LQ	0,38	0,60	0,67	0,99	6,07	1,19	3,47	1,72
PCB 49	0,24	<LQ	0,60	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,13	1,51
PCB 44	0,31	<LQ	1,47	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,40	<LQ	0,23	0,76	0,30
PCB 74	4,19	<LQ	1,71	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,66	0,48	0,58	4,88	0,63	0,53	0,26
PCB 70	0,82	<LQ	2,39	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,21	0,34	0,24
PCB 66	9,10	<LQ	2,90	<LQ	<LQ	0,33	0,66	<LQ	1,26	1,19	1,66	13,72	1,63	0,87	0,64
PCB 95	11,48	0,80	9,33	<LQ	<LQ	0,70	2,00	0,21	3,05	4,82	7,07	26,07	3,28	6,81	3,14
PCB 56 e 60	0,70	<LQ	0,41	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,96	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 101	7,23	<LQ	6,78	<LQ	<LQ	0,41	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,25	32,86	1,25	27,13	18,05

Compostos	AA01	AA02	AA03	AA04	AA05	AA06	AA07	AA08	AA09	AA10	AA12	AA13	AA14	AA15	AA16
PCB 99	89,66	4,57	48,83	0,71	<LQ	1,78	11,22	1,15	17,87	13,87	42,92	116,47	14,27	29,02	17,38
PCB 97	0,62	<LQ	0,85	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,49	<LQ	2,56	2,16
PCB 87	5,01	<LQ	4,82	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,42	0,38	0,59	10,26	0,47	10,89	9,22
PCB 81	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 110	2,29	<LQ	4,52	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,28	1,25	22,41	0,56	10,94	7,83
PCB 77	2,19	<LQ	1,39	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,29	0,22	1,19	<LQ	<LQ	1,19	0,64
PCB 151	30,38	3,52	23,77	<LQ	<LQ	0,25	6,63	0,75	6,94	10,51	21,97	101,92	5,01	25,77	12,79
PCB 123	183,81	5,76	74,22	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	34,65	22,34	<LQ	<LQ	<LQ	37,82	26,90
PCB 149	38,70	1,53	19,73	<LQ	<LQ	1,80	4,89	0,87	5,05	6,17	10,07	182,73	2,11	65,76	37,09
PCB 118	162,29	5,51	65,21	1,44	<LQ	3,61	17,01	0,99	31,33	20,25	42,31	305,08	18,56	33,20	23,87
PCB 114	1,47	<LQ	0,53	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,27	<LQ	0,25	3,02	<LQ	2,54	<LQ
PCB 153	647,89	37,29	400,77	7,43	3,69	12,69	72,64	8,87	146,95	98,89	368,66	1122,00	91,01	284,88	184,81
PCB 132	19,49	1,10	15,98	<LQ	1,32	1,70	2,35	0,50	3,00	4,15	3,18	123,53	2,04	30,90	24,29
PCB 105	48,73	1,90	20,05	<LQ	<LQ	0,59	6,94	0,64	8,63	6,66	32,32	85,43	5,32	11,00	6,38

Compostos	AA01	AA02	AA03	AA04	AA05	AA06	AA07	AA08	AA09	AA10	AA12	AA13	AA14	AA15	AA16
PCB 141	8,26	<LQ	4,30	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,42	0,67	0,51	50,51	<LQ	4,74	4,78
PCB 138	495,53	30,90	327,65	5,77	<LQ	12,75	63,92	11,80	91,95	79,15	388,71	1063,75	66,29	238,73	163,33
PCB 158	36,35	1,92	26,37	<LQ	<LQ	<LQ	4,72	0,38	6,84	4,67	19,17	64,42	4,81	16,91	10,43
PCB 126	6,46	0,55	3,81	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,39	1,40	3,76	<LQ	<LQ	2,58	1,88
PCB 187	43,68	2,84	38,95	<LQ	<LQ	1,04	11,15	1,67	6,84	10,17	13,02	133,09	11,84	138,11	87,96
PCB 183	67,32	6,93	49,64	<LQ	<LQ	5,00	12,93	1,28	15,62	13,22	53,23	260,60	10,25	44,38	25,26
PCB 128 + 167	54,21	3,17	29,91	<LQ	<LQ	2,33	14,78	0,50	11,17	7,92	24,32	212,30	14,17	16,92	13,10
PCB 174	37,68	4,63	26,22	<LQ	<LQ	0,97	7,90	1,32	7,70	9,20	25,21	138,10	6,01	30,56	21,21
PCB 177	73,08	12,91	74,77	<LQ	<LQ	1,14	11,25	4,21	15,34	20,63	49,76	133,19	11,94	97,79	84,56
PCB 156	17,59	0,64	10,47	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3,70	2,53	8,35	156,21	<LQ	3,57	3,85
PCB 157	9,92	0,33	5,17	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,13	1,38	4,31	31,01	<LQ	2,95	2,41
PCB 180	284,71	19,84	216,64	3,23	2,08	5,95	34,16	4,36	72,15	50,99	199,33	688,24	42,99	173,01	113,19
PCB 169	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 170	171,73	12,58	129,51	<LQ	3,32	3,32	19,67	2,33	40,95	29,65	101,83	402,90	23,56	81,15	62,02

Compostos	AA01	AA02	AA03	AA04	AA05	AA06	AA07	AA08	AA09	AA10	AA12	AA13	AA14	AA15	AA16
PCB 199	51,74	13,14	56,20	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	15,54	18,26	53,58	100,18	10,17	44,11	40,20
PCB 203	29,47	3,32	25,17	<LQ	<LQ	<LQ	3,52	0,79	7,41	7,03	27,54	78,76	6,05	25,53	15,59
PCB 189	2,98	<LQ	2,29	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,61	0,45	1,86	13,96	<LQ	<LQ	1,07
PCB 195	12,16	0,99	10,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,87	2,57	8,50	22,15	<LQ	8,16	5,44
PCB 194	26,81	2,03	23,52	<LQ	<LQ	<LQ	3,90	0,59	6,77	5,99	20,86	54,20	4,42	22,47	14,64
PCB 206	2,69	0,24	2,57	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,86	0,83	3,46	5,25	<LQ	3,05	2,08
PCB 209	0,45	0,27	0,54	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,23	0,26	0,93	<LQ	<LQ	0,79	0,59

APÊNDICE B - Concentrações de PCBs (ng g⁻¹) em massa úmida obtidas em tecido adiposo de *A. australis*. < LQ = abaixo do limite de quantificação.

Compostos	AA02	AA04	AA08	AA09	AA11	AA12	AA13
PCB 8	<LQ	0,30	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 18	<LQ	0,49	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 28 e 31	<LQ	1,56	0,32	<LQ	0,13	<LQ	<LQ
PCB 33	<LQ	0,57	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 52	<LQ	<LQ	1,12	0,74	0,53	0,30	<LQ
PCB 49	<LQ	0,24	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 44	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 74	3,18	<LQ	2,63	1,18	1,13	0,41	0,52
PCB 70	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 66	6,72	<LQ	6,47	2,88	2,29	1,02	1,52
PCB 95	10,38	<LQ	7,48	4,15	2,62	1,73	3,32
PCB 56 e 60	0,72	<LQ	0,59	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 101	2,33	<LQ	2,65	<LQ	0,96	<LQ	5,99

Compostos	AA02	AA04	AA08	AA09	AA11	AA12	AA13
PCB 99	156,42	<LQ	74,40	42,81	18,42	34,98	27,83
PCB 97	<LQ	<LQ	0,79	0,38	0,21	<LQ	<LQ
PCB 87	2,62	<LQ	1,06	0,49	0,31	0,39	0,81
PCB 81	0,54	<LQ	0,33	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 110	4,20	<LQ	1,40	1,00	1,09	0,24	1,53
PCB 77	4,16	<LQ	1,87	1,15	0,42	1,12	<LQ
PCB 151	53,34	<LQ	32,31	12,05	8,02	7,82	15,93
PCB 123	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 149	34,00	<LQ	32,82	10,34	7,84	5,12	28,49
PCB 118	177,32	<LQ	77,94	54,99	26,10	33,83	29,80
PCB 114	0,81	<LQ	0,33	0,33	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 153	1370,94	1,61	574,21	393,62	122,76	314,29	292,09
PCB 132	10,71	<LQ	5,12	2,07	1,55	1,02	15,12
PCB 105	116,68	<LQ	48,15	33,62	9,51	19,80	10,86

Compostos	AA02	AA04	AA08	AA09	AA11	AA12	AA13
PCB 141	7,80	<LQ	8,00	0,83	1,48	0,43	10,99
PCB 138	1367,37	<LQ	581,94	347,93	98,22	262,72	260,49
PCB 158	65,60	<LQ	28,54	15,65	5,51	16,26	13,07
PCB 126	8,27	<LQ	4,09	2,04	0,90	1,90	<LQ
PCB 187	52,70	<LQ	52,71	13,27	12,26	6,86	35,91
PCB 183	138,27	<LQ	63,97	44,53	14,54	41,15	19,87
PCB 128 + 167	81,30	<LQ	33,47	21,87	10,36	15,13	37,80
PCB 174	54,13	<LQ	28,83	11,00	8,06	9,64	25,64
PCB 177	45,97	<LQ	30,86	9,03	8,07	6,46	36,01
PCB 156	26,10	<LQ	12,09	7,98	3,60	5,95	30,60
PCB 157	16,37	<LQ	6,04	4,32	2,12	2,53	4,34
PCB 180	564,97	0,84	248,60	190,53	65,21	163,63	151,85
PCB 169	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 170	284,94	<LQ	123,94	88,85	31,90	76,92	79,38

Compostos	AA02	AA04	AA08	AA09	AA11	AA12	AA13
PCB 199	45,80	<LQ	31,73	21,11	11,38	18,19	14,34
PCB 203	45,67	<LQ	26,07	19,86	7,59	21,68	16,37
PCB 189	4,68	<LQ	2,64	1,64	0,66	1,52	1,54
PCB 195	15,02	<LQ	8,50	6,08	2,64	5,88	5,20
PCB 194	39,40	<LQ	23,43	20,07	8,01	21,46	13,24
PCB 206	3,28	<LQ	3,23	2,53	1,15	4,71	1,36
PCB 209	0,30	<LQ	0,81	0,57	<LQ	1,56	<LQ

APÊNDICE C - Concentrações de PCBs (ng g⁻¹) em peso lipídico obtidas em tecido hepático de *A. australis*. < LQ = abaixo do limite de quantificação.

Compostos	AA01	AA02	AA03	AA04	AA05	AA06	AA07	AA08	AA09	AA10	AA12	AA13	AA14	AA15	AA16
PCB 8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	12,10	10,08	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 18	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	17,10	<LQ
PCB 28 e 31	50,06	<LQ	21,99	<LQ	30,03	39,79	21,50	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	49,46	41,50	27,19	<LQ
PCB 33	20,51	<LQ	21,43	<LQ	7,95	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	8,35	18,26	17,50	<LQ
PCB 52	191,07	<LQ	111,81	<LQ	<LQ	23,29	<LQ	19,23	7,91	84,12	82,68	242,89	49,49	289,36	61,59
PCB 49	14,84	<LQ	21,54	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	177,11	53,91
PCB 44	19,49	<LQ	52,64	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	33,20	<LQ	9,46	62,92	10,71
PCB 74	262,05	<LQ	60,90	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	8,70	60,09	48,27	195,30	26,37	44,31	9,45
PCB 70	51,25	<LQ	85,47	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	50,56	28,74	8,50
PCB 66	568,77	<LQ	103,57	<LQ	<LQ	16,68	28,80	<LQ	16,54	149,06	138,06	548,95	68,09	72,51	22,71
PCB 95	717,19	100,00	333,35	<LQ	<LQ	35,05	87,07	10,47	40,12	602,51	588,75	1042,81	136,83	567,45	112,31
PCB 56 e 60	43,96	<LQ	14,78	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	78,24	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 101	451,73	<LQ	242,17	<LQ	<LQ	20,30	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	20,53	1314,23	52,13	2260,44	644,82

Compostos	AA01	AA02	AA03	AA04	AA05	AA06	AA07	AA08	AA09	AA10	AA12	AA13	AA14	AA15	AA16
PCB 99	5603,63	571,25	1743,79	19,78	<LQ	89,05	487,67	57,70	235,17	1733,14	3576,30	4658,95	594,79	2418,01	620,58
PCB 97	38,52	<LQ	30,36	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	19,69	<LQ	213,29	77,05
PCB 87	313,41	<LQ	172,31	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	5,57	47,71	49,14	410,44	19,47	907,26	329,43
PCB 81	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 110	142,94	<LQ	161,42	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	35,19	103,83	896,29	23,37	911,61	279,60
PCB 77	136,73	<LQ	49,70	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3,81	27,05	99,04	<LQ	<LQ	99,49	22,74
PCB 151	1898,84	440,00	848,99	<LQ	<LQ	12,44	288,31	37,51	91,36	1313,43	1831,04	4076,95	208,92	2147,11	456,88
PCB 123	11488,19	720,00	2650,83	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	455,95	2793,03	<LQ	<LQ	<LQ	3151,93	960,78
PCB 149	2418,72	191,25	704,75	<LQ	<LQ	90,06	212,39	43,44	66,46	771,60	838,87	7309,40	88,06	5480,41	1324,56
PCB 118	10143,31	688,75	2329,06	40,03	<LQ	180,52	739,42	49,36	412,25	2531,52	3525,67	12203,17	773,37	2766,81	852,51
PCB 114	91,92	<LQ	18,88	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3,59	<LQ	20,50	120,78	<LQ	211,26	<LQ
PCB 153	40492,93	4661,25	14313,31	206,40	131,88	634,73	3158,45	443,63	1933,52	12360,73	30721,96	44879,86	3792,15	23739,85	6600,50
PCB 132	1218,25	137,50	570,74	<LQ	47,13	84,81	102,17	24,97	39,49	518,96	265,15	4941,40	85,12	2574,87	867,44
PCB 105	3045,43	237,50	716,16	<LQ	<LQ	29,50	301,67	32,22	113,55	832,40	2693,06	3417,07	221,77	916,97	228,00

Compostos	AA01	AA02	AA03	AA04	AA05	AA06	AA07	AA08	AA09	AA10	AA12	AA13	AA14	AA15	AA16
PCB 141	516,55	<LQ	153,56	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	5,58	83,76	42,88	2020,55	<LQ	395,04	170,70
PCB 138	30970,93	3862,50	11701,64	160,34	<LQ	637,31	2778,93	589,76	1209,83	9893,34	32392,30	42549,97	2762,15	19894,25	5833,12
PCB 158	2272,11	240,00	941,75	<LQ	<LQ	<LQ	205,17	19,09	90,04	584,14	1597,53	2576,88	200,54	1409,34	372,35
PCB 126	403,65	68,75	135,97	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	18,32	174,44	312,95	<LQ	<LQ	214,73	67,20
PCB 187	2729,69	355,00	1390,96	<LQ	<LQ	51,80	484,58	83,40	89,95	1271,83	1084,92	5323,77	493,35	11508,89	3141,27
PCB 183	4207,64	866,25	1772,85	<LQ	<LQ	250,04	562,21	64,09	205,56	1652,39	4436,09	10424,10	427,06	3697,92	902,28
PCB 128 + 167	3387,94	396,25	1068,18	<LQ	<LQ	116,44	642,50	24,83	147,02	989,69	2026,65	8492,04	590,29	1410,37	467,90
PCB 174	2354,77	578,75	936,45	<LQ	<LQ	48,29	343,64	66,20	101,36	1149,58	2100,86	5524,14	250,28	2546,35	757,43
PCB 177	4567,29	1613,75	2670,24	<LQ	<LQ	56,80	488,93	210,38	201,88	2579,16	4147,04	5327,77	497,52	8149,21	3019,99
PCB 156	1099,59	80,00	373,92	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	48,67	316,42	695,71	6248,38	<LQ	297,80	137,50
PCB 157	620,28	41,25	184,47	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	28,00	172,61	359,48	1240,45	<LQ	246,22	86,03
PCB 180	17794,44	2480,00	7737,19	89,82	74,17	297,28	1485,43	217,86	949,38	6373,30	16611,14	27529,54	1791,13	14417,26	4042,55
PCB 169	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 170	10733,31	1572,50	4625,21	<LQ	118,53	165,95	855,22	116,37	538,80	3706,76	8485,60	16116,20	981,52	6762,83	2214,92

Compostos	AA01	AA02	AA03	AA04	AA05	AA06	AA07	AA08	AA09	AA10	AA12	AA13	AA14	AA15	AA16
PCB 199	3233,60	1642,50	2006,99	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	204,49	2282,40	4465,04	4007,31	423,65	3675,60	1435,59
PCB 203	1841,79	415,00	898,93	<LQ	<LQ	<LQ	152,99	39,44	97,53	879,27	2294,77	3150,45	252,22	2127,64	556,75
PCB 189	186,12	<LQ	81,62	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	8,04	55,73	154,62	558,43	<LQ	<LQ	38,27
PCB 195	760,19	123,75	357,93	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	37,73	320,94	708,31	885,85	<LQ	679,73	194,31
PCB 194	1675,56	253,75	839,90	<LQ	<LQ	<LQ	169,72	29,61	89,05	748,85	1738,22	2168,03	184,02	1872,56	523,01
PCB 206	167,82	30,00	91,82	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	11,32	103,92	288,03	210,19	<LQ	253,96	74,13
PCB 209	27,83	33,75	19,15	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,98	33,03	77,78	<LQ	<LQ	65,42	21,06

APÊNDICE D - Concentrações de PCBs (ng g⁻¹) em peso lipídico obtidas em tecido adiposo de *A. australis*. < LQ = abaixo do limite de quantificação.

Compostos	AA02	AA04	AA08	AA09	AA11	AA12	AA13
PCB 8	<LQ	0,42	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 18	<LQ	0,70	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 28 e 31	<LQ	2,21	0,53	<LQ	0,20	<LQ	<LQ
PCB 33	<LQ	0,81	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 52	<LQ	<LQ	1,84	184,43	0,84	50,44	<LQ
PCB 49	<LQ	0,35	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 44	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 74	6,92	<LQ	4,32	295,43	1,80	67,56	32,39
PCB 70	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 66	14,60	<LQ	10,61	720,46	3,66	170,47	95,17
PCB 95	22,57	<LQ	12,26	1038,13	4,21	288,82	207,52
PCB 56 e 60	1,57	<LQ	0,96	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 101	5,08	<LQ	4,35	<LQ	1,54	<LQ	374,38

Compostos	AA02	AA04	AA08	AA09	AA11	AA12	AA13
PCB 99	340,05	<LQ	121,98	10701,48	29,53	5829,83	1739,53
PCB 97	<LQ	<LQ	1,29	94,17	0,34	<LQ	<LQ
PCB 87	5,70	<LQ	1,73	122,53	0,50	64,22	50,78
PCB 81	1,18	<LQ	0,55	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 110	9,12	<LQ	2,29	249,37	1,75	40,78	95,55
PCB 77	9,05	<LQ	3,06	287,03	0,68	186,98	<LQ
PCB 151	115,95	<LQ	52,97	3012,93	12,86	1303,66	995,47
PCB 123	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 149	73,91	<LQ	53,81	2583,81	12,56	853,19	1780,75
PCB 118	385,48	<LQ	127,78	13746,96	41,83	5637,96	1862,19
PCB 114	1,75	<LQ	0,53	82,15	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 153	2980,30	2,28	941,34	98404,67	196,73	52381,66	18255,32
PCB 132	23,29	<LQ	8,40	517,45	2,48	169,78	945,26
PCB 105	253,66	<LQ	78,94	8404,99	15,24	3300,03	678,73

Compostos	AA02	AA04	AA08	AA09	AA11	AA12	AA13
PCB 141	16,96	<LQ	13,12	208,30	2,38	71,71	687,00
PCB 138	2972,55	<LQ	954,00	86983,64	157,40	43786,43	16280,52
PCB 158	142,60	<LQ	46,78	3912,27	8,84	2709,72	817,17
PCB 126	17,97	<LQ	6,70	510,89	1,45	315,88	<LQ
PCB 187	114,56	<LQ	86,42	3316,58	19,65	1142,79	2244,60
PCB 183	300,58	<LQ	104,87	11132,81	23,29	6858,92	1242,15
PCB 128 + 167	176,73	<LQ	54,86	5468,57	16,59	2521,39	2362,67
PCB 174	117,68	<LQ	47,26	2751,08	12,92	1606,23	1602,55
PCB 177	99,94	<LQ	50,59	2257,98	12,94	1076,12	2250,85
PCB 156	56,74	<LQ	19,82	1995,49	5,76	992,31	1912,23
PCB 157	35,58	<LQ	9,89	1080,49	3,39	421,45	271,33
PCB 180	1228,19	1,19	407,55	47633,41	104,50	27271,79	9490,64
PCB 169	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB 170	619,44	<LQ	203,19	22211,62	51,13	12820,46	4961,37

Compostos	AA02	AA04	AA08	AA09	AA11	AA12	AA13
PCB 199	99,56	<LQ	52,02	5277,09	18,23	3031,41	896,51
PCB 203	99,29	<LQ	42,74	4965,68	12,16	3612,77	1022,86
PCB 189	10,17	<LQ	4,33	409,35	1,06	253,52	96,23
PCB 195	32,65	<LQ	13,94	1519,69	4,24	980,25	325,00
PCB 194	85,64	<LQ	38,41	5017,97	12,83	3576,45	827,36
PCB 206	7,14	<LQ	5,29	632,42	1,84	785,68	84,81
PCB 209	0,66	<LQ	1,33	142,87	<LQ	260,52	<LQ

APÊNDICE E - Concentrações de pesticidas (ng g⁻¹) em massa úmida obtidas em tecido hepático de *A. australis*. <LQ = abaixo do limite de quantificação.

Compostos	AA01	AA02	AA03	AA04	AA05	AA06	AA07	AA08	AA09	AA10	AA12	AA13	AA14	AA15	AA16
DDE, o,p'	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DDE, p,p'	450,44	19,51	342,91	3,73	7,06	7,44	48,71	3,30	153,37	122,23	146,47	432,61	59,52	153,08	120,18
DDD, o,p'	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,43	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DDD, p,p'	8,18	0,45	5,68	<LQ	<LQ	<LQ	1,39	<LQ	6,93	9,61	2,68	12,90	3,30	9,98	8,07
DDT, o,p'	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,49	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,40
DDT, p,p'	6,46	<LQ	4,10	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,51	6,45	2,51	4,75	<LQ	1,50	1,75
α-HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
β-HCH	2,35	0,73	1,03	2,49	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3,27	2,96	0,83	2,50	2,36	0,82	0,84
γ-HCH	1,93	2,35	3,26	<LQ	<LQ	3,07	1,56	0,83	0,82	1,29	1,06	2,57	6,71	1,34	0,74
δ-HCH	<LQ	0,64	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,42	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Heptacloro	0,50	2,60	1,60	<LQ	<LQ	0,79	<LQ	<LQ	1,90	2,97	<LQ	3,07	13,02	1,93	<LQ
Oxi-Clordana	10,95	0,51	7,32	<LQ	<LQ	<LQ	2,02	<LQ	4,11	3,75	2,97	2,54	1,15	1,03	1,32

Compostos	AA01	AA02	AA03	AA04	AA05	AA06	AA07	AA08	AA09	AA10	AA12	AA13	AA14	AA15	AA16
Heptaclor Epóxido A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Heptaclor Epóxido B	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
γ'-Clordana	0,74	<LQ	1,36	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,04	1,20	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
α-Clordana	6,92	<LQ	5,68	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3,56	3,29	2,01	<LQ	<LQ	1,08	1,85
Endosulfan	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Metoxicloro, p,p'	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Hexaclorobenzeno	0,52	<LQ	<LQ	0,83	0,86	0,90	0,78	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,67	0,69	<LQ	<LQ
Mirex	18,34	3,28	17,76	1,14	<LQ	1,52	5,29	0,60	8,50	14,32	19,66	34,01	6,45	15,33	10,19
Aldrin	1,13	0,49	1,54	<LQ	<LQ	<LQ	0,79	0,66	0,55	0,44	0,66	<LQ	<LQ	1,58	1,21
Isodrin	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Dieldrin	44,72	1,57	15,21	<LQ	<LQ	2,11	7,76	<LQ	13,19	12,75	8,81	17,50	5,58	2,36	3,73
Endrin	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

APÊNDICE F - Concentrações de pesticidas (ng g⁻¹) em massa úmida obtidas em tecido hepático de *A. australis*. < LQ = abaixo do limite de quantificação.

Compostos	AA02	AA04	AA08	AA09	AA11	AA12	AA13
DDE, o,p'	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DDE, p,p'	735,84	<LQ	253,74	363,48	93,95	122,83	106,95
DDD, o,p'	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DDD, p,p'	2,96	<LQ	2,17	11,16	2,41	1,63	2,31
DDT, o,p'	<LQ	<LQ	<LQ	1,09	0,41	<LQ	<LQ
DDT, p,p'	21,75	<LQ	10,73	7,28	9,30	3,04	3,37
α-HCH	<LQ	0,45	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
β-HCH	2,34	<LQ	1,49	5,56	1,06	0,64	0,40
γ-HCH	1,07	<LQ	1,02	0,81	0,58	1,02	<LQ
δ-HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Heptacloro	2,39	1,56	<LQ	0,86	<LQ	<LQ	<LQ
Oxi-Clordana	15,19	<LQ	4,34	8,70	3,51	1,86	0,54

Compostos	AA02	AA04	AA08	AA09	AA11	AA12	AA13
Heptaclor Epóxido A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Heptaclor Epóxido B	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
γ'-Clordana	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
α-Clordana	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endosulfan	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Metoxicloro, p,p'	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Hexaclorobenzeno	<LQ	1,43	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Mirex	37,87	<LQ	29,94	22,35	15,76	17,44	7,88
Aldrin	<LQ	<LQ	0,49	0,56	0,73	<LQ	<LQ
Isodrin	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Dieldrin	39,87	<LQ	18,37	21,02	14,62	5,78	2,82
Endrin	<LQ	5,18	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

APÊNDICE G - Concentrações de pesticidas (ng g⁻¹) em peso lipídico obtidas em tecido hepático de *A. australis*. < LQ = abaixo do limite de quantificação.

Compostos	AA01	AA02	AA03	AA04	AA05	AA06	AA07	AA08	AA09	AA10	AA12	AA13	AA14	AA15	AA16
DDE, o,p'	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DDE, p,p'	28152,38	2438,75	12246,89	103,50	252,28	371,87	2117,79	165,24	2017,97	15278,84	12206,21	17304,29	2480,12	12756,68	4291,97
DDD, o,p'	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	53,57	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DDD, p,p'	511,11	56,25	202,74	<LQ	<LQ	<LQ	60,54	<LQ	91,18	1201,35	223,49	515,82	137,32	831,65	288,34
DDT, o,p'	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	60,77	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	14,38
DDT, p,p'	403,93	<LQ	146,26	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	33,01	806,10	209,49	190,18	<LQ	124,93	62,44
α-HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
β-HCH	146,81	91,25	36,78	69,21	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	42,98	370,59	69,30	99,91	98,16	68,14	30,08
γ-HCH	120,76	293,75	116,58	<LQ	<LQ	153,50	67,87	41,30	10,83	161,29	88,02	102,92	279,45	111,65	26,38
δ-HCH	<LQ	80,00	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	52,38	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Heptacloro	31,23	325,00	57,21	<LQ	<LQ	39,28	<LQ	<LQ	25,02	371,51	<LQ	122,97	542,52	160,51	<LQ
Oxi-Clordana	684,46	63,75	261,52	<LQ	<LQ	<LQ	87,97	<LQ	54,13	468,34	247,21	101,57	47,79	85,91	47,07

Compostos	AA01	AA02	AA03	AA04	AA05	AA06	AA07	AA08	AA09	AA10	AA12	AA13	AA14	AA15	AA16
Heptaclor Epóxido A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Heptaclor Epóxido B	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
γ'-Clordana	45,95	<LQ	48,52	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	13,74	149,46	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
α-Clordana	432,77	<LQ	202,87	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	46,88	411,50	167,89	<LQ	<LQ	90,07	66,02
Endosulfan	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Metoxicloro, p,p'	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Hexaclorobenzeno	0,52	<LQ	<LQ	0,83	0,86	0,90	0,78	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,67	0,69	<LQ	<LQ
Mirex	18,34	3,28	17,76	1,14	<LQ	1,52	5,29	0,60	8,50	14,32	19,66	34,01	6,45	15,33	10,19
Aldrin	70,71	61,25	55,13	<LQ	<LQ	<LQ	34,40	32,85	7,19	54,96	54,59	<LQ	#VALOR!	132,04	43,27
Isodrin	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Dieldrin	2794,71	196,25	543,06	<LQ	<LQ	105,35	337,59	#VALOR!	173,59	1593,53	734,32	699,87	232,51	197,07	133,25
Endrin	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

APÊNDICE H - Concentrações de pesticidas (ng g⁻¹) em peso lipídico obtidas em tecido adiposo de *A. australis*. <LQ = abaixo do limite de quantificação.

Compostos	AA02	AA04	AA08	AA09	AA11	AA12	AA13
DDE, o,p'	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DDE, p,p'	1599,65	<LQ	415,97	90869,23	150,56	20471,74	6684,23
DDD, o,p'	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
DDD, p,p'	6,44	<LQ	3,56	2789,75	3,86	271,51	144,55
DDT, o,p'	<LQ	<LQ	#VALOR!	272,51	0,65	<LQ	<LQ
DDT, p,p'	47,28	<LQ	17,60	1820,18	14,90	507,04	210,40
α-HCH	<LQ	0,64	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
β-HCH	5,09	<LQ	2,44	1391,24	1,71	106,25	25,14
γ-HCH	2,32	<LQ	1,67	203,29	0,93	170,57	<LQ
δ-HCH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Heptacloro	5,19	2,22	<LQ	216,13	<LQ	<LQ	<LQ
Oxi-Clordana	33,01	<LQ	7,11	2175,40	5,62	309,46	33,58

Compostos	AA02	AA04	AA08	AA09	AA11	AA12	AA13
Heptaclor Epóxido A	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Heptaclor Epóxido B	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
γ'-Clordana	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
α-Clordana	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endosulfan	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Metoxicloro, p,p'	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Hexaclorobenzeno	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Mirex	82,32	<LQ	49,08	5586,73	25,26	2907,46	492,54
Aldrin	<LQ	<LQ	0,81	139,48	1,16	<LQ	<LQ
Isodrin	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Dieldrin	86,66	<LQ	30,12	5254,95	23,43	963,09	176,46
Endrin	<LQ	7,36	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

APÊNDICE I - Concentrações de PBDEs (ng g⁻¹) em massa úmida obtidas em tecido hepático de *A. australis*. < LQ = abaixo do limite de quantificação.

Compostos	AA01	AA02	AA03	AA04	AA05	AA06	AA07	AA08	AA09	AA10	AA12	AA13	AA14	AA15	AA16
BDE 28	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
BDE 47	40,22	2,65	16,79	2,65	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	12,41	9,96	9,52	89,27	<LQ	12,74	12,76
BDE 100	1,24	<LQ	0,69	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,74	1,70	<LQ	<LQ	<LQ	4,69	3,83
BDE 99	8,23	0,97	3,80	0,97	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3,47	2,30	<LQ	<LQ	<LQ	1,36	1,79
BDE 154	4,45	<LQ	4,39	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3,77	2,84	1,76	3,86	<LQ	5,74	4,70
BDE 153	2,03	<LQ	2,17	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,34	1,19	<LQ	<LQ	<LQ	1,09	1,15
BDE 183	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

APÊNDICE J - Concentrações de PBDEs (ng g⁻¹) em massa úmida obtidas em tecido adiposo de *A. australis*. < LQ = abaixo do limite de quantificação.

Compostos	AA02	AA04	AA08	AA09	AA11	AA12	AA13
BDE 28	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
BDE 47	25,69	<LQ	12,25	11,63	7,68	3,82	11,47
BDE 100	<LQ	<LQ	1,38	5,42	<LQ	<LQ	<LQ
BDE 99	2,01	<LQ	3,59	10,46	0,97	<LQ	<LQ
BDE 154	3,39	<LQ	2,81	5,61	3,45	1,65	2,38
BDE 153	<LQ	<LQ	<LQ	1,71	<LQ	<LQ	<LQ
BDE 183	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

APÊNDICE K - Concentrações de PBDEs (ng g⁻¹) em peso lipídico obtidas em tecido hepático de *A. australis*. <LQ = abaixo do limite de quantificação.

Compostos	AA01	AA02	AA03	AA04	AA05	AA06	AA07	AA08	AA09	AA10	AA12	AA13	AA14	AA15	AA16
BDE 28	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
BDE 47	2513,72	331,25	599,55	73,60	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	163,26	1245,03	793,46	3570,99	<LQ	1061,41	455,57
BDE 100	77,43	<LQ	24,53	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	36,01	213,09	<LQ	<LQ	<LQ	390,68	136,79
BDE 99	514,13	121,25	135,75	26,81	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	45,68	287,53	<LQ	<LQ	<LQ	113,50	64,00
BDE 154	277,93	<LQ	156,89	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	49,62	354,66	146,50	154,51	<LQ	478,00	167,77
BDE 153	126,61	<LQ	77,32	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	17,60	148,69	<LQ	#VALOR!	<LQ	90,82	41,20
BDE 183	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

APÊNDICE L - Concentrações de PBDEs (ng g⁻¹) em peso lipídico obtidas em tecido adiposo de *A. australis*. < LQ = abaixo do limite de quantificação.

Compostos	AA02	AA04	AA08	AA09	AA11	AA12	AA13
BDE 28	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
BDE 47	55,84	<LQ	20,09	2907,84	12,31	635,92	716,67
BDE 100	<LQ	<LQ	2,26	1355,74	<LQ	<LQ	<LQ
BDE 99	4,38	<LQ	5,89	2615,50	1,56	<LQ	<LQ
BDE 154	7,37	<LQ	4,61	1403,32	5,53	274,56	148,65
BDE 153	<LQ	<LQ	<LQ	427,05	<LQ	<LQ	<LQ
BDE 183	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ